



Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs auf die Reaktionen von Bis(amino)dimethylsilanen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Nne Meyer

aus Mombasa

Düsseldorf, März 2011

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank
Korreferent: PD Dr. M. Finze

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.11

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2007 bis Oktober 2010 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. W. Frank durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die interessante Themenstellung und für die Anregungen und wohlwollende Unterstützung während meiner Promotionszeit.

„Jetzt leitet das Glück unsere Angelegenheiten besser, als wir es nur immer zu wünschen vermöchten; denn dort siehst du, Freund Pansa, wie dreißig Riesen oder noch etliche mehr zum Vorschein kommen...wenn du Furcht hast, mach dich fort von hier und verrichte dein Gebet, während ich zu einem grimmen und ungleichen Kampf mit ihnen schreite.“

Miguel de Cervantes Saavedra: Der sinnreiche Junker Don Quijote von der Mancha

1. Einleitung.....	1
1.1. Amine in der Silazansynthese	1
1.2. λ^3 - und λ^5 - Phosphorheterocyclen.....	7
1.3. Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)	10
2. Problemstellung und Zielsetzung	13
3. Eigene Arbeiten.....	14
3.1. Li-Koordination in solvatfreiem und THF-solvatisiertem Lithium- bis(amino)dimethylaluminaten mit dem <i>N,N</i> -Di- <i>tert</i> -butyl- <i>Si</i> , <i>Si</i> -dimethylsilandiamindiy- Baustein.....	14
3.1.1. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (1).....	14
3.1.2. Festkörperstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{HN}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2$ (2).....	23
3.1.3. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur der THF-Addukte des $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (3) und (4)	27
3.2. Synthese neuer Diazasilane.....	44
3.2.1. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylaminochlordimethylsilan (TbaSiClMe_2) (5)	45
3.2.2. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Trimethylphenylaminochlordimethylsilan (MesNHSiClMe_2) (6)	46
3.2.3. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> - butylphenylamino)dimethylsilan ($\text{Tba}_2\text{SiMe}_2$) (7).....	49
3.2.4. Synthese und Charakterisierung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan ($(\text{MesNH})_2\text{SiMe}_2$) (8)	58
3.2.5. Anmerkungen zu der Synthese der gemischtsubstituierten Diazasilane	60
3.2.6. Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -((<i>tert</i> -Butylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin ($\text{MesNHSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) (9).....	61
3.2.7. Synthese und Charakterisierung von <i>N</i> -((2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilyl)-2,4,6- trimethylanilin ($\text{MesNHSiMe}_2\text{Tba}$) (10)	67
3.2.8. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((<i>tert</i> -butylamino)dimethylsilyl)anilin ($\text{TbaSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) (11)	70
3.3. Ringschlussreaktionen mit den neu synthetisierten Diazasilanen	74
3.3.1. Umsetzungen mit Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan ($\text{Tba}_2\text{SiMe}_2$) (7)	74
3.3.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit P,P-Dichlorethylphosphan zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PEt}$ (16).....	76

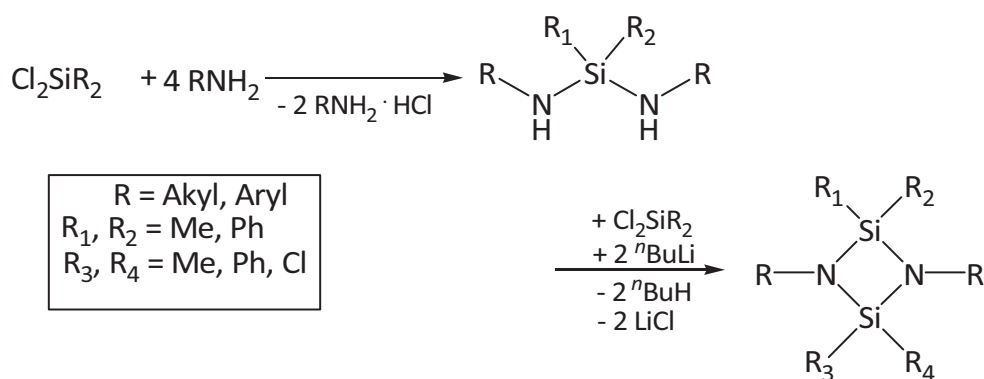
3.3.3. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit Phosphortrichlorid zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PCl}$ (17)	78
3.3.4. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit Trimethylaluminium zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesNH})(\text{MesN})\text{AlMe}_2$ (20)	87
3.3.5. Umsetzung von 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((<i>tert</i> -butylamino)dimethylsilyl)anilin (11) mit Phosphortrichlorid zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Tba})(^t\text{BuNH})\text{PCl}$ (21).....	89
4. Experimenteller Teil	98
4.1. Arbeitsmethoden und Analyseverfahren	98
4.1.1. Verwendete Edukte und Lösungsmittel	98
4.1.2. Allgemeine Arbeitstechniken.....	99
4.2. Synthesevorschriften von $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ und seinen Mono- und Bis-(THF)-Addukten	104
4.2.1. Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (1)	104
4.2.2. Reaktion von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan (1) mit einem Äquivalent THF zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)\text{Li}\cdot\text{THF}$ (3)	106
4.2.3. Reaktion von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan (1) mit zwei Äquivalenten THF zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)\text{Li}\cdot 2\text{THF}$ (4).....	107
4.3. Synthesevorschriften der Diazasilane	109
4.3.1. Synthese von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylaminochloridimethylsilan (TbaSiClMe_2) (5).....	109
4.3.2. Synthese von 2,4,6-Trimethylphenylaminochloridimethylsilan (MesNHSiClMe_2) (6)	110
4.3.3. Synthese von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan ($\text{Tba}_2\text{SiMe}_2$) (7)	112
4.3.4. Synthese von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan ($(\text{MesNH})_2\text{SiMe}_2$) (8)	114
4.3.5. Synthese von <i>N</i> -((<i>tert</i> -butylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin ($\text{MesNHSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) (9) ..	115
4.3.6. Synthese von <i>N</i> -((2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin ($\text{MesNHSiMe}_2\text{Tba}$) (10)	118
4.3.7. Synthese von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((<i>tert</i> -butylamino)dimethylsilyl)anilin ($\text{TbaSiMe}_2\text{NH}^t\text{Bu}$) (11) ..	120
4.4. Umsetzungen der Diazasilane.....	122
4.4.1. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit <i>n</i> -Buthyllithium (22) ...	122
4.4.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit Zinn(II)-chlorid.....	123
4.4.3. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit P,P-Dichlorethylphosphan	124
4.4.4. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit Phosphortrichlorid	126
4.4.5. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit Trimethylaluminium...	129

4.4.6. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit P,P-Dichlorethylphosphan zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PEt}$ (16)	130
4.4.7. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit Phosphortrichlorid	131
4.4.8. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8) mit Trimethylaluminium zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesNH})(\text{MesN})\text{AlMe}_2$ (20)	133
4.4.9. Umsetzung von 2,4,6-tri- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -((<i>tert</i> -butylamino)dimethylsilyl)anilin (11) mit Phosphortrichlorid zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Tba})(^t\text{BuNH})\text{PCl}$ (21)	134
5. Zusammenfassung	136
5. Summary	142
6. Abkürzungs- und Tabellenverzeichnis	148
7. Literaturverzeichnis	151

1. Einleitung

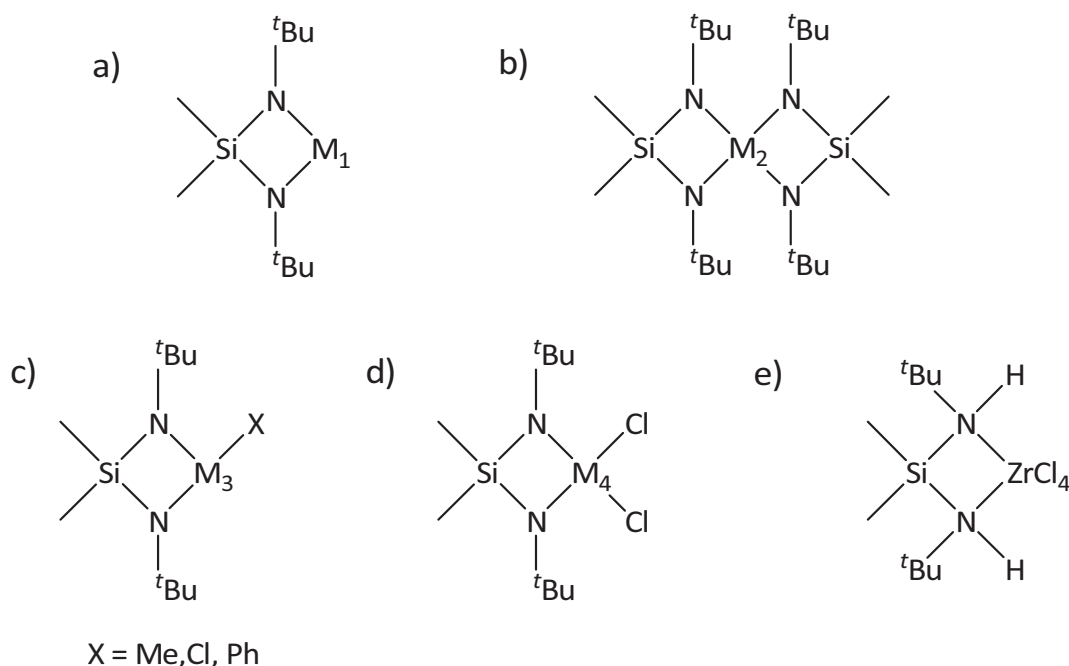
1.1. Amine in der Silazansynthese

Erste Synthesen von Silazanen sind seit 1964 literaturbekannt^[1]. Sie erfolgten durch Silylierung primärer Amine mit Diorganyldihalogensilanen. Die entstandenen Produkte wurden weiter zu cyclischen Diazadisilanen umgesetzt (Schema 1). Unter den verwendeten Aminen befanden sich *tert*-Butylamin und Anilin. Vor allem die $-N(^t\text{Bu})\text{-Si}(\text{Me}_2)\text{-N}(^t\text{Bu})\text{-}$ Gruppe hat sich als ein sehr vielseitig einsetzbarer Baustein bewährt (Schema 2).



Schema 1 Synthese cyclischer Diazadisilane^[1].

Unter Verwendung von $(\text{NH}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ erfolgte 1975 die Herstellung von Cyclodiazaverbindungen mit Zinnatomen in den Oxidationsstufen +II und +IV als viertem Baustein des Rings^[2, 3]. Über die Herstellung des Stannylens gelang es, Atome eines Großteils der Elemente des Periodensystems als Segment des Rings einzubauen (Schema 2). Vor allem im Zuge von Metallaustauschreaktionen konnten Substanzen mit interessanten Eigenschaften, wie z.B. Zinn-^[4, 5] und Blei-^[4] Nanopartikel und -Schwämme, hergestellt werden.

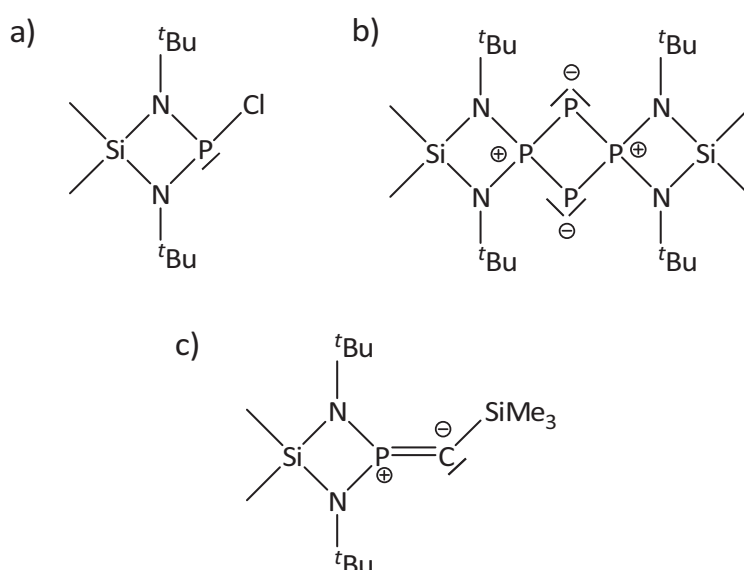


Schema 2

- a) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilan ($M_1 = \text{Sn}^{[2, 3]}, \text{Ge}^{[6, 7]}, \text{Pb}^{[6, 7]}, \text{Mg}^{[8]}, \text{S}^{[9]}$);
- b) Spiroverbindung ($M_2 = \text{Sn}^{[2, 3]}, \text{Zr}^{[10, 11]}, \text{Ti}^{[10, 12]}, \text{Hf}^{[13]}, \text{V}^{[13]}$);
- c) 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazasilan
(X = Me, $M_3 = \text{B}^{[14, 15]}, \text{Al}^{[16]}, \text{Ga}^{[17]}, \text{In}^{[16, 18]}$; X = Cl, $M_3 = \text{P}^{[19]}, \text{As}^{[20]}, \text{Sb}^{[20]}, \text{Bi}^{[20]}, \text{Al}^{[8]}, \text{Ga}^{[17]}, \text{In}^{[8]}$; X = Ph, $M_3 = \text{AlPh}^{[16]}$);
- d) 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2-dichlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^4 ,4-diazasilan ($M_4 = \text{Sn}^{[2, 3]}, \text{Al}^{[16, 18]}, \text{Ti}^{[12]}, \text{V}^{[21]}, \text{Nb}^{[21]}, \text{Ta}^{[21]}$);
- e) Lewis Addukt von $(\text{NH}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$ mit ZrCl_4 (*syn*-Form)^[11].

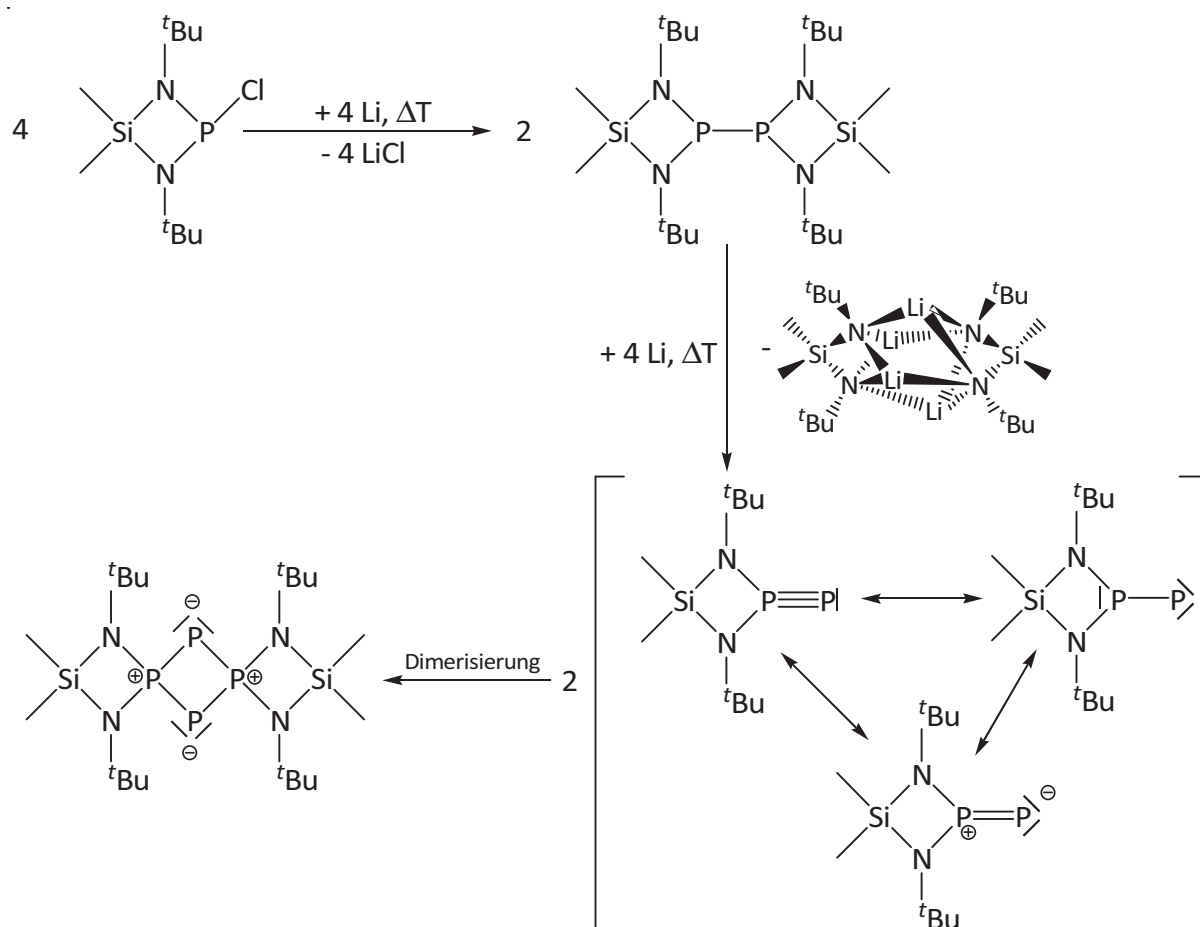
Die bereits erwähnte Vielseitigkeit des $-\text{N}^t\text{Bu}-\text{Si}(\text{Me}_2)-\text{N}^t\text{Bu}-$ Bausteins wird dadurch belegt, dass es möglich ist, Magnesium^[8], Gruppe 13-^[4, 5, 14-18], 14-^[1-3, 7, 22, 23] und 15-^[19, 20, 24-29] Elemente, sowie Schwefel^[9] und Übergangsmetalle^[10, 12, 13, 21, 30-32] als viertes Atom in den Ring einzubauen. Die entstehenden Ringsysteme selbst sind vielseitig einsetzbare Edukte^[33-35], da sie ein Elektronen-Donor (Stickstoff) sowie einen Elektronen-Akzeptor (niederwertiges Element) besitzen. Vergleiche innerhalb dieser Molekülfamilie mit dem Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilyl-Baustein, zeigen, dass die Si-N-Bindung umso länger und daher der N-Si-N-Winkel umso spitzer ausfällt, je stärker die Wechselwirkung des Elementes oder der Elementgruppe mit den Stickstoffatomen ist. Das heißt, dass das eingeführte Element mit dem Silicium-Atom um das einsame Elektronenpaar am Stickstoff-Atom konkurriert. Besteht nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den Stickstoff-Atomen und dem Silicium-Atom,

führt dies dazu, dass das Silicium-Atom weiter vom Ringzentrum entfernt ist (der Ring wird verzerrt), die Stickstoffatome hingegen behalten ihren Abstand zueinander bei. Zudem wurde festgestellt, dass der N-Si-N-Winkel bei Erhöhung der Koordinationszahl am eingeführten Element größer wird, und zwar bei gleichbleibendem oder geringer werdendem Si-N-Abstand. Dieser Sachverhalt lässt sich dadurch erklären, dass das Element durch das Hinzukommen eines weiteren Liganden eine kürzere Si-N-Bindung und damit einen Elektronenverlust kompensieren kann^[36].



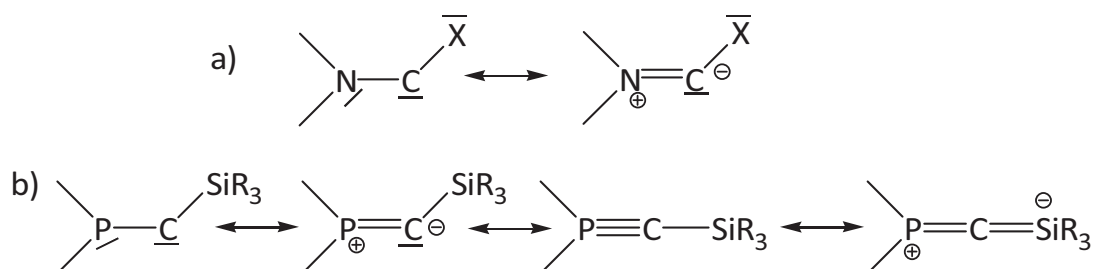
Schema 3 a) 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin^[19];
 b) das zugehörige Tetrphosphet^[24, 25];
 c) das stabile Phosphino-Silyl-Carben^[37].

Von den in Schema 2 aufgeführten Molekülen ist besonders das 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidin hervorzuheben (Schema 3a), welches erstmals 1981 synthetisiert wurde^[19]. Die Herstellung wurde im folgenden Jahr weiter optimiert^[26]. Diese Verbindung fand Verwendung für die erstmalige Herstellung eines Tetrphosphets^[24, 25], das in Schema 3b gezeigt wird. Hierfür wurde der in Schema 4 gezeigte Reaktionsverlauf postuliert.



Schema 4 Syntheseroute zum Tetraphosphet^[24, 25].

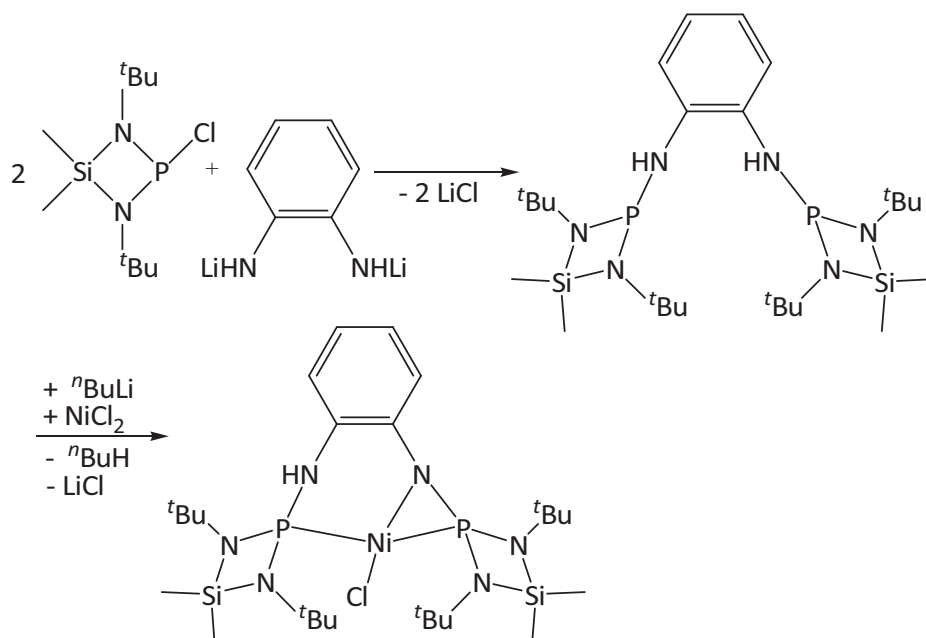
Später folgte die Isolierung eines stabilen Phosphino-Silyl-Carbens (Schema 3c), welches die erste kristallographisch charakterisierte Verbindung dieser Stoffklasse ist^[37]. Wie alle zu diesem Zeitpunkt bekannten stabilen Singulett-Carbene besitzt auch dieses mindestens einen Amino- oder einen Phosphino-Substituenten. Die Tatsache, dass das einsame Elektronenpaar des Heteroatoms für das formal leere p_π -Orbital des Carbens als Elektronendonator dient, erklärt die außergewöhnliche Stabilität dieser Spezies (Ylid-Form, Schema 5).



Schema 5 a) Stabile Singulett-Carbene mit Amino- und b) Phosphino-Substituenten^[37].

Im Fall des in Schema 5b gezeigten phosphinosubstituierten Carbens erfolgt eine zusätzliche Stabilisierung durch eine Hyperkonjugation des einsamen Elektronenpaars des Carbens mit den σ^* -Orbitalen der Phosphino- und der Silyl-Gruppe.

In neueren Untersuchungen zum 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin wurde es als Baustein Nickelverbindungen verwendet (Schema 6)^[38]. Ambidentale Aminophosphine besitzen die Möglichkeit, Metalle entweder über das Stickstoff- (κN), Phosphor- (κP) oder über beide Atome ($\kappa P, N$) zu koordinieren und sind somit vielseitig anwendbare Chelatliganden.



Schema 6 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin als Ausgangsmaterial für einen Nickelkomplex^[38].

Weitere Anwendungen sind der Einsatz der Übergangsmetallderivate als Precursoren für die Ablagerung von dünnen Metallfilmen aus Eisen, Kobalt und Nickel^[30] und die Verwendung des Diazaphosphasiletidin-Bausteins als Phosphin-Stabilisator eines Silylens in der aktuelleren Literatur^[39, 40] (Abb. 1).

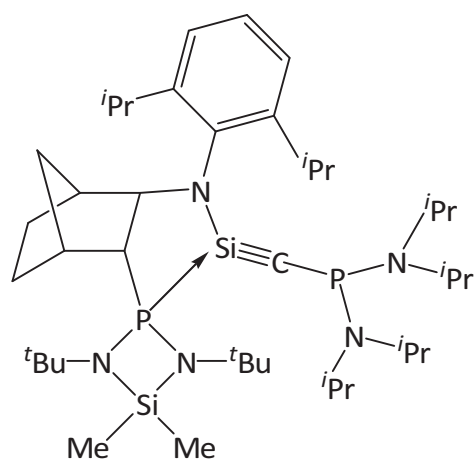
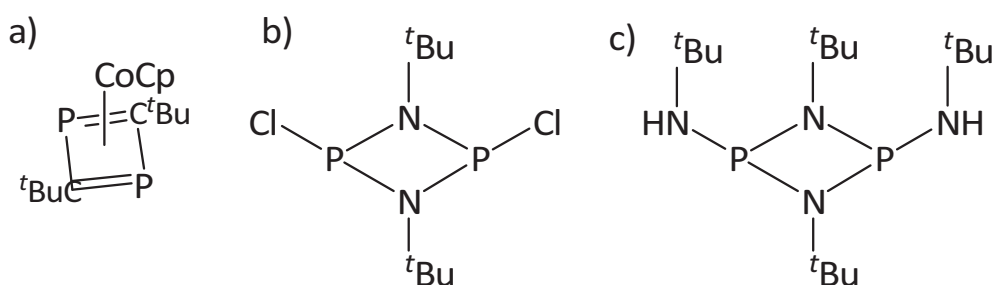


Abb. 1 Diazaphosphasiletidin-Baustein als Phosphin-Stabilisator eines Silylens^[39, 40].

1.2. λ^3 - und λ^5 - Phosphorheterocyclen

Vierring-Phosphorheterocyclen sind in den letzten Jahren ein intensiv untersuchtes Gebiet in der Organischen und der Anorganischen Chemie, wobei bisher vor allem ihre Verwendung als Liganden für metallorganische Komplexe in der Katalyse im Fokus stand^[41].

Phosphorheterocyclen lassen sich entsprechend ihrer Bindungsverhältnisse in verschiedene Gruppen aufteilen. Die Phosphete besitzen π -Bindungen in ihrem Ringsystem, während die Phosphetidine keine π -Bindungen aufweisen. Zusätzlich wird zwischen λ^3 -Phosphorheterocyclen mit maximal dreibindigem Phosphor im Ring und λ^5 -Phosphorheterocyclen mit fünfbindigen Phosphor im Ring unterschieden. Ein Beispiel für ein λ^3 -Phosphorheterocyclus, das weitgehend charakterisiert wurde, ist in Schema 7a dargestellt^[42]. Zu den bekanntesten Vertretern der λ^3 -Phosphetidine zählen die Cyclodiphosphazane (Diazadiphosphetidine)^[43-49], in deren Ringsystem außer Phosphor noch Stickstoff enthalten ist (Schema 7b und 7c). Aufgrund ihrer einfachen Synthese und Stabilität werden λ^3 -Diazadiphosphetidine sehr erfolgreich als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt^[49].

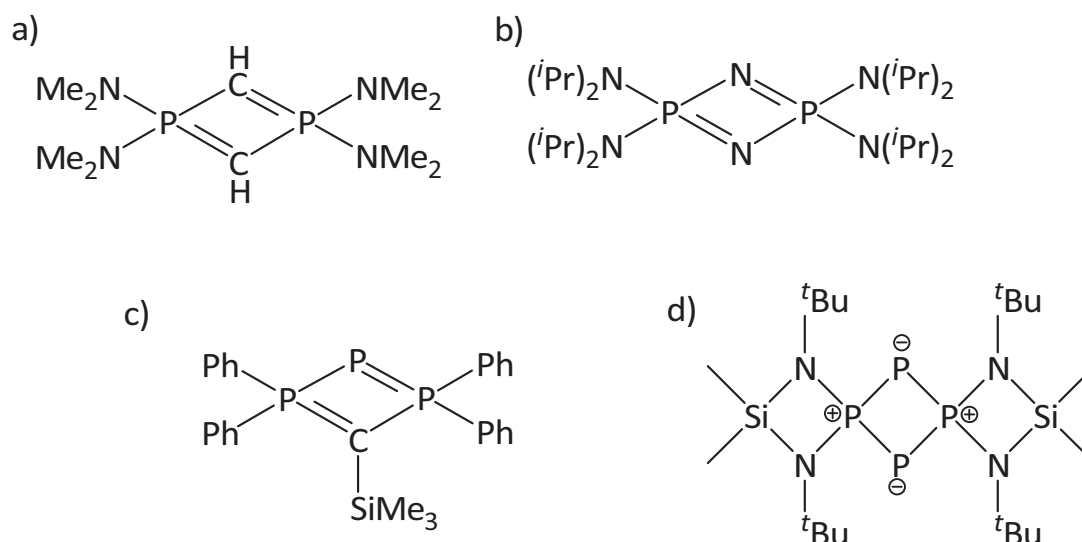


Schema 7 Literaturbekannte λ^3 -Phosphorheterocyclen:

- a) λ^3 -Phosphet^[42];
- b) λ^3 -Diazaphosphetidin^[46-49];
- c) λ^3 -Diazaphosphetidin^[45, 49].

Zu den ausführlich beschriebenen Verbindungen der λ^5 - Phosphorheterocyclen gehören die Diphosphete^[50-56] und die Diazadiphosphete^[57-59]. Ebenfalls in der Literatur erwähnt werden gemischtvalente Vertreter dieser Verbindungsklassen, die sowohl dreibindigen als auch

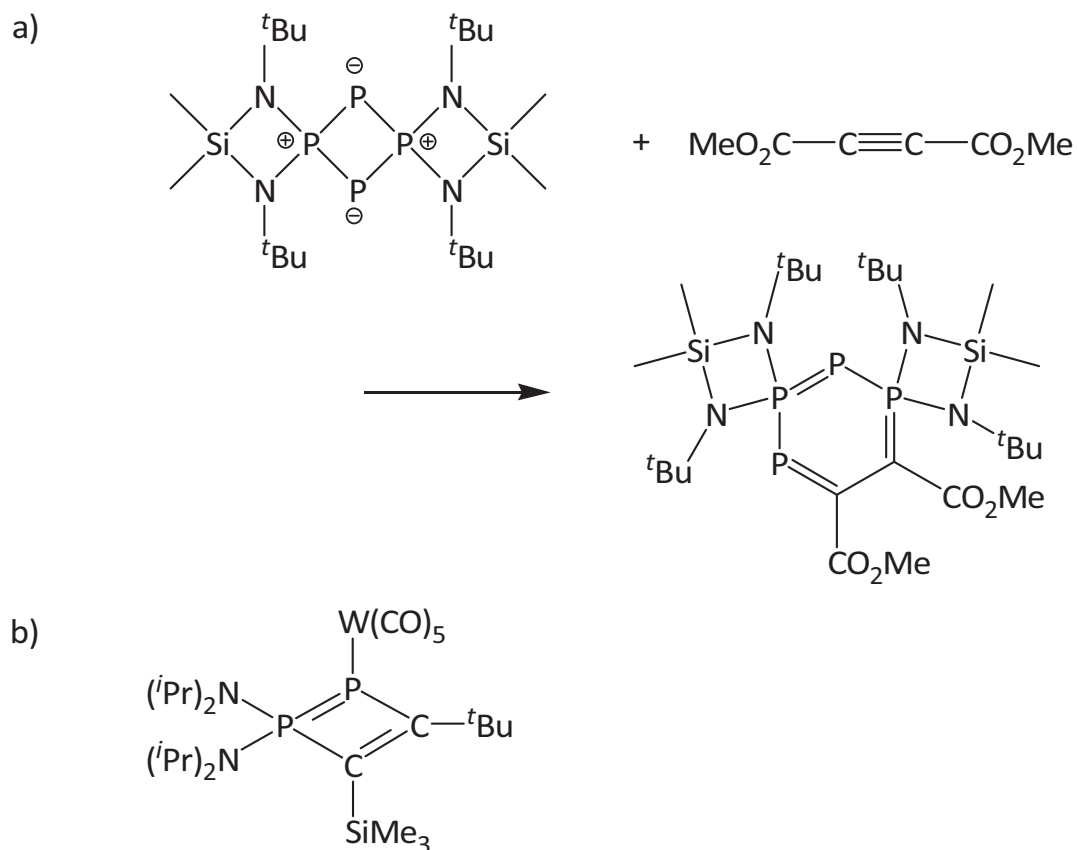
fünfbindigen Phosphor im Ring aufweisen. Zu diesen gehören das in Schema 8c gezeigte Triphosphet^[60, 61] sowie das Tetraphosphet^[24, 25] in Schema 8d.



Schema 8 a) Diphosphet^[54, 55]
 b) Diazadiphosphet^[58]
 c) Triphosphet^[60, 61]
 d) Tetraphosphet^[24, 25].

Vierring- λ^3 -Phosphorheterocyclen mit vier π -Elektronen können formal als „Phosphacyclobutadiene“ betrachtet werden und besitzen auch ähnliche Eigenschaften wie Cyclobutadiene. Vierring- λ^5 -Phosphorheterocyclen unterscheiden sich hingegen strukturell und chemisch von den Cyclobutadienen. Als Beispiel wird das Tetraphosphet in Schema 8d betrachtet: Die für Cyclobutadiene typische Bindungslängenalternanz liegt nicht vor. Die P-P-Bindungslängen im Ring liegen mit einer mittleren Bindungslänge von 2.14 Å zwischen den Abständen von Einfach- (2.20 Å) und Doppelbindungen (2.00 Å) und der zentrale Ring ist rautenförmig verzerrt, wobei die $\text{N}_2\text{P-PN}_2$ -Achse gestaucht ist, der $\text{N}_2\text{P-P-PN}_2$ -Winkel beträgt 79.4(1)°, der $\text{N}_2\text{P}\cdots\text{PN}_2$ -Abstand 2.736(1) Å und der $\text{P}\cdots\text{P}$ -Abstand 3.293(1) Å^[24, 25]. Vierring- λ^5 -Phosphorheterocyclen besitzen eher ylidischen Charakter, denn das Tetraphosphet reagiert mit Acetyldicarbonsäuredimethylester zum Tetraphosphinin^[62] und seine Komplexe mit Übergangsmetallcarbonylen zeigen die für Ylide typische η^1 -Koordination (Schema 9)^[63].

Somit ist die bis-ylidische Darstellungsweise (Schema 8d) am besten geeignet, um die Charakteristika der Verbindung passend wiederzugeben.

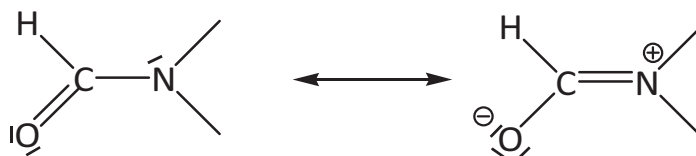


Schema 9 Ylid-Charakter von λ^5 -Phosphorheterocyclen:

- a) Reaktion vom Tetraphosphet mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester zum Tetraphosphinin^[62];
- b) η^1 -Koordination eines Diphosphets^[63].

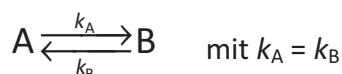
1.3. Dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR)

Neben der symmetrischen Äquivalenz von Kernen spielen auch intra- und intermolekulare chemische Prozesse eine Rolle bei der Aufnahme von NMR-Spektren. Wird beispielsweise das ^1H -NMR-Spektrum von Dimethylformamid (Schema 10) betrachtet, so werden bei Raumtemperatur zwei separate Signale bei $\delta = 2.79$ und 2.94 ppm für die Protonen der Methylgruppen erhalten. Dies ist auf den hohen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung des Amids zurückzuführen, welcher die Rotation um die C-N-Achse verhindert. Durch Erhöhung der Temperatur erfolgt eine Verbreiterung der Signale, bis schließlich bei $+120$ °C nur noch ein gemeinsames breites Signal beobachtet wird, durch die nun freie Drehbarkeit um die C-N-Achse. Die Temperatur bei der die Signale verschmelzen wird als die Koaleszenztemperatur (T_C) bezeichnet.



Schema 10 Mesomere Grenzstrukturen von Dimethylformamid.

Bei weiterer Temperaturerhöhung gewinnt dieses Signal noch an Schärfe, wobei die Lage dem Mittelpunkt der zwei ursprünglichen Signale entspricht. Bei diesem Beispiel handelt es sich um eine intramolekulare Austauschreaktion. Intermolekulare Mechanismen werden klassischerweise bei den Protonenaustauschreaktionen von Aminen, Säuren, Alkoholen und Thioalkoholen gefunden. Um dieses Phänomen quantitativ zu beschreiben, wird der betrachtete dynamische Vorgang - im einfachsten Fall - als eine reversible Reaktion 1. Ordnung betrachtet:



Desweiteren muss mit Hilfe spezieller Software eine vollständige Linienformanalyse (CLA: Complete Line Analysis) durchgeführt werden, um im „Trial-and-error“-Verfahren die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bzw. die Verweildauer der Kerne in einer bestimmten Umgebung τ_1 zu erhalten. In dieser Arbeit wurde das Programm *GNMR*^[64] verwendet. Für die Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$k = \frac{1}{\tau_1} \text{ s}^{-1}$$

Bei großen τ_1 -Werten befindet sich das System im Zustand des „langsamen Austausches“ und es werden zwei verschiedene Signale für die austauschenden Kerne erhalten. Wird ein gemeinsames Signal erhalten, also bei kleinen τ_1 -Werten, wird von dem Bereich des „schnellen Austausches“ gesprochen. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, sollten viele NMR-Spektren des zu untersuchenden Systems über einen möglichst großen Temperaturbereich gemessen werden. Die Geschwindigkeitskonstante bei der Koaleszenztemperatur kann ohne großen Messaufwand in guter Näherung über folgende Formel abgeschätzt werden:

$$k_c = 2.22 \cdot \Delta \nu \left[\text{s}^{-1} \right]$$

Dabei ist $\Delta \nu$ definiert als die Differenz der Signale in Hz möglichst weit unterhalb der Koaleszenztemperatur. Es muss beachtet werden, dass $\Delta \nu$ proportional zur Messfrequenz ist und somit k_c bei höherer Messfrequenz größer wird. Das führt dazu, dass auch die Koaleszenz erst bei höheren Temperaturen erreicht wird.

Mit den erhaltenen k -Werten können die Aktivierungsparameter des Austauschprozesses bestimmt werden. Über die Eyring-Gleichung wird die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_c^\ddagger$ erhalten. Hierfür sind nur die Wertepaare $\Delta \nu$ und T_c nötig:

$$\Delta G_c^\ddagger = R \cdot T_c \left(22.96 + \ln \frac{T_c}{\Delta \nu} \right) [\text{J/mol}]$$

Die erhaltene Energiebarriere ist natürlich immer noch aufgrund des Entropiegliedes temperaturabhängig und eine vergleichende Diskussion nur sinnvoll, wenn bei den

betrachteten Reaktionen $\Delta S^\ddagger \approx 0$ ist. Über eine graphische Auswertung lassen sich durch die Eyring-Gleichung die Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Entropie $\Delta S^\ddagger$ bestimmen:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = 23.76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

Durch Auftragen von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ in einem sogenannten „Eyring-Plot“ wird eine Gerade erhalten deren Steigung $(-\Delta H^\ddagger/R)$ und deren Achsenabschnitt $(23.76 + \Delta S^\ddagger/R)$ beträgt. Aus der Geradengleichung lassen sich dann $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bestimmen.

Alternativ kann durch Einsetzen der Werte in die Arrhenius-Gleichung die Arrheniussche Aktivierungsenergie E_A sowie der Frequenzfaktor A erhalten werden:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$

Hier erfolgt auch die Bestimmung der Parameter über eine graphische Auswertung (dem sogenannten „Arrhenius-Plot“). Wird $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen, wird eine Gerade erhalten mit der Steigung $-(E_A/R)$ und dem Achsenabschnitt $\ln A$, die die Werteparameter E_A und A liefert.

2. Problemstellung und Zielsetzung

Viele der cyclischen Diazasilane, die in der Einleitung besprochen wurden, sind als Feststoffe und in Lösung umfassend charakterisiert. Die meisten dieser Verbindungen sind neutrale Moleküle der allgemeinen Formel $\text{Me}_2\text{Si}(\text{}^t\text{BuN})_2\text{EIX}_n$ ($n = 0 - 3$). Bei einigen handelt es sich um kationische Spezies^[36, 65]. Jedoch bleibt bis heute $[\text{Mg}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{}^t\text{BuN})_2\text{AlMe}_2\}]_2$ ^[8] die bisher einzige hinreichend charakterisierte Substanz mit einer anionischen Spezies dieser Verbindungsklasse. Für die bisher lediglich als Intermediate bekannten Alkalimetallsalze der Zusammensetzung $\text{M}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{}^t\text{BuN})_2\text{AlMe}_2\}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) wurden außergewöhnliche strukturelle Merkmale vorhergesagt^[8]. Eine vollständige Charakterisierung dieser einzigartigen Verbindungen ist bis heute leider nicht gelungen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Erkenntnisse über die salzartige Verbindung $\text{Li}\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{}^t\text{BuN})_2\text{AlMe}_2\}$ zu erweitern. Lithiumsalze zeigen eine große Affinität für Donor-Lösemittel und sind im Allgemeinen Verbindungen mit interessanten strukturellen Eigenschaften. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist deshalb die Synthese und die tiefergehende Charakterisierung der THF-Addukte dieser Verbindung. Nachgegangen werden soll dabei vor allem der Frage, welche Auswirkung die THF-Solvatation auf die Lithiumkoordination im Festkörper und in Lösung hat.

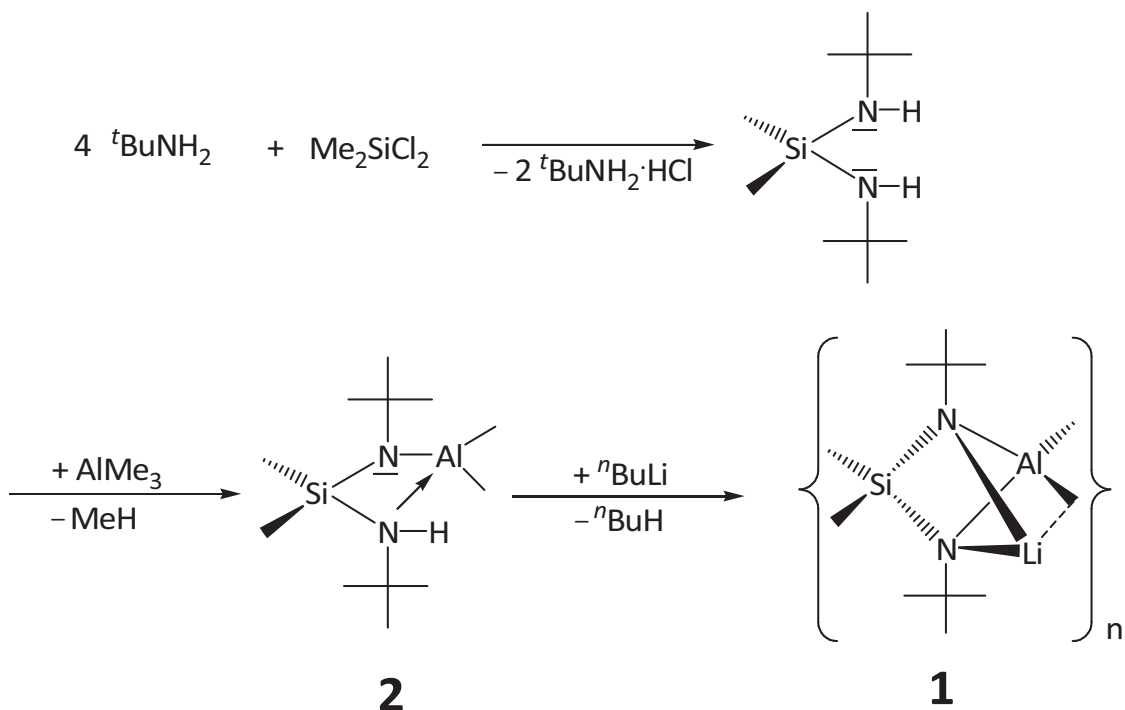
Eine weitere Aufgabe beruht in der Synthese von Alternativen zu dem relativ gut untersuchten $\text{Me}_2\text{Si}(\text{}^t\text{BuN})_2$ -Baustein. Da die Variation der Substituenten an den Stickstoffatom einen großen Einfluss auf Cyclisierungsreaktionen besitzt, soll eine Reihe von Diazasilanen hergestellt werden, die sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch bezüglich der organischen Reste an den Stickstoffatomen sein sollen. Es ist zu prüfen, in wie weit ihre Chemie der des Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilans gleicht bzw. welche Auswirkungen die Variation der Substituenten auf Folgereaktionen hat.

3. Eigene Arbeiten

3.1. Li-Koordination in solvatfreiem und THF-solvatisiertem Lithium-bis(amino)dimethylaluminaten mit dem *N,N'*-Di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilandiamindiyl-Baustein

3.1.1. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (**1**)

Durch eine literaturbekannte Mehrstufensynthese kann $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (**1**) ausgehend von der Umsetzung von *tert*-Butylamin mit Dimethyldichlorsilan^[1] und anschließenden Reaktionen mit Trimethylaluminium^[18, 66] und *n*-Butyllithium^[8] erhalten werden (Schema 11). **1** ist schwerlöslich in *n*-Pentan oder *n*-Hexan, löst sich in heißem Benzol oder Toluol und sehr gut in Donor-Lösemitteln wie THF oder Diethylether.



Schema 11 Syntheseroute zu $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ **1**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 2) zeigt, dass durch die Reaktion der Verbindung **2** mit *n*-Butyllithium zu **1** die Protonen der *tert*-Butylgruppen aufgrund der C_s -Symmetrie äquivalent werden und nur noch ein Signal bei $\delta = 1.18$ ppm beobachtet wird. Durch die Substitution der Protonen am Stickstoff ergeben die Wasserstoffatome der Methylgruppen am Silicium und Aluminium aber weiter insgesamt vier Signale. Das Lithium-Atom befindet sich verbrückend zwischen den beiden Stickstoffatomen zu einer Seite der Ebene verschoben, die vom N-Si-Al-N-Vierring aufgespannt wird. Jeweils eine der am Silicium und Aluminium gebundenen Methylgruppen befindet sich in *cis*-Stellung zum Lithium-Atom, während die andere *trans*-Stellung einnimmt.

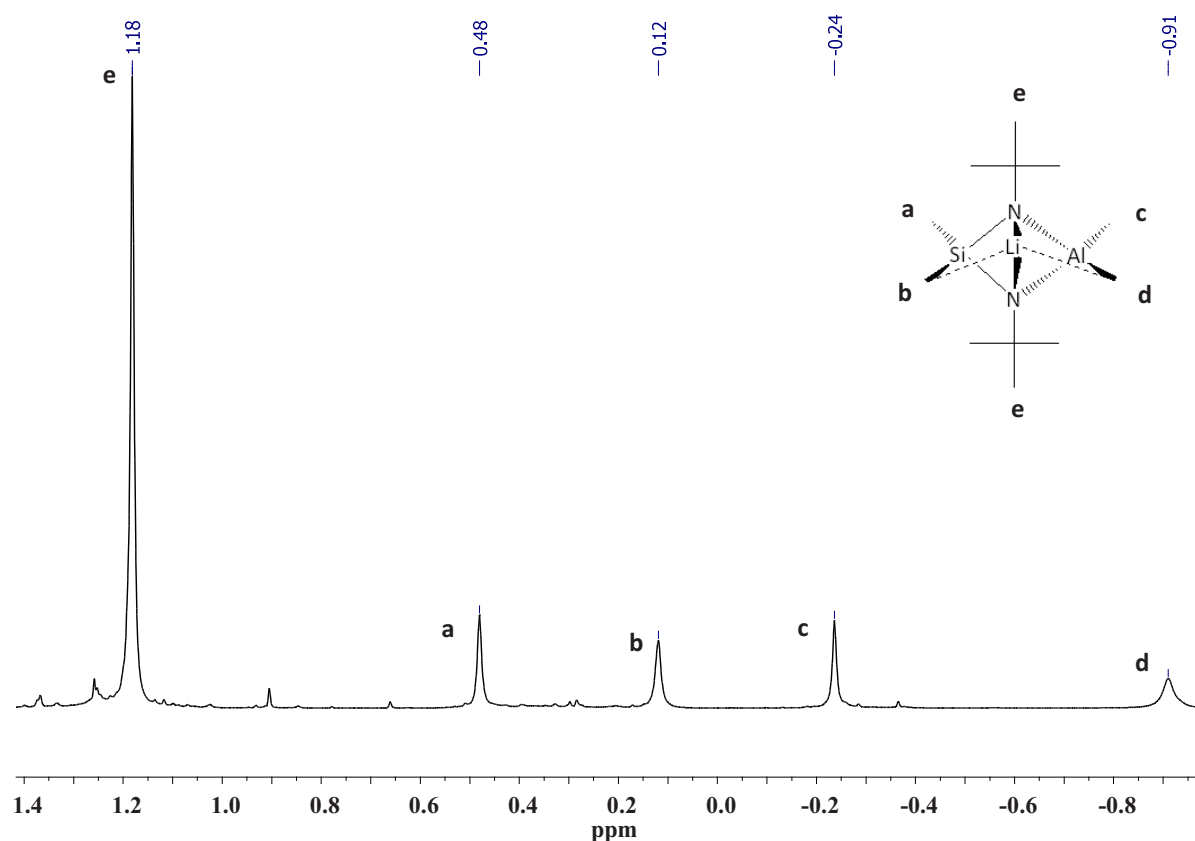


Abb. 2 ^1H -NMR von **1** in Benzol-d_6 mit Zuordnung der Resonanzsignale der Protonen der Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen, im postulierten Strukturmodell.

Somit werden für die Protonen der Methylgruppen des Siliciums zwei Signale bei $\delta = 0.48$ und 0.12 ppm und zwei Signale bei $\delta = -0.24$ und -0.91 ppm für die des Aluminiums erhalten. Die NMR-Signale in Abb. 2 spiegeln die C_s -Symmetrie des gelösten Monomers von **1** wieder. Die Protonen, die mit Lithium wechselwirken, erfahren eine Verschiebung zu tieferen Frequenzen. In der Literatur wird diskutiert, dass durch diese Wechselwirkung mit den Quadrupolmoment des ^7Li -Isotops die beobachtete Signalverbreiterung erklärt wird^[67, 68]. NMR Untersuchungen zeigen, dass die Resonanzsignale der ^1H -, ^{13}C - und ^7Li -Atome von **1** sehr stark vom Lösemittel abhängig sind. Beispielweise zeigte eine Messung in Toluol- d_8 kleinere $\delta_{\text{H(a-c)}}$ und $\delta_{\text{H(b-d)}}$ Werte als eine Messung derselben Konzentration in Benzol- d_6 . Es ist daher anzunehmen, dass Li^+ - π -Aren-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Solvation bzw. Trennung des Kontaktionenpaares spielen. Die NMR-Signale von Lösungen in THF und Diethylether sprechen erwartungsgemäß für eine C_{2v} -Symmetrie ($\delta = 1.04$ (s, 18H; CMe_3), -0.03 (s, 6 H; SiMe_2), -1.12 ppm (s, 6 H; AlMe_2)) welche auf durch Solvation getrennte Ionen oder auf einen schnellen Li^+ -Austausch hinweist. Dieses Verhalten wird auch in den ^7Li -NMR-Untersuchungen ersichtlich. Mit $\delta = -2.16$ ppm in benzolischer Lösung zeigt **1** eine typische Verschiebung für diese Verbindungsklasse (vgl. $\{\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2\text{AlMe}_3\}$ mit $\delta = -2.3$ ppm^[69]). In THF- d_8 wird das Signal bei $\delta = -0.68$ ppm beobachtet, was für durch Solvation getrennte Ionen spricht (Literaturwert: $\delta = -0.60 - (-0.70)$ ppm^[70, 71]). Generell wird bei Lösungen von Li-Salzen in THF davon ausgegangen, dass durch Solvation getrennte Ionen vorliegen^[72]. Die chemische Verschiebung im ^{27}Al -NMR-Spektrum mit $\delta = 150$ ppm liegt im erwarteten Bereich für ein vierfach-koordiniertes Al-Atom mit zwei Alkyl- und zwei Stickstoff-Bindungspartnern^[73-75]. Die Verschiebung zu tieferen Frequenzen des ^{29}Si -NMR-Signals mit $\delta = -9.23$ ppm in Vergleich zu $\delta = 0.99$ ppm in Toluol- d_8 von **2**^[16] (oder $\delta = -0.3$ ppm in CDCl_3 ^[66]), lässt sich durch den ionischen Charakter der N-Li-Bindung erklären. Durch die N-Li-Wechselwirkung wird eine Rückbindung des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs zum Silicium hervorgerufen, welches zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Silicium führt und somit zur tieffrequenten Verschiebung^[76-78].

Kristalle von **1** für die Einkristallstrukturanalyse konnten sowohl durch Sublimation als auch durch Einengen einer Lösung in Toluol oder Benzol erhalten werden. Die untersuchten plättchenförmigen Kristalle waren alle verzwillingt und litten unter einer eindimensionalen Fehlordnung innerhalb der einzelnen Zwillingsindividuen. Für die gemittelte Struktur wurde

die Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterparametern $a = 6.7205(16) \text{ \AA}$, $b = 10.9589(11) \text{ \AA}$, $c = 11.7676(18) \text{ \AA}$, $\beta = 92.51(2)^\circ$ und $Z = 2$ bestimmt. Die weiteren Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 angegeben. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden gelöst und anschließend verfeinert. Die Koordinaten aller Nichtwasserstoffatome ergaben sich durch sukzessive Differenzfouriersynthesen und ihre Verfeinerung erfolgte unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen am Aluminium wurden frei verfeinert. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl- und der Methyl-Gruppen am Silicium wurden ideal-geometrisch generiert. Die Verfeinerung erfolgte nach dem Reitermodell. Die U_{iso} -Werte der Wasserstoffatome der *tert*-Butyl und der Methylgruppen am Silicium wurden auf das 1.5-fache der äquivalenten isotropen Auslenkungsfaktoren der zugehörigen C-Atome gesetzt.

Tab. 1 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **1**.

Empirische Formel	$C_{12}H_{30}AlLiN_2Si$
Molekulargewicht	264.39 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Gitterkonstanten	$a = 6.7205(16)$ Å $b = 10.9589(11)$ Å, $\beta = 92.51(2)^\circ$ $c = 11.7676(18)$ Å
Volumen	865.8(3) Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.014 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.170 1/mm
F(000)	292
Kristallgröße	0.40 x 0.38 x 0.09 mm ³
Messbereich	$2.54^\circ < \Theta < 26.08^\circ$
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	12470
Unabhängige Reflexe	1776 [$R_{int} = 0.1352$]
Vollständigkeit	97.4 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1776 / 125 / 175
S	1.075
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R1 = 0.0988$, $wR2 = 0.1536$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1539$, $wR2 = 0.1736$
Restelektronendichte	0.264 und -0.229 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p))^{1/2}$

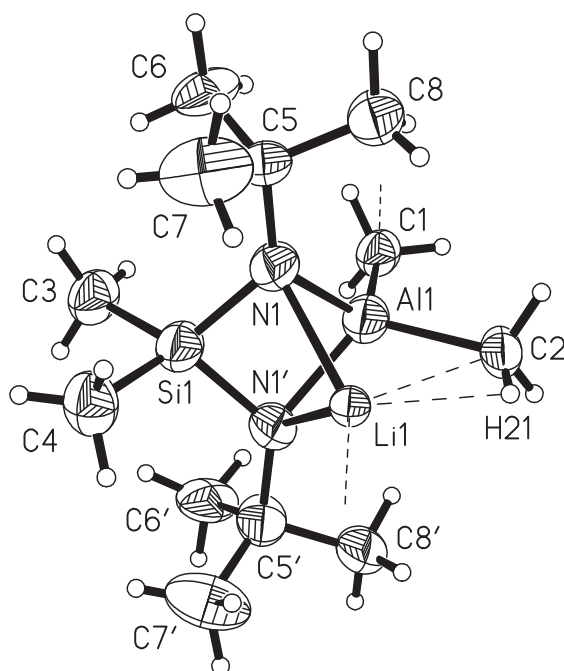


Abb. 3 Molekülstruktur von **1**. Der Verlauf der supramolekularen Kette wird durch die gestrichelten Linien, die von Li1 und C1 ausgehen, angedeutet. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 25 %. [Symmetriecodierung: (') $x, -y-1/2, z$]

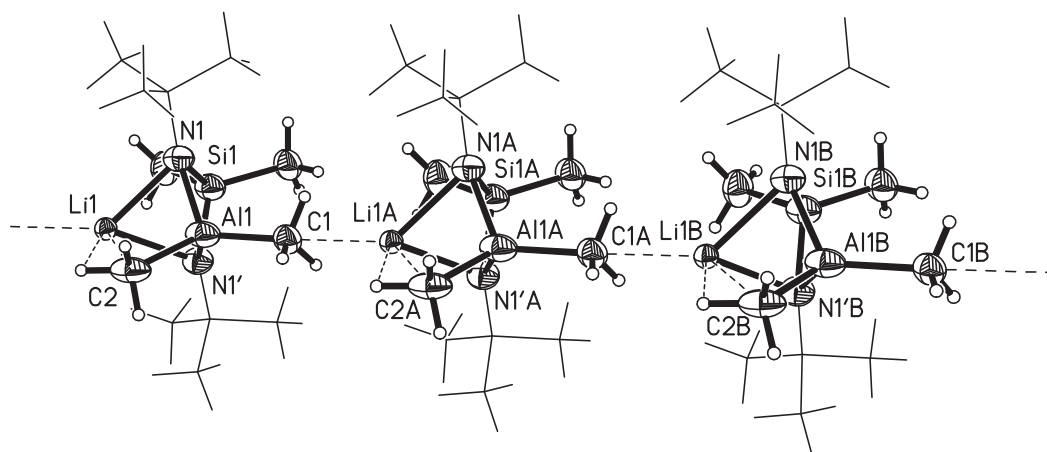


Abb. 4 Kettensegment der Verbindung **1**. *tert*-Butylgruppen werden der Übersicht halber als Drahtmodell dargestellt. Blickrichtung ungefähr [001]. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 25 %.

Das Grundgerüst der Struktur besteht, wie Veith *et al.*^[8] es postuliert hatten, aus einer verzerrt-trigonalen Bipyramide, zusammengesetzt aus einem Lithium, ein Silicium, einem Aluminium und zwei Stickstoffatomen (Abb. 3). Si1 und Al1 werden aufgrund dieses außergewöhnlichen Strukturmerkmals in eine verzerrt tetraedrische Umgebung gezwungen. N1 und N1' zeigen sogar, unter Vernachlässigung der Bindungen zu Li, eine fast trigonal planare Anordnung mit Bindungswinkelsummen von 353.7 °. Dieses Phänomen, dass der Stickstoff eine nahezu sp²-Geometrie einnimmt bei der das unhybridisierte p-Orbital auf das Li-Atom weist, wird in der Literatur recht häufig angetroffen^[79, 80]. Die Hauptlast der Ringspannung, bestehend aus Si1-N1-Al1-N1', trägt das Aluminiumatom mit einem N1-Al-N1' Winkel von 76.4(6) ° (Tab. 2). Der Abstand zwischen Aluminium und Stickstoff (1.930(10) Å) befindet sich im erwarteten Bereich ([^tBuNHAICl₂]₂)^[81] 1.924(2) Å, [Me₃SiN(H)AlClMe]^[82] 1.930(3) Å, [ⁱPrNHAIME₂]₂^[83] 1.936(4) – 1.956(4) Å, [PhCH₂N(H)AlMe₂]₂^[84] 1.949(8) Å, [^tBuNHAIME₂]₂^[85] 1.955(3) Å und [Me₂NN(H)AlMe₂]₂^[86] 1.958(3) Å. Die N-Li-Bindungslänge ist mit 2.14(2) Å relativ lang. Wenn aber der sterische Anspruch der Methylgruppen am Silicium und Aluminium und den der *tert*-Butylgruppen sowie die erhebliche Ringspannung in Betracht gezogen werden, dann befindet sich die Bindungslänge im Größenbereich vergleichbarer Verbindungen. In [(THF)₂LiAl(c-N-SiMe₂-)₄]₂ wurden N-Li-Bindungen von 1.9446(13) – 2.3923(13) Å beschrieben^[87]. Das Li-Atom ist in Richtung des AlMe₂-Fragments versetzt, was durch den Vergleich des Si1-N1-Li1-Winkels (87.7(6) °) mit dem Al1-N1-Li1-Winkel (69.8(7) °) bestätigt wird. Der Li1-C2-Abstand von 2.40(3) Å weist auf eine Mehrzentrenbindung zwischen Li1 und C2 hin. Bei den verwandten Verbindungen (Li₄Am₃)⁺·{Li[(μ-Me)₂Al(Me)^tBu]₂}⁻ mit 2.234 Å^[88], LiAl(Et)₄ mit 2.302 Å^[89] und Li⁺{(bpea)AlMe₃}⁻ mit 2.395 Å^[90], die alle Li-C-Koordination aufweisen, werden ähnliche Li-C-Bindungen vorgefunden. Ein weiterer Hinweis auf eine Mehrzentrenbindung ist die Verlängerung der C2-H21-Bindung auf 1.11 Å. Hier ist allerdings auch die vergleichsweise große Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung der H-Atompositionen zu bedenken. Die bevorzugte Verlagerung von Li-Atomen zu AlMe- gegenüber SiMe-Strukturbausteinen wird mit einer negativeren Partialladung der Methylsubstituenten aufgrund des elektropositiveren Aluminiums erklärt^[69] (Elektronegativität nach Allred-Rochow für Al und Si sind 1.5 bzw. 1.7). Aus der Kristallstrukturanalyse wird erkannt, dass die Verbindung **1** aus Ketten aufgebaut ist, in dem die Monomere durch Wechselwirkungen des

Lithiumatoms des einen Moleküls mit einer Methylgruppe am Aluminium des Nachbarmoleküls verknüpft sind (Abb. 4). Kettenstrukturen dieser Art werden gelegentlich bei Substanzen vorgefunden, die Al-Me-Li-Wechselwirkungen aufweisen^[69, 79]. Die Winkel C2-Al1-Li1 (179.5(6) °) und Al1-C2-Li1' (176.8(9) °) zeigen, dass die Kette, die durch die Atome Aluminium, Lithium und Kohlenstoff aufgebaut ist, nahezu linear verläuft. In der Kristallstruktur von **1** werden gewisse Parallelen zu Methyllithium vorgefunden. Der C1-Li1-Abstand der Verbindung **1** beträgt 2.38(3) Å und befindet sich in der Größenordnung des C-Li-Abstands von 2.36 Å, wie er zwischen zwei Tetrameren in der Kristallstruktur von Methyllithium gefunden wird^[91-93]. In der Verbindung Me₂Al[N(SiMe₃)₂][N(2-C₅H₄N)Ph]Li, welches ebenfalls eine Kette bildet, beträgt der C-Li-Abstand 2.36(1) Å^[79]. Die verlängerte N-Li-Bindung, die mit 2.14(2) Å bestimmt wurde, kann mit den Mehrzentrenbindungen und dem hohen sterischen Anspruch der auf den Ring wirkt, erklärt werden.

Tab. 2 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung **1**.

Si1-N1	1.723(8)
Al1-N1	1.930(10)
Al1-C2	1.996(14)
Al1-C1	2.007(12)
N1-Li1	2.14(2)
C2-Li1	2.40(3)
C1-Li1	2.38(3)
C2-H21	1.11*
C2-H22	0.96*
Li1-H21	2.03*
N1-Si1-N1'	87.7(6)
C3-Si1-C4	103.6(8)
N1-Al1-N1'	76.4(6)
C1-Al1-C2	112.8(11)
C2-Al1...Li1 [#]	179.5(6)
C5-N1-Si1	129.1(7)
C5-N1-Al1	132.6(9)
Si1-N1-Al1	92.0(4)
C5-N1-Li1	125.9(9)
Si1-N1-Li1	87.7(6)
Al1-N1-Li1	69.8(7)
Al1-C1-Li1'	176.8(9)
Al1-C2-Li1	63.4(7)
Al1-C2-H21	121.0
H21-C2-H22	104.3
N1'-Li1-N1	67.8(8)
N1-Li1-C2	90.3(10)
Vierringfaltung über N1...N2-Achse	36.0

*H-Atompositionen wurden der Δf -Karte entnommen (unverfeinert); [#] nicht-bindend

Symmetriecodierung: (') x,-y-1/2,z

3.1.2. Festkörperstruktur von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{HN}^t\text{Bu})(\text{N}^t\text{Bu})\text{AlMe}_2$ (**2**)

Im Verlauf der Synthese von **1** (Schema 11) über die Verbindung **2** konnten Kristalle von **2** durch Resublimation erhalten werden. Die Verbindung ist bereits bei früheren Synthesen ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert worden^[8, 66]. Die Kristallstruktur blieb jedoch bisher ungelöst. Ihre Bestimmung wurde durch die Tatsache erschwert, dass die röntgenkristallographisch untersuchten Kristalle der Verbindung **2** immer fehlgeordnet waren. Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse ergab nun die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 6.6337(3) \text{ \AA}$, $b = 12.0605(9) \text{ \AA}$, $c = 10.7604(6) \text{ \AA}$, $\beta = 97.62(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die weiteren Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 3 angegeben. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde wie bereits in Abschnitt 3.1.1. (s. 17) beschrieben durchgeführt.

Tab. 3 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **2**.

Empirische Formel	$C_{12}H_{31}AlN_2Si$
Molekulargewicht	258.46 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 6.6337(3)$ Å $b = 12.0605(9)$ Å, $\beta = 97.62(3)^\circ$ $c = 10.7604(6)$ Å
Volumen	$853.30(9)$ Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	2.012 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.345 1/mm
F(000)	576
Kristallgröße	$1.25 \times 0.5 \times 0.35$ mm ³
Messbereich	$3.81^\circ < \Theta < 25.79^\circ$
Index-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-14 \leq k \leq 14$ $-13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	11742
Unabhängige Reflexe	1534 [$R_{int} = 0.0543$]
Vollständigkeit	93.5 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	1534 / 0 / 96
S	2.616
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R1 = 0.0762$, $wR2 = 0.2787$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0788$, $wR2 = 0.2804$
Restelektronendichte	0.709 und -0.280 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p))^{1/2}$

Die Abbildung 5 zeigt eine der möglichen Orientierungen des Moleküls im Festkörper. Im Laufe der Verfeinerung wurden für die vier Ringatome jeweils zwei verschiedene Positionen ermittelt bei dem das N1 und N2 sowie Si1 und Al1 ihre Positionen tauschen können. Da das λ^4 -Stickstoffatom vier unterschiedliche Nachbarn besitzt, kann es als Chiralitätszentrum angesehen werden. Der Festkörper wird also nicht wie üblich aus Paaren von *R* und *S* Enantiomeren aufgebaut, sondern *R*- und *S*-Enantiomere sind nur statistisch auf die allgemeinen Lagen der Raumgruppe verteilt.

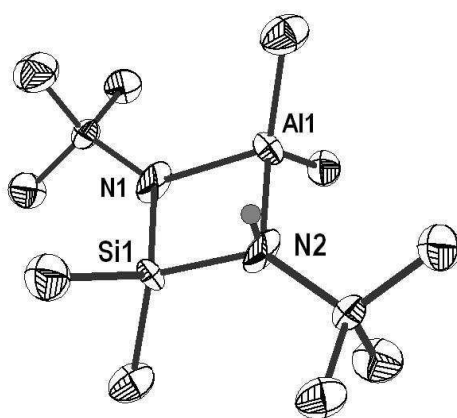


Abb. 5 Molekülstruktur von **2**. Aus Übersichtsgründen werden die Wasserstoff-Atome mit Ausnahme von dem des Amins nicht dargestellt. Ellipsoid-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Es ist nur eines der fehlgeordneten Enantiomere gezeigt.

Tab. 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **2**.

Si1-N1	1.78(2)
Si1-N2	1.81(2)
Al1-N1	1.91(2)
Al1-N2	1.97(2)
N1-Si1-N2	92.6(11)
N1-Al1-N2	78.1(11)
Si1-N1-Al1	96.4(9)
Si1-N2-Al1	87.4(11)
Vierringfaltung über N1...N2-Achse	1.5

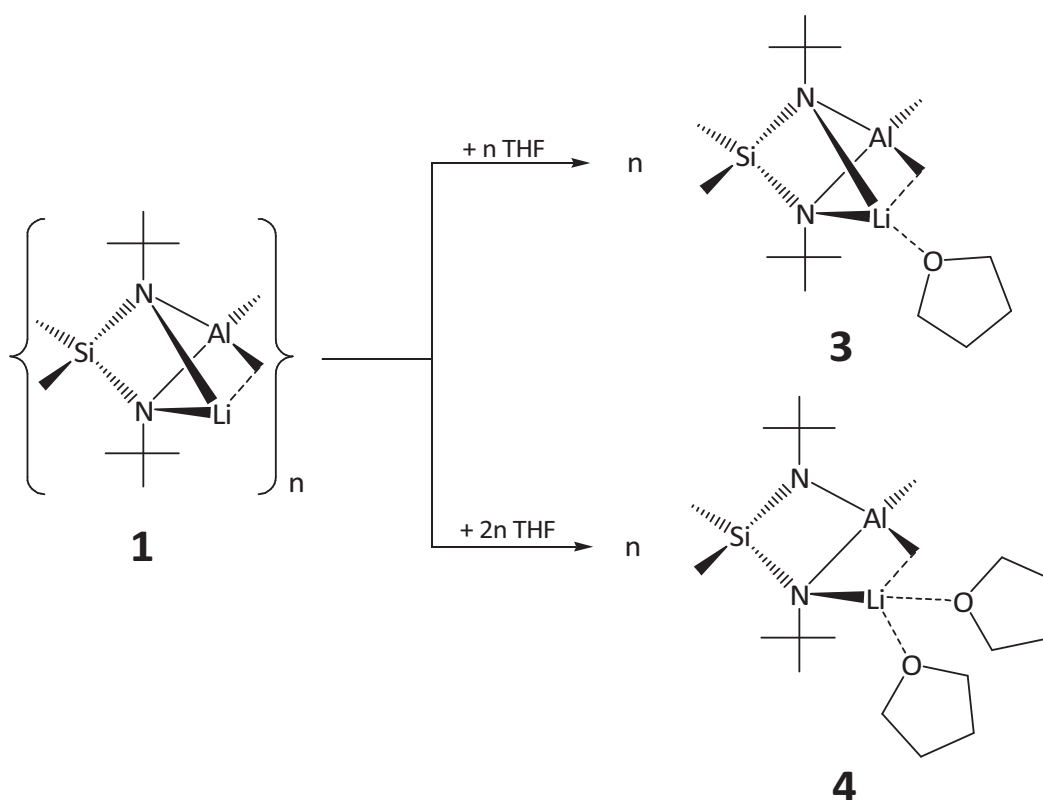
Die Bindungen zwischen dem Silicium- bzw. Aluminiumatom zum λ^3 -Stickstoff sind erwartungsgemäß mit Längen von 1.78(2) und 1.91(2) Å kürzer als die Bindungen zum λ^4 -Stickstoff mit 1.81(2) und 1.97(2) Å. Hierdurch bedingt wird auch der Bindungswinkel Si1-N2-Al1 mit 87.4(11) ° spitzer im Vergleich zum Si1-N1-Al1-Winkel mit 96.4(9) °. Dies lässt sich auch damit erklären, dass die Lewis-Säure-Base-Bindung zwischen Aluminium und dem λ^4 -Stickstoff die Elektronendichte in der Si-N2-Bindung erniedrigt und die Bindung dementsprechend länger ausfällt. Bei dieser Verbindung trägt ebenfalls das Aluminiumatom die Hauptlast der Ringspannung mit einem N1-Al1-N2-Bindungswinkel von 78.1(11) °. Mit einem Faltungswinkel von nur 1.5 ° ist der Vierring nahezu planar. Dabei befinden sich das Silicium-, Aluminium- und das λ^4 -Stickstoffatom in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, während das λ^3 -Stickstoffatom eine sp^2 -Hybridisierung mit dem einsamen Elektronenpaar in dem nicht hybridisierten p-Orbital eingeht (siehe Verbindung **1** und Verbindung **21** [Abschnitt 3.3.5.]). Mit 1.97(2) Å Bindungslänge ist die Al-N2-Bindung relativ kurz für eine Donor-Akzeptorbindung, befindet sich aber in einem Bereich der bei ähnlichen Verbindungen gefunden wurde (Tab. 5).

Tab. 5 Al-N-Bindungslängen einiger Vergleichsverbindungen zu **2**.

Verbindung	Al-N-Bindungslänge [Å]	Literatur
2	1.97(2)	
[Me ₂ AlN(H)SiPh ₃] ₂	1.971(3)	[94]
[Me ₂ AlN(H)SiEt ₃] ₂	1.965(5)	[94]
[(Me ₃ Si) ₂ AlN(H)SiMe ₃] ₂	1.974(3)	[95]
[(^t BuNH)N(H)Al ^t Bu ₂] ₂	1.977(2)	[96]
[(Ph ^F)N(H)AlMe ₂] ₂	1.973(6) - 2.009(2)	[97]

3.1.3. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur der THF-Addukte des $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (**3**) und (**4**)

Die Verbindungen **3** und **4** werden in Reinform über eine gasvolumetrisch gesteuerte Zugabe von einfach bzw. zweifach molaren Mengen an THF zu Verbindung **1** hergestellt.



Schema 12 Synthesen der Verbindungen **3** und **4**.

Kristalle der Verbindung **4** ließen sich durch Lösen von **1** in THF mit anschließendem langsamen Abdiffundieren des Lösemittels erhalten. Dabei bildeten sich Kristalle von **4** an der Gefäßwand oberhalb einer zähen Flüssigkeit bestehend aus einer Mischung von $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ -Molekülen mit unterschiedlichem THF-Gehalt. Für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignete Kristalle der Verbindung **3** konnten nicht erhalten werden. Beide Verbindungen lassen sich sehr gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen und sind vakuumstabil. Beide Verbindungen werden ^1H -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR- sowie schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Von

besonderem Interesse ist, dass bei beiden Verbindungen das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung eine ausgeprägte Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit aufweist, was auf einen intermolekularen Austausch des Li^+ -Ions hindeutet. Diesbezüglich wurden Messreihen durchgeführt, um die Aktivierungsparameter des Austauschphänomens vorläufig abzuschätzen. Mit Hilfe von DFT-Kalkulationen wurde die Existenz von **3** untermauert. Berechnete und experimentell bestimmte Raman-Spektren von **1**, **3** und **4** wurden zu diesem Zweck verglichen.

Beide THF-Addukte zeigen ein ungewöhnliches Verhalten bezüglich ihrer NMR-Spektren in aromatischen Lösemitteln. Für die Verbindung **3** wird in Toluol- d_8 mit $c = 0.3 \text{ mol/l}$ bei Raumtemperatur bis auf die THF-Signale ein ähnliches ^1H -Spektrum erhalten wie bei der Verbindung **1** (Abb. 6 *oben*). Wird die Probe jedoch in Benzol- d_6 gelöst findet bei gleicher Konzentration der schnelle Austausch schon bei Raumtemperatur statt (Abb. 6 *unten*).

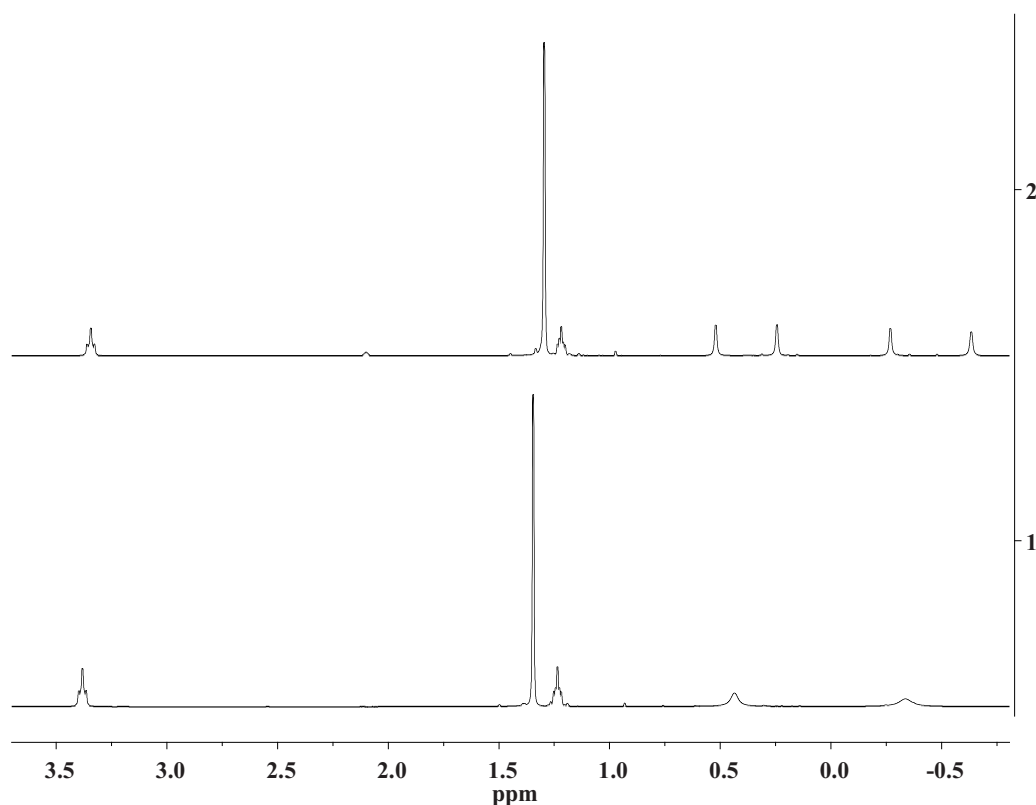


Abb. 6 Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von **3** in Toluol- d_8 (*oben*) und Benzol- d_6 (*unten*) bei Raumtemperatur und $c = 0.3 \text{ mol/l}$.

Durch den +I-Effekt der Methylgruppe sollte Toluol das geeignetere Lösemittel sein um den schnellen Austausch zu favorisieren. Dass dies nicht geschieht, kann auf die Sterik zurückzuführen sein.

Benzol-d₆ wurde der Übersicht halber als Lösemittel für die multikern-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der zwei Substanzen verwendet. Toluol-d₈ diente als Lösemittel für die Untersuchung des Austauschprozesses, da es einen größeren Temperaturbereich für die Messungen zulässt.

Wie in Abb. 7 ersichtlich ist, geben bei Raumtemperatur die Protonen der SiMe₂- und AlMe₂-Gruppen die in der *syn*- und *anti*-Position zum Li-THF-Fragment stehen insgesamt vier unterschiedliche Signale. Hier befindet sich das System in dem Zustand des langsamen Austausches. Wird nun die Temperatur erhöht, verbreitern sich die Signale und ab einer bestimmten Temperatur ergeben die *syn*- und *anti*-ständigen Protonen je ein gemitteltes Signal. Das System befindet sich jetzt im Zustand des schnellen Austauschs. Wird die Temperatur noch weiter erhöht gewinnt dieses Signal zunehmend an Schärfe. Die Koaleszenztemperatur (T_c) des Austauschphänomens wird erreicht, wenn für die austauschenden Kerne nur noch ein Signal erhalten wird. Dies ist bei Verbindung **3** bei ca. 358 K der Fall (siehe Abb. 7).

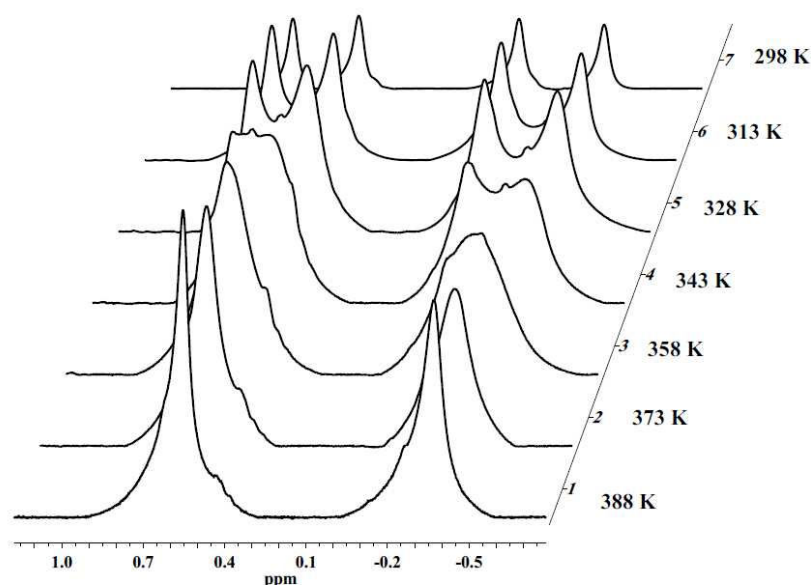


Abb. 7 ¹H-NMR-Spektren von **3** (≈ 1,0 M in Toluol-d₈). Nur die Signale der Protonen der SiMe₂- und AlMe₂-Gruppen sind abgebildet.

Um zu klären, ob es sich in den Fällen von **3** und **4** um einen intramolekularen (wie im dynamischen Gleichgewicht von Dimethylformamid) oder intermolekularen (wie bei Säuren, Alkoholen und Aminen) Austauschprozess handelt, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der NMR-Daten untersucht. Abb. 8 zeigt nochmals ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **3** bei unterschiedlichen Temperaturen, jedoch bei einer geringeren Konzentration als in Abb. 7.

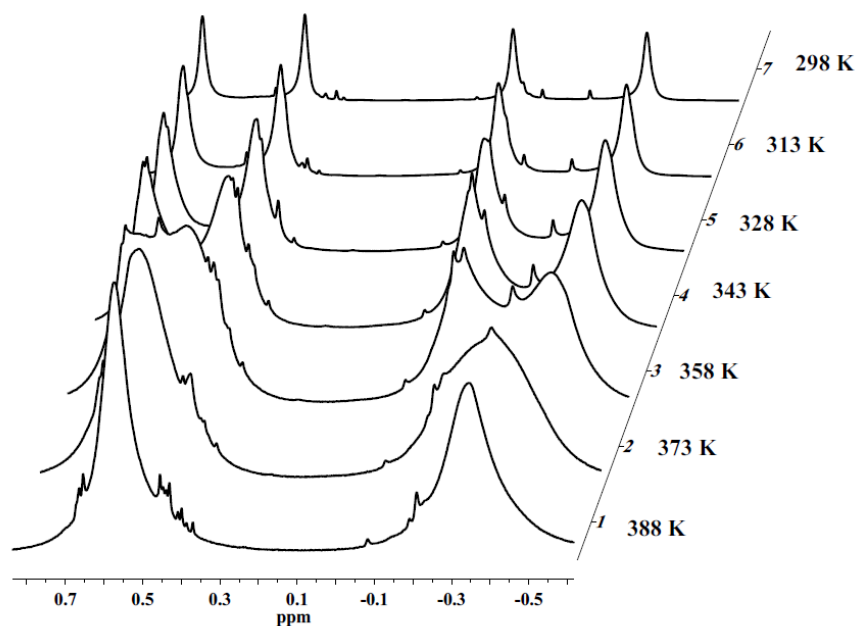


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektren von **3** ($c \approx 0.6$ mol/l in Toluol- d_8). Nur die Signale der Protonen der SiMe_2 - und AlMe_2 -Gruppen sind abgebildet.

Ein Vergleich der Abbildungen 7 und 8 zeigt, dass die Koaleszenztemperatur bei der höher konzentrierten Probe mit 358 zu 373 K um etwa 15 K niedriger ist. Dies weist auf einen intermolekularen Austausch hin. Bei gleichen Untersuchungen an **4** (Abb. 9) wurde festgestellt, dass in Vergleich zu Verbindung **3** die Koaleszenztemperatur bei annähernd gleicher Konzentration erst bei wesentlich niedrigerer Temperatur erreicht wird. Dieser Befund deckt sich mit der Annahme, dass die Bindung des Li^+ -Ions an das Anion durch Koordination eines weiteren THF-Moleküls geschwächt wird.

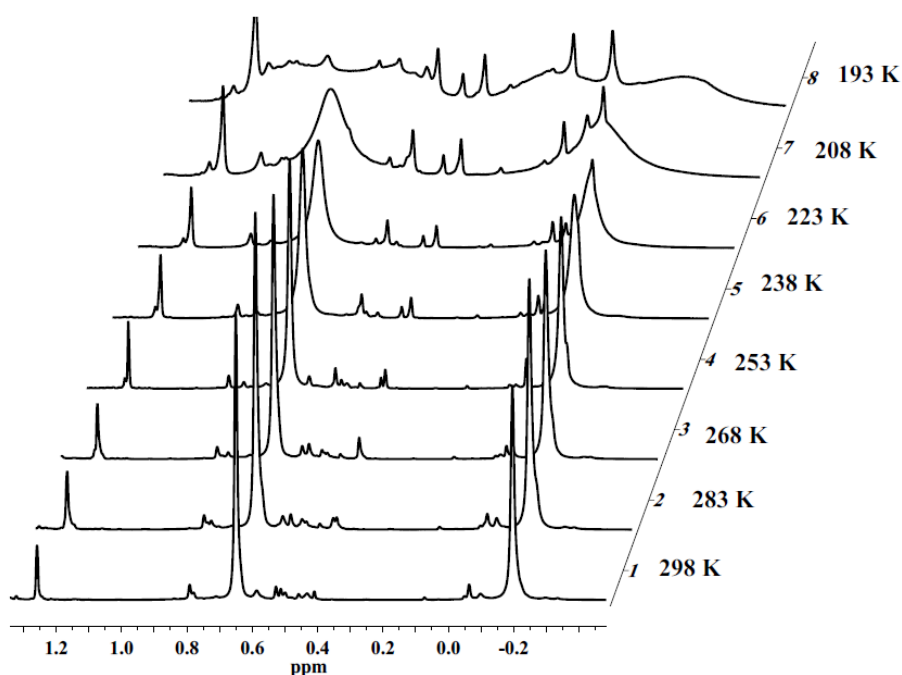


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektren von **4** ($c \approx 0.4 \text{ mol/l}$ in $\text{Toluol-}d_8$). Nur die Signale der Protonen der SiMe_2 - und AlMe_2 -Gruppen sind abgebildet.

Desweiteren konnte festgestellt werden, dass sich der Vorgang vom langsamen Austausch bis zum Koaleszenzpunkt bei Verbindung **4** über einen wesentlich größeren Temperaturbereich erstreckt. Bei gleichbleibender Konzentration konnten im gesamten Messbereich über 195 K keine scharfen Signale sowohl des langsamen und als auch des schnellen Austausches innerhalb der Messreihe erhalten werden. Bei **3** reicht eine Temperaturdifferenz von ca. 90 K um beide Zustände zu beobachten. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Austauschprozesses nochmals zu verdeutlichen sind in Abb. 10 Proben unterschiedlicher Konzentration bei 268 K der Verbindung **4** dargestellt.

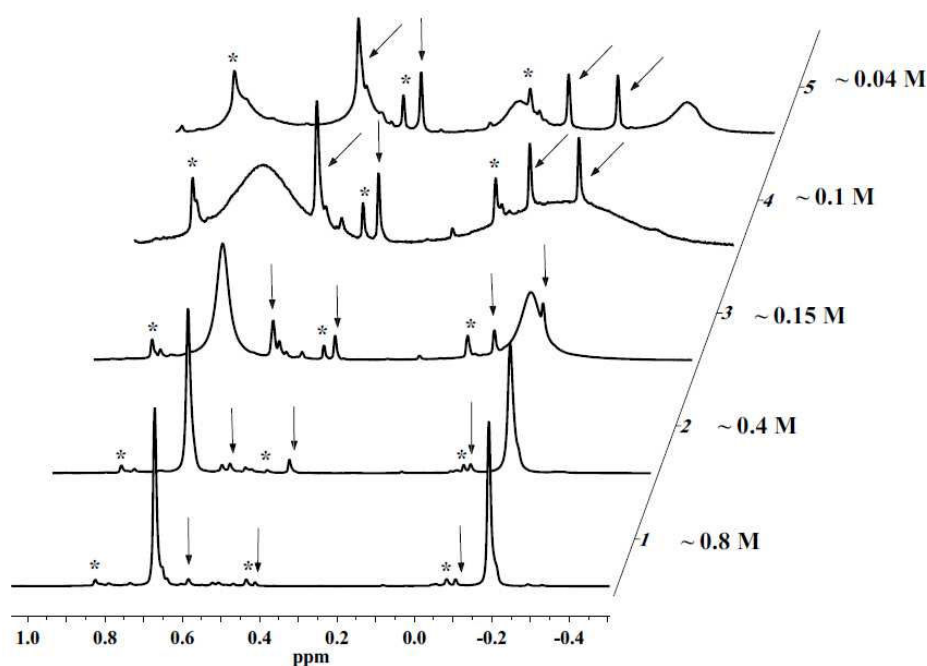


Abb. 10 Konzentrationsabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **4** bei 268 K in Toluol- d_8 . Ausschnitt der Protonen Signale der SiMe_2 - und AlMe_2 -Gruppen. Signale die durch Verunreinigung der Verbindung **1** stammen sind durch Pfeile gekennzeichnet. (*) Signale von Verunreinigung unbekannter Substanz(en). Die Signale der Verunreinigung werden dominanter, da diese nicht mit zunehmender Verdünnung verbreitert werden. Es handelt sich bei den dargestellten Spektren um dieselbe Probe welche durch weiteres Aufkondensieren von Toluol- d_8 verdünnt wurde.

Mit Hilfe der Messreihen, die für Verbindungen **3** und **4** aufgenommen wurden, können vorab erste Schätzungen der Aktivierungsparameter des Austauschprozesses vorgenommen werden. Dies erfolgte unter stark vereinfachenden Annahmen. Es wurde bei den Berechnungen von einer konzentrationsunabhängigen Reaktion 1. Ordnung ausgegangen. Um die Konzentration dennoch weiter zu berücksichtigen, wurden die Parameter je Verbindung bei zwei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und die Auflistung der Werte erfolgt unter Konzentrationsangabe. Die Messreihen erfolgten jeweils in Temperaturschritten von 15 K. Die Koaleszenztemperatur musste im Rahmen dieses Datensatzes abgeschätzt werden. Die Abschätzung der Energiebarriere (Freie Enthalpie) erfolgte unter Verwendung der Eyring-Gleichung^[98]:

$$\Delta G^\ddagger_c = R \cdot T_c (22.96 + \ln(T_c / \delta\nu)) \text{ [J/mol]}$$

Für die Bestimmung werden lediglich die Koaleszenztemperatur T_c und $\delta\nu$ benötigt. $\delta\nu$ ist der Abstand der Resonanzlinien der austauschenden Kerne im Bereich des langsamen Austausches in Hz. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 aufgelistet.

Tab. 6 Auflistung der abgeschätzten Freien Enthalpie ($\Delta G_c^\ddagger$).

Verbindung	c [mol/l]	T_c [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta G_c^\ddagger$ [kJ/mol]
Mono (3)	0.65	368	122	73.59
Mono (3)	0.33	398	128	79.43
Bis (4)	0.15	218	214	42.58
Bis (4)	0.10	233	232	45.35

Unter Verwendung der Software *G-NMR*^[64] wurde eine vollständige Linienformanalyse durchgeführt und mit den darüber erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k konnten Eyring-Plots, sowie Arrhenius-Plots aufgestellt werden. Durch das Auftragen von $\ln k$ gegen $1/T$ (Arrhenius-Plot) kann die Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor A erhalten werden. Über die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ (Eyring-Plot) kann die Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Entropie $\Delta S^\ddagger$ bestimmt werden (Siehe dazu Abschnitt 1.3. der Einleitung).

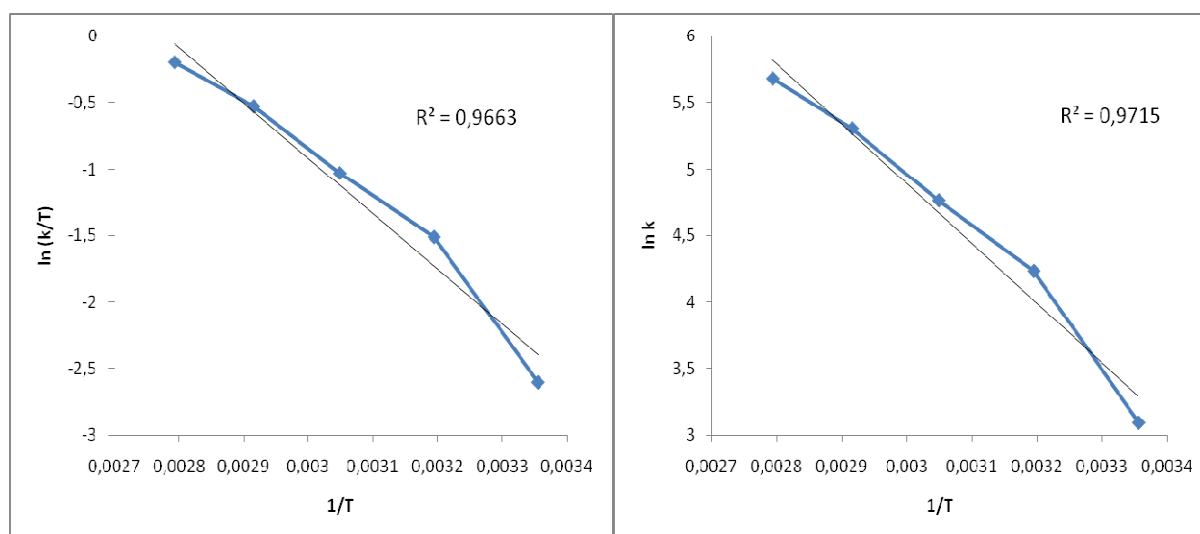


Abb. 11 Arrhenius-Plot (*links*) und Eyring-Plot (*rechts*) der Verbindung 3 bei $c = 1.0$ mol/l.

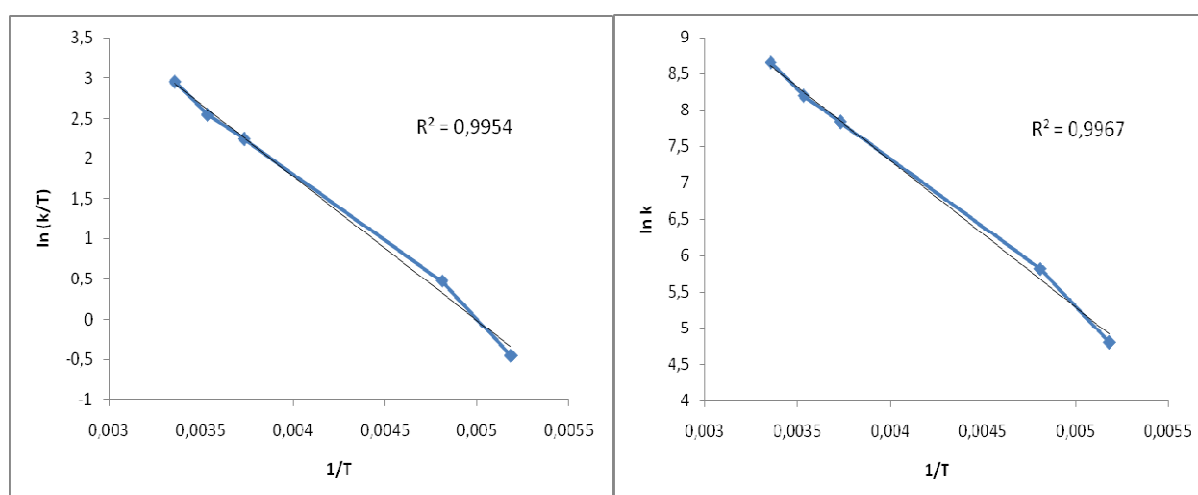


Abb. 12 Arrhenius-Plot (*links*) und Eyring-Plot (*rechts*) der Verbindung **4** bei $c = 0.15$ mol/l.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnungen werden in Tab. 7 zusammengefasst. Der Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt, dass das Bis(THF)-Addukt **4** eine geringere Aktivierungsenergie benötigt für den intermolekularen Austausch des Li-THF-Fragments als das Mono-(THF)-Addukt **3**. Durch die Koordination des Li-Atoms mit einem weiteren THF-Molekül sollte auch die N-Li-Wechselwirkung geschwächt werden, was im Einklang ist mit einer Reduktion der Aktivierungsenergie. Im Vergleich mit Literaturwerten befinden sich die Werte in der Größenordnung der Werte, die für das dynamische Gleichgewicht zwischen dem BuLi-THF-Tetramer und dem -Dimer bestimmt wurden ($E_A = 17.49$ kJ/mol; $\Delta H^\ddagger = 15.82$ kJ/mol; $\Delta S^\ddagger = -130.96$ J/(mol·K) und $\Delta G^\ddagger_{298} = 54.85$ kJ/mol)^[99]. Ähnliche Werte wurden auch für den intermolekularen Fragmentaustausch von Propyllithium ($\Delta H^\ddagger = 18.00$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -150.73$ J/mol)^[100] oder 2-Methylbutyllithium berechnet ($\Delta H^\ddagger = 13.82$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -163.29$ J/mol)^[101].

Tab. 7 Ermittelte Aktivierungsparameter des dynamischen Austauschprozesses in **3** und **4**.

Verbindung	c [mol/l]	E_A [kJ/mol]	A [$\cdot 10^7$]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/(mol·K)]
Mono (3)	1.00	37.31	9.36	34.60	-185.98
Mono (3)	0.13	40.10	11.14	37.34	-185.83
Bis (4)	0.15	16.85	0.49	14.87	-188.62
Bis (4)	0.10	24.63	12.01	22.81	-185.34

Auch wird wieder die Konzentrationsabhängigkeit des Vorgangs ersichtlich. Bei den geringer konzentrierten Proben wird eine größere Aktivierungsenergie ermittelt, da bei diesen Fällen mehr Energie in die Translation des Systems investiert werden muss.

Werden die ^7Li -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektren betrachtet, so fällt auf, dass die Signale des ^7Li -NMR-Spektrums der Verbindungen **3** und **4** im Vergleich zu **1** zu einer höheren Anregungsfrequenz verschoben sind. Die ^7Li -Resonanzen bei $\delta = 0.28$ und 0.26 ppm deuten auf eine kovalente Li-N-Bindung hin, wohingegen die Resonanz bei Verbindung **1** mit $\delta = -2.16$ ppm eher einer ionischen Bindung entspricht. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigen beide Verbindungen die gleiche chemische Verschiebung von $\delta = 147$ ppm, welche im Bereich eines vierfach-koordinierten Aluminiums mit zwei Stickstoffatomen und zwei Alkylkohlenstoffatomen als Bindungspartnern liegt^[73-75]. Die chemischen Verschiebungen der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3** mit $\delta = -10.54$ ppm und **4** mit $\delta = -10.63$ ppm liegen erwartungsgemäß nahe an der chemischen Verschiebung der Verbindung **1** mit $\delta = -9.23$ ppm.

Wie anfangs erwähnt, konnten Kristalle der Verbindung **4** durch Lösen von Verbindung **1** in THF und anschließendem Abdiffundieren des Lösemittels erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse der Verbindung **4** ergab die orthorhombische Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterparametern $a = 8.8897(5)$ Å, $b = 17.0315(12)$ Å, $c = 34.4372(19)$ Å und $Z = 8$. Die vollständigen Kristalldaten und die Angaben zur Strukturuntersuchung sind in Tab. 8 angegeben. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde wie bereits in Abschnitt 3.1.1. (s. 17) beschrieben durchgeführt.

Tab. 8 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **4**.

Empirische Formel	$C_{20}H_{46}AlLiN_2O_2Si$
Molekulargewicht	408.60 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten	$a = 8.8897(5)$ Å $b = 17.0315(12)$ Å $c = 34.4372(19)$ Å
Volumen	5214.0(6) Å ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.014 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.139 1/mm
F(000)	1808
Kristallgröße	0.4 x 0.2 x 0.1 mm ³
Messbereich	2.37 ° < Θ < 25.99 °
Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 20 -42 ≤ l ≤ 42
Gemessene Reflexe	57700
Unabhängige Reflexe	5079 [$R_{int} = 0.2163$]
Vollständigkeit	99.3 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	5079 / 0 / 265
S	0.816
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R_1 = 0.0512$, $wR_2 = 0.0703$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1304$, $wR_2 = 0.0759$
Restelektronendichte	0.314 und -0.278 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$

In **4** haben das Si- und das Al-Atom eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die größte Deformation stammt aus den spitzen Winkeln innerhalb des viergliedrigen Rings mit N1-Si1-N2 bei $91.61(2)^\circ$ und N1-Al1-N2 bei $81.46(10)^\circ$. Die Hauptspannung des Rings trägt dabei das Aluminiumatom, was aus dem Vergleich der Bindungswinkel in Tab. 9 ersichtlich wird. Es zeigt sich, dass in dem Ring der Verbindung **4** eine geringere Spannung vorherrscht als in dem der Verbindung **1**. Der Hauptgrund liegt in der Tatsache, dass das Li-Atom in **4** nur noch an eines der Stickstoffatome gebunden ist. Dieses führt zum Abbau der Ringspannung. Nur das N2-Atom zeigt hier nicht die „gewöhnliche“ Dreibindigkeit von Stickstoff. Im Einklang mit Verbindungen mit ähnlichem λ^3 - und λ^4 -Stickstoff-Bauelementen^[18] ist die Si-N-Bindung bei den λ^3 -Stickstoffatomen verkürzt mit Si1-N1 $1.709(3) \text{ \AA}$ und Si-N2 $1.751(2) \text{ \AA}$. Gleiches gilt auch für die Al-N-Bindungen, deren Längen bei Al1-N1 zu $1.874(3) \text{ \AA}$ und bei Al1-N2 zu $1.928(2) \text{ \AA}$ bestimmt wurden.

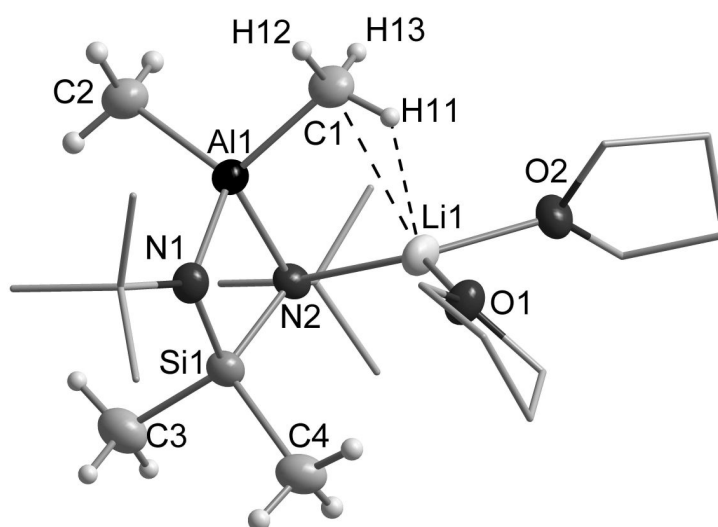


Abb. 13 Struktur der Verbindung **4**. Die *tert*-Butyl-Gruppen an den Stickstoffatome und Alkyl-Gruppen der THF-Moleküle werden im Drahtgittermodell dargestellt. Außerdem werden der Übersicht halber deren Wasserstoff-Atome weggelassen. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %.

Ähnlich dem Silicium und Aluminium besitzt der λ^4 -Stickstoff N2 eine tetraedrische Umgebung, welche aufgrund der besonders spitzen Winkel im Vierring stark verzerrt ist. Das N1-Atom, mit einer Winkelsumme von 355.8° , zeigt bei dieser Verbindung eine geringe

Abweichung von einer planaren Koordinationsfigur. Insgesamt zeigt der Vierring mit einem Faltungswinkel von 17.4° über die $N1\cdots N2$ -Achse eine geringere Abweichung von der Planarität als Verbindung **1** mit 36.0° . Dieser Unterschied ergibt sich aus der oben erwähnten Entspannung des Ringes durch die Trennung einer N-Li-Bindung im Zuge der THF-Koordination. Mit einem Li1-C1-Abstand von $2.665(6) \text{ \AA}$ besteht auch bei **4** die Möglichkeit einer Mehrzentrenbindung, damit das Li-Atom auch die bevorzugte Koordinationszahl vier erreichen kann. Im Zuge der Koordination des Lithiums durch das THF wird die Li1-C1-Bindung mit einer Länge von $2.665(6) \text{ \AA}$ in Vergleich zu **1** (Li1-C2 $2.40(3) \text{ \AA}$ und Li1-C1 $2.38(3) \text{ \AA}$) erwartungsgemäß geschwächt und die Existenz der Mehrzentrenbindung wird durch die Dehnung der C1-H11-Bindung auf $1.01(3) \text{ \AA}$ und der Weitung H11-C1-H12-Winkels auf $116(3)^\circ$ ersichtlich.

Tab. 9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **4**.

Si1-N1	1.709(3)
Si1-N2	1.751(2)
Al1-N1	1.874(3)
Al1-N2	1.928(2)
Al1-C1	1.990(4)
Al1-C2	1.994(3)
O1-Li1	1.957(6)
O2-Li1	1.981(6)
N2-Li1	2.133(5)
C1-Li1	2.665(6)
C1-H11	1.01(3)*
C1-H12	0.90(3)*
C1-H13	0.91(3)*
Li1-H11	2.19(3)*
N1-Si1-N2	91.61(2)
C3-Si1-C4	103.33(15)
N1-Al1-N2	81.46(10)
C1-Al1-C2	109.23(15)
C5-N1-Si1	131.8(2)
C5-N1-Al1	130.30(19)
Si1-N1-Al1	93.65(12)
C9-N2-Si1	128.0(2)
C9-N2-Al1	126.79(18)
Si1-N2- Al1	90.50(11)
C9-N2-Li1	110.7(2)
Vierringfaltung über N1...N2-Achse	17.4

*H-Atompositionen wurden der Δf -Karte entnommen (unverfeinert)

Die gefundenen O-Li-Bindungslängen von 1.957(6) Å und 1.981(6) Å befinden sich in der Größenordnung vergleichbarer Verbindungen ($\text{Li(THF)}_2^+[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiNH})_4\text{Al}]^-$ mit 2.003(2) Å^[102]; $[\text{Li(THF)}_2\text{N(C}_6\text{H}_4)\{\text{Si(NMe}_2)_3\}]_2$ mit 1.923(7) Å und 1.950(7) Å^[103]; $[\text{Me}_2\text{AlN(2-C}_5\text{H}_4\text{N)Ph}]_2(\text{O})\text{Li}_2\cdot\text{THF}$ mit 1.93(2) Å und 1.89(2) Å^[79]; $[\text{Co(N}_2)(\text{PPh}_3)_3]\text{Li(THF)}_3$ mit 1.99(9) Å^[104]; $[\text{PhN(H)Li}\cdot 2\text{THF}]_2$ und $[\text{C}_6\text{F}_5\text{N(H)Li}\cdot 2\text{THF}]_2$ mit 1.966(3) bis 2.001(3) Å^[80]). Die N2-Li1-Bindungslänge mit 2.133(5) Å befindet sich sehr nahe an der in Verbindung **1** gefundenen N-Li-Bindungslänge von 2.14(2) Å. Bei Verbindung **4** kann jedoch angenommen werden, dass die Bindungsverlängerung von der THF-Koordination hervorgerufen wird.

Um die Verbindung **3** eindeutig zu identifizieren und die grundsätzliche Molekülstruktur aufzuklären, wurden DFT (Dichte-Funktional Theorie)^[105]-Rechnungen der Verbindungen **1**, **3** und **4** mit dem Programmpaket *Gaussian 03*^[106] durchgeführt. Die Rechnungen wurden unter Verwendung von Drei-Paramenter-Funktional mit dem Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional (B3-LYP)^[107-109] realisiert. Von den fünf verschiedenen verwendeten Basissätzen (6-31G(d), 6-31+G(2df,p), 6-31+G(d,p), 6-311+G(2df,p) und 6-311+G(d,p)) lieferte der Basissatz 6-31G(d) die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Struktur- und schwingungsspektroskopischen-Daten. Die Verwendung der höheren Basissätze führte Punktuell zu besseren Ergebnissen. Alle Berechneten Verbindungen wurden mit NImag = 0 bestimmt. Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Raman-Frequenzen (Wellenzahl $\leq 1500\text{ cm}^{-1}$) der drei Verbindungen erfolgt in Tabelle 10. Die berechneten Werte der Verbindungen zeigen sehr geringe Abweichungen von 2 – 2.5 % zu den experimentellen Daten. Da berechnete quantenmechanische Vibrationsfrequenzen bekanntermaßen zu hoch ermittelt werden, kann die Verwendung von individuellen Skalierungsfaktoren^[110, 111] zu einer noch besseren Übereinstimmung der Daten führen.

Tab. 10 Experimentelle und berechnete Raman-Schwingungen von **1**, **3** und **4**.

1			3			4			Zuordnung
Exp.	Ber.	$\Delta[\%]^*$	Exp.	Ber.	$\Delta[\%]^*$	Exp.	Ber.	$\Delta[\%]^*$	
			1490	1518	1.9	1490	1517	1.8	$\delta\text{THF}(\text{CH}_2)$
1460	1515	3.8	1461	1504	2.9	1460	1499	2.7	δCH
						1450	1507	3.9	$\delta^t\text{Bu}(\text{Me})$
1438	1498	4.2	1441	1488	3.3	1441	1489	3.3	$\delta\text{Si}(\text{Me})_2$
1400	1428	2.0	1398	1482	6.0	1398	1450	3.7	$\omega\text{Al}(\text{Me})_2$
			1372	1389	1.2				$\omega\text{THF}(\text{CH}_2)$
1358	1423	4.8				1369	1419	3.7	$\omega^t\text{Bu}(\text{Me})$
						1342	1389	3.5	$\omega\text{THF}(\text{CH}_2)$
						1296	1312	1.2	$\omega\text{Si}(\text{Me})_2$
1238	1268	2.4	1239	1269	2.4	1238	1244	0.5	$\delta^t\text{Bu}$
1228	1263	2.9	1228	1243	1.3	1225	1239	1.1	$\delta^t\text{Bu}$
1213	1250	3.1							$\delta^t\text{Bu}$
			1213	1262	4.0	1208	1209	0.1	$\omega\text{THF}(\text{CH}_2)$
			1178	1207	2.5				$\delta^t\text{Bu}$
						1166	1204	3.3	$\tau\text{THF}(\text{CH}_2)$
1102	1109	0.6	1100	1110	0.9	1097	1112	1.4	$\nu_s\text{AlN}_2\text{Si}$
1028	1067	3.8	1035	1065	2.9	1036	1058	2.1	$\delta^t\text{Bu}(\text{Me})$
						922	918	0.4	THF(Gerüst)
908	925	1.9	919	923	0.4				$\delta^t\text{Bu}$
			908	903	0.6	906	906	0.0	$\nu\text{OC}_2(\text{THF})$
900	917	1.9							$\delta^t\text{Bu}$
			898	934	4.0	896	897	0.1	$\nu\text{CC}(\text{THF})$
858	860	0.2	852	889	4.3	851	855	0.5	$\delta\text{Si}(\text{Me})_2/\text{Gerüst}$
803	816	1.6	802	802	0.0	800	818	2.3	$\delta^t\text{Bu}/\nu_s\text{SiN}_2$
783	780	0.4	777	778	0.1	785	794	1.1	$\nu_s\text{AlN}_2/\text{Gerüst}$
						771	793	2.9	Gerüst
759	756	0.4	767	756	1.4	757	744	1.7	$\delta\text{Si}(\text{Me})_2$
						700	722	3.1	Gerüst
673	701	4.2							$\nu_{\text{as}}\text{AlC}_2$
661	667	0.9							$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_2$
656	655	0.2	658	656	0.3	649	649	0.0	Gerüst/ $\nu_s\text{SiC}_2$
581	596	2.6							Gerüst
			556	573	3.1	557	556	0.2	νNLiO
539	542	0.6	531	533	0.4	537	535	0.4	Gerüst
						505	515	2.0	Gerüst
464	487	5.0							$\nu_s\text{LiN}_2$
423	422	0.2	424	423	0.2	423	424	0.2	$\delta^t\text{Bu}$
						400	418	4.5	Gerüst
			392	394	0.5				Gerüst
						384	397	3.4	$\delta^t\text{Bu}$
376	393	4.5	375	368	1.9	375	378	0.8	Gerüst
321	321	0.0	316	316	0.0	319	322	0.9	Gerüst
294	297	1.0	294	294	0.0				$\tau^t\text{Bu}(\text{Me})/\omega\text{LiN}_2$
						278	272	2.2	$\delta\text{O}_2\text{LiN}$
253	255	0.8	251	253	0.8	252	255	1.2	$\tau^t\text{Bu}(\text{CH}_3)$
			242	245	1.2				$\delta^t\text{Bu}$
						218	220	0.9	$\tau\text{Al}(\text{Me})_2$
207	209	1.0	208	215	3.4	201	198	1.5	Gerüst
199	196	1.5	173	175	1.2	185	184	0.5	$\tau\text{Si}(\text{Me})_2/\delta\text{AlC}_2$
			148	146	1.4	142	147	3.5	$\tau\text{Al}(\text{Me})_2$
145	156	7.6							δAlC_2
			119	123	3.4	123	131	6.5	Gerüst
						84	87	3.6	Gerüst
84	79	6.0	76	78	2.6	76	83	9.2	$\tau\text{Al}(\text{Me})_2$

* = prozentuale Abweichung zwischen experimentelle und berechneten Werten.

Auf Basis der DFT-Berechnungen wird angenommen, dass in der Verbindung **3** die Käfigstruktur, welche Verbindung **1** charakterisiert, noch gegeben ist. Eine Alternative wäre eine Struktur mit offenem Käfig. Beide Möglichkeiten werden in Abb. 14 gegenübergestellt. Bei den jeweiligen durchgeführten Berechnungen wurde die Verbindung **1** als Vorlage genommen und ein THF-Molekül addiert (**3a**) sowie die Verbindung **4** mit der Abstraktion eines THF-Moleküls (**3b**). Die durchgeführten DFT-Rechnungen der Verbindung **3b** zeigten alle, dass diese Struktur kein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Alle in dieser Arbeit aufgelisteten Daten der Struktur **3b** sind mit einem NImag = 2 angegeben.

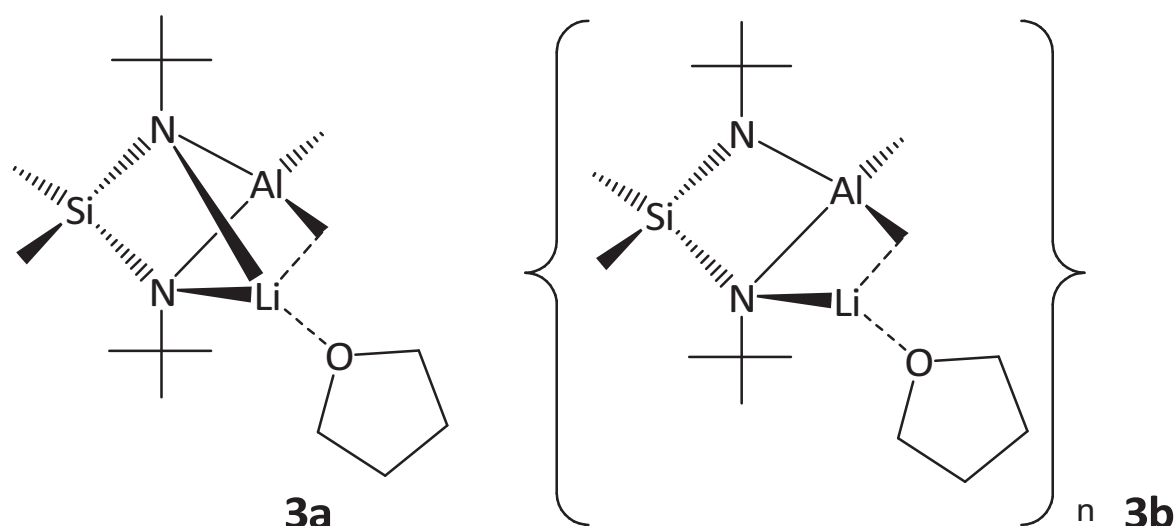


Abb. 14 Mögliche Grundgerüste der Verbindung **3**. (**3a**, links) Geschlossener Käfig wie bei Verbindung **1**. (**3b**, rechts) Offene Struktur wie bei Verbindung **4**.

Um eine Klärung der Frage der Molekülstruktur der Verbindung **3** durchzuführen, wurden Raman-Spektren bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} der Verbindungen **1**, **3** und **4** aufgenommen. Von besonderem Interesse ist der Fingerprintbereich der untersuchten Verbindungen. Es lässt sich feststellen, dass die Bande der Kombinationsschwingung aus δLiN und $\tau^t\text{Bu}(\text{Me})$ bei **1** und **3** sich einer Bande mit der Wellenzahl von $\nu = 294 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen lässt. Bei Verbindung **4** wird die Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von $\nu = 278 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Ebenfalls wird im Spektrum der Verbindung **4** eine Bande bei $\nu = 218 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, welche der Torsionsschwingung der Methylgruppe zuzuordnen ist, die über die Mehrzentrenbindung an das Li-Atom koordiniert ist. Die Schwingung der δAlC_2 -Gruppe wird bei allen drei Verbindungen bei unterschiedlicher Wellenzahl beobachtet.

Von Verbindung **1** mit $\nu = 199 \text{ cm}^{-1}$ wird die Bande durch die Addition eines THF-Moleküls (Verbindung **3**) zu $\nu = 173 \text{ cm}^{-1}$ (Berechnete Daten für **3**: $\nu = 175 \text{ cm}^{-1}$ (**3a**); $\nu = 193 \text{ cm}^{-1}$ (**3b**)) verschoben. Da die weitere Koordination eines THF-Moleküls die Mehrzentrenbindung zwischen den Methyl-Gruppen und Lithium schwächt wird eine Verringerung der Wellenzahl beobachtet. Bei **4** wird die Bande bei $\nu = 185 \text{ cm}^{-1}$ vorgefunden. Die veränderte Wellenzahl der Schwingung wird durch das „Öffnen“ des Käfigs herbeigeführt, die eine kürzere Li-C-Bindung zulässt. Die durchgeführten DFT-Rechnungen zu **1**, **3a**, **3b** und **4** unterstützen diesen Sachverhalt (Tab. 11). Mit 2.37 Å wird die kürzeste Li-C-Bindung bei der Verbindung **1** errechnet, gefolgt von 2.51 Å in **4** und schließlich 2.58 Å in **3a** (in **3b** beträgt der Li-C-Abstand 2.48 Å).

Tab. 11 Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen und –winkel der Verbindungen **1**, **3a**, **3b** und **4**.

	1		3a	3b*	4	
	Exp.	Ber.	Ber.	Ber.	Exp.	Ber.
Si-N1	1.723(8)	1.764	1.761	1.760	1.709(3)	1.734
Si-N2				1.762	1.751(2)	1.779
Al-N1	1.930(10)	1.954	1.954	1.947	1.874(3)	1.900
Al-N2				1.956	1.928(2)	1.965
Al-C1	1.996(14)	1.980	1.987	1.985	1.990(4)	1.996
Al-C2	2.007(12)	2.044	2.027	2.034	1.994(3)	2.043
N-Li	2.14(2)	2.078	2.134	2.131	2.133(5)	2.079
O1-Li			1.910	1.921	1.957(6)	2.024
O2-Li					1.981(6)	2.059
C-Li	2.40(3)	2.373	2.578	2.482	2.665(6)	2.509
N1-Si-N2	87.7(6)	87.4	87.7	87.9	91.61(2)	92.19
C1-Si-C2	103.6(8)	106.3	105.7	105.3	103.33(15)	102.90
N1-Al-N2	76.4(6)	77.2	77.3	77.6	81.46(10)	81.82
C1-Al-C2	112.8(11)	113.9	112.9	112.3	109.23(15)	107.44

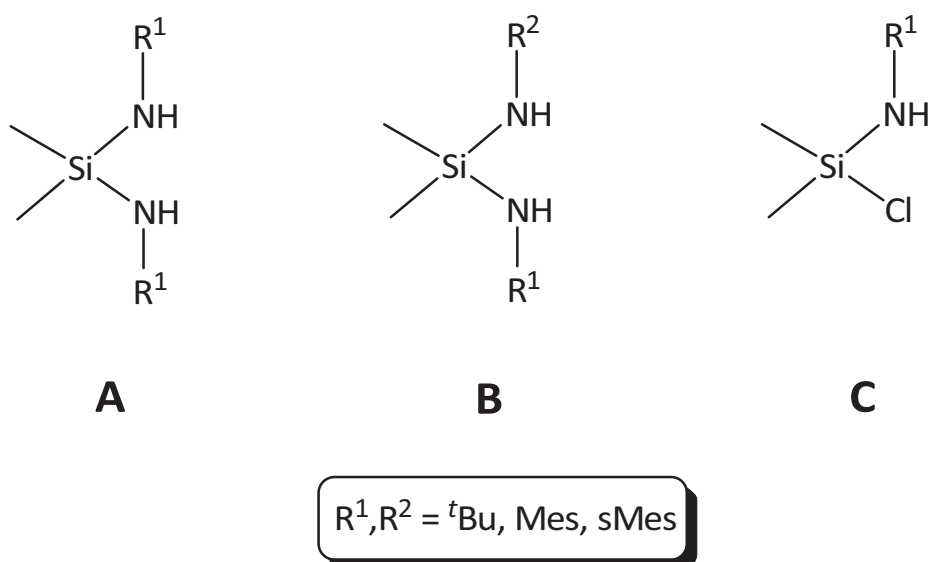
*Werte mit NImag = 2.

Durch DFT-Kalkulationen wurde ermittelt, dass die Struktur des Mono-THF-Addukts bei geschlossenem Käfig (**3a**) um $\Delta E = 4.158 \text{ kJ/mol}$ energetisch günstiger ist als bei offenem Käfig (**3b**). Würde die Strukturvariante **3b** angenommen, müssten hier die Moleküle analog der Verbindung **1** eine Polymerstruktur aufweisen, um die für Lithium bevorzugte Koordinationszahl vier zu erreichen. Es ist anzunehmen, dass der sterische Anspruch der

THF-Moleküle die Assoziation erschweren sollte. Aus den gegebenen Daten folgt, dass Verbindung **3** in der monomeren Form **3a** existiert.

3.2. Synthese neuer Diazasilane

Symmetrisch substituierte Diazasilane (**A**, Schema 13) können durch Umsetzung des Amins mit Dimethyldichlorsilan erhalten werden. Um die gemischt-substituierten Diazasilane (**B**) zu synthetisieren, mussten zuerst als Grundbausteine neue Azachlorsilane (**C**) hergestellt werden.

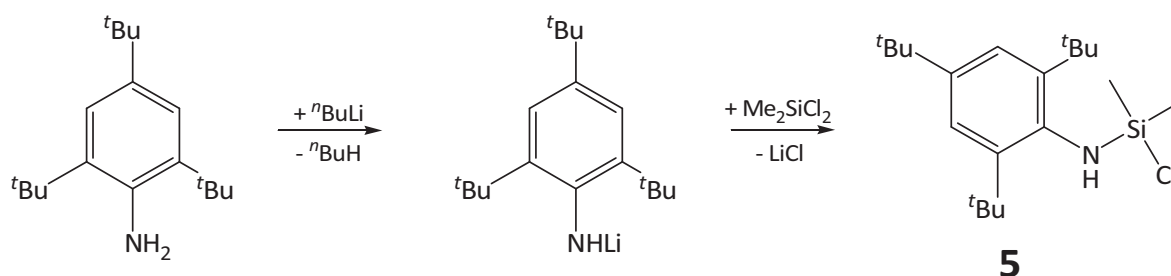


Schema 13 Übersicht der Hergestellten Silazane.

Die Synthese von **A**, **B** und **C** wird am Anfang dieses Abschnitts diskutiert. Die Verwendung als Alternative zu dem bereits bekannten *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin^[1] wird im nächsten Abschnitt besprochen (3.3.). Das literaturbekannte (*tert*-Butylamino)dimethylchlorsilan^[112] wird hierbei nicht weiter diskutiert, da es nach unveränderter Literaturvorschrift synthetisiert wurde. Zu erwähnen ist, dass eine anschließende fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck durchgeführt wurde, um die Substanz mit mindestens 98 % Reinheit zu erhalten. Dieser zusätzliche Arbeitsschritt erfolgte, um in den anschließenden Reaktionen die Möglichkeit ungewollter Reaktionen mit dem Nebenprodukt *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin^[1] zu minimieren.

3.2.1. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylaminochlordimethylsilan (TbaSiClMe₂) (5)

Durch die Reaktion von Tba mit Me₂SiCl₂ mit vorheriger einfacher Deprotonierung des Amins durch *n*-BuLi wird nach Entfernen des Lösemittels bei vermindertem Druck **5** als farbloser kristalliner Rückstand erhalten.



Schema 14 Synthese von Verbindung **5**.

Bei einigen Umsetzungen wurde ein bräunliches Nebenprodukt erhalten, welches durch Umkristallisation oder Waschen unter erheblichen Ausbeuteverlusten entfernt werden konnte. Verbindung **5** ist erwartungsgemäß für ein Chlorsilan sehr hydrolyseempfindlich und bildet an der Luft sehr rasch Silanole, die zu Siloxanen kondensieren können.

Das ¹H-NMR Spektrum zeigt vier Signale mit den relativen Intensitäten 2 : 18 : 9 : 6. Die Zuordnung des Protons des Amins konnte aufgrund der Breite des Signals nicht eindeutig erfolgen. Das Signal der Wasserstoffkerne des Phenylrings wird dem Signal mit der geringsten Intensität bei $\delta = 7.34$ ppm zugeordnet. Die Signale bei $\delta = 1.56$ und 1.30 ppm mit den relativen Intensitäten 18 : 9 stammen von den Protonen der *ortho-tert*-Butyl- und der *para-tert*-Butylgruppen. Das Signal der Wasserstoffkerne der Methylgruppen liegt erwartungsgemäß, aufgrund der Nähe zum Silicium, bei $\delta = 0.07$ ppm.

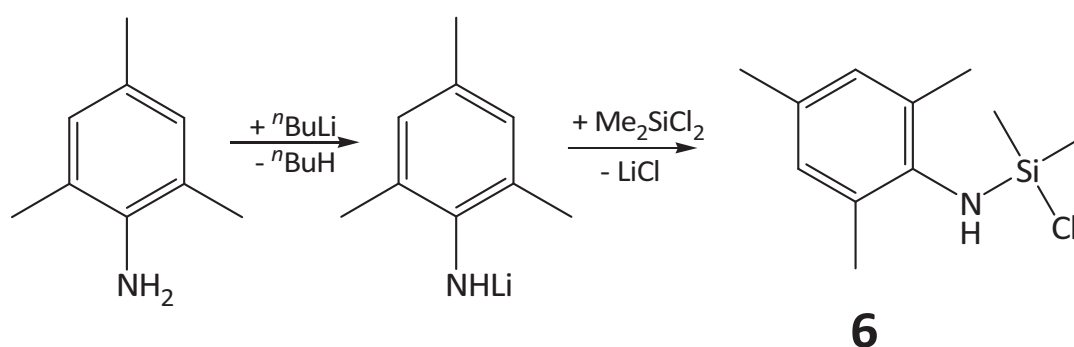
Die IR-spektroskopische, sowie die massenspektrometrische Untersuchung liefern ebenfalls Belege für die erfolgreiche Synthese der Verbindung **5**. Im IR-Spektrum ist die für ein

sekundäres Amin typische Bande bei $\nu = 3397 \text{ cm}^{-1}$ ebenso vorhanden, wie eine Bande bei $\nu = 799 \text{ cm}^{-1}$, die der Si-Cl Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Im EI-Massenspektrum wird mit einer Intensität von 2.8 der Molekülpeak $[M]^+$ gefunden. Desweiteren werden bei $m/z = 261.4$ das Signal des $[Tba]^+$, bei $m/z = 246.3$ das Signal des $[Tbb]^+$ und bei $m/z = 57.2$ das Signal eines $[^t\text{Bu}]^+$ -Fragments beobachtet, welche typische Zerfallsprodukte von Substanzen mit einem Supermesitylsubstituenten sind.

3.2.2. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Trimethylphenylaminochlordimethylsilan (MesNHSiClMe₂) (6)

6 lässt sich als orangefarbenes Öl durch die Reaktion von äquimolaren Mengen Me₂SiCl₂ und 2,4,6-Trimethylanilin erhalten, welches zuvor durch Behandlung mit *n*-BuLi einfach deprotoniert wurde.



Schema 15 Synthese von Verbindung **6**.

Wie die anderen Aminochlorsilane ist die Substanz äußerst hydrolyse- und luftempfindlich. Selbst nach kurzer Handhabung der Substanz an der Luft verhärtete das Öl zu einem weißen Feststoff im Zuge der Hydrolyse. Durch sorgfältige Vorgehensweise konnten trotzdem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte mit C = 57.91 %, H = 8.20 % und N = 6.43 % ermittelt werden, die nur geringfügig von den berechneten Werten von C = 58.00 %, H = 7.96 % und N = 6.15 % abweichen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **6** zeigt erwartungsgemäß fünf Signale mit den relativen Intensitäten 2 : 1 : 6 : 3 : 6. Der Reihenfolge nach stammen diese von den Protonen der Phenylgruppe ($\delta = 6.95$ ppm), der Aminogruppe ($\delta = 2.64$ ppm), der *ortho*-Methylgruppen ($\delta = 2.24$ ppm), der *para*-Methylgruppe ($\delta = 2.22$ ppm) und den Methylgruppen des Silylfragments ($\delta = 0.18$ ppm). Verglichen mit der chemischen Verschiebung der Phenyl-Protonen der Verbindung **5** mit $\delta = 7.34$ ppm ist das Signal der Phenyl-Protonen der Verbindung **6** zu einer niedrigeren Anregungsfrequenz verschoben. Hervorgerufen wird die Verschiebung durch den stärkeren +I-Effekt der *tert*-Butylgruppen gegenüber einfachen Methylgruppen, da sie die Elektronendichte im aromatischen Ring stärker erhöhen und somit die Phenyl-Protonen stärker entschirmt werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung wurde ebenfalls aufgenommen. Der Großteil der Signale stammt von den Kohlenstoffkernen der Phenyleinheit ($\delta = 137.24, 134.27, 133.17$ und 128.7 ppm) in der Reihenfolge C-1, C-2 und C-6, C-4, sowie C-3 und C-5. Die restlichen Signale lassen sich den Kohlenstoffkernen der *para*-Methylgruppe, mit $\delta = 20.62$ ppm, der *ortho*-Methylgruppen, mit $\delta = 19.49$ ppm, und denen des Silylfragments, mit $\delta = 2.53$ ppm, zuordnen.

Im Raman-Spektrum der Verbindung **6** wird die einzelne Bande der Valenzstreckschwingung des sekundären Amins bei $\nu = 3363\text{ cm}^{-1}$, die der Deformationsschwingung der Methylgruppen bei $\nu = 1379\text{ cm}^{-1}$ und die der Valenzstreckschwingung von Si-Cl bei $\nu = 574\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen weisen zum Teil ähnliche Banden auf. Zum Beispiel werden die Banden der entsprechenden Gruppen bei $\nu = 3397\text{ cm}^{-1}$ für das Amin und der Si-Cl Valenzschwingung bei $\nu = 799\text{ cm}^{-1}$ in Verbindung **5**, sowie die Deformationsschwingung der Methylgruppen der Verbindung **8** bei $\nu = 1479\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

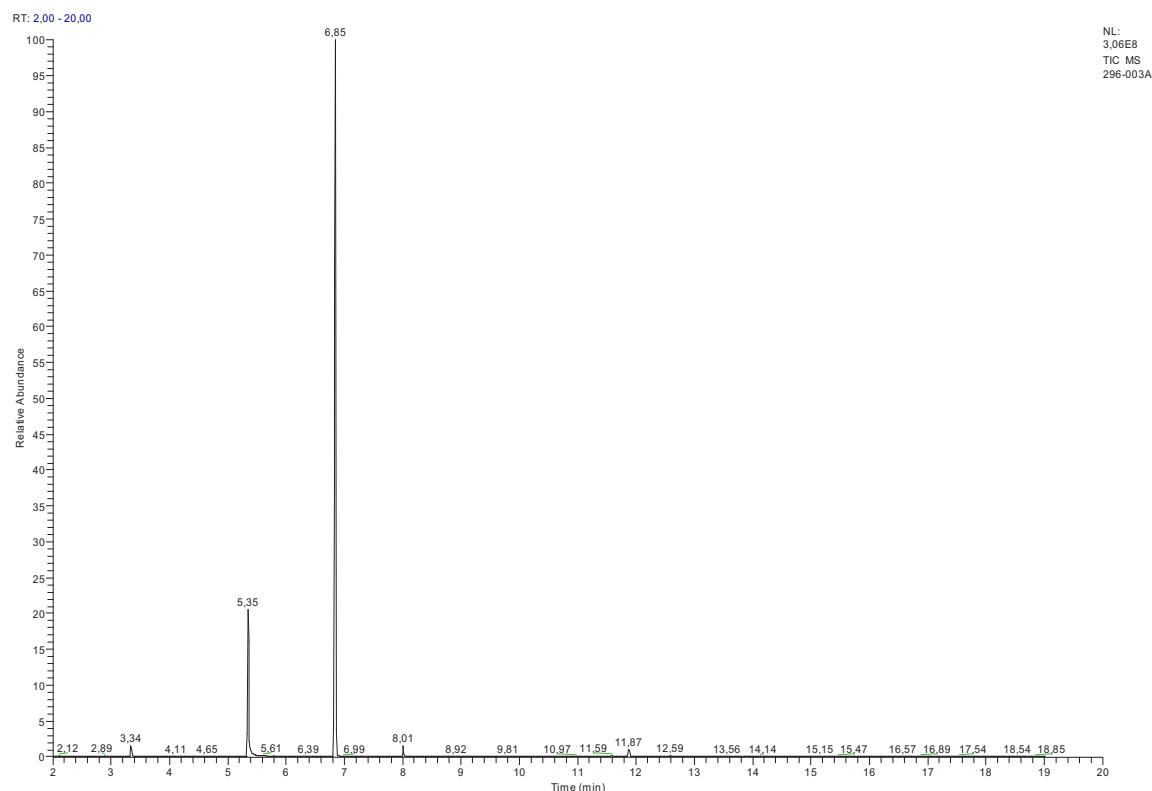


Abb. 15 Gas-chromatogramm der Verbindung **6** in *n*-Pentan.

Die gaschromatographische Untersuchung des isolierten Produkts mit gekoppelter EI-Massenspektrometrie [GC/MS(EI)] ergab zwei Fraktionen mit Retentionszeiten von 5.35 min und 6.85 min im Verhältnis 1 : 5 (Abb. 15 und 16). Die erste Fraktion besteht hauptsächlich aus 2,4,6-Trimethylanilin. Diese stammt von Zerfallsprodukten der Verbindung im Zuge hydrolytischer Spaltung, die höchstwahrscheinlich während der kurzzeitigen Handhabung der Probe an der Luft vor dem Beginn der Messung eingetreten sind. Im EI-Massenspektrum dieser Fraktion wird ebenfalls eine Bande, die dem typischen Zerfallsprodukt 1,3,5-Trimethylbenzol zugewiesen werden kann, beobachtet. Die größte Fraktion zeigt als stärkstes Signal mit einer relativen Intensität von 100 den Molekülpeak der Verbindung **6**. Desweiteren werden erwartungsgemäß Fragmente detektiert, bei denen eine $[\text{M-Me}]^+$ $m/z = 212$) bzw. zwei Methylgruppen ($[\text{M-2Me}]^+$ $m/z = 197$) abgespalten wurden, sowie eine Chlorabspaltung ($[\text{M-Cl}]^+$ $m/z = 191$ bzw. ($[\text{M-Me-Cl}]^+$ $m/z = 176$). Für den Bruch der Si-N-Bindung spricht das Fragment $[\text{M-SiMe}_2\text{Cl}]^+$, welches bei $m/z = 134$ mit einer relativen Intensität von 67.5 beobachtet wird.

296-003A#414 RT: 6.85 AV: 1 NL: 5,08E7
T: + c Full ms [35,00-700,00]

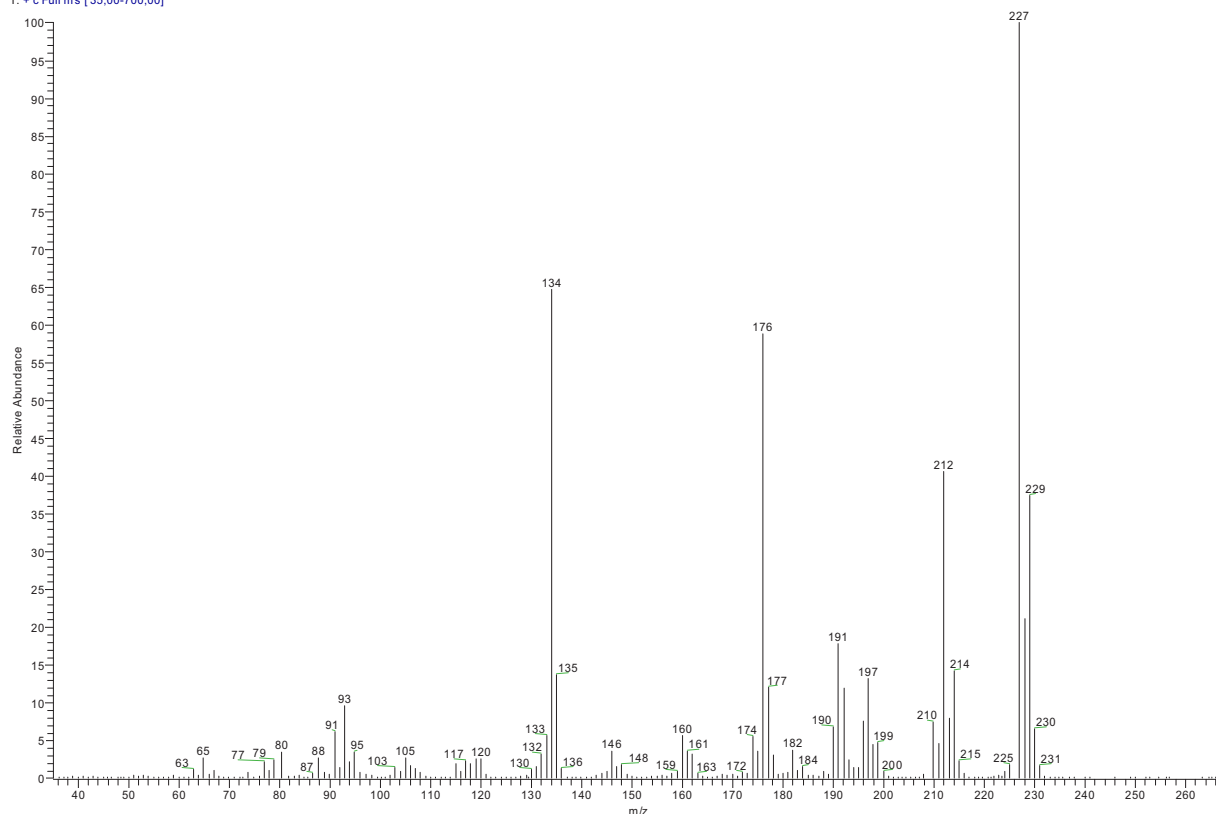
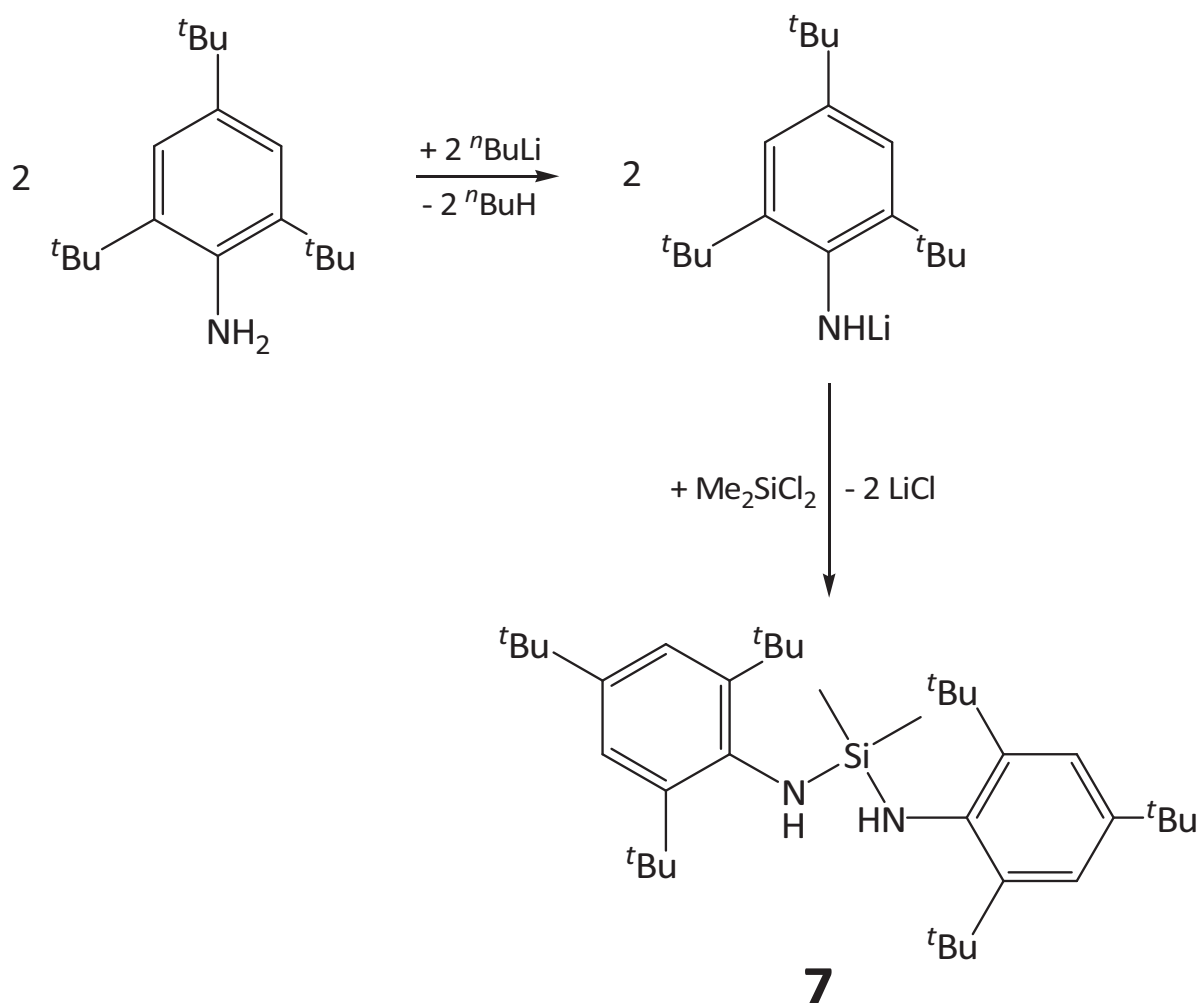


Abb. 16 EI-Massenspektrum der Fraktion bei RT = 6.85 min. $[M]^+$ der Verbindung **6** bei $m/z = 227$.

3.2.3. Synthese, Charakterisierung und Festkörperstruktur von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (Tba_2SiMe_2) (**7**)

Bei den Experimentellen Arbeiten zu meiner Diplomarbeit konnte ich durch Umsetzung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin mit *n*-BuLi in *n*-Hexan und anschließende Zugabe von Dimethyldichlorsilan gemäß Schema 16 die Verbindung **7** erhalten^[113].



Schema 16 Synthese der Verbindung **7**.

Durch Rekristallisation aus Diethylether wurden geeignete Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten. Die Verbindung ist an der Luft relativ beständig. Die Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten ohne Zersetzung kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt werden. Ebenso konnte das IR-Spektrum der Verbindung an der Luft aufgenommen werden, ohne dass sich im Spektrum Hinweise auf einen merklichen Zerfall der Verbindung zeigten. Das Massenspektrum von **7** zeigt mit einer Intensität von 20.5 % des Basispeaks den Molekülpeak des molekularen Komplexes. Außerdem werden Zerfallsprodukte beobachtet bei $m/z = 318.4$, die durch den Bruch einer Si-N-Bindung zustande kommt, sowie das zugehörige Fragment bei $m/z = 262.2$, die einem $[\text{Tba}]^+$ -Fragment entspricht. Die weiteren Zerfallsprodukte $[\text{Tbb}]^+$ und $[\text{tBu}]^+$ werden durch Signale bei $m/z = 246.2$ und 57.2 detektiert.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **7** (Abb. 17) sind fünf verschiedene Signale sichtbar, wie anhand der Struktur zu erwarten ist. Die relativen Intensitäten sind 4 : 2 : 36 : 18 : 6. Das Signal bei $\delta = 7.30$ ppm mit der Intensität 4 ist den Phenyl-Protonen zuzuordnen, welche aufgrund des Ringstromeffekts eine sehr hohe Anregungsfrequenz besitzen. Das Signal mit der geringsten Intensität lässt sich den Protonen der sekundären Amine zuordnen und liegt mit $\delta = 2.79$ ppm im typischen Bereich für Amine. Das größte Signal bei $\delta = 1.50$ ppm stammt von den Wasserstoffatomen der *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen, welche aufgrund der Nähe zum Stickstoff im Verhältnis zu den Wasserstoffatomen der *para*-ständigen *tert*-Butylgruppen die bei $\delta = 1.30$ ppm liegen eine leichte Hochfrequenzverschiebung erfahren. Das letzte Signal bei $\delta = 0.12$ ppm mit der Intensität 6, lässt sich aufgrund der abschirmenden Wirkung des Siliciums den Protonen der Methylgruppen zuordnen. Verglichen mit dem Aminochlorsilan **5** sind einige der korrespondierenden Signale zu tieferen Frequenzen verschoben. Dies rührt daher, dass im Falle von **5** das Chlor auf Grund seiner hohen Elektronegativität eine starke entschirmende Wirkung besitzt. Dabei erfahren die Protonen der Methylgruppen den größten Einfluss mit einer Differenz von fast 0.2 ppm, während das Signal der Wasserstoffkerne der *para*-ständigen *tert*-Butylgruppe aufgrund der größten Entfernung zum Chlor ebenfalls bei $\delta = 1.30$ ppm gefunden wird.

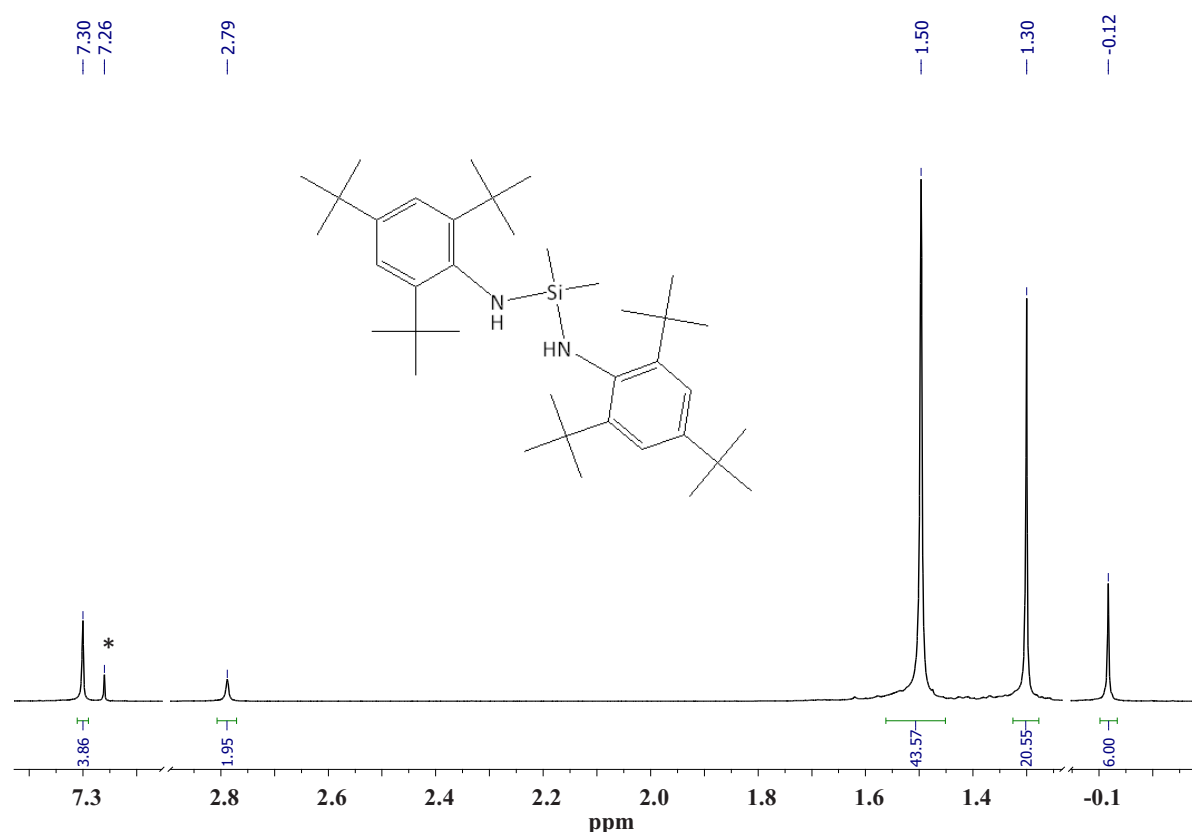


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 7. (*) Restprotonensignal CDCl_3 .

Die Verbindung wurde ergänzend an Hand ihres $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums charakterisiert. Die Signale bei $\delta = 147.71$ ppm, 144.80, 140.08 und 122.40 ppm lassen sich den sechs Kohlenstoffatomen des Phenylrings zuordnen, wobei sie in der Reihenfolge *ortho-tert*-Butylgruppen, *para-tert*-Butylgruppen, C-N und C-H von hoher zu niedriger Anregungsfrequenz zugewiesen werden. Bei $\delta = 36.55$ ppm und $\delta = 34.50$ ppm befinden sich die Resonanzsignale der tertiären Kohlenstoffatome. Den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen können die sehr intensiven Signale bei $\delta = 32.53$ und 31.52 ppm zugeordnet werden. Das Resonanzsignal der Methylgruppen des Silylfragments lässt sich dem Signal bei $\delta = 1.28$ ppm zuordnen.

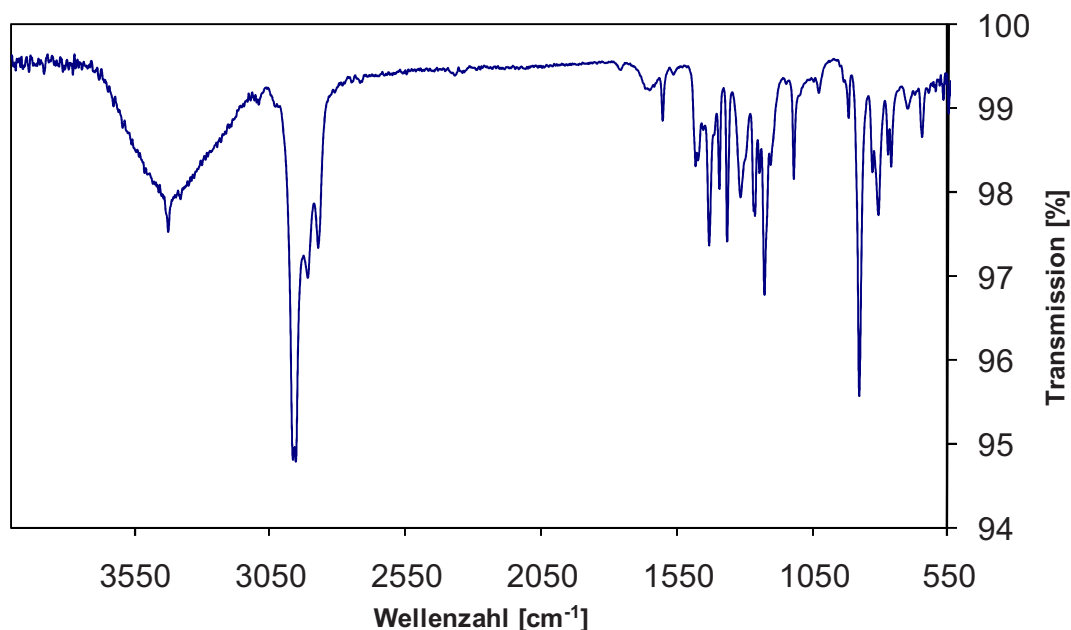


Abb. 18 IR-Spektrum von Verbindung **7** an der Luft.

Das IR-Spektrum der Substanz wurde an der Luft gemessen (Abb. 18). Im Spektrum fällt besonders die breite H₂O Bande bei ca. 3500 cm⁻¹ auf, was darauf schließen lässt, dass die Substanz schnell Wasser aus der Umgebungsluft aufnimmt. Der Vergleich des Spektrums in Abbildung 18 mit einem Spektrum in einer Nujolverreibung zeigte jedoch keinen merklichen Zerfall der Probe bei der Messung an der Luft. Das IR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt bei $\nu = 3421 \text{ cm}^{-1}$ die typische Bande der Valenzstreckschwingung eines sekundären Amins. Ebenso lässt sich die Verbindung charakterisieren über die N-Si-N Valenzstreckschwingung bei $\nu = 1222 \text{ cm}^{-1}$, sowie dem Bandenpaar bei $\nu = 1389 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1360 \text{ cm}^{-1}$, welche typisch sind für *tert*-Butylgruppen. Im Raman-Spektrum wird ebenfalls die typische Valenzstreckschwingung von Aminen bei $\nu = 3417 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, sowie die Ringschwingung einer tetrasubstituierten Phenylgruppe bei $\nu = 1198 \text{ cm}^{-1}$.

Die NMR- und schwingungsspektroskopischen sowie massenspektrometrischen Ergebnisse werden durch die Kristallstrukturanalyse der Verbindung **7** bestätigt. Diese ergab, dass die Verbindung **7** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 16.6373(12) \text{ \AA}$, $b = 26.0961(14) \text{ \AA}$, $c = 19.3234(17) \text{ \AA}$, $\beta = 114.681(9)^\circ$ und $Z = 8$ kristallisiert. Die vollständigen Kristalldaten und die Angaben zur Strukturuntersuchung sind in Tab. 10 angegeben. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde wie bereits in Abschnitt 3.1.1. (s. 17) beschrieben durchgeführt.

Tab. 12 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **7**.

Empirische Formel	$C_{38}H_{66}N_2Si$
Molekulargewicht	579.02 g/mol
Messtemperatur	103(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 26.0961(14)$ Å $b = 26.0961(14)$ Å, $\beta = 114.681(9)^\circ$ $c = 19.3234(17)$ Å
Volumen	7623.2(10) Å ³
Z	8
Berechnete Dichte	1.009 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.087 1/mm
F(000)	2576
Kristallgröße	0.94 x 0.2 x 0.16 mm ³
Messbereich	$2.06^\circ < \Theta < 25.00^\circ$
Index-Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-30 \leq k \leq 30$ $-11 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	17497
Unabhängige Reflexe	9764 [$R_{int} = 0.1246$]
Vollständigkeit	72.7 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	9764 / 4 / 793
S	0.808
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R1 = 0.0919$, $wR2 = 0.2169$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.2157$, $wR2 = 0.2431$
Restelektronendichte	0.620 und -0.422 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p))^{1/2}$

Die gewählte asymmetrische Einheit enthält vier kristallographisch unabhängige Molekülhälften. Da die Geometrieparameter der einzelnen Molekülhälften nur geringfügig voneinander abweichen, werden in der Tab. 13 nur die Daten einer Molekülhälfte aufgeführt. Die Abb. 19 zeigt eines der unabhängigen Moleküle, wobei die zweizählige Achse, auf der das Si-Atom liegt, berücksichtigt wird, um ein vollständiges Molekül abzubilden.

Tab. 13 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] zu Verbindung **7**.

Si1-N1	1.748(6)
Si1-N1'	1.748(6)
Si1-C33	1.874(9)
N1-C29	1.469(9)
N1-H1	0.87(3)
N1-Si1-N1'	107.6(4)
C33-Si1-C33'	109.0(5)
N1-Si1-C33	116.5(4)
N1-Si1-C33'	103.9(3)
C29-N1-Si1	122.7(5)
Si1-N1-H1	113(4)
C29-N1-H1	124(4)
Faltungswinkel Phenylring-Phenylring	88.4
Faltungswinkel H1 zu H1'	69.5

Symmetriecodierung: (') $-x+3/2, y, -z+3/2$

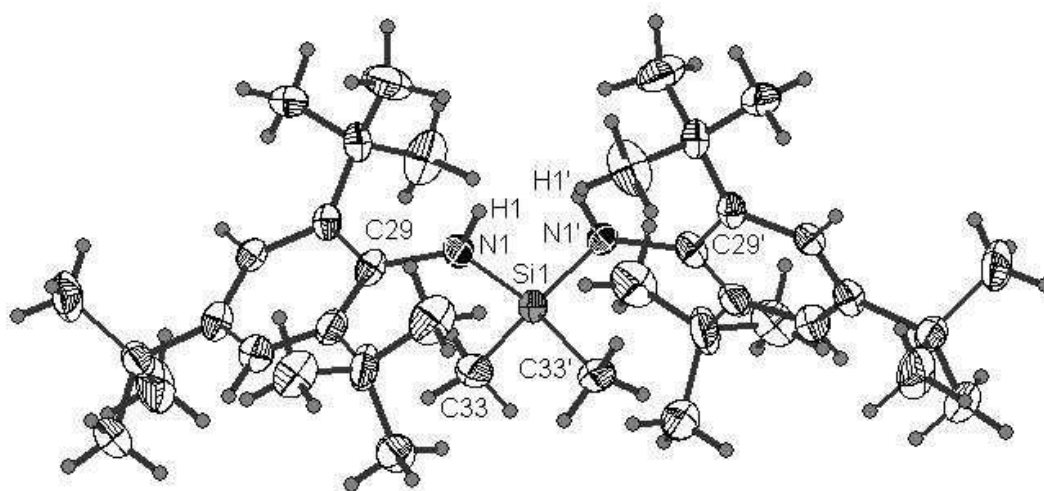
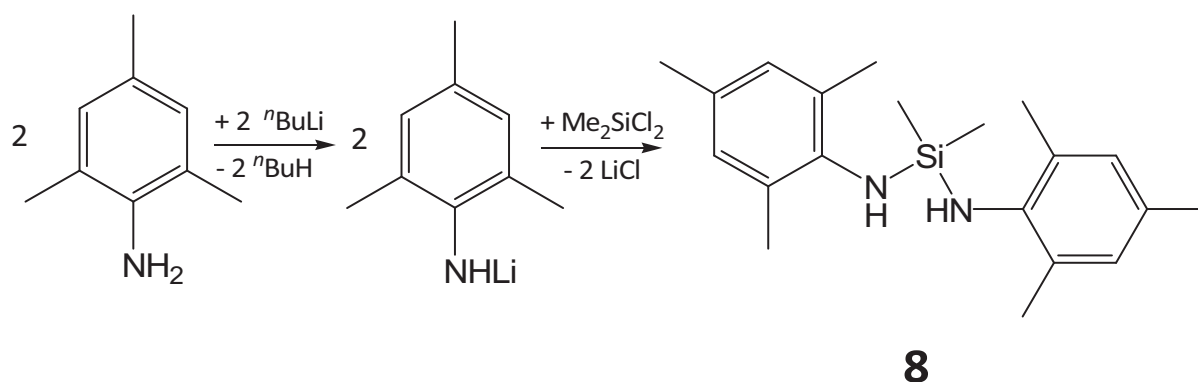


Abb. 19 Struktur einer der vier Kristallographisch unabhängigen Moleküle im Festkörper von **7**. Ellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.
[Symmetriecodierung: (') $-x+3/2, y, -z+3/2$]

Bei den Strukturdaten der Verbindung **7** ist die mit 1.748(6) Å sehr kurze Si1-N1-Bindung hervorzuheben, sowie die planare Umgebung der N-Atome (Winkelsummen 359.7 °). Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit diskutierten Strukturen ist bei der Verbindung **7** ein rein sterischer Einfluss die Ursache für die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome. Die Delokalisation des einsamen Elektronenpaars in die Si-N-Bindung führt zur bereits erwähnten Verkürzung der Bindung. Damit die *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen genügend Raum zur Verfügung haben, stehen die Phenylringe in einem Winkel von etwa 90 ° zueinander. Mit einem Faltungswinkel von nahezu 70 ° zwischen den Wasserstoffatomen der Amine kann angenommen werden, dass Ringschlussreaktionen erschwert sind.

3.2.4. Synthese und Charakterisierung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan ((MesNH)₂SiMe₂) (**8**)

Durch die Reaktion von Me₂SiCl₂ mit zuvor lithiiertem 2,4,6-Trimethylanilin im Verhältnis 1 : 2 wird **8** in Form farbloser Kristalle erhalten (Schema 17). Durch Luftkontakt verflüssigt sich die Substanz rasch im Zuge des hydrolytischen Zerfalls zum Amin und Siloxanen unbekannter Zusammensetzung. Die bereits bekannte Synthesevorschrift^[114] wurde geringfügig abgeändert, um ein möglichst sauberes Produkt zu erhalten. Die gemessenen ¹H-NMR-Spektren stimmen mit der Literaturvorgabe überein^[114].



Schema 17 Synthese der Verbindung **8**.

Um **8** in das Schema der synthetisierten Diazasilane einzuordnen, wird kurz auf das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung eingegangen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **8** (Abb. 20) werden insgesamt fünf Signale mit den relativen Intensitäten 4 : 2 : 6 : 12 : 6 beobachtet. Das Signal der Aryl-Protonen liegt mit $\delta = 6.83$ ppm zu tieferer Frequenz verschoben als die vergleichbaren Protonen der Verbindung **7** ($\delta = 7.30$ ppm). Wie bei dem zuvor diskutierten Vergleich der Verbindungen **5** und **6**, ist die Differenz auf den größeren +I-Effekt der *tert*-Butylgruppe gegenüber einer Methylgruppe zurückzuführen, die bewirkt, dass die Elektronendichte im Phenylring erhöht wird. Somit werden die Signale der aromatischen Wasserstoffkerne im Falle der *tert*-Butylgruppen weiter zu höheren Anregungsfrequenzen verschoben. Andererseits liegen die Signale der Protonen der *para*- und *ortho*-Methylgruppen, mit $\delta = 2.24$ und 2.22 ppm, durch ihre geringere Distanz vom aromatischen System, und somit auch größeren Einfluss, bei höherer Anregungsfrequenz als die Protonen

der *tert*-Butylgruppen der Verbindung **7** ($\delta = 1.56$ und 1.30 ppm). Die Protonen der Aminogruppen und der Methylgruppen des Silylfragments werden bei $\delta = 2.64$ und 0.18 ppm detektiert.

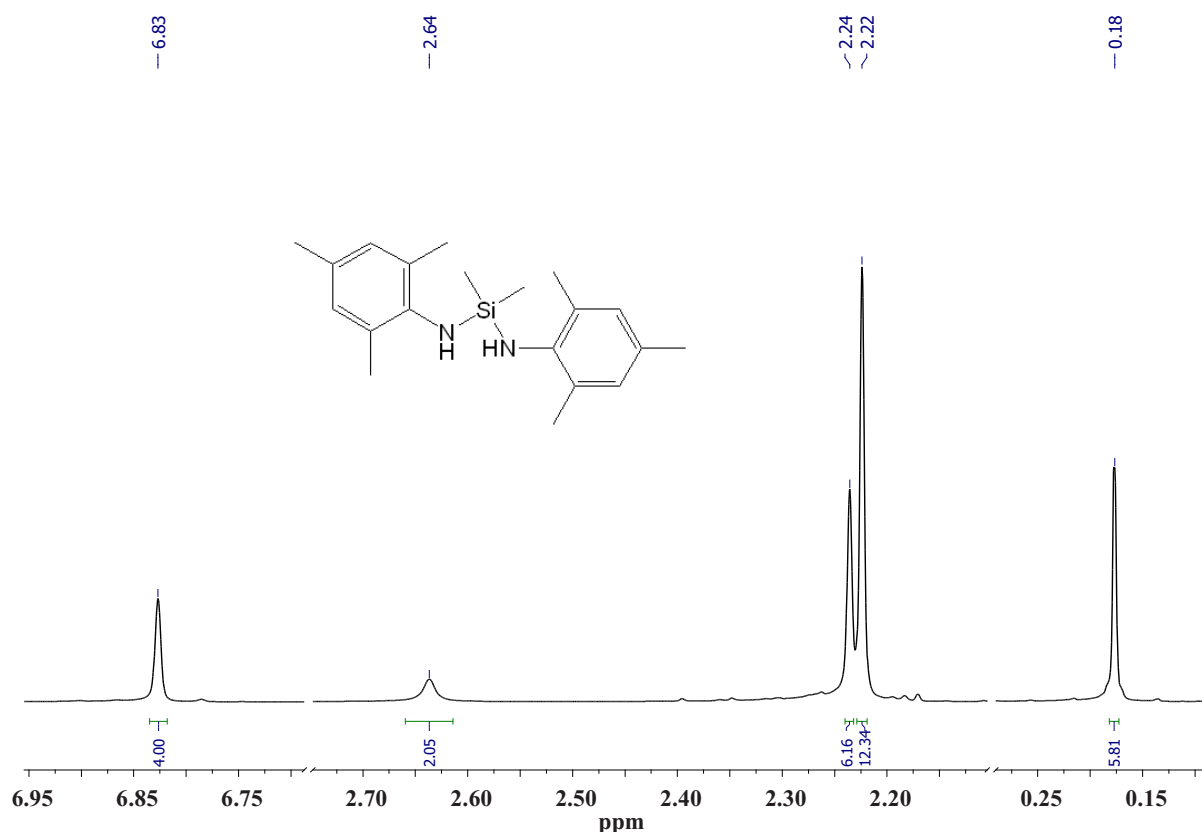
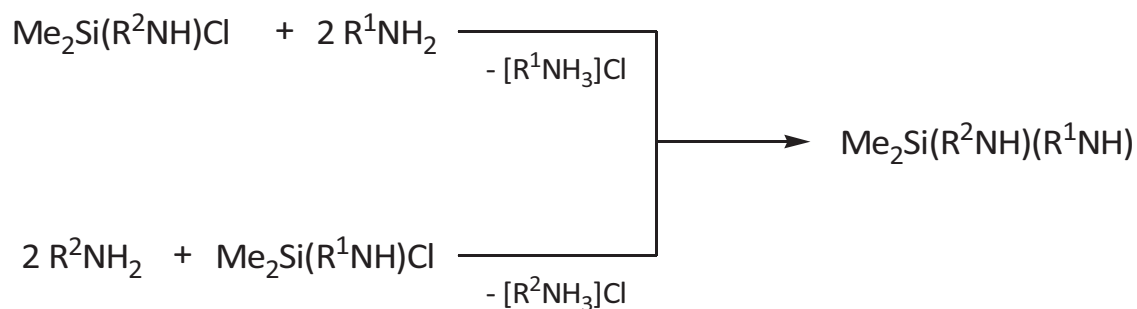


Abb. 20 ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **8**.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum der Verbindung stammt der Großteil der Signale von den Kohlenstoffkernen der Phenyleinheit ($\delta = 140.03$ ppm, 131.88 ppm, 131.08 ppm und 128.91 ppm) in der Reihenfolge C-1, C-2 und C-6, C-4, sowie C-3 und C-5. Die restlichen Signale lassen sich dem Kohlenstoffkernen der *para*-Methylgruppe, mit $\delta = 20.57$ ppm, der *ortho*-Methylgruppen, mit $\delta = 19.64$ ppm, und denen des Silylfragments, mit $\delta = 0.48$ ppm, zuordnen. Im IR-Spektrum der Verbindung ist die einzelne scharfe Bande eines sekundären Amins bei $\nu = 3377$ cm⁻¹ zu erkennen. Auch für diese Verbindung ist die N-Si-N Valenzschwingung bei $\nu = 1228$ cm⁻¹ zu sehen (vgl. Verbindung **7** mit $\nu = 1222$ cm⁻¹).

3.2.5. Anmerkungen zu der Synthese der gemischtsubstituierten Diazasilane

Gemischtsubstituierte Diazasilane können über die in Schema 18 gezeigten Methoden zugänglich gemacht werden^[115].



Schema 18 Syntheserouten zu gemischtsubstituierten Diazasilanen.

Um Nebenreaktionen durch die entstehende Salzsäure zu Lasten der Edukte zu vermeiden (gemeint ist hier die Bildung der Aminohydrochloride), kann entweder eine Zugabe von Triethylamin erfolgen (als HCl-Fänger) oder das Amin zuvor mit *n*-BuLi deprotoniert werden, so dass LiCl entsteht. Durch die Verwendung eines HCl-Fängers oder eines Lithiierungsmittels wird ebenfalls die Möglichkeit einer Umaminierung bei thermischer Belastung^[115] gemäß der Gleichung in Schema 19 sehr stark reduziert, da man bei der Zugabe des zweiten Amins keinen Überschuss benötigt, um das entstehende HCl zu komplexieren.



Schema 19 Reaktionsgleichung der Umaminierung.

Die hohe Gitterenergie von LiCl ist die bedeutendste Triebkraft der Reaktion. Bei allen folgenden Umsetzungen zu den gemischt substituierten Diazasilanen werden die eingesetzten Amine mit *n*-BuLi zuerst deprotoniert und reagieren weiter mit dem Aminochlorsilanen gemäß den Gleichungen in Schema 20.

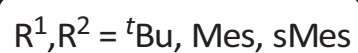
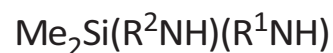
A:



B:



- LiCl

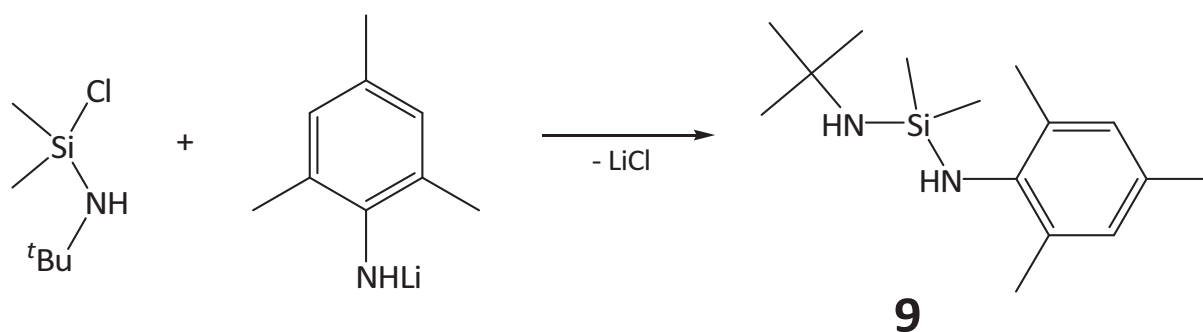


Schema 20 Synthesemethoden A und B der in dieser Arbeit dargestellten gemischtsubstituierten Diazasilane.

3.2.6. Synthese und Charakterisierung von *N*-((*tert*-Butylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin (MesNHSiMe₂NH^{*t*}Bu) (**9**)

Methode A:

Durch Reaktion von äquimolaren Mengen (*tert*-Butyl-amino)dimethylchlorsilan mit 2,4,6-Trimethylanilin, welches zuvor durch *n*-BuLi deprotoniert wurde, wird **9** als klares Öl gemäß Schema 21 erhalten.



Schema 21 Synthese der Verbindung **9** gemäß Synthesemethode A.

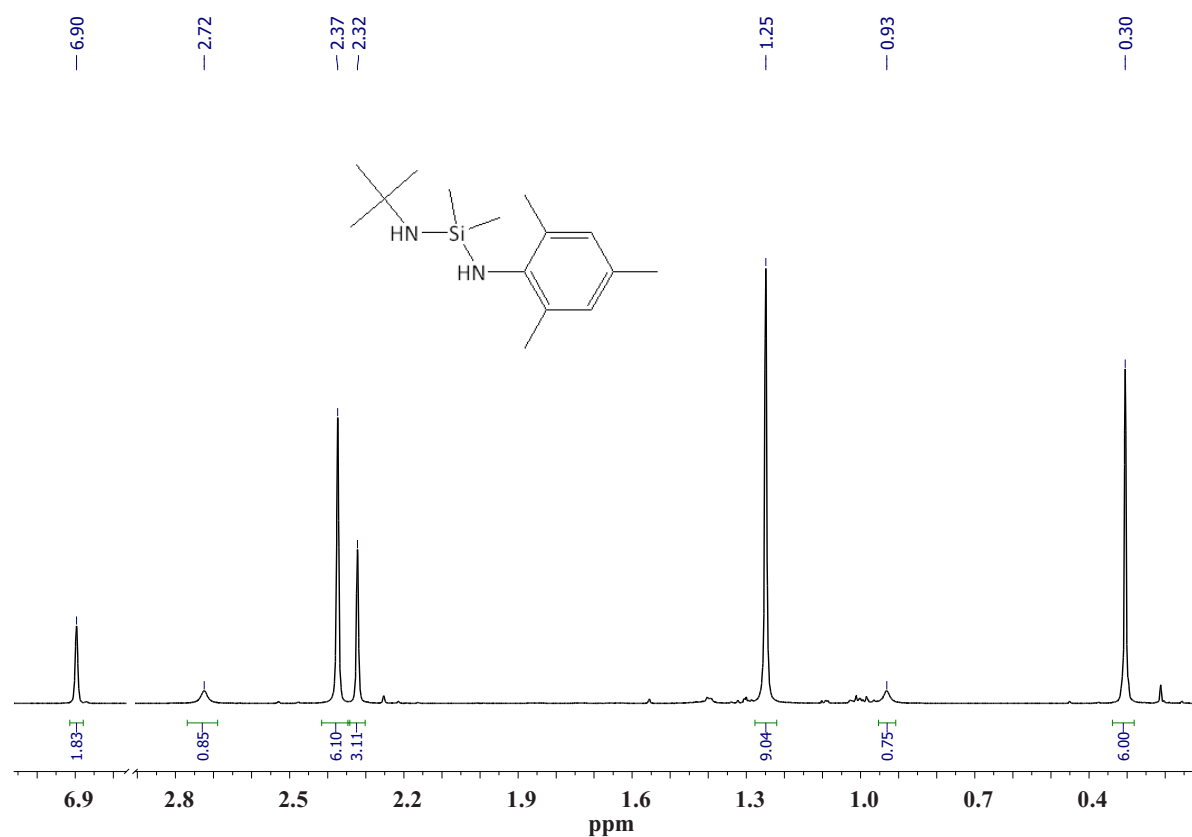


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **9**, erhalten gemäß Synthesemethode A.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 21 zeigt die sieben zu erwartenden Signale mit den relativen Intensitäten 2 : 1 : 6 : 3 : 9 : 1 : 6. Dabei wird das Signal mit der niedrigsten Anregungsfrequenz bei $\delta = 0.30$ ppm den Protonen der Methylgruppen am Silicium zugeordnet. Den Protonen des Mesitylsubstituenten werden die Signale bei $\delta = 6.90$, 2.72, 2.37 und 2.32 ppm in der Reihenfolge Phenyl-H, N-H, *o*-Me und *p*-Me zugeordnet. Die zwei übrigen Signale bei $\delta = 1.25$ und 0.93 ppm entsprechen den Methylprotonen und dem stickstoffgebundenem H-Atom der *tert*-Butylamino-Gruppe. Die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum verdeutlicht die Abbildung 22.

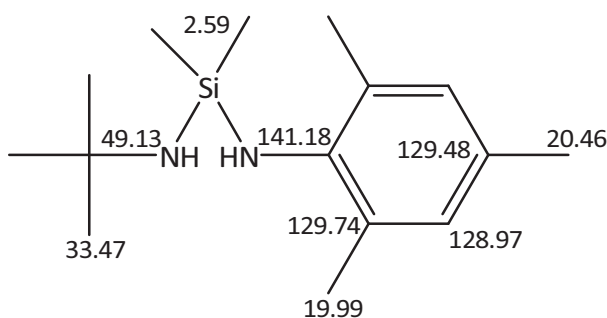


Abb. 22 Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der Verbindung **9**.

Die schwingungsspektroskopischen Messungen von **9** ergeben im IR-Spektrum die N-Si-N-Deformationsschwingung bei $\nu = 1225 \text{ cm}^{-1}$ und die N-H-Valenzschwingung bei $\nu = 3383 \text{ cm}^{-1}$. Im Raman-Spektrum wird ebenfalls die N-H-Schwingung bei $\nu = 3374 \text{ cm}^{-1}$, sowie die Ringschwingung der Mesitylen-Einheit bei $\nu = 1198 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Die Banden der unterschiedlichen Aminogruppen im Molekül überlagern sich, so dass nur eine Bande im Bereich von sekundären Aminen registriert wird.

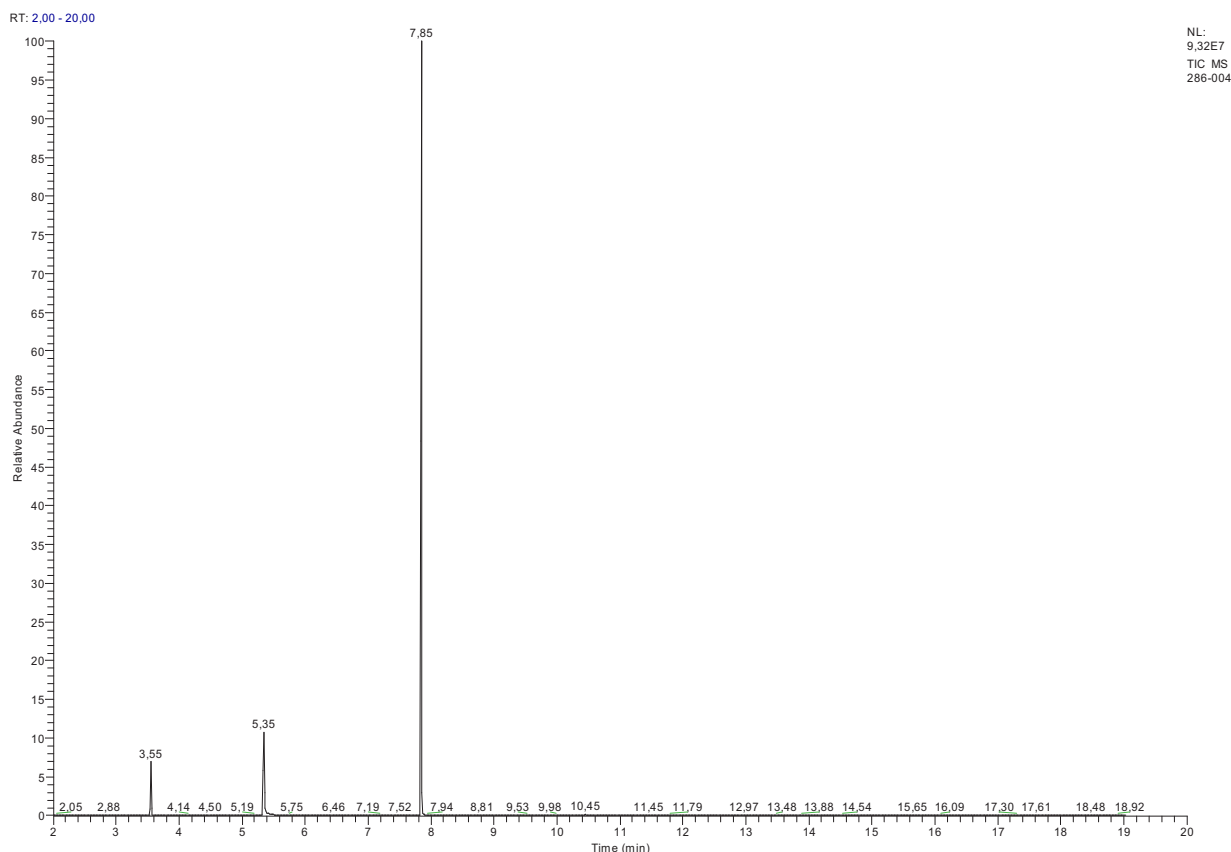


Abb. 23 Gaschromatogramm der Verbindung **9** in *n*-Pentan.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung **9** mittels der GC/MS(EI)-Methode ergab drei Fraktionen mit den Retentionszeiten 3.55, 5.35, und 7.85 min. Diese weisen die relativen Intensitäten 8 : 12 : 100 auf (Abb. 23 und 24). Die erste Fraktion stammt höchstwahrscheinlich von noch vorhandenem *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilandiamin. Bei der Herstellung von (*tert*-Butylamino)dimethylchlorsilan wird das Diamin als Nebenprodukt gebildet. Sein Anteil wird durch fraktionierte Destillation auf $\leq 2\%$ verringert. Das *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilandiamin kann aber auch im Zuge der oben besprochenen Umaminierung entstanden sein. Diese könnte auch der Grund für die zweite Fraktion sein, die als das Mesitylamin identifiziert wurde. ebenfalls kann das Mesitylamin durch Hydrolyse des Produktes entstanden sein. Die letzte und größte Fraktion zeigt im EI-Massenspektrum bei $m/z = 264$ mit einer sehr geringen Intensität den Molekülpeak von **9**. Auch hier wird der Si-N-Bindungsbruch ersichtlich durch die Detektion eines Peaks mit der höchsten Intensität bei $m/z = 192$, was dem $[(\text{MesNH})\text{SiMe}_2]^+$ -Fragment entspricht. Das entsprechende Fragment $[(^t\text{BuNH})\text{SiMe}_2]^+$ bei $m/z = 130$ wird nur mit einer Intensität von 6 % des Basispeaks gefunden. Das gemessene Massenspektrum lässt somit annehmen, dass vorzugsweise das ^tBu -Aminofragment abgespalten wird.

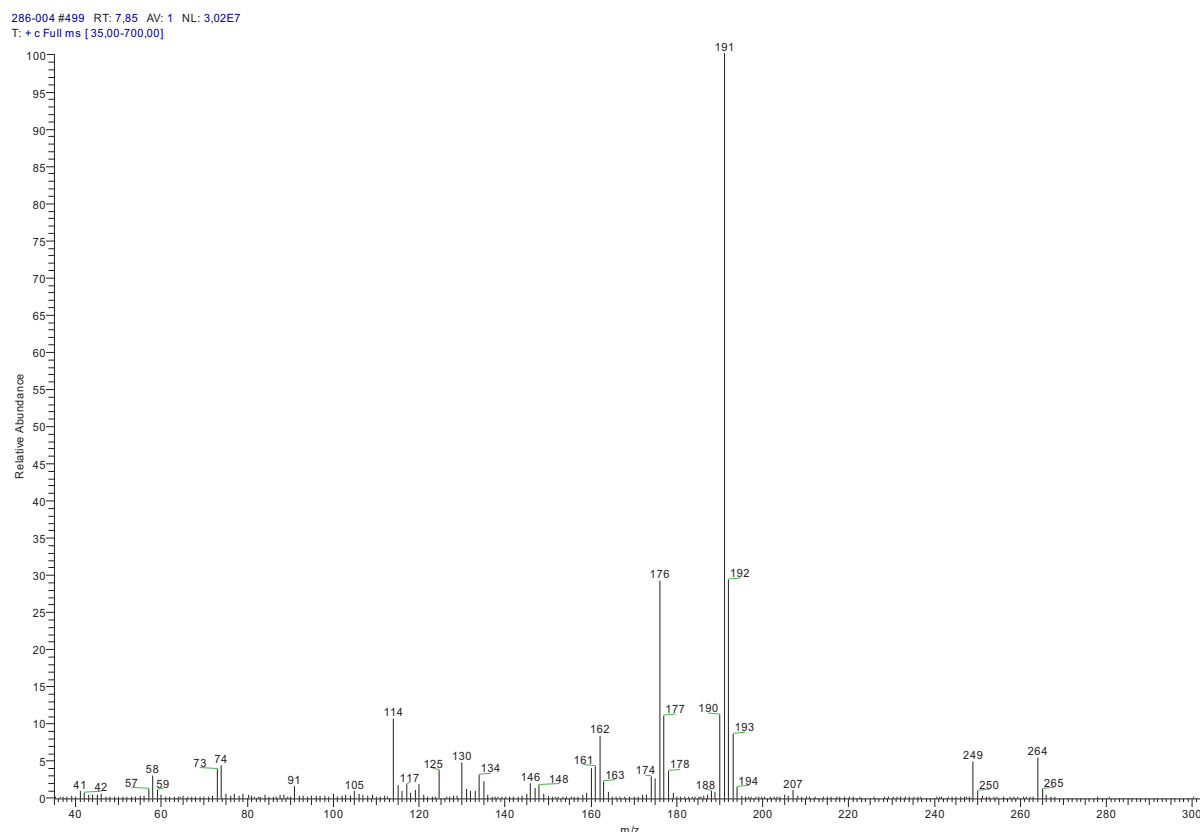
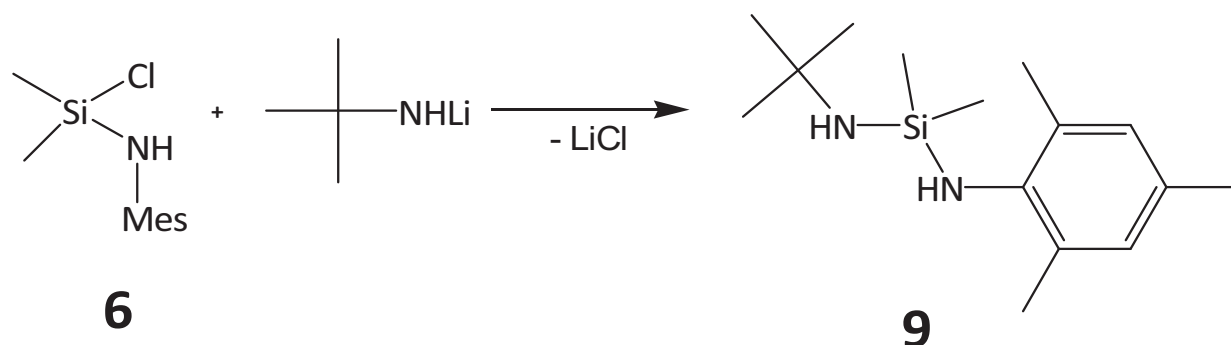


Abb. 24 EI-Massenspektrum der Fraktion mit der Retentionszeit von 7.85 min. $[M]^+$ der Verbindung **9** bei $m/z = 264$.

Daraus lässt sich schließen, dass die Bindung des Siliciums zu *tert*-Butylaminogruppe wesentlich labiler ist als zum Mesitylaminogruppe. Werden die Verbindungen **8** und *N,N*-Di-*tert*-butyl-Si,Si-dimethylsilandiamin bezüglich ihrer Hydrolyseempfindlichkeit an der Luft verglichen, so ist die Verbindung **8** merklich stabiler. Diese Tatsache deckt sich mit der Schlussfolgerung, die sich aus der massenspektrometrischen Messungen ergibt, müsste aber ggf. durch weiterführende Untersuchungen erhärtet werden.

Methode B:



Schema 22 Synthese der Verbindung **9** gemäß Synthesemethode B.

Die Umsetzung von **6** mit einer äquimolaren Menge *tert*-Butylamin, welches zuvor lithiiert wurde, führt ebenfalls zu Verbindung **9** (Schema 22). Bei dieser Umsetzungsvariante stellte sich heraus, dass das Rohprodukt nach beendeter Reaktion wesentlich größere Mengen an Nebenprodukten enthielt, welche destillativ entfernt werden mussten. Wie aus Abb. 25 hervorgeht, ist wegen der geringeren Ausbeute bei dieser Synthesemethode der Reaktionsweg A vorzuziehen.

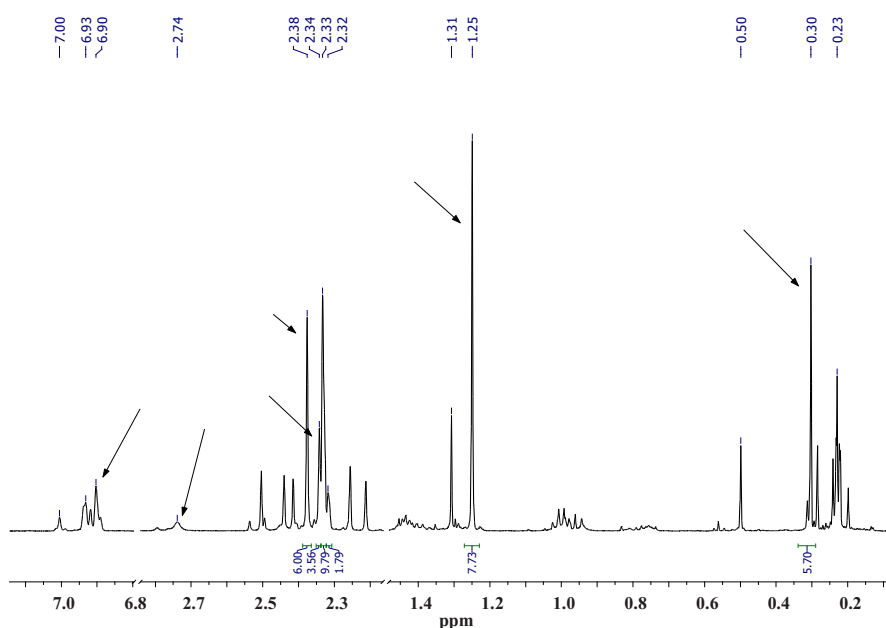
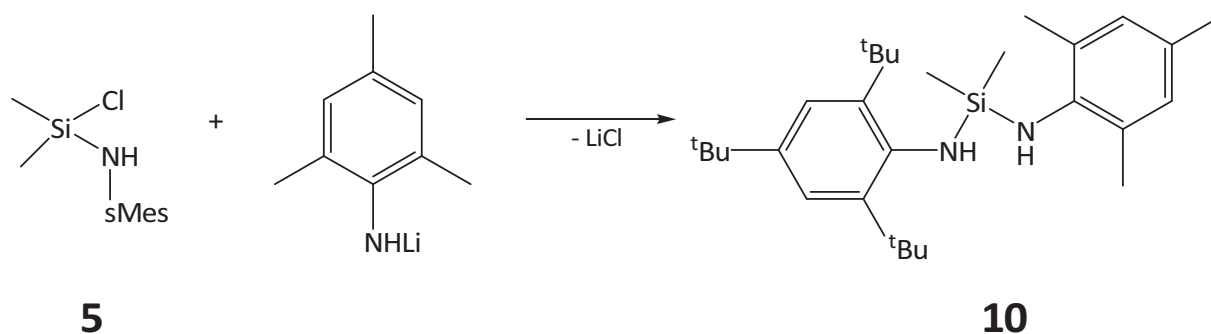


Abb. 25 ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts von **9**, erhalten nach Synthesemethode B. Die Pfeile kennzeichnen die Signale die der Verbindung **9** zugewiesen werden können.

3.2.7. Synthese und Charakterisierung von *N*-((2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin (MesNHSiMe₂Tba) (**10**)

Methode A:

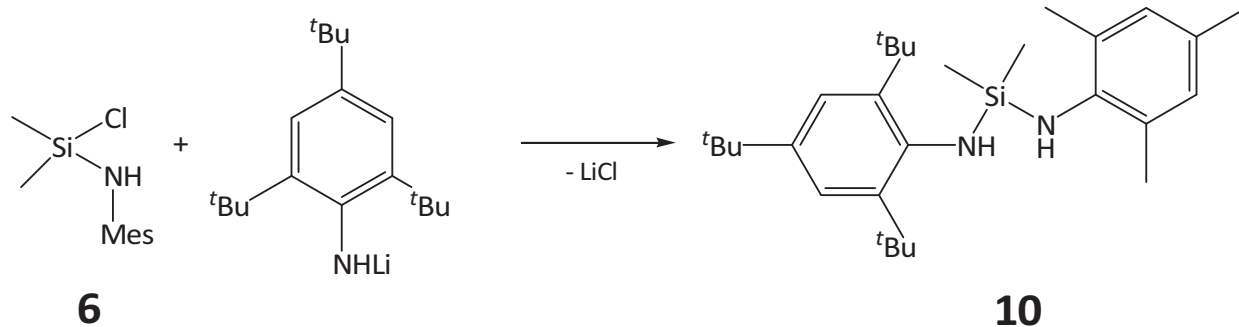


Schema 23 Synthese der Verbindung **10** gemäß Synthesemethode A.

Durch die Deprotonierung von 2,4,6-Trimethylanilin und anschließende Reaktion mit **5** wird Verbindung **10** gemäß Schema 23 erhalten. Bei dieser Syntheseroute wurde aber nur ein Umsatz von ca. 50 % beobachtet (gemäß ¹H-NMR-Spektrum), der auch durch Erwärmen auf 65 °C über eine Woche nicht gesteigert werden konnte. Das ¹H-NMR-Spektrum weist nicht darauf hin, dass eine Umaminierung stattgefunden hat, sondern dass die verbliebenen Edukte unverändert nebeneinander vorliegen.

Die EI-massenspektrometrische Untersuchung zeigt den Molekülpeak der Verbindung **10** bei $m/z = 452.4$, sowie Peaks die dem [(sMesNH)SiMe₂]⁺-Fragment ($m/z = 317.4$) und dem [(MesNH)SiMe₂]⁺-Fragment ($m/z = 192.3$) zugewiesen werden können. Diese deuten auf die Entstehung des gewünschten Produkts. Desweiteren werden bei $m/z = 261.3$ Signale eines [Tba]⁺-Fragments beobachtet, mit seinen weiteren Zerfallsprodukten [Tbb]⁺ und [^tBu]⁺ bei $m/z = 246.3$ und 57.2, und ein Signal eines [MesNH]⁺-Fragments bei $m/z = 135.2$ (mit [Mes]⁺ als weiteres Zerfallsprodukt bei $m/z = 120.2$), die den typischen Zerfallsprodukten dieser Verbindungsklasse entsprechen.

Methode B:



Schema 24 Synthese der Verbindung **10** gemäß Synthesemethode B.

Diese Syntheseroute hat sich ebenfalls als sehr schwierig erwiesen. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurde entweder das Edukt Tba oder ein Substanzgemisch erhalten.

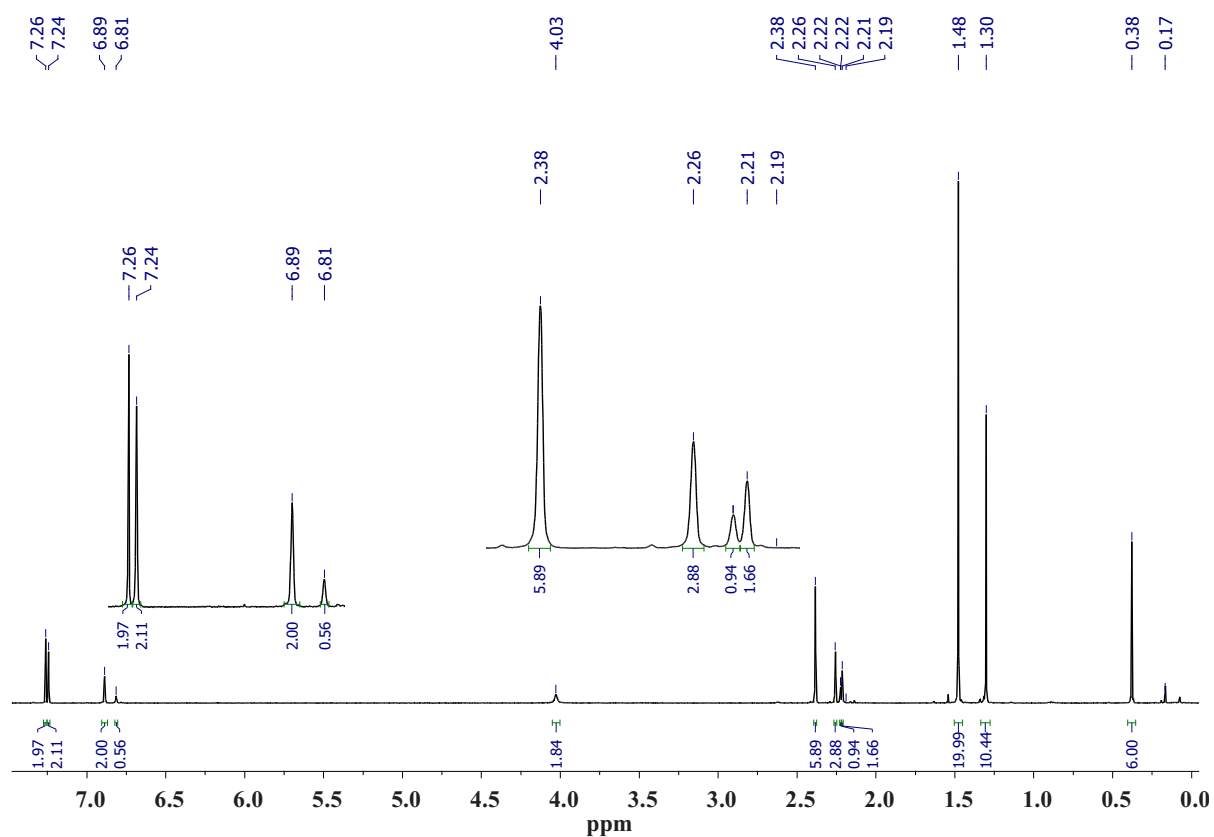


Abb. 26 ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung zu Verbindung **10** nach Methode B.

Auf den ersten Blick lässt das Spektrum in Abb. 26 auf die Verbindung **10** schließen, welche durch geringe Mengen **8** verunreinigt ist. Das Rohprodukt wurde mit wenig *n*-Pentan gewaschen und vom Rückstand ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum sind nur noch die Signale bei $\delta = 6.89, 2.38, 2.25, 2.17$ und 0.38 ppm zu erkennen. Da die Signale, die dem Supermesitylfragment zugeordnet wurden ($\delta = 7.24, 1.48, 1.30$ ppm), nicht mehr vorhanden sind, weist das Spektrum in Abb. 27 auf die Entstehung des Siloxans $[(\text{MesNH})\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ hin. Dieses kann nur damit erklärt werden, dass die Probe mit Wasser kontaminiert wurde, was zur Hydrolyse der eingesetzten Verbindung **6** führte.

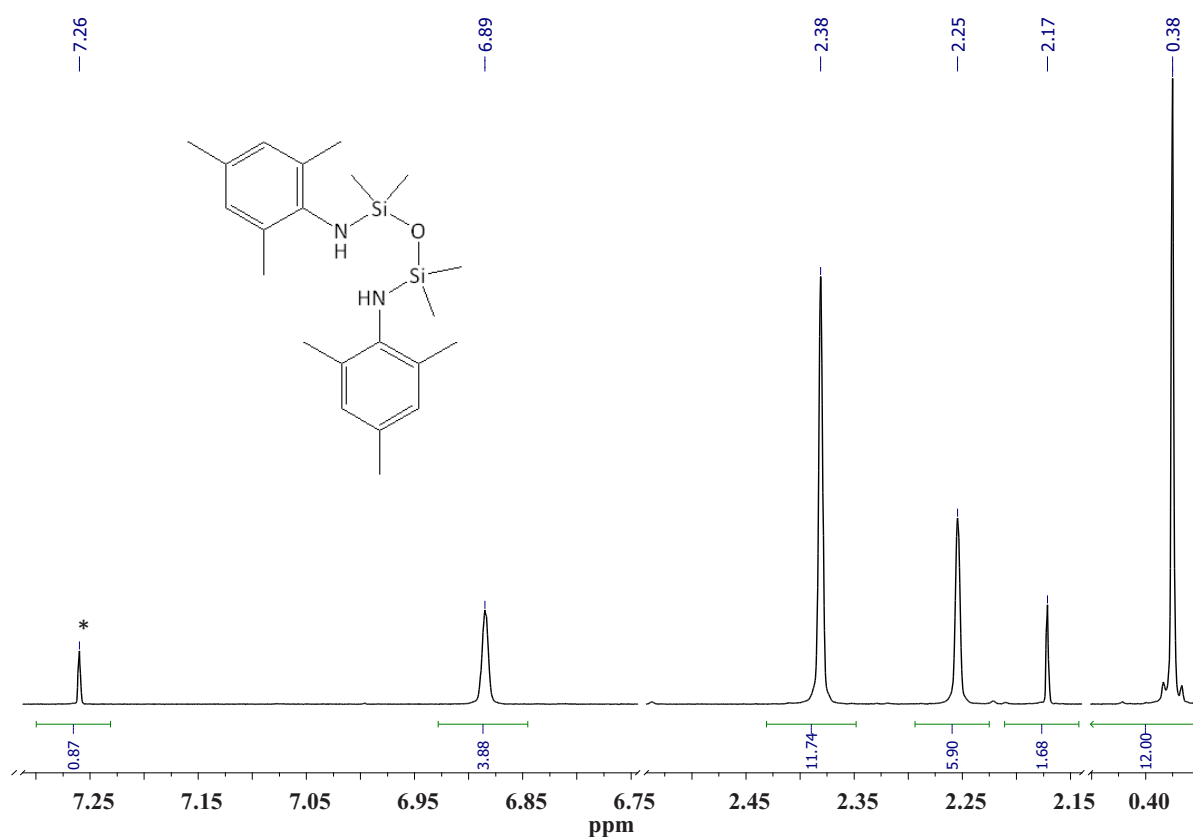
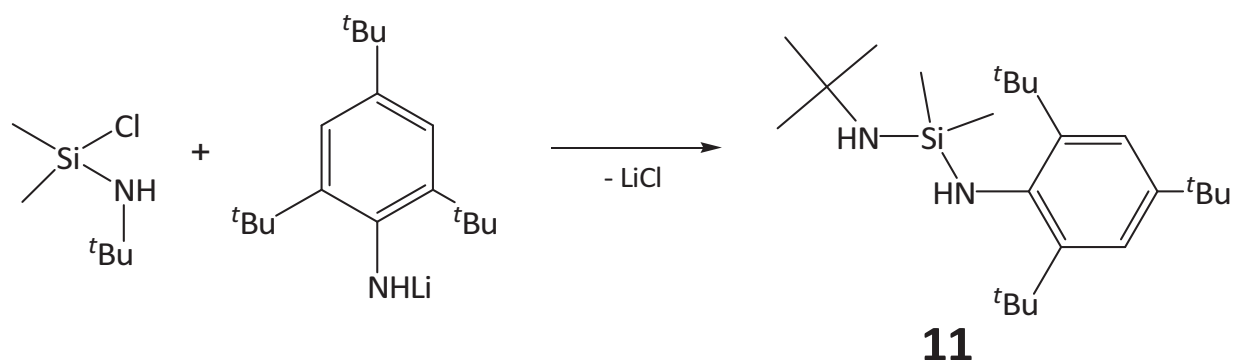


Abb. 27 ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts nach dem Waschen mit *n*-Pentan.
(*) Restprotonensignal CDCl_3 .

3.2.8. Synthese und Charakterisierung von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-*N*-((*tert*-butylamino)dimethylsilyl)anilin (TbaSiMe₂NH^{*t*}Bu) (**11**)

Methode A:



Schema 25 Synthese der Verbindung **11** gemäß Synthesemethode A.

Die Reaktion von deprotoniertem Tba mit einer äquimolaren Menge (*tert*-Butylamino)dimethylchlorsilan ergibt **11** in Form eines roten Feststoffs^[116]. Alle flüchtigen Bestandteile, die Nebenprodukte und die nicht umgesetzten Edukte, werden im dynamischen Vakuum bei 110 °C vom Produkt entfernt.

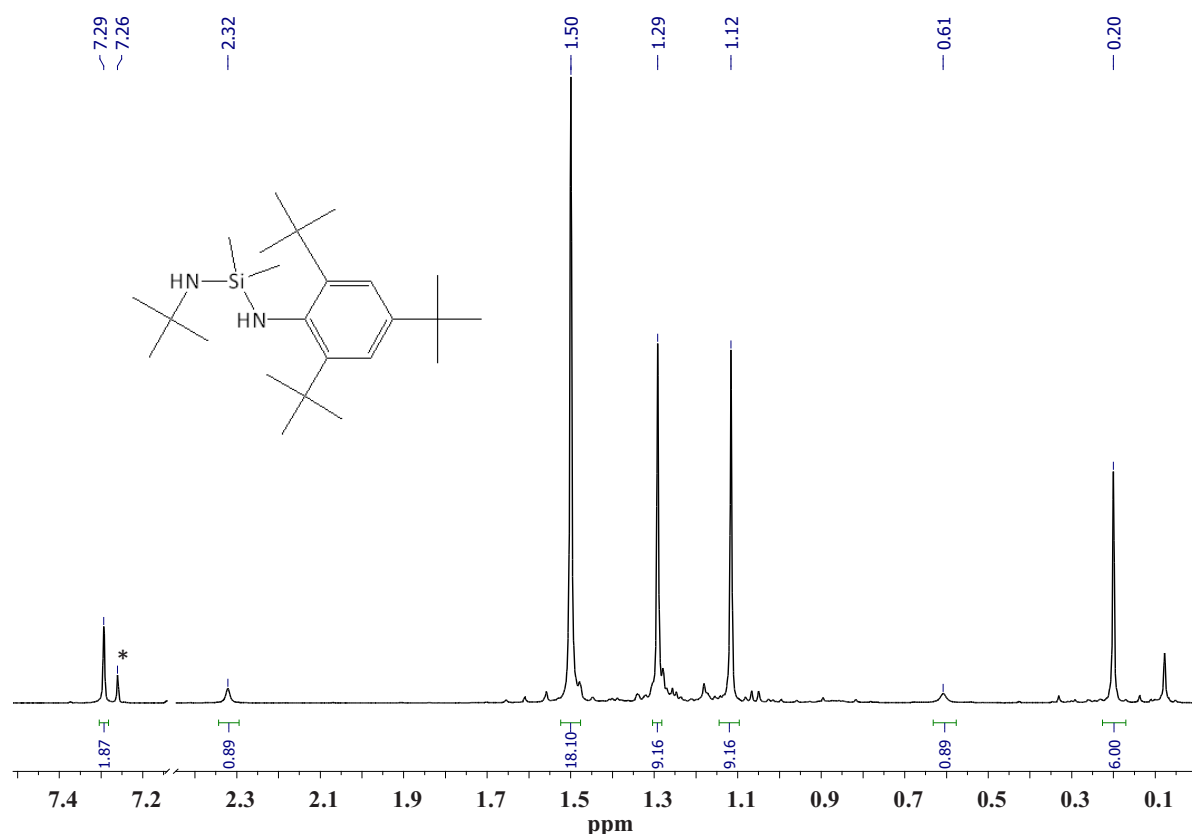


Abb. 28 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **11**. (*) Restprotonensignal CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **11** (Abb. 28) zeigt acht Signale. Das Signal bei $\delta = 7.26$ ppm stammt von den Restprotonen des CDCl_3 . Die anderen Signale haben die relativen Intensitäten 2 : 1 : 18 : 9 : 9 : 1 : 6. Die Signale des Supermesityl-Fragments gleichen denen der Verbindung **7**, mit $\delta = 1.50$ ppm für die Protonen der *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen, $\delta = 1.29$ ppm für die *para*-ständige und $\delta = 7.29$ ppm für die Protonen des aromatischen Ringes ($\delta = 1.50, 1.30, 7.30$ ppm bei **7**). Das Signal der Protonen der *tert*-Butylgruppe am Stickstoff liegt mit $\delta = 1.12$ ppm im erwarteten Bereich. Die größte Veränderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zu **7** und *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilandiamin erfahren die Protonenresonanzen der sekundären Aminogruppen, sowie die der Methylgruppen des Silylfragments. Die Unterschiede sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tab. 14

Verbindung	HN-sMes	HN- ^t Bu	SiMe ₂
11	2.32	0.61	0.20
7	2.37		-0.12
#		0.56	0.06

= *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin

Abbildung 29 verdeutlicht die die Zuordnung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum.

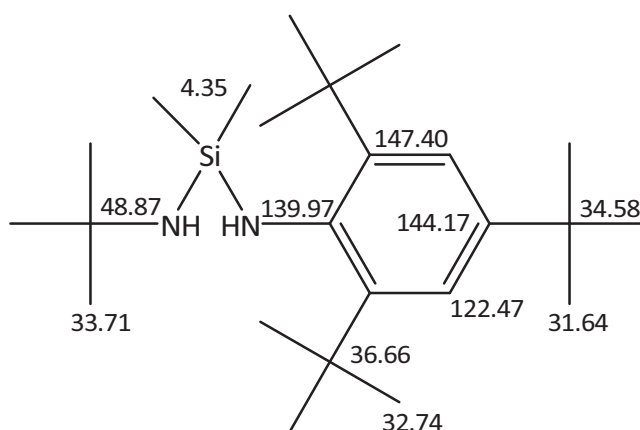


Abb. 29 Zuordnung der ¹³C{¹H}-Signale der Verbindung **11**.

Von der Verbindung **11** wurde außerdem ein ²⁹Si-NMR-Spektrum aufgenommen, welches ein Signal bei $\delta = -10.38$ ppm zeigt, was im Bereich vergleichbarer Verbindungen liegt ((PhNH)₂SiMe₂ $\delta = -12.8$ ppm)^[117]. Dabei erfährt der Siliciumkern ²J-Kopplungen mit den Wasserstoffen der Methylgruppen, mit einer Kopplungskonstante von 6.34 Hz. Als Kopplungsmuster ergibt sich erwartungsgemäß ein Septett.

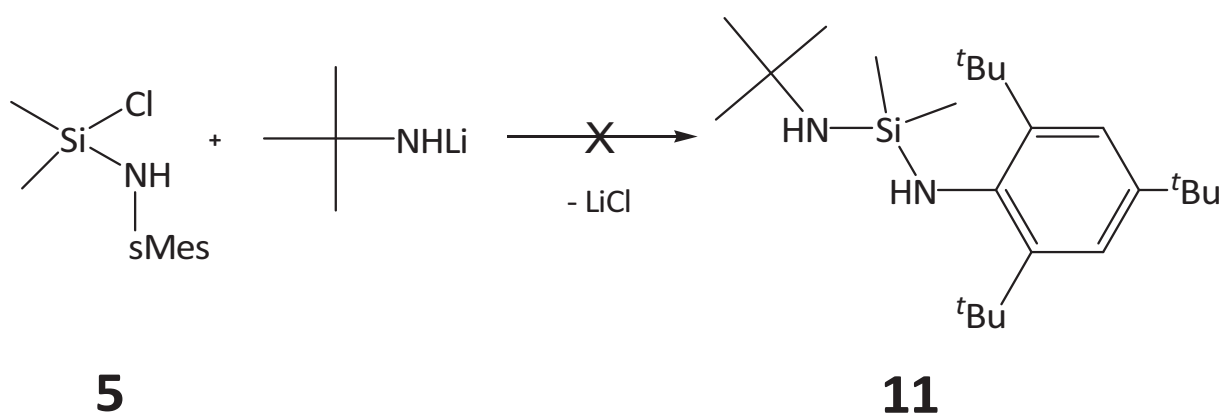
Bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Verbindung **11** wird im IR- bei $\nu = 3398$ cm⁻¹ sowie im Raman-Spektrum bei $\nu = 3399$ cm⁻¹ die N-H-Valenzschwingung der Aminogruppen sichtbar, wobei wie bei dem Spektrum der gemischt substituierten Verbindung **9** sich die Banden der zwei Aminogruppen überlagern, so dass bei der verwendeten Auflösung nur eine gemeinsame Bande sichtbar ist. Die für alle angeführten Verbindungen typische N-Si-N- Deformationsschwingung liegt im IR-Spektrum bei

$\nu = 1222\text{ cm}^{-1}$, sowie das für *tert*-Butylgruppen typische Bandenpaar bei $\nu = 1391\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1361\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird.

Im Massenspektrum wird das $[M]^+$ -Fragment bei $m/z = 390$ gefunden mit einer Intensität von 11.64 % des Basispeaks, sowie Fragmente, die auf den Bruch der N-Si-Bindungen zu beiden Substituenten hindeuten. So werden bei $m/z = 317.2$ und $m/z = 130$ Signale detektiert, die zu den Fragmenten $[\text{sMesNHSiMe}_2]^+$ und $[\text{tBuNHSiMe}_2]^+$ passen. Die weiteren typischen Zerfallsprodukte $[\text{Tba}]^+$, $[\text{Tbb}]^+$ und $[\text{tBu}]^+$ werden bei $m/z = 261.1$, 246.1 und 57.1 beobachtet.

Methode B:

Die Umsetzung von **5** mit äquimolaren Mengen zuvor lithiiertem *tert*-Butylamin führte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht zur Bildung der Verbindung **11**, sondern ergab ein Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung. Im ^1H -NMR-Spektrum werden eine Vielzahl an Signalen beobachtet, jedoch keine, die der Verbindung **11** zugeordnet werden können.



Schema 26 Syntheseversuch von Verbindung **11** gemäß Synthesemethode B.

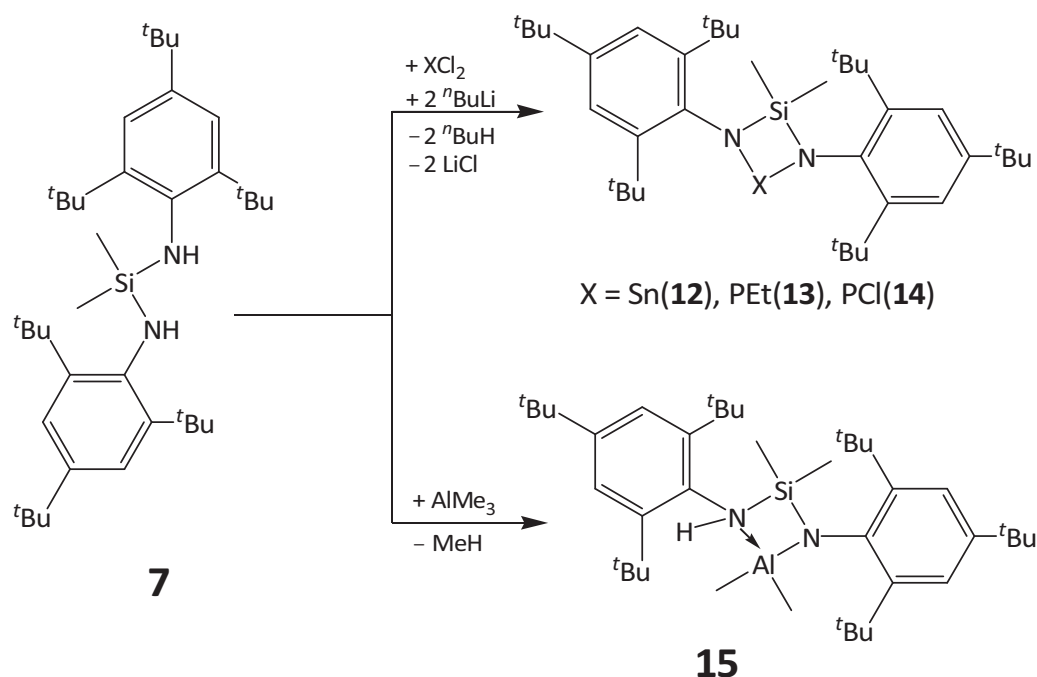
Aufgrund der geringen verfügbaren Menge der Verbindung **5** (sehr geringe Ausbeute der Synthese), konnte eine ausführliche Syntheseoptimierung der Verbindung **11** gemäß Methode B nicht durchgeführt werden. Da die notwendigen Edukte in Reinform leichter zugänglich sind und die Reaktion erfolgreich durchgeführt wurde, ist die Syntheseroute A gegenüber der Methode B vorzuziehen.

3.3. Ringschlussreaktionen mit den neu synthetisierten Diazasilanen

In diesem Abschnitt sind Versuche beschrieben, mit denen Stichprobenartig überprüft wurde, ob von den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Diazasilanen eines oder mehrere dieselbe Reaktionsvielfalt wie das *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamin aufweisen. Dabei war u.a. von Interesse, ob ein System mit sehr viel sperrigeren Substituenten am Stickstoff, wie z.B. **7**, zur Klärung des Verlaufs der Bildungsreaktion des in der Einleitung vorgestellten Tetraphosphets führen kann (Abschnitt 1.1.). Ein höherer sterische Anspruch könnte die postulierte Zwischenstufen an Folgereaktionen hindern und sie damit zugänglich machen.

3.3.1. Umsetzungen mit Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan ($\text{Tba}_2\text{SiMe}_2$) (**7**)

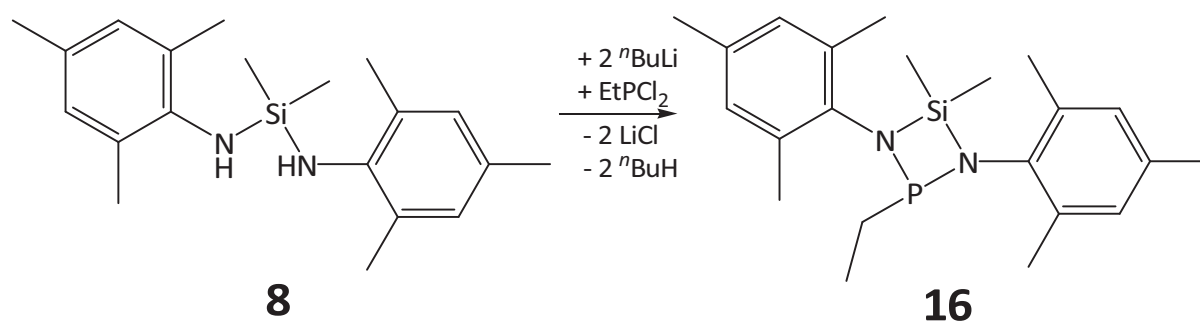
Umsetzungen mit **7** ergaben bei allen durchgeführten Versuchen nicht zufriedenstellende Ergebnisse. Schon die Lithiierung der Verbindung ließ sich nur unter 12-stündigem Erhitzen in Toluol bis zum Rückfluss durchführen. Bei allen Umsetzungen erfolgte kein nennenswerter bis kein Umsatz zu der jeweiligen Zielverbindung. Auch noch längere Reaktionszeiten führten nicht zu signifikanten Umsatzsteigerungen. Vielmehr wurden unter solch drastischen Bedingungen lediglich unter Zerfall des Eduktes Substanzgemische noch nicht untersuchter Zusammensetzung erhalten. Nach einigen der Umsetzungen wurden im ^1H -NMR-Spektrum Signale detektiert, die der Vorstufe (Tba) zugewiesen werden.

Schema 27 Geplante Umsetzungen mit **7**.

Bei den Syntheseversuchen zu Verbindungen **13** und **14** wurden mehrere Versuche unter Variation verschiedener Syntheseparameter durchgeführt, von denen jedoch keiner zu dem gewünschten Produkt führt. Vielmehr lassen die jeweiligen ^{31}P -NMR-Spektren auf eine große Anzahl unterschiedlicher Produkte schließen. Eine vollständige Trennung und Aufarbeitung der Produkte war nicht möglich. Auch mit Trimethylaluminium in siedendem Toluol war nach Mikrowellenbestrahlung über 18 Stunden kein Produkt erkennbar. Bei der Aufarbeitung konnte nur unumgesetztes **7** erhalten werden. Die Umsetzung mit Trimethylaluminium wird hierbei im Prinzip als die vielversprechendste angesehen, da davon ausgegangen werden kann, dass dieser Reaktionspartner sehr reaktiv ist, und dass die Sterik der Aminogruppen in **7** die Reaktion am geringsten beeinträchtigt, da im Zuge der Reaktion nur ein Proton abstrahiert wird und mit dem AlMe_2 -Fragment ersetzt wird. Die Reaktionsträgheit der Verbindung wird durch die Ergebnisse der röntgenographischen Kristalluntersuchung plausibel erklärt (Abschnitt 3.2.3). Ob ein Ringschluß mit dieser Verbindung grundsätzlich nicht möglich ist, müssen allerdings noch weitere zukünftige Versuche belegen.

3.3.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (**8**) mit P,P-Dichlorethylphosphan zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PEt}$ (**16**)

Um zu überprüfen, ob eine Reaktion von **8** mit einem Phosphan überhaupt möglich ist und um die Wahrscheinlichkeit einer Weiterreaktion des PCl-Fragmentes abschätzen zu können wurde zuerst eine Reaktion mit P,P-Dichlorethylphosphan durchgeführt. Bei vielen dieser Reaktionen kommt es für gewöhnlich zur unerwünschten Bildung von Nebenprodukte auf Grund der noch vorhandenen Reaktivität des Chlorphosphans. Durch die Umsetzung von zuvor lithiiertem **8** mit P,P-Dichlorethylphosphan in THF bei Raumtemperatur wird **16** nach Schema 28 in Form eines gelblichen Öls erhalten.



Schema 28 Synthese von Verbindung **16**.

Reinigungsversuche zu Verbindung **16** waren bislang nicht erfolgreich. Das eigentliche Ziel der Synthese, die Klärung der Frage, ob die Reaktion eines Phosphans mit der Verbindung **8** überhaupt möglich ist, wurde jedoch erfüllt. Da **16** nicht direkt zur Synthese eines Tetraphosphets verwendet werden kann, wurden keine weiteren Isolierungsversuche unternommen.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts in Abbildung 30 zeigt hauptsächlich Signale, die **16** zugewiesen werden können, sowie Signale des nicht abreagierten Edukts **8**.

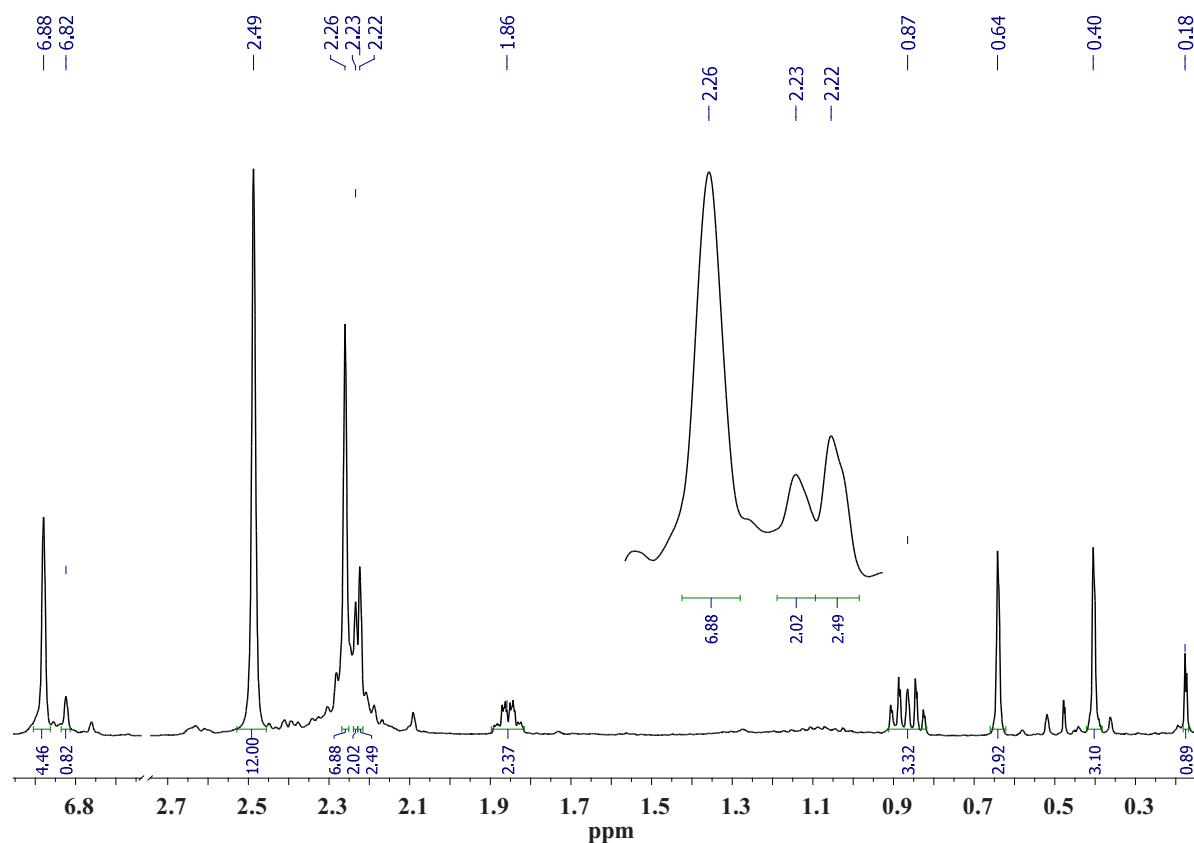


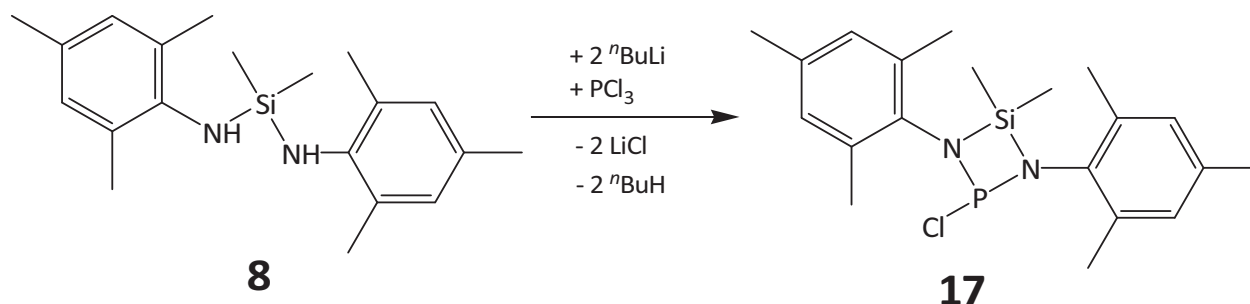
Abb. 30 ^1H -NMR des Rohprodukts der Umsetzung zu Verbindung **16**. Signale bei $\delta = 6.82$, 2.23, 2.22 und 0.18 stammen von Verunreinigung mit **8**.

Werden die Signale der Verunreinigung **8** bei $\delta = 6.82$ ppm, 2.23 ppm, 2.22 ppm und 0.18 ppm außer Acht gelassen, zeigt das Spektrum in Abb. 30 sieben Signale die dem Produkt zugeordnet werden können. Mit den zu erwartenden relativen Intensitäten von 4 : 12 : 6 : 2 : 3 : 3 : 3 liegen die bestimmten relativen Integralverhältnisse im Rahmen der Messungenauigkeit. Eine leichte Abweichung von den Erwartungswerten wird z.B. von der in der Vergrößerung in Abb. 30 gezeigten Überlagerung der Signale bei $\delta = 2.26 - 2.22$ ppm verursacht. Erfolgt die Zuordnung von hoher Anregungsfrequenz zu niedriger Anregungsfrequenz wird das Signal bei $\delta = 6.88$ ppm den Protonen des aromatischen Ringes zugewiesen, sowie die Signale bei $\delta = 2.49$ und 2.26 ppm jeweils den Wasserstoffkernen *ortho*- und *para*-ständigen Methylgruppen. Die Multipletts bei $\delta = 1.86$ und 0.87 ppm stammen von den ^1H -Resonanzen des Ethylrestes am Phosphoratom. Dabei ergibt sich als Kopplungsmuster ein überlagertes Dublett von einem Quartett für die CH_2 -Protonen und ein Dublett von einem Triplet für die Wasserstoffkerne der endständigen Methylgruppe mit

den Kopplungskonstanten $^3J(\text{P,H}) = 15.7 \text{ Hz}$ und $^3J(\text{H,H}) = 7.8 \text{ Hz}$. Erwartungsgemäß werden für die Protonen der Methylgruppen am Silicium zwei verschiedene Signale bei $\delta = 0.64$ und 0.40 ppm erhalten, da die Verbindung **16** lediglich C_s -Symmetrie besitzt. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei $\delta = 175.92 \text{ ppm}$ detektiert.

3.3.3. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (**8**) mit Phosphortrichlorid zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PCl}$ (**17**)

Da die Umsetzung von **8** mit P,P-Dichloretethylphosphan eine Reaktion zu Verbindung **16** zeigte, wurde eine analoge Reaktion mit Phosphortrichlorid nach Schema 29 durchgeführt.



Schema 29 Synthese von Verbindung **17**.

Wird die zuvor lithiierte Verbindung **8** mit Phosphortrichlorid in THF bei Raumtemperatur umgesetzt, führt dies nicht wie erwartet zu Verbindung **17**. Vielmehr resultiert ein Öl, welches ein komplexes Substanzgemisch darstellt. Um den eigentlichen Reaktionsverlauf zu erörtern, wurden tiefergehende spektroskopische und spektrometrische Analysen durchgeführt, um so den Ablauf dieser Reaktion besser verstehen zu können.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefern signalreiche ^1H -NMR-, sowie ^{31}P -NMR-Spektren, die nicht vollständig analysiert werden konnten (Abb. 31 und 32).

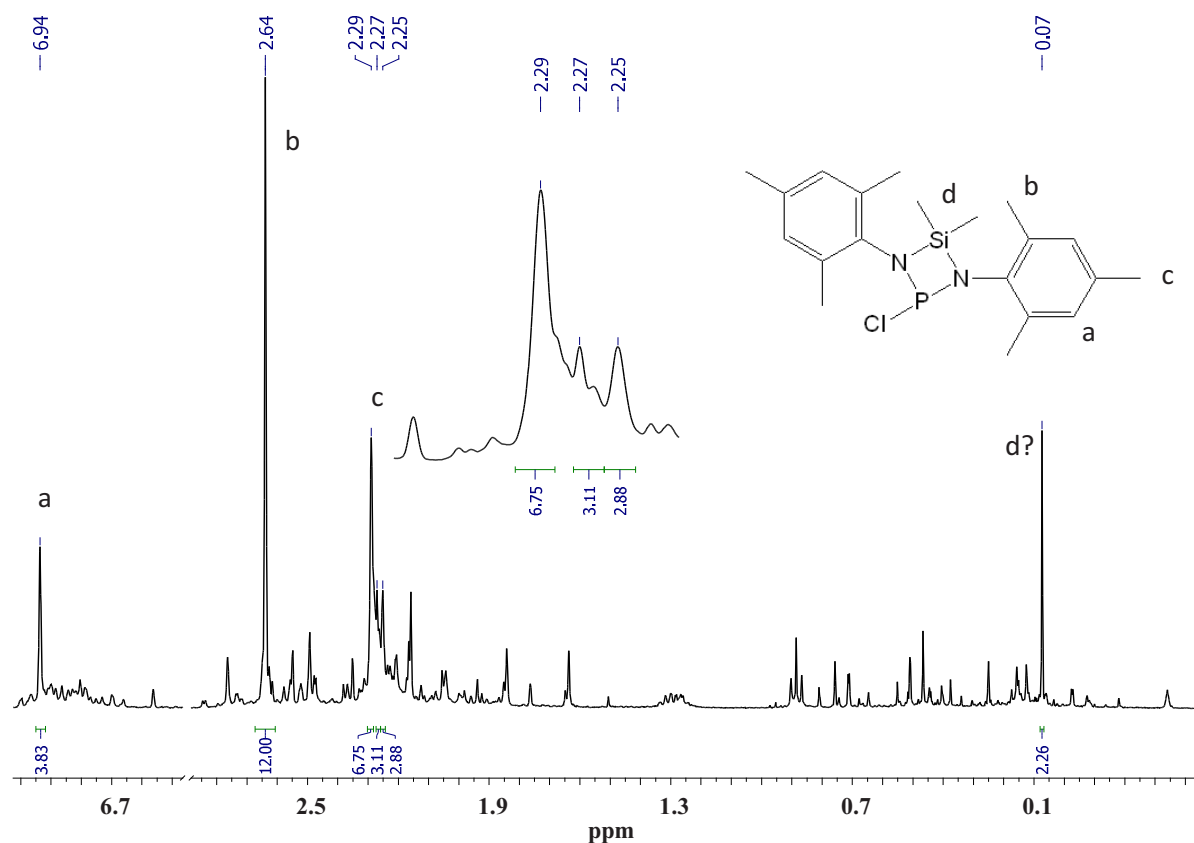


Abb. 31 ^1H -NMR-Spektrum des Öls der Umsetzung von **8** mit PCl_3 .

Wenn man sich im ^1H -NMR-Spektrum auf Signale größter Intensität bezieht, wird ersichtlich, dass das Signal, welches im Bereich der Protonen einer Methylgruppe am Silicium bei $\delta = 0.07$ ppm im Gegensatz zu der berechneten relativen Intensität von 6.00, nur eine Intensität von 2.26 aufweist, zu gering ist, um von der Verbindung **17** zu stammen.

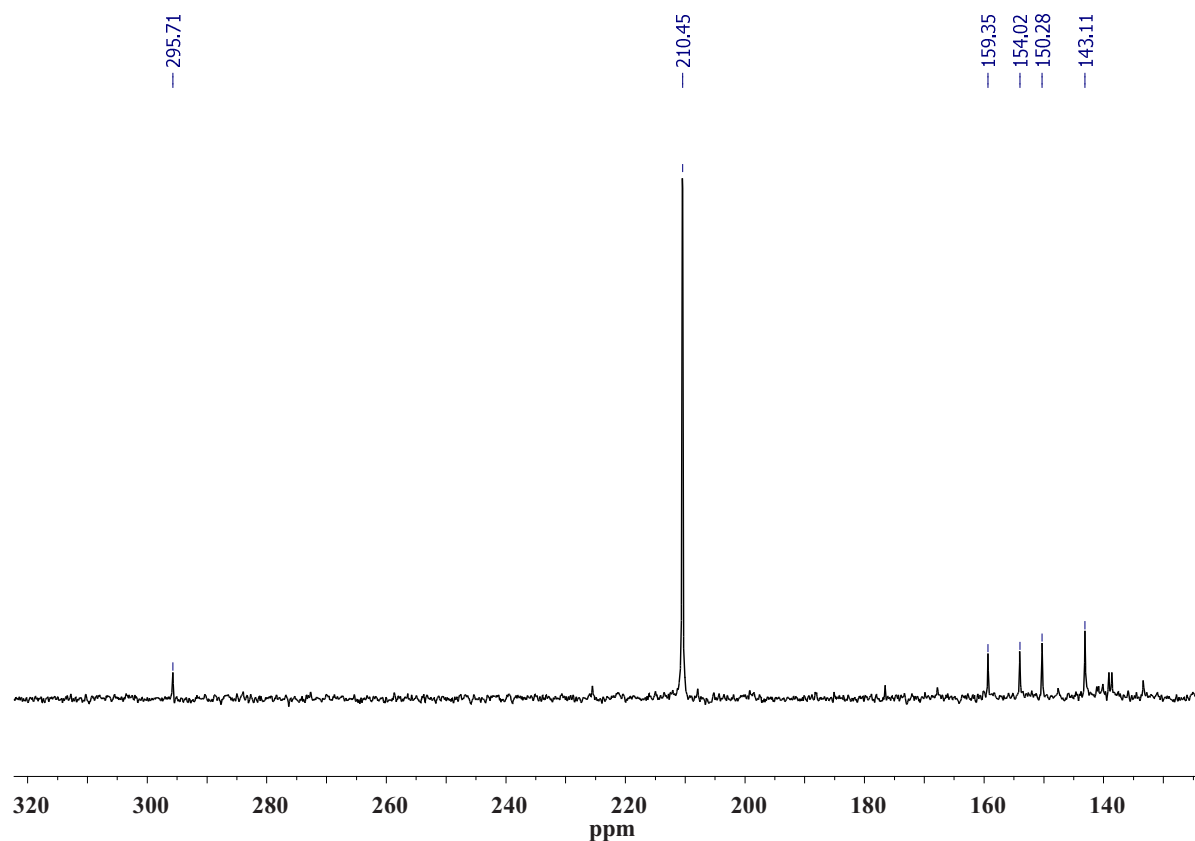


Abb. 32 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Öls der Umsetzung von **8** mit PCl_3 .

Das Hauptprodukt der Reaktion zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 210.45$ ppm. Im ^1H -gekoppelten Spektrum ist keine P-H-Kopplung zu sehen. Daneben werden noch einige Signale von Nebenprodukten beobachtet, die jedoch von wesentlich geringerer Intensität sind.

Um die einzelnen Bestandteile des Substanzgemisches zu trennen, wurde es aus *n*-Pentan umkristallisiert. Dabei schieden sich kleine farblose Kristalle ab. Für eine NMR-spektroskopische Analyse reichte die Menge der erhaltenen Kristalle jedoch nicht aus. Einer dieser plättchenförmigen Kristalle eignete sich jedoch für eine Kristallstrukturanalyse, so dass die Struktur von Verbindung **18** bestimmt werden konnte (Abb. 33).

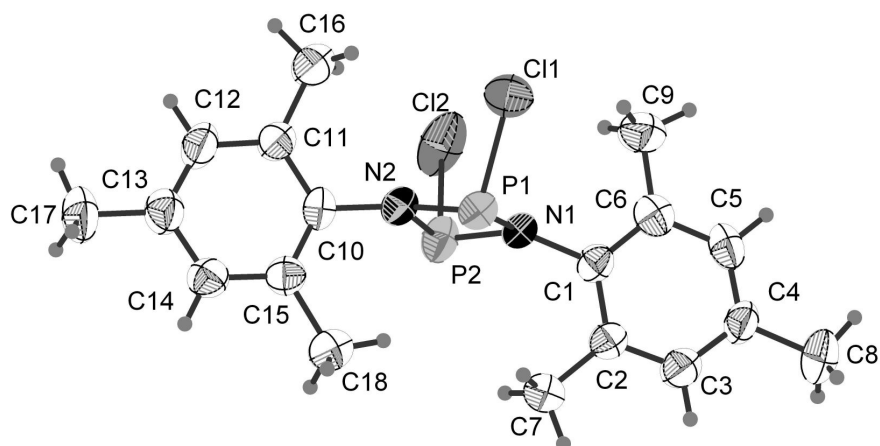


Abb. 33 Molekülstruktur der Verbindung **18**. Ellipsoide gezeichnet mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit den Gitterparametern $a = 7.6566(9) \text{ \AA}$, $b = 15.810(2) \text{ \AA}$, $c = 8.9147(14) \text{ \AA}$, $\beta = 110.016(15)^\circ$ und $Z = 2$. Die vollständigen Daten zur Kristallstrukturbestimmung befinden sich in Tab. 15, die ausgewählten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 16 aufgelistet. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde wie bereits in Abschnitt 3.1.1. (s. 17) beschrieben durchgeführt.

Tab. 15 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **18**.

Empirische Formel	$C_{18}H_{11}Cl_2N_2P_2$
Molekulargewicht	399.22 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterkonstanten	$a = 7.6566(9)$ Å $b = 15.810(2)$ Å, $\beta = 110.016(15)^\circ$ $c = 8.9147(14)$ Å
Volumen	$1013.9(2)$ Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.308 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.480 1/mm
F(000)	416
Kristallgröße	1.0 x 0.6 x 0.3 mm ³
Messbereich	$3.54^\circ < \Theta < 28.79^\circ$
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 8$ $-20 \leq k \leq 20$ $-11 \leq l \leq 11$
Gemessene Reflexe	6524
Unabhängige Reflexe	3885 [$R_{int} = 0.0367$]
Vollständigkeit	87.7 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	3885 / 1 / 218
S	1.242
Finale R-Werte [$ I > 2\sigma(I)$] ¹⁾	$R1 = 0.0576$, $wR2 = 0.1306$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0993$, $wR2 = 0.1380$
Restelektronendichte	0.331 und -0.235 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

$S = \text{Goodness-of-fit} = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p))^{1/2}$

Tab. 16 Ausgewählte Atomabstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] der Verbindung **18**.

P1-Cl1	2.102(2)
P2-Cl2	2.094(2)
P1-N1	1.700(4)
P1-N2	1.695(4)
P2-N1	1.683(4)
P2-N2	1.702(4)
N1-C1	1.456(7)
N2-C10	1.442(7)
P1...P2*	2.558(2)
N1-P1-N2	81.33(19)
N1-P2-N2	81.6(2)
P1-N1-P2	98.2(2)
P1-N2-P2	97.7(2)
N1-P1-Cl1	103.22(16)
N2-P1-Cl1	104.69(16)
P2...P1-Cl1*	113.78(8)
N1-P1-Cl1	104.25(17)
N2-P1-Cl1	104.12(17)
P2...P1-Cl1*	114.17(9)
C1-N1-P1	127.2(3)
C1-N1-P2	129.6(3)
C10-N2-P1	130.5(4)
C10-N2-P2	126.5(4)
Vierringfaltung über N1...N2-Achse	10.5
Faltungswinkel Vierring-Phenylring	89.8
	89.6

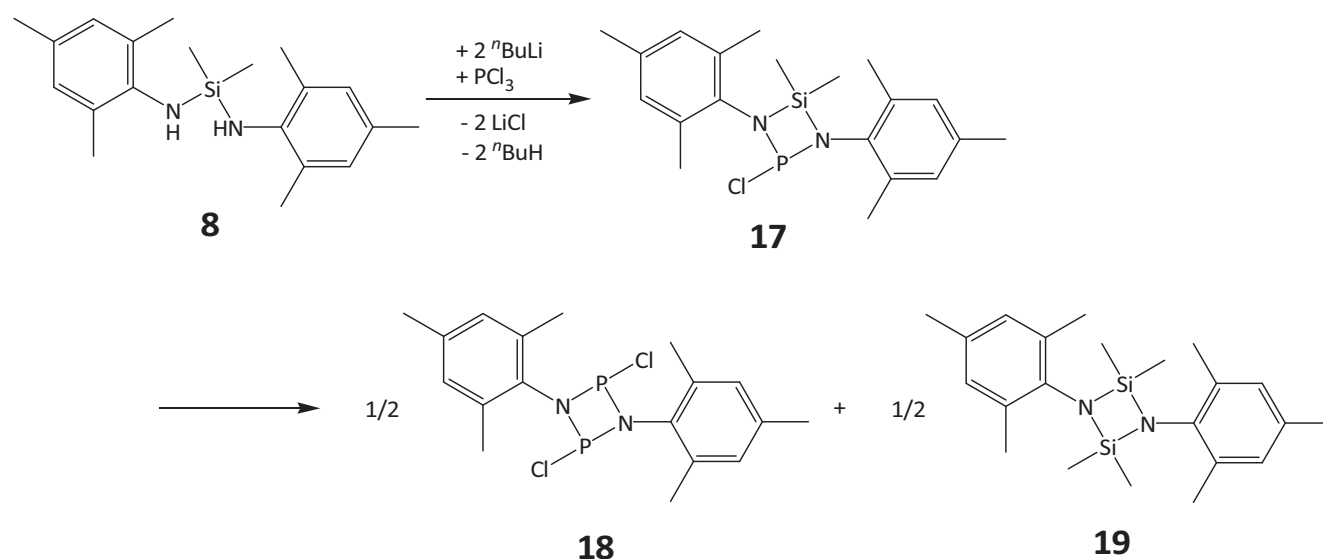
* nicht-bindend

Verbindung **18** weist einen heterocyclischen Vierring als zentrales Strukturelement auf. Die Analyse der Bindungsgeometrien der Ringatome zeigt, dass sich die Phosphoratome in der zu erwartenden trigonal-pyramidalen Umgebung (Pseudo-Tetraeder) befinden, während die Stickstoffatome eine fast planare Koordinationsfigur aufweisen. Infolge der Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome werden P-N-Bindungslängen gefunden (1.700(4) und 1.695(4) Å), die um ca. 0.06 Å kürzer als die Standardbindungslängen von P-N-Bindungen sind^[118]. Die P-Cl-Bindungen sind mit 2.102(2) und 2.094(2) Å etwas länger als die mit 2.04 Å in PCl_3 bestimmte Bindungslängen^[119]. Die größere Bindungslänge kann einerseits über die Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen erklärt werden, welche zu einer Bindungsschwächung führt, und andererseits durch sterische Gründe, da die Bindungsverlängerung zu einer Vergrößerung des Cl...Cl-Abstands führt. Bei dieser Anordnung befinden sich die Chloratome im Abstand ihrer van-der-Waals-Radien zueinander (3.60 Å). Verlängerte P-Cl-Bindungen wurden bereits bei ähnlichen Verbindungen gefunden^[120-127]. Wie aus Abb. 33 zu entnehmen ist, stehen die Chlorsubstituenten Cl1 und Cl2 in *cis*-Stellung zueinander, was mit den meisten Literaturbekannten Dichlordiphosphazane übereinstimmt^[120-127]. Untersuchungen verschiedener Dichlordiphosphazane zeigen, dass bei den Verbindungen der Substanzklasse das *cis*-Isomer thermodynamisch favorisiert wird^[124]. Einzig bei $[(2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NPCl}]_2$ ^[120] [Im Verhältnis 4 : 1 (*trans* : *cis*)] und bei $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{tBu})\text{NPCl}]_2$ ^[128] wird das *trans*-Isomer bevorzugt gebildet. Hierbei wirken bei beiden Verbindungen sterische Faktoren als Haupttriebkraft der Isomerisierung. Bei der ersten Verbindung ist es der große sterische Anspruch der *ortho*-ständigen Trifluormethylgruppen, bei der zweiten ein Zusammenwirken der *E*-Konfiguration des Alkenylrestes und der Nähe der Trimethylsilylgruppen zu den Phosphoratomen. Durch die *cis*-Stellung der Chloratome wird im Vierring eine zusätzliche Spannung erzeugt, was zu seiner Faltung führt. Die Faltung und die Auslenkung der Stickstoffatome aus einer planaren Umgebung werden von den Substituenten am Stickstoffatom bestimmt. Ein Merkmal der Kristallstruktur von **18** ist eine Ringfaltung von 10.5 ° bezogen auf die N...N-Achse und N1 und N2 sind mit Winkelsummen von 355 ° relativ weit von einer planaren Umgebung entfernt. Interessant ist noch bei der Verbindung **18** der Winkel, in dem die Phenylringe zum PNPN-Ring stehen. Es beträgt annähernd 90 ° [89.8 °, 89.6 °]. Ähnliche Winkel werden bei den Verbindungen 2,4-Dichlor-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin

(CIPNDmp)₂^[123] mit 81.17 ° und 86.97 °, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,4-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (CIPNDipp)₂^[122] mit 87.63 ° und 81.06 °, sowie bei 2,4-Dichlor-1,3-bis(2,4,6-Triisopropylphenyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (CIPNTipp)₂^[126] mit 86.47 ° und 83.87 ° gefunden. Bei ähnlichen Verbindungen mit weniger sperrigen Phenyl-Substituenten^[121, 124] werden die Phenylringe fast coplanar zum PNPN-Ring vorgefunden. Hierbei wird diese Anordnung wegen einer besseren molekularen Packung des Festkörpers bevorzugt. Die Phenylringe in der Packung können übereinander gestapelt werden und tragen so mittels π - π -Stapelwechselwirkungen zur Stabilisierung des Festkörpers bei. Bei sterischen anspruchsvollen Arylresten am Stickstoff werden Winkel vorgefunden, die zwischen diesen Werten liegen, da sich hier die Substituenten der Phenylgruppen durch ihre große Raumbeanspruchung gegenseitig stören^[120, 128]. Dihalogendiphosphazane sind durch die thermodynamische Bevorzugung des *cis*-Isomers interessante Edukt für weitere Umsetzungen. Somit werden mit anderen verbrückenden Bausteinen vorrangig Ringe gebildet anstelle von Polymer-Strukturen. Auf diese Weise hergestellte Makrozyklen zeigen eine große Vielseitigkeit, da sie in ihrer Peripherie als P-Donoren agieren und ihre Hohlräume als Wirte für Metalle und Anionen eingesetzt werden können^[125].

Die GC/MS-massenspektrometrische Untersuchung des Öls weist weder auf Fragmente der Verbindung **17** mit $m/z = 390.96$ noch der Verbindung **18** mit $m/z = 399.23$ hin. Als Signal höchster Masse kann hier nur ein Signal mit $m/z = 382$ detektiert werden, welches dem Molekülion $[(\text{Me}_2\text{SiNMe})_2]^+$ und somit der Verbindung **19** zugeordnet wird. Desweiteren wird ein Signal bei $m/z = 191$ beobachtet, welches dem Zerfallsprodukt $[\text{Me}_2\text{SiNMe}]^+$ entspricht.

Die durchgeführten Analysen der Reaktionsendprodukte weisen also darauf hin, dass die Verbindung **17** in einer Art Metathesereaktion zu den Verbindungen **18** und **19** gemäß Schema 30 weiterreagiert. Diese stellen auch nachweislich die Hauptbestandteile des Öls dar. Eine Isolierung der Verbindung **17** war bisher nicht möglich.



Schema 30 Verlaufsschema der Umsetzung von **8** mit PCl_3 .

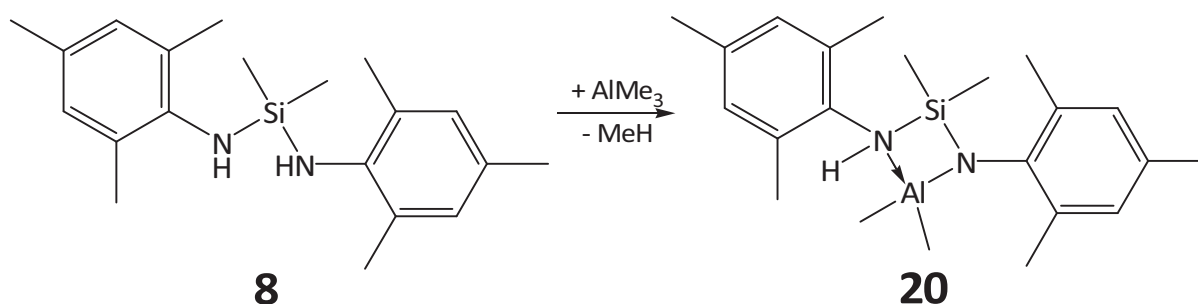
Die Folgereaktion zum Diazadiphosphetidin und Diazadisilan wird bei der Synthese des Phosphasiletidins des *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilandiamins ebenfalls beobachtet, tritt aber erst bei der destillativen Aufarbeitung auf, wenn die Substanz hoher thermischer Belastung ausgesetzt wird. Anscheinend ist es bei der Synthese der Verbindung **17** der geringere sterische Anspruch des Amin-Restes, der die Austauschreaktion schon bei tieferen Temperaturen zulässt.

Im Rahmen einer anderen Arbeit im Arbeitskreis konnten Kristalle der Verbindung **17** erhalten und eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Die Isolierung der Verbindung aus Lösung erfolgte dort allerdings nicht. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum außer dem Signal bei $\delta = 210.45 \text{ ppm}$ ein weiteres Signal bei $\delta = 209.99 \text{ ppm}$, welches der Verbindung **17** zugeordnet werden kann [persönliche Mitteilung von Verena Breuers, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf].

Aufgrund der Ergebnisse dieses und des vorherigen Abschnitts kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung **8** als Edukt die Synthese eines Hexaphosphinins gegenüber eines Tetraphosphets begünstigt, da der räumliche Anspruch der Mesitylreste so gering ist.

3.3.4. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (8**) mit Trimethylaluminium zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesNH})(\text{MesN})\text{AlMe}_2$ (**20**)**

Da die Reaktion mit Phosphane möglich ist, wurde auch überprüft, ob die Verbindung **8** mit Trimethylaluminium in analoger Weise wie mit *N,N*-Di-*tert*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilandiamin reagiert. Durch Reaktion von **8** mit einem leichten Überschuss Trimethylaluminium in *n*-Pentan wird **20** als farbloser Feststoff erhalten.



Schema 31 Synthese von Verbindung **20**.

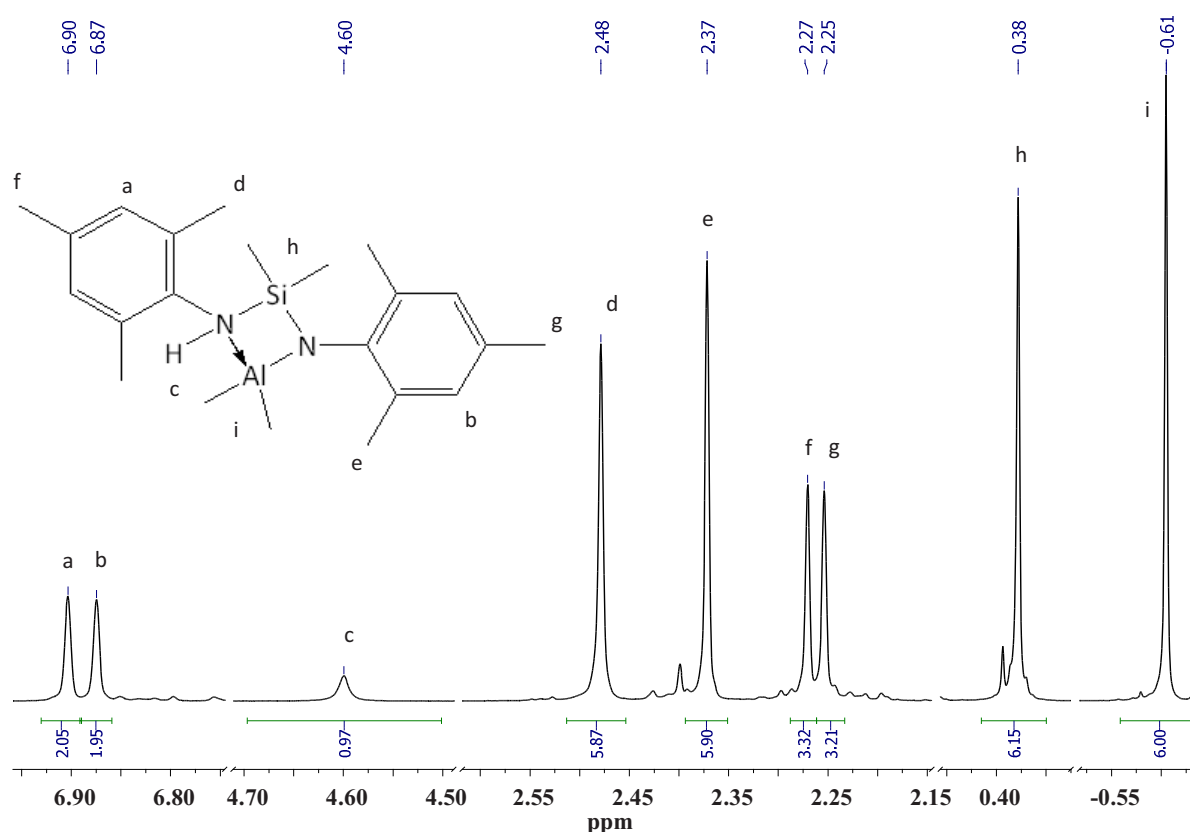


Abb. 34 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **20**.

Das in Abb. 34 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Zuordnung der neun Signale der Verbindung **20** für die das Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 6 : 6 : 3 : 3 : 6 : 6 beobachtet wird. Hierbei zeigt sich, dass die Protonen der Methylgruppen am Silicium und am Aluminium jeweils nur ein gemeinsames Signal ergeben. Bei der Verbindung **2** werden im ^1H -NMR-Spektrum für die zwei Gruppen insgesamt vier Signale beobachtet. Dieser Sachverhalt kann damit erklärt werden, dass bei der Verbindung **20** die N-H-funktionalisierte Aminogruppe nach Ringöffnung eine Inversion bzw. ein Rotation vollziehen kann, die bezüglich der NMR-Zeitskala schnell abläuft^[129]. Somit ergibt sich für die Protonen jeweils ein gemittelt Signal. Der Übersicht halber verdeutlicht Abbildung 35 die Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum.

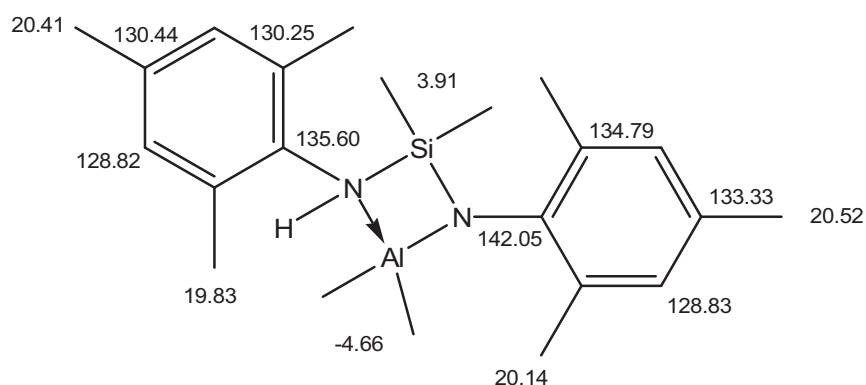
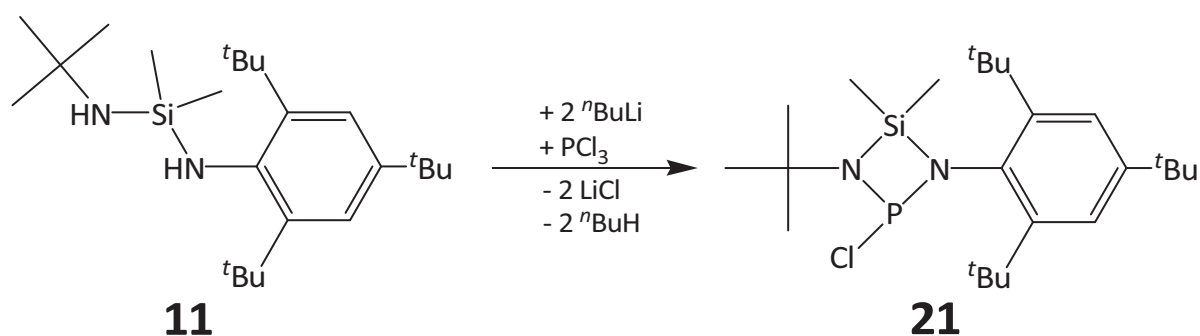


Abb. 35 Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale zu der Verbindung **20**.

Bei der schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Verbindung **20** ist im Raman-Spektrum die N-H-Valenzschwingung der N-H-funktionalisierten Aminogruppe durch eine sehr schwache Bande bei $\nu = 3366\text{ cm}^{-1}$ sichtbar.

3.3.5. Umsetzung von 2,4,6-tri-*tert*-butyl-*N*-((*tert*-butylamino)dimethylsilyl)anilin (**11**) mit Phosphortrichlorid zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Tba})(^t\text{BuNH})\text{PCl}$ (**21**)

Durch Reaktion von der zuvor lithiierten Verbindung **11** mit einer äquimolaren Menge Phosphortrichlorid wird, unter Bildung von *n*-Butan und Lithiumchlorid, 1-*tert*-Butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,2 λ^3 ,4-diazaphosphasiletidin (**21**) in Form eines farblosen Pulvers erhalten.



Schema 32 Synthese von Verbindung **21**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 36) wird ersichtlich, dass die freie Drehbarkeit der Tris(*tert*-butyl)phenylgruppe um die N-C-Bindung durch den sterischen Einfluss der *tert*-Butylgruppen und des Chlorsubstituenten eingeschränkt ist. Dadurch werden im ^1H -NMR-Spektrum von der Verbindung bei Raumtemperatur insgesamt acht Signale mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 9 : 9 : 9 : 9 : 3 : 3 gefunden.

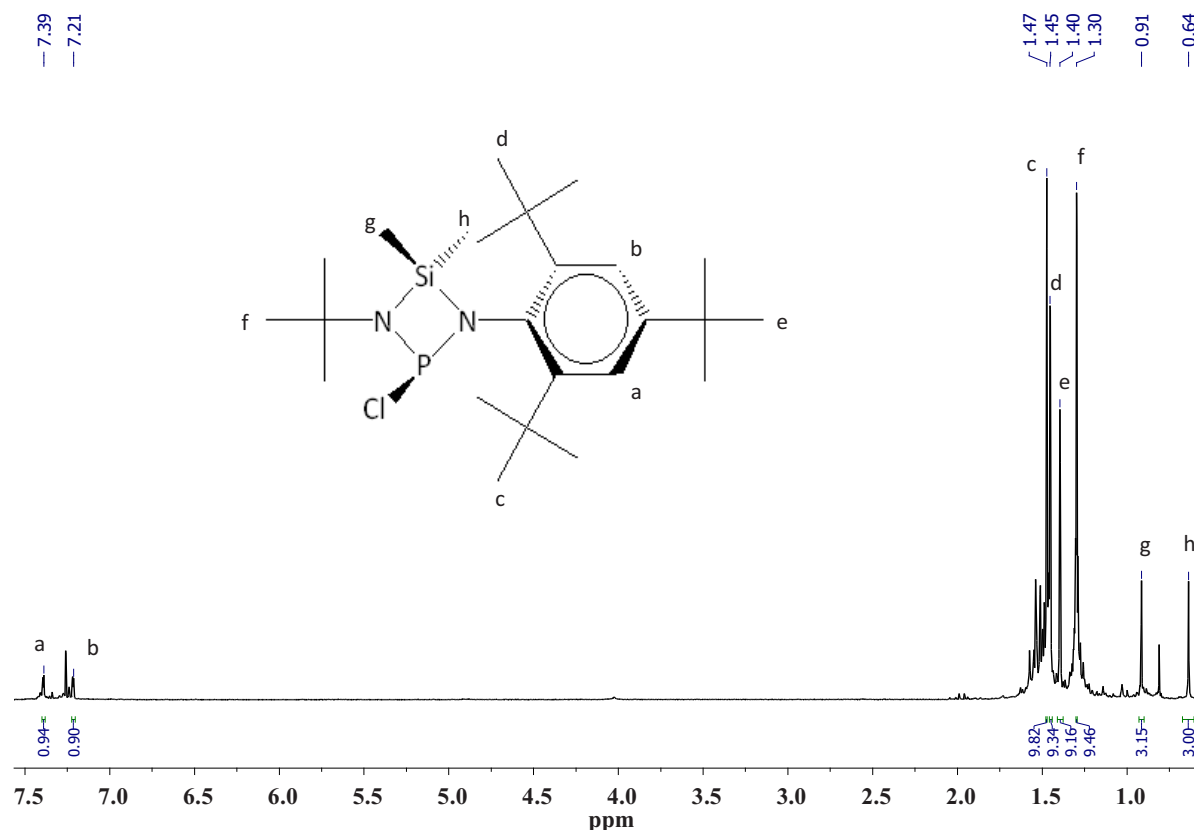


Abb. 36 ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts der Synthese von Verbindung **21**.

Die Signale werden von hoher Anregungsfrequenz ausgehend den Protonen des Phenylrings mit $\delta = 7.39$ und 7.21 ppm, der *ortho-tert*-Butylgruppen mit $\delta = 1.47$ und 1.45 ppm, der *para-tert*-Butylgruppe mit $\delta = 1.40$ ppm, der *tert*-Butylgruppe mit $\delta = 1.30$ ppm und den Wasserstoffkernen der Methylgruppen am Silicium mit $\delta = 0.91$ und 0.64 ppm zugeordnet. Die gehinderte Drehung der N-C-Bindung spiegelt sich natürlich auch in dem ^{13}C -NMR-Spektrum wieder. Daher werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **21** insgesamt 16 Signale beobachtet. Die Zuordnung der Signale erfolgte mithilfe der Aufnahme eines zweidimensionalen NMR-Spektrums (HMBC, HMQC). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die erfolgte Zuweisung in Abbildung 37 wiedergegeben.

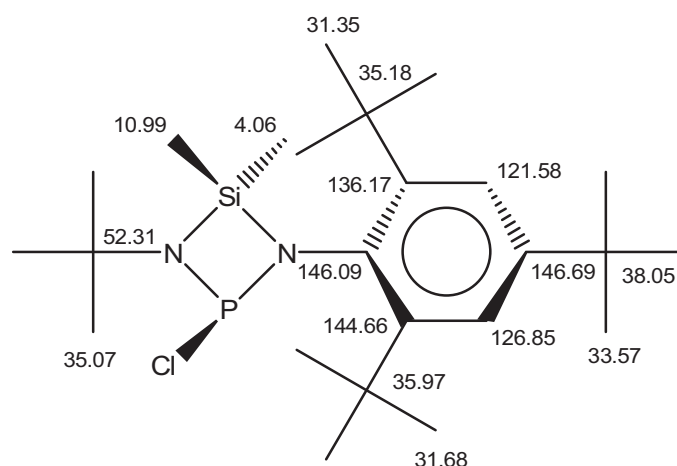


Abb. 37 Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **21**.

Beim $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment wird ein Signal bei $\delta = -21.98$ ppm erhalten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird nur ein einziges Singulett bei $\delta = 211.44$ ppm beobachtet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt ebenfalls nur ein Singulett d.h. eine P-H-Kopplung wird nicht beobachtet.

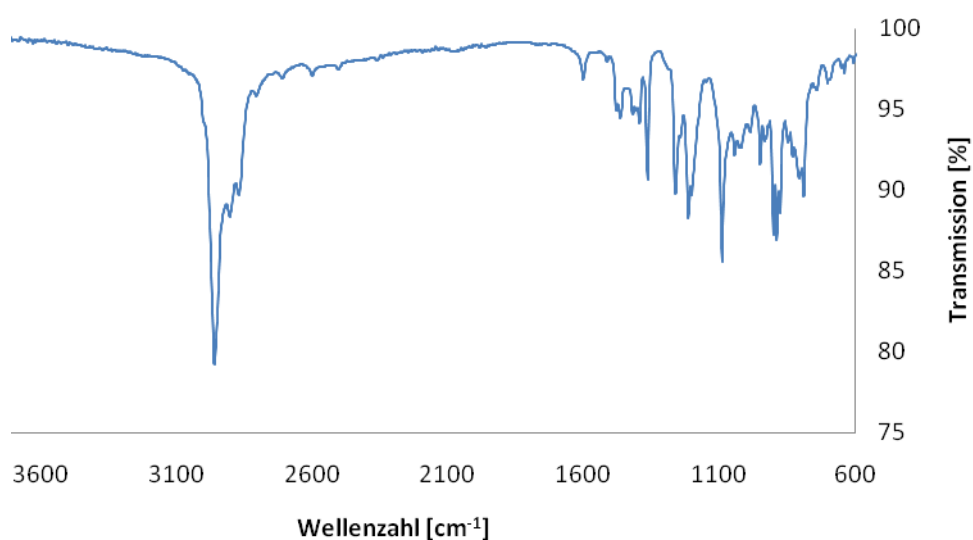


Abb. 38 IR-Spektrum der Verbindung **21**.

Das IR-Schwingungsspektrum der Verbindung **21** in Abb. 38 zeigt die Bande der für diese Substanzklasse typischen Deformationsschwingung des N-Si-N-Fragments bei $\nu = 1213 \text{ cm}^{-1}$ und das Bandenpaar bei $\nu = 1394$ und 1364 cm^{-1} , welches auf *tert*-Butylgruppen hinweist.

Das IR-Spektrum wurde an der Luft gemessen, indem die Substanz erst kurz vor Beginn der Messung aus dem zur Raman-Spektroskopie verwendeten Markröhrchen entnommen wurde.

Aus einer *n*-Pentan Lösung lassen sich Kristalle der Verbindung **21** erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung **21** kristallisiert lösemittelfrei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 21.2775(12)$ Å, $b = 10.3502(7)$ Å, $c = 12.5275(6)$ Å, $\beta = 105.749(6)^\circ$ und $Z = 4$ in Form kleiner rechteckiger gelber Kristalle. Die weiteren Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 17 angegeben. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde wie bereits in Abschnitt 3.1.1. (s. 17) beschrieben durchgeführt. Ausgesuchte Atomabstände und Winkel sind in Tab. 18 angegeben.

Tab. 17 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von **21**.

Empirische Formel	C ₂₄ H ₄₄ ClN ₂ PSi
Molekulargewicht	455.12 g/mol
Messtemperatur	123(2) K
Strahlung, Wellenlänge	Mo-K α , 0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 21.2775(12) Å <i>b</i> = 10.3502(7) Å, β = 105.749(6) ° <i>c</i> = 12.5275(6) Å
Volumen	2655.3(3) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.138 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.262 1/mm
F(000)	992
Kristallgröße	0.21 x 0.15 x 0.03 mm ³
Messbereich	1.99 ° < Θ < 25.00 °
Index-Bereich	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	33845
Unabhängige Reflexe	4672 [<i>R</i> _{int} = 0.1857]
Vollständigkeit	99.8 %
Verfeinerungsmethode	Kleinste Fehlerquadrate
Daten / Restraints / Parameter	4672/ 0 / 298
S	0.621
Finale <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ¹⁾	<i>R</i> 1 = 0.0492, <i>wR</i> 2 = 0.0799
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1312, <i>wR</i> 2 = 0.0922
Restelektronendichte	0.447 und -0.308 e ⁻ /Å ³

¹⁾ $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (wF_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$;

S = Goodness-of-fit = $(\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p))^{1/2}$

Tab. 18 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung **21**.

P1-Cl1	2.1860(15)
P1-N1	1.700(3)
P1-N2	1.676(3)
Si1-N1	1.770(3)
Si1-N2	1.742(3)
Si1-C23	1.848(4)
Si1-C24	1.841(4)
N1-C1	1.461(4)
N2-C19	1.489(5)
P1...Si1*	2.5515(18)
N1-P1-N2	86.19(16)
N1-Si1-N2	82.09(16)
Si1-N1-P1	94.62(15)
Si1-N2-P1	96.54(16)
N2-P1-Cl1	102.84(12)
N1-P1-Cl1	104.83(12)
Si1...P1-Cl1*	105.17(6)
N2-Si1-C24	116.76(19)
N1-Si1-C24	115.87(17)
N2-Si1-C23	109.80(17)
N1-Si1-C23	122.47(18)
C23-Si1-C24	107.9(2)
C1-N1-P1	119.9(3)
C1-N1-Si1	144.6(3)
C19-N2-P1	128.4(3)
C19-N2-Si1	134.2(3)
Vierringfaltung über N1...N2-Achse	7.6
Faltungswinkel Vierring-Phenylring	54.9

* nicht-bindend

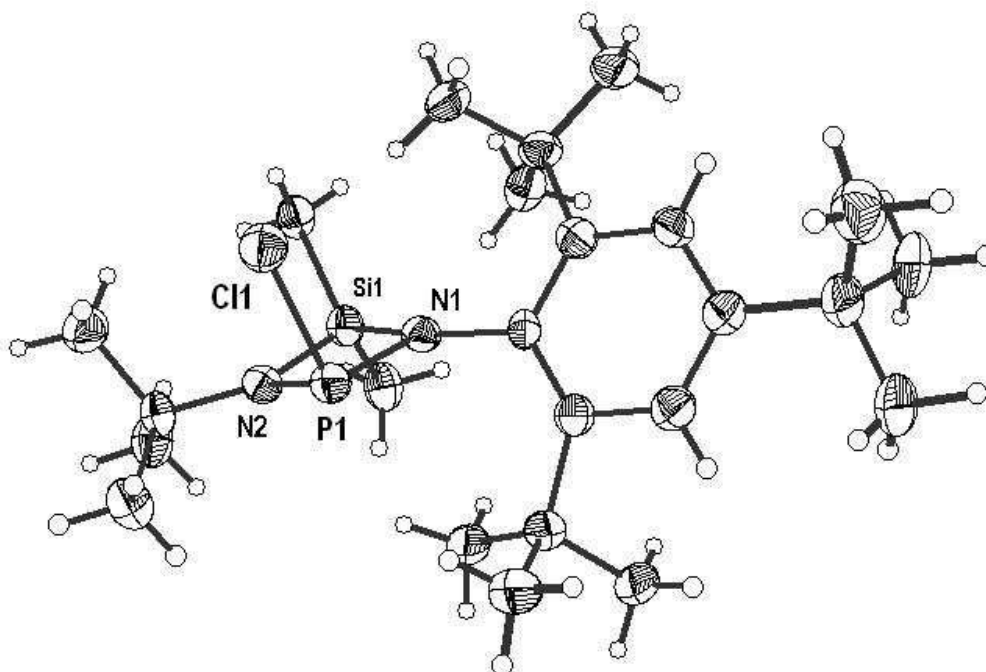


Abb. 39 Molekülstruktur der Verbindung **21** im Festkörper. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Abbildung zeigt nur eine der zwei möglichen Orientierungen der *para-tert*-Butylgruppe, die im Kristall gefunden werden.

Abbildung 39 zeigt, unter Vernachlässigung einer Fehlordnung der *para-tert*-Butylgruppe, die ausgewählte asymmetrische Einheit der Kristallstruktur, die ein vollständiges Molekül umfasst. Die zwei Splitpositionen der *para-tert*-Butylgruppe erlauben eine bessere Packung der Moleküle im Festkörper. In der Verbindung hat das Si1-Atom erwartungsgemäß eine verzerrt-tetraedrische Umgebung. Im Einklang mit dem VSEPR-Modell^[130, 131] befindet sich das P1-Atom in einer pseudo-tetraedrischen Umgebung, bedingt durch die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaars. Der Ring bestehend aus N1-Si1-N2-P1 ist nahezu planar mit einem Faltungswinkel von 7.6 °. Dabei trägt das Si1 die Hauptlast der Ringspannung mit einem N1-Si1-N2-Bindungswinkel von 82.09(16) °. Auffällig an der Struktur ist auch hier die nahezu planare Umgebung der beiden Stickstoffatome mit Bindungswinkelsummen von ungefähr 359 ° an beiden Stickstoffatomen. Untersuchungen

der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) ähnlicher Verbindungen^[41] zeigen, dass das einsame Elektronenpaar seinen Lokalisierungsbereich jeweils ober- und unterhalb der Stickstoffebene hat und dabei keinerlei stereochemische Aktivität aufweist. Hierbei weist das Orbital des nichtbindenden Elektronenpaars einen hohen Grad an p-Charakter auf. Dieser Fall wird häufig angetroffen, wenn Stickstoff durch Ringbildung oder aus sterischen Gründen in eine planare Umgebung gezwungen wird. Dabei kann es bei „weichen“ Bindungspartnern wie Silicium oder Phosphor zu einer Verwachsung der Lokalisierungsbereiche des einsamen Elektronenpaars und den der Bindungselektronen kommen; jedoch nicht in der Art, dass von π -Bindungsanteilen gesprochen werden kann. Die bestimmten Bindungslängen innerhalb des Rings in Tab. 18 sind bedingt durch die Verwachsung der Lokalisierungsbereiche kürzer als die Standardlängen für Einfachbindungen mit 1.76 Å für P-N-Bindungen und 1.80 Å für Si-N-Bindungen, aber deutlich länger als eine Doppelbindung mit einem typischen P=N-Abstand von 1.52 Å bzw. einem typischen Si=N-Abstand von 1.56 Å^[118]. Diazadisilanringe mit Si-N-Bindungslängen von 1.747(2) Å sind bekannt^[132] und in dem in Abschnitt 3.3.3. beschriebenen Diphosphazan **18** wurden P-N-Abstände von 1.683(4) – 1.702(4) Å gefunden. Die Bindungslängen in dem Vierring der Verbindung **21** zeigen, dass die Si1- (1.770(3) Å) und die P1- (1.700(3) Å) Bindungen zu N1 um ca. 0.03 Å länger sind als die Bindungen zu N2 mit 1.742(3) Å und 1.676(3) Å. Bedingt durch diese längeren Bindungen ist auch der Si1-N1-P1-Winkel mit 94.62(15) ° deutlich spitzer als der entsprechende Si1-N2-P1-Winkel mit 96.54(16) °. Dies wird hervorgerufen durch den sterischen Einfluss der *ortho-tert*-Butylgruppen des Supermesitylrests. Die Drehung des Phenylrests um 55.0 ° zur Vierringebene sorgt dafür, dass die *ortho-tert*-Butylgruppen den größtmöglichen Abstand auf die Methylgruppen des Siliciums und des Chloratoms erhalten. Auffällig bei dieser Verbindung ist die sehr lange P1-Cl1-Bindung mit 2.1860(15) Å, die um 0.14 Å länger als die Summe der Kovalenzradien ist^[118]. Vergleiche mit Verbindungen ähnlichen Aufbaus zeigen, dass P-Cl-Abstände von 2.166(2) Å^[133], 2.163(2) Å^[134] und 2.2047(13) Å^[49] möglich sind. Der Winkel zwischen der P1-Cl1-Bindungsrichtung und der P1...Si1-Achse beträgt 105.17(6) °.

Es ist somit im Zuge dieser Arbeit gelungen dem Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilandiyl-Fragment verwandte Verbindungen zu synthetisieren und diese bereits stichprobenartig in Ringschlussreaktionen einzusetzen. Mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen könnte in weiterführenden Arbeiten u.a. überprüft werden, ob ein Diazasilan wie **11** mit seinen sperrigeren Substituenten die postulierte Zwischenstufe der Tetraphosphetsynthese, welche in Schema 4 in Abschnitt 1.1. (s. 4) gezeigt ist, stabilisieren kann. Ein weiterer interessanter Aspekt für zukünftige Arbeiten wäre die Synthese von λ^5 -Hexaphosphininen, welche vorzugsweise bei Verwendung von Bis(amino)silanen mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten entstehen sollten, wie z.B. **8**.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitsmethoden und Analyseverfahren

Zur Durchführung der beschriebenen Reaktionen zur Reaktionskontrolle, sowie zur Analyse der synthetisierten Verbindungen wurden folgende Geräte und Methoden eingesetzt.

4.1.1. Verwendete Edukte und Lösungsmittel

Die für die Synthesen benötigten Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich oder wurden mit Hilfe der angegebenen Literaturvorschriften hergestellt (Tab. 19).

Tab. 19 Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheitsgrad	Hersteller / Literatur
<i>N,N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-Si,Si-dimethylsilandiamin		[1]
1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4-aluminabutan		[16, 66]
2,4,4-Trimethyl-3,5-di- <i>tert</i> -butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-lithiahexan		[8]
TBB		[135]
Benzol	techn.	
Aluminiumtrichlorid		
<i>tert</i> -Butylchlorid	z.S.	Fluka
TBN		[136]

HNO ₃ (rauchend)	p.A.	Merck
TBA		[137]
Zink-Pulver	p.A.	Merck
Dimethyldichlorsilan	p.A.	Merck
Trimethylaluminium	c = 2.0 mol/l in Hexan	Aldrich
Phosphortrichlorid		
2,4,6-Trimethylanilin	> 98 %	Fluka
<i>n</i> -Butyllithium	c = 1.6 mol/l in Hexan	Acros
<i>tert</i> -Butyllithium	c = 1.5 mol/l in Pentan	Acros
<i>tert</i> -Butylamin	99 %	Acros
(<i>tert</i> -Butylamino)dimethylchlorsilan		[112]
P,P-Dichlorethylphosphan	95 %	Aldrich
<i>N,N'</i> -Di-(2,4,6-trimethylphenyl)- <i>Si,Si</i> -dimethylsilandiamin		[114]
Zinn(II)-chlorid		

Die verwendeten Lösemittel wurden nach gängigen Verfahren getrocknet^[138] und unter einer Schutzgasatmosphäre über Molekularsieb aufbewahrt.

4.1.2. Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mit trockenen Lösemitteln unter Schutzgasatmosphäre (N₂ aus der hausinternen Versorgung oder Argon 5.0, Air Liquide) mit Hilfe der Schlenk-Technik an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur

durchgeführt^[139-145]. Der hauseigene Stickstoff wurde zusätzlich mit Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Einsatz bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt und vor der Benutzung an einer Vakuumapparatur durch dreimaliges aufeinander folgendes Evakuieren und Fluten mit Schutzgas sekuriert. Die Zugabe der Lösemittel und der Eduktlösungen erfolgte mit Spritzen oder durch einen Teflonschlauch. Diese wurden bei 100 °C im Trockenschrank aufbewahrt und vor der Benutzung mit Inertgas gespült. Die Zugabe von Feststoffen erfolgt ebenfalls im Stickstoffgegenstrom nach mehrmaligem, sorgfältigem Sekurieren.

Die gasvolumetrisch gesteuerten Zugaben erfolgten mithilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur deren Volumen zuvor genau bestimmt wurde, ausgestattet mit einem Kapazitätenmanometer der Firma Leybold (DI 200 Drucksensor).

Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes wurden mit einem Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt bzw. mit einem Perkin-Elmer EA240 durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

^1H -, ^7Li -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX 200 MHz Spektrometer, Bruker DRX 500 MHz Spektrometer oder Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanzen in den jeweils angegebenen deuterierten Lösemitteln gelöst. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel beziehungsweise deren ^{13}C Signale referenziert:

- CDCl_3 : ^1H 7.26 ppm; ^{13}C 77.00 ppm.
- Toluol- d_8 : ^1H 2.09 ppm.
- Benzol- d_6 : ^1H 7.15 ppm; ^{13}C 128.39 ppm.
- THF- d_8 : ^1H 3.58 ppm; ^{13}C 67.57 ppm.

Die weiteren Kerne auf externe Standards referenziert:

- ^7Li -NMR-Spektren: 0.1 M LiCl in D_2O (0 ppm).
- ^{27}Al -NMR-Spektren: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (0 ppm).
- ^{29}Si -NMR-Spektren: TMS (0 ppm).

Die Zugabe eines internen Standards entfiel in diesen Fällen. In der Regel wurde die Zuordnung der ^1H und ^{13}C Signale über HMBC- (heteronuclear multiple bond coherence) und HMQC- (heteronuclear multiple quantum coherence) Experimente gestützt^[146]. Die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte über INEPT- (insensitive nuclei enhancement by polarization transfer) Experimente^[146]. Die Registrierung der Spektren von luftempfindlichen Reaktionsgemischen sowie von hydrolyseempfindlichen Proben erfolgte unter inerten Bedingungen in NMR-Röhrchen mit einem Glasventil und einer PTFE-Spindel (Young, London)^[147, 148]. Luftempfindliche Proben von Feststoffen wurden in einer Inertgasbox in ein NMR-Röhrchen eingefüllt und das wasserfreie deuterierte Lösemittel bei $-195.8\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum aufkondensiert. Für die Simulation der NMR-Spektren wurde das Programm *GNMR* verwendet^[64].

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mittels EI (electron impact ionisation) und GC/MS (gas chromatography/massspectroscopy) erhalten. Zur Messung standen folgende Geräte zur Verfügung:

Finnigan MAT 8200 (m/z bis 2000)

Thermo Finnigan Trace DSQ (m/z bis 1050)

Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (EDAX)

Die röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen wurden mit einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer des Typs Eagle II μ -Probe der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Taunusstein, Deutschland) durchgeführt. Bei den Messungen wurde ein stickstoffgekühlter Silicium-Lithium-Detektor der Firma EDAX (Mahwah, USA) verwendet. Die anregende Strahlung der Rhodium-Röntgenröhre wurde durch eine Monokapillare auf die Probe gelenkt, die eine punktuelle Bestrahlung ermöglichte. Die Probe konnte zudem unter dem fixen Anregungsstrahl bewegt werden, so dass verschiedene Bereiche der Probe untersucht werden konnten und näherungsweise auch eine zerstörungsfreie Verteilungsanalyse möglich war.

Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Digilab Excalibur FTS 3500-Spektrometer aufgezeichnet. Das Gerät verfügte über einen peltiergekühlten DTGS-Detektor aus deuteriertem Triglycinsulfat. Als Messmethode wurde die ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) verwendet. Der Meßbereich der IR-Spektren lag bei Verwendung der ATR-Technik im Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 510 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} (außer wenn mit aufgeführt). Der Strahlteiler bestand aus KBr, der ATR-Kristall aus ZnSe oder Diamant.

Die Raman-Messungen wurden mit einem Raman-Spektrometer des Typs Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab durchgeführt. Als Laserquelle verfügte das Gerät über einen diodengepumpten, neodymdotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall mit dem Strahlung einer Wellenlänge von $1.064\text{ }\mu\text{m}$ mit einer maximalen Leistung von 2 Watt erzeugt wurde. Der Germanium-Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, der Strahlteiler bestand aus Quarz. Es waren Messungen im Wellenzahlbereich von 70 bis 3600 cm^{-1} (Stokes) bzw. -120 bis -3600 cm^{-1} (Anti-Stokes) möglich. Die hochaufgelösten Raman-Messungen mit einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} erfolgten an einem Raman-Spektrometer des Typs Multi Ram der Firma Bruker, ausgestattet mit einer Nd-YAG Laserquelle mit dem Strahlung einer Wellenlänge von $1.064\text{ }\mu\text{m}$ mit einer maximalen Leistung von 500 mW. Bei diesem Gerät

wurde ein ungekühlter Indium-Gallium-Arsenid-Detektor verwendet. Zwecks Beschreibung der Banden bzw. Linien der IR- und Ramanspektren wurden folgende Abkürzungen genutzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit. ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung (ρ = Schaukelschwingung, τ = Torsionsschwingung, ω = Nickschwingung).

Kristallstrukturanalyse

Die Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Stoe IPDS 1 Diffraktometer (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) durchgeführt, welches mit einer Kühlanlage der Firma Oxford Cryostream ausgestattet war. Die verwendete Röntgenstrahlung war eine graphitmonochromatisierte Mo-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Kristalle wurden während der Messung bei 123 K im Stickstoffstrom gekühlt, bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass alle Diffusionsvorgänge im Kristall soweit verlangsamt sind, dass sie vernachlässigt werden können. Die Strukturlösungen bzw. Verfeinerungen wurden mit dem Programmpaket *SHELX-97*^[149] durchgeführt. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Strukturbilder wurden mit dem Programm *Diamond 3*^[150] erstellt.

4.2. Synthesevorschriften von $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ und seinen Mono- und Bis-(THF)-Addukten

4.2.1. Synthese von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ (**1**)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Literatur^[8]:

Eine Lösung von 2.28 g (8.82 mmol) *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilanedi-amin in 10 ml Benzol wird in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] mit 5.5 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 8.82 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt und 5 min auf 80 °C erhitzt. Bei vermindertem Druck wird das Lösemittel abgezogen. Der weiße Rückstand wird in einer Glove-Box in ein Sublimationsrohr überführt und anschließend im dynamischen Vakuum bei $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ und 120 °C sublimiert. Das zuerst aufsteigende gelbliche Öl wird mit einem Heißluftföhn zum oberen Ende des Sublimationsrohrs geföhnt, um es von dem Hauptprodukt zu trennen. **1** wird in Form eines farblosen Pulvers erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{AlLiN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 264.39 g/mol

Ausbeute: 1.93 g (7.29 mmol) an **1** (83% d. Th.)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	54.51	11.44	10.60
gefunden	53.89	11.48	10.44

NMR-Spektroskopie:**In Benzol-d₆:**

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, c = 0.17 mol/l, ppm) δ = 1.18 (s, 18H; C(Me)₃), 0.48 (s, 3H; Si(Me)), 0.12 (s, 3H; Si(Me)), -0.24 (s, 3H; Al(Me)), -0.91 (s, 3H; Al(Me)).

⁷Li-NMR (155.5 MHz, 25 °C, c = 0.17 mol/l, ppm) δ = -2.16.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, c = 0.17 mol/l, ppm) δ = 50.41 (s, 2C; C(Me)₃), 36.40 (s, 6C; C(Me)₃), 9.02 (s, 1C; Si(Me)), 7.90 (s, 1C; Si(Me)), -3.98 (s, 1C; Al(Me)), -6.29 (s, 1C; Al(Me)).

²⁷Al{¹H}-NMR (104.3 MHz, Benzol-d₆, 25 °C, c = 0.17 mol/l, ppm) δ = 150.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, 25 °C, c = 0.17 mol/l, ppm) δ = -9.23.

In THF-d₈:

¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, c = 0.16 mol/l, ppm) δ = 1.04 (s, 18H; C(Me)₃), -0.03 (s, 6H; Si(Me)₂), -1.12 (s, 6H; Al(Me)₂).

⁷Li-NMR (155.5 MHz, 25 °C, c = 0.16 mol/l, ppm) δ = -0.68.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25 °C, c = 0.16 mol/l, ppm) δ = 50.50 (s, 2C; C(Me)₃), 37.00 (s, 6C; C(Me)₃), 9.30 (s, 2C; Si(Me)₂), -2.64 (s, 2C; Al(Me)₂).

²⁷Al{¹H}-NMR (104.3 MHz, 25 °C, c = 0.16 mol/l, ppm) δ = 137.49.

²⁹Si{¹H}-NMR (79.5 MHz, 25 °C, c = 0.16 mol/l, ppm) δ = -23.54.

Raman-Spektroskopie (Auflösung von 0.5 cm⁻¹) (ν, cm⁻¹): 2960 (vs; νCH), 2922 (sh; νCH), 2897 (vs; νCH), 2865 (sh; νCH), 2804 (sh; νCH), 2760 (w), 2699 (w), 1460 (m), 1438 (w; δMe), 1400 (sh), 1358 (vw), 1238 (m), 1228 (m), 1213 (m), 1102 (m), 1028 (w), 908 (m), 900 (m), 858 (w), 803 (m), 783 (sh), 759 (w), 673 (sh), 661 (m), 656 (sh), 581 (w), 539 (m), 464 (vw), 423 (w), 376 (m), 321 (w), 294 (w), 253 (m), 207 (m), 199 (sh), 145 (m), 84 (m).

4.2.2. Reaktion von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan (1) mit einem Äquivalent THF zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)\text{Li}\cdot\text{THF}$ (3)

137 mg (521 μmol) **1** werden in dem entsprechenden Lösemittel (Benzol- d_6 für NMR-Angaben; Toluol- d_8 für Aktivierungsparameter) gelöst und gasvolumetrisch kontrolliert mit 521 μmol THF versetzt.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{AlLiN}_2\text{OSi}$

Molare Masse: 336.50 g/mol

Ausbeute: quantitativ

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, c = 0.26 mol/l, ppm) δ = 3.38 (m, 4H; THF), 1.34 (s, 18H; $\text{C}(\text{Me})_3$), 1.24 (m, 4H; THF), 0.44 (s, 6H; $\text{Si}(\text{Me})_2$), -0.34 (s, 6H; $\text{Al}(\text{Me})_2$).

^7Li -NMR (155.5 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, c = 0.26 mol/l, ppm) δ = 0.28.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, c = 0.26 mol/l, ppm) δ = 68.47 (s, 4C; THF), 50.06 (s, 2C; $\underline{\text{C}}(\text{Me})_3$), 36.18 (s, 6C; $\text{C}(\underline{\text{Me}})_3$), 25.31 (s, 4C; THF), 8.01 (s, 2C; $\text{Si}(\text{Me})_2$), -5.83 (s, 2C; $\text{Al}(\text{Me})_2$).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.3 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, c = 0.26 mol/l, ppm) δ = 147.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, c = 0.26 mol/l, ppm) δ = -10.54.

Raman-Spektroskopie (Auflösung von 0.5 cm^{-1}) (ν , cm^{-1}): 2958 (vs; νCH), 2945 (sh; νCH), 2923 (m; νCH), 2894 (vs; νCH), 2815 (sh; νCH), 2760 (w; νCH), 2697 (w; νCH), 1490 (w), 1461 (m), 1441 (m; δMe), 1398 (w), 1372 (w), 1239 (m), 1228 (m), 1213 (m), 1178 (w), 1100 (w), 1035 (w), 919 (m), 908 (m), 898 (m), 852 (w), 802 (m), 777 (w), 767 (sh), 658 (m), 556 (sh), 531 (m), 424 (w), 392 (m), 375 (m), 316 (vw), 294 (vw), 251 (m), 242 (m), 208 (m), 173 (m), 148 (m), 119 (w), 76 (w).

Bestimmte Aktivierungsparameter:

$\Delta G_{368}^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 73.59 ($c = 0.65$ mol/l); $\Delta G_{398}^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 79.43 ($c = 0.33$ mol/l);

($c = 1.0$ mol/l): $\Delta H^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 37.31; $\Delta S^{\ddagger}$ [J/(mol·K)] = -185.98; E_A [kJ/mol] = 37.31;
 A [$\cdot 10^7$] = 9.36. ($c = 0.13$ mol/l): $\Delta H^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 37.34; $\Delta S^{\ddagger}$ [J/(mol·K)] = -185.88;
 E_A [kJ/mol] = 40.10; A [$\cdot 10^7$] = 11.14.

4.2.3. Reaktion von 2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-lithiahexan (1) mit zwei Äquivalenten THF zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{AlMe}_2)\text{Li} \cdot 2\text{THF}$ (4)

25 mg (94.56 μmol) bzw. 128,8 mg (487 μmol) **1** werden in dem entsprechenden Lösemittel gelöst (Benzol- d_6 für NMR-Angaben; Toluol- d_8 für Aktivierungsparameter) und gasvolumetrisch mit 189.12 μmol bzw. 974 μmol THF versetzt. Die Kristallzucht erfolgte durch das Auflösen von **1** in THF. Beim Abziehen des Lösemittels scheiden sich Kristalle von **4** an der Gefäßwand ab.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{AlLiN}_2\text{OSi}$

Molare Masse: 408.60 g/mol

Ausbeute: quantitativ

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, $c = 0.06$ mol/l, ppm) δ = 3.44 (m, 8H; THF), 1.33 (s, 18H; $\text{C}(\text{Me})_3$), 1.30 (m, 8H; THF), 0.42 (s, 6H; $\text{Si}(\text{Me})_2$), -0.35 (s, 6H; $\text{Al}(\text{Me})_2$).

^7Li -NMR (155.5 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, $c = 0.06$ mol/l, ppm) δ = 0.26.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, $c = 0.06$ mol/l, ppm) δ = 68.25 (s, 8C; THF), 50.08 (s, 2C; $\underline{\text{C}}(\text{Me})_3$), 36.16 (s, 6C; $\text{C}(\underline{\text{Me}})_3$), 25.45 (s, 8C; THF), 8.03 (s, 2C; $\text{Si}(\text{Me})_2$), -5.97 (s, 2C; $\text{Al}(\text{Me})_2$).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.3 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, $c = 0.06 \text{ mol/l}$, ppm) $\delta = 147$.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.5 MHz, Benzol- d_6 , 25 °C, $c = 0.06 \text{ mol/l}$, ppm) $\delta = -10.63$.

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 2955 (vs; νCH), 2913 (sh; νCH), 2883 (sh; νCH), 1460 (w), 1380 (w), 1355 (m), 1236 (m), 1208 (s), 1097 (m), 1042 (vs), 955 (w), 849 (s), 822 (m), 770 (m), 755 (s), 639 (m).

Raman-Spektroskopie (Auflösung von 0.5 cm^{-1}) (ν , cm^{-1}): 2987 (sh; νCH), 2960 (vs; νCH), 2941 (sh; νCH), 2919 (sh; νCH), 2890 (vs; νCH), 2808 (m), 2760 (sh), 2730 (w), 2696 (w), 1490 (w), 1460 (m), 1450 (m), 1441 (m; δMe), 1398 (w), 1369 (w), 1342 (vw), 1296 (vw), 1238 (m), 1225 (m), 1208 (m), 1166 (m), 1097 (w), 1036 (m), 922 (m), 906 (m), 896 (m; ρCH_2), 851 (w), 800 (m), 785 (m), 771 (w), 757 (w), 700 (w), 649 (m), 557 (w), 537 (m), 505 (vw), 423 (vw), 400 (m), 384 (m), 375 (m), 319 (w), 278 (w), 252 (m), 218 (w), 201 (m), 185 (m), 142 (w), 123 (w), 84 (w), 74 (w).

Bestimmte Aktivierungsparameter:

($c = 0.15 \text{ mol/l}$): $G_{218}^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 42.58; $\Delta H^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 14.87; $\Delta S^{\ddagger}$ [J/(mol·K)] = -188.62; E_A [kJ/mol] = 16.85; A [$\cdot 10^7$] = 0.49. ($c = 0.1 \text{ mol/l}$): $G_{233}^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 45.35; $\Delta H^{\ddagger}$ [kJ/mol] = 22.81; $\Delta S^{\ddagger}$ [J/(mol·K)] = -185.34; E_A [kJ/mol] = 24.63; A [$\cdot 10^7$] = 12.01.

4.3. Synthesevorschriften der Diazasilane

4.3.1. Synthese von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylaminochlorodimethylsilan (TbaSiClMe₂) (5)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 1.36 g (5.20 mmol) Tba in 50 ml *n*-Hexan gelöst und bei -10 °C mit 3.3 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 5.20 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h lang unter Rückfluss erhitzt und das entstandene Salz mit einem Inertgasfilter (Por.3) abgetrennt. Das Salz wird mit wenig *n*-Hexan gewaschen und anschließend in 20 ml THF aufgenommen. Bei -10 °C werden über einen Tropftrichter mit Druckausgleich 0.6 ml (5.20 mmol) Me₂SiCl₂ in 10 ml THF zugegeben und anschließend 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt und der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Anschließend wird mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter (Por.3) das entstandene LiCl von der Reaktionslösung entfernt. Nach dem Einengen der Reaktionslösung bleibt **5** als farbloser kristalliner Feststoff zurück.

Summenformel: C₂₀H₃₆ClNSi

Molare Masse: 354.05 g/mol

Ausbeute: 0.74 g (2.1 mmol) an **5** (40 % d. Th.)

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.34 (s, 2H; Ar-H), 1.56 (s, 18H; *o*-*tert*-Butyl), 1.30 (s, 9H; *p*-*tert*-Butyl), 0.07 (s, 6H; SiMe₂).

IR-Spektroskopie (ν , cm⁻¹): 3397(w; ν NH), 2959 (vs; ν CH), 2907 (vs; ν CH), 2872 (vs; ν CH), 799 (vs; ν SiCl).

El-Massenspektrometrie: Kristalle von **5** (auf MAT 8200 Pt.: 40 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	<i>m/z</i>	Intensität
[M] ⁺	C ₂₀ H ₃₆ ClNSi	354	353.4	2.8
[M-Me] ⁺	C ₁₉ H ₃₃ ClNSi	338	338.3	3.1
[Tba] ⁺	C ₁₈ H ₃₀ N	260	261.4	30.1
[Tbb] ⁺	C ₁₈ H ₂₉	245	246.3	100.0
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57	57.2	64.8
[^t Bu-Me] ⁺	C ₃ H ₆	42	41.3	44.1

4.3.2. Synthese von 2,4,6-Trimethylphenylaminochlordinmethylsilan (MesNHSiClMe₂) (**6**)

5.6 ml (40 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin werden in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] in 50 ml *n*-Pentan gelöst, auf -15 °C gekühlt und mit 25 ml (c = 1.6 mol/l in Hexan; 40 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 12 h gerührt. Weitere Zugabe von 4.82 ml (40 mmol) Me₂SiCl₂ erfolgt nach Kühlung auf -10 °C. Das entstandene LiCl wird mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter von der Reaktionslösung abgetrennt. Das Lösemittel wird *in vacuo* abgetrennt. Als Rückstand bleibt **3** in Form eines durch geringe Mengen von Verunreinigung orangegefärbtes Öls zurück.

Summenformel: C₁₁H₁₈ClNSi

Molare Masse: 227.81 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt

Elementaranalyse: Öl von 6

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	58.00	7.96	6.15
gefunden	57.91	8.20	6.43

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 6.95 (s, 2H; Ar-H), 2.87 (s, 1H; NH), 2.38 (s, 6H; *o*-Me), 2.35 (s, 3H; *p*-Me), -0.57 (s, 6H; SiMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 137.24 (s, 1C; C-1), 134.27 (s, 2C; C-2 u C-6), 133.17 (s, 1C; C-4), 128.87 (s, 2C; C-3 u C-5), 20.62 (s, 1C; *p*-Me), 19.49 (s, 2C; *o*-Me), 2.53 (s, 2C; Si-C).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3363(w, νNH), 3010 (vs; νCH), 2967 (vs; νCH), 2908 (vs; νCH), 1609 (s; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1379 (s; δMe), 1304, 960 (m; Ringschwingung), 574 (vs; νSiCl).

GC/MS-Massenspektrometrie: Öl von **6** in *n*-Pentan (auf Trace DSQ)RT (5.35 min): $m/z = 135$ [Mes]⁺, 120 [Mes-NH₂]⁺

RT (6.85 min):

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[M] ⁺	C ₁₁ H ₁₈ ClNSi	227	227	100
[M-Me] ⁺	C ₁₀ H ₁₅ ClNSi	212	212	40
[M-2Me] ⁺	C ₉ H ₁₂ ClNSi	198	197	15
[M-Cl] ⁺	C ₁₁ H ₁₈ NSi	192	191	20
[M-Me-Cl] ⁺	C ₁₀ H ₁₅ NSi	177	176	60
[M-Si(Me) ₂ Cl] ⁺	C ₉ H ₁₂ N	134	134	67.5

4.3.3. Synthese von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (Tba₂SiMe₂) (7**)**

In einem 500 ml Dreihalskolben werden 13.0 g (49.7 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin in 150 ml *n*-Hexan gelöst. Unter Rühren werden 32 ml ($c = 1.6$ mol/l in Hexan; 51.2 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung zugesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend zwei Stunden bis zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur werden 3.0 ml (24.9 mmol) Dimethyldichlorsilan tropfenweise mit einer Spritze zugegeben, und es wird 24 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Die entstandenen Salze werden abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Während der Umkondensation des Lösemittels fällt **7** als farbloser, kristalliner Niederschlag aus, welcher abgetrennt und mit *n*-Hexan gewaschen wird.

Summenformel: C₃₈H₆₆N₂Si**Molare Masse:** 579.03 g/mol**Ausbeute:** 4.3 g (7.4 mmol) an **7** (30 % d. Th.)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	78.82	11.49	4.84
gefunden	77.71	11.10	4.81

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.30 (s, 4H; Ar-H), 2.79 (s, 2H; NH), 1.50 (s, 36H; *o*-tert-Butyl), 1.30 (s, 18H; *p*-tert-Butyl), -0.12 (s, 6H; SiMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 147.71 (s, 4C; *o*-C-C(Me)₃), 144.80 (s, 2C; *p*-C-C(Me)₃), 140.08 (s, 2C; Ar-C-N), 122.40 (s, 4C; Ar-C-H), 36.55 (s, 4C; *p*-C-C-(Me)₃), 34.50 (s, 2C; *o*-C-C-(Me)₃), 32.53 (s, 12C; *o*-C-C-(Me)₃), 31.52 (s, 6C; *p*-C-C-(Me)₃), 1.28 (s, 2C; Si-C).

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3421 (m; νNH), 2961 (vs; νCH), 2951 (vs; νCH), 2907 (m; νCH), 2868 (m; νCH), 1598 (m; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1477 (m; δMe), 1426 (m; δSiMe), 1389 (m; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1360 (s; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1258 (m; δSiMe), 1242 (m; νC_{ArN}), 1222 (m; νNSiN), 872 (vs; ρSiMe), 803 (mbr; δNH).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3417 (w; νNH), 2955 (vs; νCH), 2908 (vs; νCH), 1593 (s; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1446 (s; δMe), 1291 (m; $\rho=\text{CH}$), 1198 (m; Ringschwingung).

EI-Massenspektrometrie: Kristalle von **7** (auf MAT 8200 Pt.: 110 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	<i>m/z</i>	Intensität
[M] ⁺	C ₃₈ H ₆₆ N ₂ Si	579	578.7	20.5
[M-Tba] ⁺	C ₂₀ H ₃₆ NSi	318	318.4	12.7
[Tba] ⁺	C ₁₈ H ₃₀ N	260	262.3	100.0
[Tbb] ⁺	C ₁₈ H ₂₉	245	246.2	13.6
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57	57.2	36.7
[^t Bu-Me] ⁺	C ₃ H ₆	42	43.2	18.1

4.3.4. Synthese von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan ((MesNH)₂SiMe₂) (**8**)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Literatur^[114]:

5.6 ml (40 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin werden in einem 250 ml Schlenkkolben in 100 ml Diethylether gelöst und auf -10 °C gekühlt bevor 25.7 ml (c = 1.6 mol/l in Hexan; 40 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 2 h lang bei Raumtemperatur gerührt, auf -10 °C gekühlt und mit 2.4 ml (20 mmol) Me₂SiCl₂ versetzt. Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel *in vacuo* abgezogen. Der Rückstand wird in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und das entstandene LiCl mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter von der Lösung abgetrennt. Bei vermindertem Druck wird die Lösemittelmenge auf ca. 20 ml reduziert und die Probe bei -20 °C über Nacht gelagert. Die entstandene Suspension wird bei -20 °C gehalten, das Lösemittel mittels einer Spritze mit Kanüle entfernt und der Rückstand solange mit kaltem (-20 °C) *n*-Pentan gewaschen, bis der Feststoff und das Waschpentan farblos sind. **4** wird in Form farbloser Kristalle erhalten.

Summenformel: C₂₀H₃₀N₂Si**Molare Masse:** 326.55 g/mol**Ausbeute:** 4.16 g (12.74 mmol) an **8** (64 % d. Th.)**NMR-Spektroskopie:**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 6.83 (s, 4H; Ar-H), 2.64 (s, 2H; NH), 2.24 (s, 6H; *p*-Me), 2.22 (s, 12H; *o*-Me), 0.18 (s, 6H; SiMe₂).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 140.03 (s, 2C; C-1), 131.88 (s, 4C; C-2 u C-6), 131.08 (s, 2C; C-4), 128.91 (s, 4C; C-3 u C-5), 20.57 (s, 2C; *p*-Me), 19.64 (s, 4C; *o*-Me), 0.48 (s, 2C; Si-C).

IR-Spektroskopie (ν, cm⁻¹): 3377 (s; νNH), 2961 (s; νCH), 2915 (s; νCH), 2856 (m; νCH), 1479 (vs; δMe), 1441 (s; δSiMe), 1257 (s; δSiMe), 1242 (s; νC_{Ar}N), 1228 (s; νNSiN), 901 (vs; δArMe), 854 (s; ρSiMe), 803 (sbr; δNH).

4.3.5. Synthese von *N*-((*tert*-butylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin (MesNHSiMe₂NH^tBu) (**9**)

Methode A:

2.4 ml (17 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin werden in 10 ml Diethylether gelöst und auf -10 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von 10.7 ml (c = 1.6 mol/l in Hexan; 17 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf -10 °C gekühlt, mit 2.87 g (17 mmol) (*tert*-Butylamino)dimethylchlorsilan versetzt und 2 h bei 45 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird inert abfiltriert und das Lösemittel *in vacuo* abgezogen. Nach

fraktionierter Destillation bei 64 °C und $5.3 \cdot 10^{-3}$ mbar wird **9** als klares leicht orangefarbenes Öl erhalten.

Summenformel: $C_{15}H_{28}N_2Si$

Molare Masse: 264.48 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt

NMR-Spektroskopie:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 6.90 (s, 2H; Ar-H), 2.72 (s, 1H; MesNH), 2.37 (s, 6H; *o*-Me), 2.32 (s, 3H; *p*-Me), 1.25 (s, 9H; $C(Me)_3$), 0.93 (s, 1H; $tBuNH$), 0.30 (s, 6H; $SiMe_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 141.18 (s, 1C; C-1), 129.74 (s, 2C; C-2 u C-6), 129.48 (s, C; C-4), 128.97 (s, 2C; C-3 u C-5), 49.13 (s, 1C; $\underline{C}(Me)_3$), 33.47 (s, 3C; C-(Me)₃), 20.46 (s, 1C; *p*-Me), 19.99 (s, 2C; *o*-Me), 2.59 (s, 2C; Si-C).

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3383 (m; νNH), 2964 (vs; νCH), 2910 (m; νCH), 2869 (m; νCH), 1483 (m; δMe), 1380 (s; $\delta C(Me)_3$), 1361 (m; $\delta C(Me)_3$), 1256 (vs; $\delta SiMe$), 1225 (vs; $\delta NSiN$), 1023 (s; $\delta ArMe$), 852 (s; $\rho SiMe$), 789 (mbr; δNH).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3374 (w; νNH), 2969 (vs; νCH), 2905 (vs; νCH), 1446 (m; δMe), 1223 (w; $\rho=CH$), 1198 (w; Ringschwingung), 650, 456 (m; $\delta CNSi$).

GC/MS-Massenspektrometrie: Öl von **9** in *n*-Pentan (auf Trace DSQ)

RT (3.55 min): m/z = 202 [$(tBuNH)_2SiMe_2$]⁺, 187 [$(tBuNH)_2SiMe$]⁺, 130 [$Me_2SiNHtBu$]⁺, 114 [$MeSiNHtBu$]⁺.

RT (5.35 min): m/z = 135 [Mes]⁺, 120 [Mes-NH₂]⁺

RT (7.85 min):

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M]^+$	$C_{15}H_{28}N_2Si$	264	264	6
$[M-Me]^+$	$C_{14}H_{25}N_2Si$	249	249	6
$[M-^tBuNH]^+$	$C_{11}H_{18}NSi$	192	191	100
$[M-^tBuNH-Me]^+$	$C_{10}H_{15}NSi$	177	176	30
$[M-MesNH]^+$	$C_6H_{16}NSi$	130	130	6

Methode B:

1.02 ml (20 mmol) *tert*-Butylamin werden mit 30 ml *n*-Pentan gelöst, mit 12.5 ml ($c = 1.6$ mol/l in Hexan; 20 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemenge wird anschließend auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 4.56 g (20 mmol) **6** versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird inert abfiltriert und das Lösemittel *in vacuo* abgezogen. Ein klares bis leicht oranges Öl wird erhalten.

NMR-Spektroskopie:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.00, 6.93, 6.90$ (s, 2H; Ar-H), 2.74 (s, 1H; MesNH), 2.38 (s, 6H; *o*-Me), 2.34, 2.33, 2.32 (s, 3H; *p*-Me), 1.31, 1.25 (s, 9H; $\text{C}(\text{Me})_3$), 0.94 (s, 1H; $^t\text{BuNH}$), 0.50, 0.30 (s, 6H; SiMe_2), 0.23.

4.3.6. Synthese von *N*-((2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin (MesNHSiMe₂Tba) (10)

Methode A:

0.22 ml (1.5 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin werden in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] in 5 ml Diethylether aufgenommen und bei -10 °C mit 1.0 ml (*c* = 1.6 mol/l in Hexan; 1.6 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 h lang gerührt. Eine Lösung aus 0.54 g (1.5 mmol) **5** (TbaSiClMe₂) in 20 ml THF wird mittels einer Kanüle zugegeben und anschließend 12 h bei 65 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird ein leicht bräunlicher Niederschlag erhalten. Eine NMR-Probe zeigt zu diesem Zeitpunkt eine Umsetzung von 50 % an. Eine längere Reaktionszeit bei 65 °C in THF bewirkte keinen weiteren Umsatz.

Summenformel: C₂₉H₄₈N₂Si

Molare Masse: 452.79 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt

NMR-Spektroskopie:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.35 (s, 2H; sMesAr-H), 7.26, 6.83 (s, 2H; MesAr-H), 6.78, 2.24 (s, 3H; *p*-Me), 2.22, 2.17 (s, 6H; *o*-Me), 2.17, 1.53 (s, 18H; *o*-*tert*-Butyl), 1.49, 1.32 (s, 9H; *p*-*tert*-Butyl), 1.32, 0.12, 0.09 (s, 6H; SiMe₂).

EI-Massenspektrometrie: Pulver von **10** (auf MAT 8200 Pt.: 80 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	<i>m/z</i>	Intensität
[M] ⁺	C ₂₉ H ₄₈ N ₂ Si	453	452.4	7.4
[M- ^t Bu] ⁺	C ₂₅ H ₃₉ N ₂ Si	395	395.4	2.9
[(sMesNH)SiMe ₂] ⁺	C ₂₀ H ₃₆ NSi	318	317.4	16.8
[(sMesNH)SiMe] ⁺	C ₁₉ H ₃₃ NSi	303	302.3	17.5
[Tba] ⁺	C ₁₈ H ₃₀ N	260	261.3	26.2
[Tbb] ⁺	C ₁₈ H ₂₉	245	246.3	100.0
[(MesNH)SiMe ₂] ⁺	C ₁₁ H ₁₈ NSi	192	192.3	33.1
[(MesNH)SiMe] ⁺	C ₁₀ H ₁₅ NSi	177	177.2	19.7
[MesNH] ⁺	C ₉ H ₁₂ N	134	135.2	58.8
[Mes] ⁺	C ₉ H ₁₁	119	120.2	72.0
[^t Bu] ⁺	C ₄ H ₉	57	57.2	71.9

Methode B:

6.02 g (23 mmol) Tba werden in 80 ml *n*-Pentan gelöst, auf -25 °C gekühlt und mit 14.3 ml (*c* = 1.6 mol/l in Hexan; 23 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend mehrere Stunden lang gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -20 °C erfolgt die Zugabe von 5.29 g (23 mmol) **6**. Nach Rühren über 24 Stunden bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter filtriert. Nach Abziehen des Lösemittels wird ein bräunlicher Feststoff erhalten.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.24 (s, 2H; sMesAr-H, Tba), 6.89 (s, 4H; MesAr-H, Siloxan), 6.81 (s, 4H; MesAr-H, **8**), 4.03 (s, 2H; N-H, Tba), 2.38 (s, 12H; *p*-Me, Siloxan), 2.26

(s, 6H; *p*-Me, **8**), 2.22 (s, 6H; *p*-Me, Siloxan), 2.21 (s, 12H; *o*-Me, **8**), 2.19 (s, 2H; N-H, Siloxan), 1.48 (s, 18H; *o*-*tert*-Butyl, Tba), 1.30 (s, 9H; *p*-*tert*-Butyl, Tba), 0.38 (s, 6H; SiMe₂, Siloxan), 0.17 (s, 6H; SiMe₂, **8**).

4.3.7. Synthese von 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-*N*-((*tert*-butylamino)dimethylsilyl)anilin (TbaSiMe₂NH^{*t*}Bu) (**11**)

Methode A:

3.00 g (11.46 mmol) Tba werden in 60 ml *n*-Pentan gelöst, auf -20 °C gekühlt und mit 7.16 ml (*c* = 1.6 mol/l in Hexan; 11.46 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf -20 °C erfolgt die Zugabe von 2.14 ml (11.46 mmol) (*tert*-Butylamino)dimethylchlorsilan. Nach Rühren über 12 Stunden bei Raumtemperatur wird die rote trübe Reaktionslösung mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter filtriert. Nach Abziehen des Lösemittels wird ein rotes Öl erhalten, welches noch bei 110 °C Badtemperatur und dynamischen Vakuum von den flüchtigeren Reaktanden befreit wird. **11** bleibt als rotes Öl zurück, welches nach einiger Zeit erhärtet.

Summenformel: C₂₄H₄₆N₂Si

Molare Masse: 390.72 g/mol

Ausbeute: 1.05 g (2.69 mmol) an **11** (24 % d. Th.)

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.29 (s, 2H; sMesAr-H), 2.32 (s, 1H; sMesNH), 1.50 (s, 18H; *o*-Me), 1.29 (s, 9H; *p*-Me), 1.12 (s, 9H; ^{*t*}BuNMe), 0.61 (s, 1H; ^{*t*}BuNH), 0.20 (s, 6H; SiMe₂).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 147.40 (s, 2C; C-2 u C-6), 144.17 (s, 1C; C-4), 139.97 (s, 1C; C-1), 122.47 (s, 2C; C-3 u C-5), 48.87 (s, 1C; $^t\text{BuNC}(\underline{\text{C}})(\text{Me})_3$), 36.66 (s, 2C; $o\text{-C}(\underline{\text{C}})(\text{Me})_3$), 34.58 (s, 1C; $p\text{-C}(\underline{\text{C}})(\text{Me})_3$), 33.71 (s, 3C; $^t\text{BuNC}(\underline{\text{Me}})_3$), 32.74 (s, 6C; $o\text{-C}(\underline{\text{Me}})_3$), 31.64 (s, 3C; $p\text{-C}(\underline{\text{Me}})_3$), 4.35 (s, 2C; Si-C).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = -10.38 (sep, $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.34$ Hz, 6H; $\text{Si}(\text{Me})_2$).

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3398 (m; νNH), 2957 (vs; νCH), 2906 (s; νCH), 2869 (m; νCH), 1599 (w; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1465 (m; δCH), 1427 (m; δSiMe), 1391 (s; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1361(s; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1255 (s; δSiMe), 1222 (s; δNSiN), 876 (m; ρSiMe), 801 (m; δNH).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3399 cm^{-1} (w; νNH), 2961 (s; νCH), 2906 (s; νCH), 1599 (m; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1449 (m; δCH), 1292 (w; $\rho=\text{CH}$), 1201 (m; Ringschwingung).

EI-Massenspektrometrie: roter Feststoff von **11** (auf MAT 8200 Pt.: 30°C)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[\text{M}]^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Si}$	390	390.3	11.64
$[(\text{sMesNH})\text{SiMe}_2]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{NSi}$	317	317.2	40.82
$[(\text{sMesNH})\text{SiMe}]^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NSi}$	302	302.2	100.0
$[\text{Tba}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}$	261	261.1	8.21
$[\text{Tbb}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}$	246	246.1	38.18
$[(^t\text{BuNH})\text{SiMe}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NSi}$	130	130.0	72.92
$[\text{Benzol}]^+$	C_6H_2	74	74.1	35.01
$[(^t\text{Bu})]^+$	C_4H_9	57	57.1	14.0

Methode B:

0.12 ml (1.1 mmol) *tert*-Butylamin werden in 10 ml *n*-Pentan gelöst, auf -20 °C gekühlt und mit 0.69 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 1.1 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf -20 °C erfolgt die Zugabe von 0.39 g (1.1 mmol) **5**. Nach zwölfstündigen Rühren bei Raumtemperatur wird die rote trübe Reaktionslösung mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird ein rotes Öl mit feinpulverigem farblosem Niederschlag erhalten.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.60, 7.46, 7.45, 7.40, 2.32, 1.72, 1.66, 1.64, 1.63, 1.46, 1.45, 1.05, 0.77, 0.30, 0.24, 0.05$.

4.4. Umsetzungen der Diazasilane**4.4.1. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (**7**) mit *n*-Buthyllithium (**22**)**

In einem sekurierten 100 ml Schlenkrohr mit Rückflusskühler werden 0.5 g (846.24 μmol) **7** in 10 ml Toluol gelöst und bei -10 °C mit 1.1 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 1.7 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückfluss wird das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt und **22** als kristalliner Rückstand erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}$

Molare Masse: 590.52 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt

EI-Massenspektrometrie: Kristalle von **22** (auf MAT 8200 Pt.: 120 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[M-2Li-Me]^+$	$C_{37}H_{62}N_2Si$	563	562.8	62.7
$[M-2Li-2Me]^+$	$C_{36}H_{59}N_2Si$	547	546.8	100.0
$[(sMesNH)SiMe]^+$	$C_{19}H_{33}NSi$	303	302.3	18.4
$[Tba]^+$	$C_{18}H_{30}N$	260	258.3	45.5
$[Tbb]^+$	$C_{18}H_{29}$	245	246.4	63.8
$[^tBu]^+$	C_4H_9	57	57.2	35.4

4.4.2. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit Zinn(II)-chlorid

0.64 g (1.11 mmol) **7** werden in 10 ml Toluol gelöst und bei -10 °C mit 1.4 ml ($c = 1.6$ mol/l in Hexan; 2.22 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wird 40 h bei 120 °C unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird durch die Zugabe von wenigen ml THF wieder in Lösung gebracht. In einem Rundkolben mit Tropftrichter werden 0.25 g (1.31 mmol) $SnCl_2$ aufgeschlämmt in 10 ml Diethylether. Die Lösung aus der Umsetzung von **7** mit *n*-BuLi wird mit einem Teflonschlauch in den Tropftrichter überführt und anschließend langsam zugetropft. Während der Zugabe ändert sich die Farbe der Lösung von gelb zu orange zu rotbraun. Nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur ist die Lösung orangegelb mit einem weißen Niederschlag. Das Lösemittel wird mittels Unterdruck entfernt und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Über einen Inertgasfilter wird der Niederschlag abgetrennt und das Lösemittel *in vacuo* abgetrennt. Übrig bleibt ein orange-roter Feststoff.

Summenformel: $C_{38}H_{64}N_2SiSn$ **Molare Masse:** 695.72 g/mol**Ausbeute:** nicht bestimmt

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.36, 7.30 (s, 4H; Ar-H, **7), 7.24, 1.56, 1.50 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, **7**), 1.48, 1.44, 1.32, 1.31, 1.30 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, **7**), 0.08, -0.11 (s, 6H; SiMe_2 , **7**).**

GC/MS-Massenspektroskopie: Feststoff in *n*-Pentan (auf Trace DSQ)

Fragment	Summenformel	Masse	<i>m/z</i>	Intensität
$[\text{M}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{SiSn}$	695	694	0.2
$[\textbf{7}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Si}$	579	578	11
$\text{Li-Salz}[\text{M-2Li-Me}]^+$	$\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{Si}$	563	562	66
$\text{Li-Salz}[\text{M-2Li-2Me}]^+$	$\text{C}_{36}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{Si}$	547	547	22
$[(\text{sMesNH})\text{SiMe}_2]^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{NSi}$	318	318	7
$[(\text{sMesNH})\text{SiMe}]^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NSi}$	303	302	31
$[\text{Tba}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}$	260	262	100
$[\text{Tbb}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}$	245	246	61
$[\text{tBu}]^+$	C_4H_9	57	57	5.5

4.4.3. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (**7**) mit *P,P*-Dichlorethylphosphan

Methode A:

0.53 g (0.76 mmol) **7** werden in 10 ml Toluol gelöst und bei -10 °C mit 0.95 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 1.522 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Nach 12 h Rühren bei 60 °C entsteht ein farbloser Niederschlag. Zu der Suspension werden 0.11 ml (1.06 mmol) EtPCl_2 zugegeben

und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Probe wird eingengt und NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.32 (s, 4H; Ar-H, **7), 7.24, 7.20, 2.80 (s, 2H; NH, **7**), 2.37, 1.51 (s, 36H; *o*-tert-Butyl, **7**), 1.49, 1.31 (s; *p*-tert-Butyl, **7**), 1.29, 1.28, -0.10 (s, 6H; SiMe₂, **7**).**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 196.34 (Cl_2PEt), 180.40, 144.53, 122.66, 84.03, 30.92, -6.92.

El-Massenspektrum: Feststoff von **13a** (auf MAT 8200 Pt.: 100 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[7]⁺	$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Si}$	579	579	6
[Tba]⁺	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}$	260	262	55
[Tbb]⁺	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}$	245	247	100

Methode B:

0.76 g (1.31 mmol) **7** werden in 10 ml Toluol gelöst, bei -10 °C mit 1.65 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 2.64 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt und 12 h bei 60 °C erhitzt. Das Lösemittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 ml Dimethoxyethan aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei 85 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch und Massenspektrometrisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.28, 3.58, 3.43, 1.51, 1.34, 0.12.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 214.07, 180.92, 180.29, 179.01, 172.01, 162.17, 144.41, 122.72, 84.44, 30.95.

EI-Massenspektrometrie: Feststoff von **13b** (auf MAT 8200 Pt.: 100 °C)

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[\text{M-Me}]^+$	$\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{PSi}$	622	621.5	2.2
$[\text{M-PET}]^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{Si}$	577	575.5	3.8
$[\text{Tba}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}$	260	261.3	23.7
$[\text{Tbb}]^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}$	245	246.3	93.7
$[\text{tBu}]^+$	C_4H_9	57	57.2	100.0

4.4.4. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (**7**) mit Phosphortrichlorid

Methode A:

0.5 g (846.24 μmol) **7** werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 1.1 ml ($c = 1.6 \text{ mol/l}$ in Hexan; 1.7 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Nach zwölfstündigem Kochen wird auf -80 °C gekühlt und innerhalb von 45 min eine Lösung aus 10 ml Ether mit 0.11 ml (1.21 μmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid zugegeben. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel sowie der Überschuss an Phosphortrichlorid bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und der ungelöste

Niederschlag inert mit Hilfe von Celite abgetrennt. Übrig bleibt ein gelblich-bräunlich gefärbter kristalliner Rückstand, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wird.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.25 (s, 2H; Ar-H, Tba), 4.04 (s, 2H; NH_2 , Tba), 1.48 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, Tba), 1.31 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, Tba), 0.08.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 141.06 (s, 1C, Ar-C-N; Tba), 139.03 (s, 1C; *p*-C-C(Me)₃, Tba), 133.44 (s, 2C; *o*-C-C(Me)₃, Tba), 121.87 (s, 2C; Ar-C-H, Tba), 34.75 (s, 2C; *o*-C-C-(Me)₃, Tba), 34.41 (s, 1C; *p*-C-C-(Me)₃, Tba), 31.70 (s, 3C; *p*-C-C-(Me)₃, Tba), 30.30 (s, 6C; *o*-C-C-(Me)₃, Tba), 1.01.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 180.79 , 176.43, 153.77.

Methode B:

0.41 g (708.1 μmol) **7** werden in 10 ml Diethylether gelöst, auf -70 °C gekühlt und mit 1.0 ml ($c = 1.5 \text{ mol/l}$ in Pentan; 1.5 mmol) einer *t*-BuLi-Lösung versetzt. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird auf -70 °C gekühlt und mit 0.1 ml (1.15 μmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid versetzt. Der nach 140 Stunden Rühren bei Raumtemperatur entstandene Niederschlag wird inert abgetrennt und das Lösemittel sowie der Überschuss an Phosphortrichlorid werden bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.31 (s, 4H; Ar-H, **7), 2.80 (s, 2H; NH, **7**), 1.51 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, **7**), 1.31 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, **7**), -0.11 (s, 6H; SiMe_2 , **7**).**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 311.78, 267.36, 187.29, 168.13, 153.75, 129.32, 12.53, 0.38.

Methode C:

600 mg (1.04 mmol) **7** werden in 10 ml DME gelöst auf -70 °C gekühlt und mit 2.1 ml ($c = 1.5$ mol/l in Pentan; 3.15 mmol) einer *t*-BuLi-Lösung versetzt. Nach 45 Stunden Rühren unter Rückfluss bei 60 °C werden nach dem Kühlen auf -70 °C 1.4 ml (16.05 mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid zugegeben. Nach weiteren 70 Stunden Rühren bei 60 °C wird der entstandene Niederschlag inert abgetrennt und das Lösemittel sowie der Überschuss an Phosphortrichlorid werden bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.41, 1.50, 1.30$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 166.98, 162.67, 153.75$.

Methode D:

0.24 g (421.7 μmol) **7** werden in 5 ml DME gelöst und zu einer Lösung von 20 mg (843 μmol) Natriumhydrid in 10 ml DME gegeben, welche auf -70 °C abgekühlt wurde. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 70 Stunden gerührt. Das entstehende H_2 kann über einen Blasenähler entweichen (und kann so auch der Reaktionskontrolle dienen). Nach dem Kühlen auf -70 °C werden 0.15 ml (1.72 mmol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid zugegeben und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird inert abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) δ = 7.37, 7.26 (s, 2H; Ar-H, Tba), 4.08 (s, 2H; NH_2 , Tba), 2.87, 1.56, 1.51 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, Tba), 1.36, 1.34 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, Tba), 0.15, -0.06.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) δ = 238.53, 150.00.

4.4.5. Umsetzung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)dimethylsilan (7) mit Trimethylaluminium**Methode A:**

123 mg (212.4 μmol) **7** werden in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] in 10 ml Toluol gelöst und mit 0.11 ml ($c = 2.0 \text{ mol/l}$ in Hexan; 220 μmol) einer Trimethylaluminiumlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei 110 °C gerührt. Das Lösemittel sowie der Überschuss an Trimethylaluminium werden bei vermindertem Druck entfernt. Der farblose kristalline Rückstand wird ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) = 7.30 (s, 4H; Ar-H, **7), 2.79 (s, 2H; NH, **7**), 1.50 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, **7**), 1.30 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, **7**), -0.12 (s, 6H; SiMe_2 , **7**).**

Methode B:

114 mg (196.9 μmol) **7** werden in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] in 20 ml Toluol gelöst und mit 0.1 ml ($c = 2.0 \text{ mol/l}$ in Hexan; 210 μmol) einer Trimethylaluminiumlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei 120 °C in einer Mikrowellenapparatur in einem geschlossenem System mit Druckluftkühlung gerührt. Das

Lösemittel sowie der Überschuss an Trimethylaluminium werden bei vermindertem Druck entfernt. Der weiße kristalline Rückstand wird ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) = 7.30 (s, 4H; Ar-H, **7**), 2.79 (s, 2H; NH, **7**), 1.50 (s, 36H; *o*-*tert*-Butyl, **7**), 1.30 (s, 18H; *p*-*tert*-Butyl, **7**), -0.12 (s, 6H; SiMe_2 , **7**).

4.4.6. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (**8**) mit P,P-Dichlorethylphosphan zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesN})_2\text{PEt}$ (**16**)

1.46 g (4.47 mmol) **8** werden in 40 ml THF gelöst und bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ mit 5.6 ml ($c = 1.6\text{ mol/l}$ in Hexan; 8.95 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden gerührt. 0.5 ml (4.81 mmol) EtPCl_2 werden tropfenweise zugegeben und es wird weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und der Überschuss EtPCl_2 werden bei vermindertem Druck entfernt und der viskose Rückstand in 40 ml *n*-Pentan aufgenommen. Der zurückbleibende weiße Niederschlag wird mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilter abgetrennt und das Lösemittel nochmals entfernt. Zurück bleibt **16** als gelbliches Öl.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSi}$

Molare Masse: 384.57 g/mol

Ausbeute: nicht bestimmt

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 6.88 (s, 4H; Ar-H), 6.82 (s, 4H; Ar-H, **8**), 2.49 (s, 12H; *o*-Me), 2.26 (s, 6H; *p*-Me), 2.23 (s, 6H; *p*-Me, **8**), 2.22 (s, 12H; *o*-Me, **8**), 1.86 (m, 2H; PCH_2Me),

0.87 (dt, 3H, 3J (P,H) = 15,7 Hz, 3J (H,H) = 7,8 Hz; PCH₂Me), 0.64 (s, 3H; SiMe), 0.40 (s, 3H; SiMe), 0.18 (s, 6H; SiMe₂, **8**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 175.92.

GC/MS-Massenspektrometrie: Öl von **16** in *n*-Pentan (auf Trace DSQ)

RT (5.22 min): m/z = 135 [Mes]⁺, 120 [Mes-NH₂]⁺

RT (11.67 min):

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
$[(\text{SiMe}_2)_2(\text{MesN})_2]^+$	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ Si ₂	382	382	75
$[(\text{SiMe}_2)_2(\text{MesN})_2\text{-Me}]^+$	C ₂₁ H ₃₁ N ₂ Si ₂	367	367	100
$[\text{Me}_2\text{SiNMes}]^+$	C ₁₁ H ₁₇ NSi	191	191	65
$[\text{Me}_2\text{SiNMes-Me}]^+$	C ₁₀ H ₁₄ NSi	176	176	55

4.4.7. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (**8**) mit Phosphortrichlorid

1.47 g (4.5 mmol) **8** werden in 40 ml THF gelöst und tropfenweise mit 5.6 ml (c = 1.6 mol/l in Hexan; 9 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt. Die Reaktionslösung wird daraufhin gelb. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 0.39 ml (4.5 mmol) frisch destilliertes PCl₃ zugegeben. Die Reaktionslösung wird dabei handwarm. Nach weiteren 36 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Der schaumartige Rückstand wird in 40 ml *n*-Pentan aufgenommen. Der entstandene farblose Niederschlag wird von der gelben Reaktionslösung mit Celite inert abfiltriert. Nach erneutem Einengen der Reaktionslösung bleibt ein gelblicher Schaum zurück, der nach einiger Zeit zu einem Öl

zusammenfällt. Durch Einengen einer *n*-Pentanlösung wurde ein Kristall von (MesNPCI)₂ (**18**) erhalten.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 6.94 (s, 4H; Ar-H), 2.64 (s, 12H; *o*-Me), 2.29 (s, 6H; *p*-Me), 0.07 (s; SiMe). [viele Signale; nur Signale großer Intensität angegeben]

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 295.71, 210.45, 159.35, 154.02, 150.28, 143.11.

GC/MS-Massenspektrometrie: Öl in *n*-Pentan (auf Trace DSQ)

RT (2.91 min): m/z = 281.

RT (5.36 min): m/z = 135 [Mes]⁺, 120 [Mes-NH₂]⁺.

RT (11.87 min):

Fragment	Summenformel	Masse	m/z	Intensität
[(SiMe ₂) ₂ (MesN) ₂] ⁺	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ Si ₂	382	382	60
[(SiMe ₂) ₂ (MesN) ₂ -Me] ⁺	C ₂₁ H ₃₁ N ₂ Si ₂	367	367	100
[Me ₂ SiNMes] ⁺	C ₁₁ H ₁₇ NSi	191	191	40
[Me ₂ SiNMes-Me] ⁺	C ₁₀ H ₁₄ NSi	176	176	35

4.4.8. Umsetzung von Bis(2,4,6-trimethylphenylamino)dimethylsilan (**8**) mit Trimethylaluminium zu $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MesNH})(\text{MesN})\text{AlMe}_2$ (**20**)

0.512 g (1.57 mmol) **8** werden in einem Kolben mit PTFE-Stempel (Young, London)^[147, 148] in 10 ml *n*-Pentan gelöst und anschließend mit 1.0 ml ($c = 2.0 \text{ mol/l}$ in Hexan; 2.0 mmol) einer Trimethylaluminiumlösung versetzt. Nach zwölf Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile *in vacuo* entfernt. **20** wird in Form eines festen farblosen Pulvers erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{AlN}_2\text{Si}$

Molare Masse: 382.59 g/mol

Ausbeute: quantitativ

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 6.90 (s, 2H; NHAr-H), 6.87 (s, 2H; NAlAr-H), 4.60 (s, 1H; NH), 2.48 (s, 6H; NHo-Me), 2.37 (s, 6H; NAlO-Me), 2.27 (s, 3H; NH*p*-Me), 2.25 (s, 3H; NAl*p*-Me), 0.38 (s, 6H; SiMe_2), -0.61 (s, 6H; AlMe_2).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 142.05 (s, 1C; Ar-C-NAl), 135.60 (s, 1C; Ar-C-NH), 134.79 (s, 2C; AlN-*o*-C-Me), 133.33 (s, 1C; AlN-*p*-C-Me), 130.44 (s, 1C; HN-*p*-C-Me), 130.25 (s, 2C; HN-*o*-C-Me), 128.83 (s, 2C; AlN-Ar-C-H), 128.82 (s, 2C; HN-Ar-C-H), 20.52 (s, 1C; AlN-*p*-C-Me), 20.41 (s, 1C; HN-*p*-C-Me), 20.14 (s, 2C; AlN-*o*-C-Me), 19.83 (s, 2C; HN-*o*-C-Me), 3.91 (s, 2C; Si-C), -4.66 (s, 2C; Al-C).

^{29}Si -NMR (80 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 6.98 (sep, $^2J(\text{Si}, \text{H}) = 6.30 \text{ Hz}$, 6H; $\text{Si}(\text{Me})_2$).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 3366 cm^{-1} (vw; νNH), 3008 (s; νMe), 2918 (s; νMe), 2729 (w; νMe), 1611 (m; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1446 (m; δMe), 1380 (m; ρMe), 1305 (m; Ringschwingung), 579 (m), 75 (s).

4.4.9. Umsetzung von 2,4,6-tri-*tert*-butyl-*N*-((*tert*-butylamino)dimethylsilyl)anilin (**11**) mit Phosphortrichlorid zu Me₂Si(Tba)(^{*t*}BuNH)PCl (**21**)

0.45 g (1.16 mmol) **11** werden in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen, bei -20 °C mit 1.45 ml (*c* = 1.6 mol/l in Hexan; 2.32 mmol) einer *n*-BuLi-Lösung versetzt und 12 Stunden lang bei 50 °C gerührt. Anschließend wird auf -20 °C gekühlt und 0.1 ml (1.16 mmol) frisch destilliertes PCl₃ zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird mittels eines mit Celite befüllten und sekurierten Inertgasfilters von der Reaktionslösung abgetrennt. Das Lösemittel wird entfernt und **21** wird in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Summenformel: C₂₄H₄₄ClN₂PSi

Molare Masse: 455.13 g/mol

Ausbeute: 0.35 g (769.01 µmol) an **21** (66 % d. Th.)

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.39 (s, 1H; Ar-H), 7.21 (s, 1H; Ar-H), 1.47 (s, 9H; *o*-*tert*-Butyl), 1.45 (s, 9H; *o*-*tert*-Butyl), 1.40 (s, 9H; *p*-*tert*-Butyl), 1.30 (s, 9H; ^{*t*}BuNMe), 0.91 (s, 3H; SiMe), 0.64 (s, 3H; SiMe).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 146.69 (s, 1C; C-4), 146.09 (s, 1C; C-1), 144.66 (s, 1C; C-2), 136.17 (s, 1C; C-6), 126.85 (s, 1C; C-3), 121.58 (s, 1C; C-5), 52.31 (s, 1C; ^{*t*}BuNC(Me)₃), 38.05 (s, 1C; *p*-C(Me)₃), 35.97 (s, 1C; *o*-C(Me)₃), 35.18 (s, 1C; *o*-C(Me)₃), 35.07 (s, 3C; ^{*t*}BuNC(Me)₃), 33.57 (s, 3C; *p*-C(Me)₃), 31.68 (s, 3C; *o*-C(Me)₃), 31.35 (s, 3C; *o*-C(Me)₃), 10.99 (s, 1C; Si-C), 4.06 (s, 1C; Si-C).

²⁹Si{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃, ppm) δ = - 21.98 .

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 211.44.

IR-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 2959 (vs; νCH), 2905 (s; νCH), 2871 (m; νCH), 1601 (w; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1465 (m; δMe), 1418 (m; δSiMe), 1394 (s; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1364 (s; $\delta\text{C}(\text{Me})_3$), 1260 (s; δSiMe), 1213 (s; δNSiN), 887 (m; ρSiMe).

Raman-Spektroskopie (ν , cm^{-1}): 2966 (s; νCH), 2907 (s; νCH), 1602 (m; $\nu\text{C}=\text{C}$), 1447 (m; δMe), 1290 (w; $\rho=\text{CH}$), 1202 (m; Ringschwingung).

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zunächst die seit vielen Jahren offene Frage nach der Kristallstruktur des 2,4,4-Trimethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-lithiahexans **1** beantwortet werden. Im Festkörper sind die Einzelmoleküle über Li...Me-Wechselwirkungen zu supramolekularen Ketten verknüpft (Abb. 40). Für die Einzelmoleküle wird die zuvor postulierte käfigartige Struktur mit LiAlSiN₂-Gerüst bestätigt. Die geringe Faltung des LiAlSiN₂-Vierrings deutet auf einen hohen Ionencharakter der Li-N-Wechselwirkungen und legt eine Formulierung im Sinne der Formel Li⁺[Me₂Si(N^{*t*}Bu)₂AlMe₂]⁻ nahe.

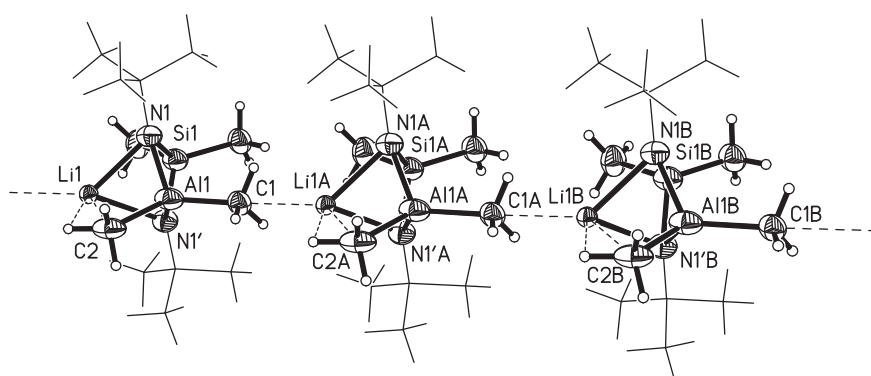


Abb. 40 Kettensegment der Verbindung **1**. Die *tert*-Butylgruppen werden der Übersicht halber als Drahtmodell dargestellt. Blickrichtung ungefähr [001]. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 25 %.

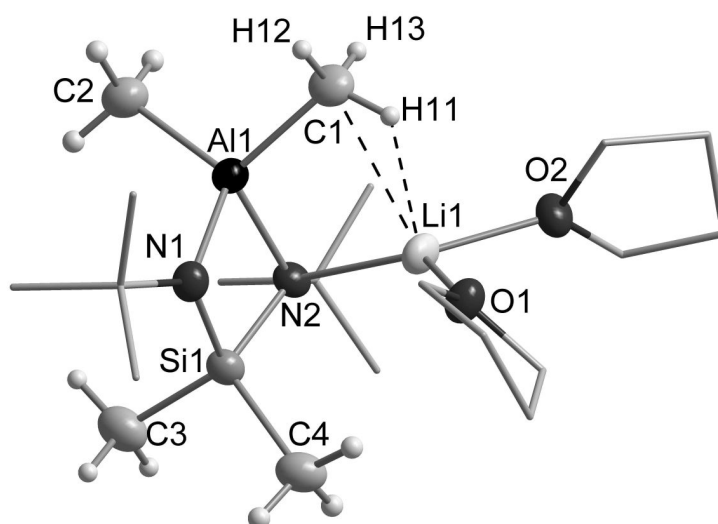
Durch Einwirkung von einem bzw. zwei Äquivalenten THF auf **1** wurden die Addukte **3** und **4** synthetisiert. Beide weisen in Lösungen ein intermolekulares Austauschphänomen auf, bei dem die Li-THF-Fragmente zwischen die einzelnen cyclischen Anionen austauschen können. Die Abschätzungen der Aktivierungsparameter sind in Tab. 20 gegeben.

Tab. 20 Abgeschätzte Aktivierungsparameter des Austauschprozesses in **3** und **4**.

Verbindung	c [mol/l]	E_A [kJ/mol]	A [$\cdot 10^7$]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/(mol·K)]	$\Delta G_c^\ddagger$ [kJ/mol] (T_c)
Mono (3)	1.00	37.31	9.36	34.60	-185.98	73.59 (368 K)*
Mono (3)	0.13	40.10	11.14	37.34	-185.83	79.43 (398 K) [#]
Bis (4)	0.15	16.85	0.49	14.87	-188.62	42.58 (218 K)
Bis (4)	0.10	24.63	12.01	22.81	-185.34	45.35 (233 K)

(*) c = 0.65 mol/l; ([#]) c = 0.33 mol/l

Die bestimmten Parameter zeigen, dass das Bis(THF)-Addukt **4** eine geringere Aktivierungsenergie für den intermolekularen Austausch des Li-THF-Fragments benötigt als das Mono-(THF)-Addukt **3**. Durch die Koordination des Li-Atoms mit einem weiteren THF-Molekül sollte auch die N-Li-Wechselwirkung geschwächt werden, was im Einklang steht mit einer Reduktion der Aktivierungsenergie. Die in dieser Arbeit beschriebene Kristallstruktur der Verbindung **4** zeigt, übereinstimmend mit der Annahme einer geschwächten Li-N-Wechselwirkung, eine geöffnete Struktur in der das Li-Atom nur noch an eines der Stickstoffatome gebunden ist (Abb. 41).

**Abb. 41** Struktur der Verbindung **4** im Kristall.

Durch Vergleiche der Raman-Spektren mit den Ergebnissen von Frequenzrechnungen im Zuge von DFT-Studien konnte das Grundgerüst der Verbindung **3** (Abb. 42) ermittelt werden. Die Daten sprechen eindeutig für eine geschlossene Käfigstruktur wie bei Verbindung **1**, mit entsprechender zusätzlicher Koordination eines THF-Moleküls an das Li-Atom.

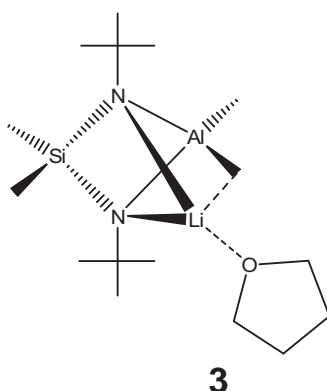
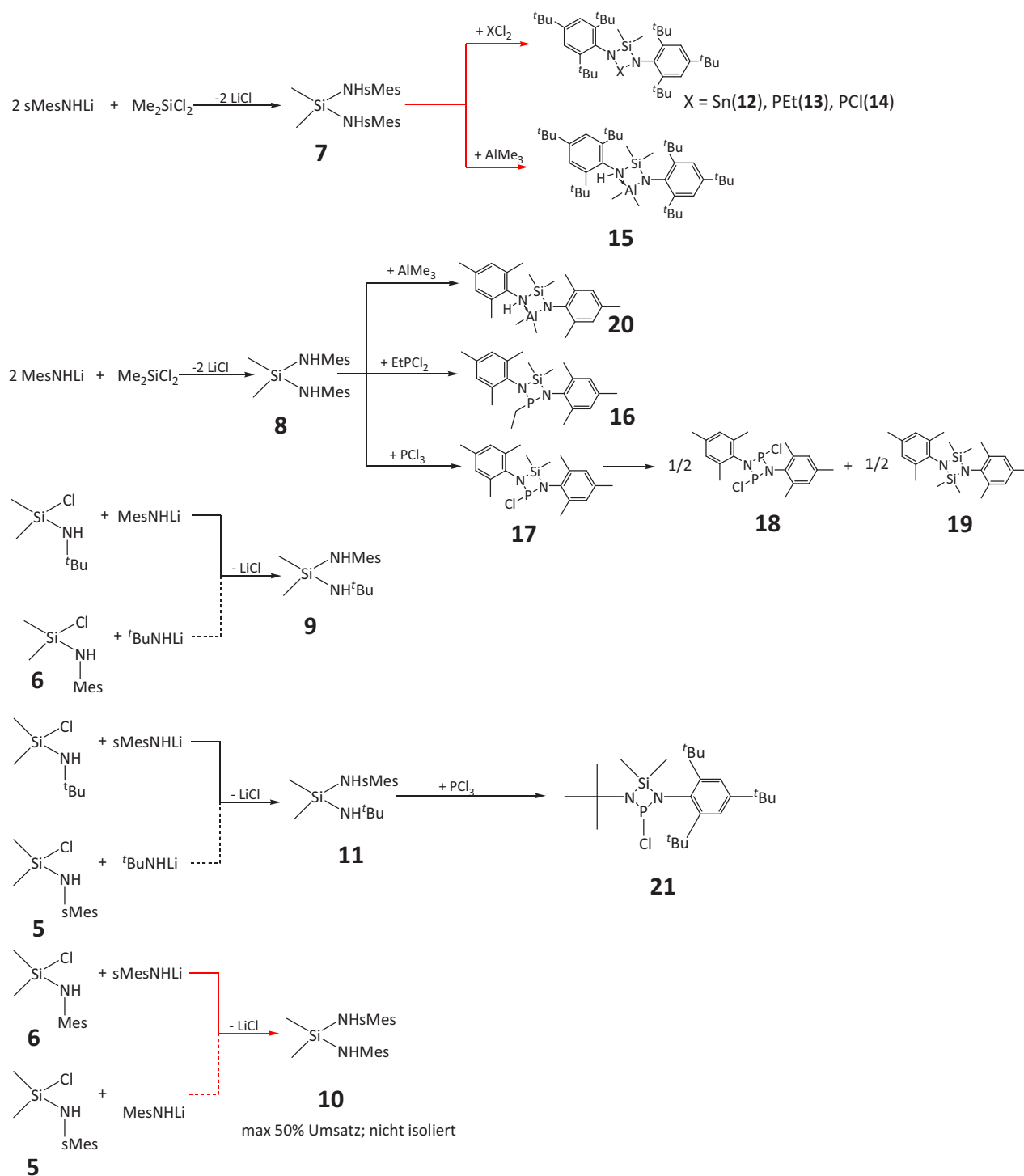


Abb. 42 Aus Raman-Spektren und DFT-Rechnungen ermittelte Struktur der Verbindung **3**.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Synthese von alternativen Bis(amino)dimethylsilan- N,N' -diyl-Fragmenten, die einen höheren bzw. geringeren sterischen Anspruch aufweisen als das des Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilans und die Untersuchung, welche Auswirkungen der unterschiedliche sterische Anspruch auf die Folgereaktionen hat. Hierfür wurden Amine mit höherem bzw. geringerem sterischen Anspruch als Edukt verwendet, um symmetrisch sowie unsymmetrisch substituierte Diazasilane herzustellen (Schema 33). Die durchgezogenen Reaktionspfeile in Schema 33 zeigen dabei den geeigneten Reaktionsweg (mit z.B. besseren Ausbeuten, einfacherer Aufarbeitung usw.). Rote Reaktionspfeile zeigen unvollständige bzw. fehlgeschlagene Reaktionen.



Schema 33 Übersicht der Synthesen der Diazasilane und ihrer Reaktionen zu Molekülen mit viergliedrigen Ringen.

Dabei werden für die unsymmetrisch substituierten Diazasilane jeweils zwei Herstellungsrouten überprüft. Von den vier synthetisierten und isolierten Verbindungen konnten zwei erfolgreich für exemplarische Ringschlussreaktionen eingesetzt werden.

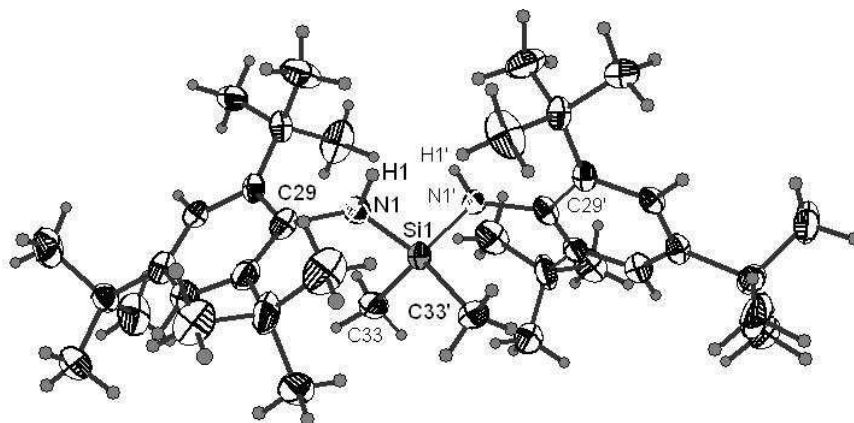


Abb. 43 Molekülstruktur der Verbindung **7**.

Verbindung **7** konnte ich bereit im Zuge meiner Diplomarbeit^[113] synthetisieren. Im Laufe der vorliegenden Arbeit konnte eine genauere Kristallstruktur von **7** bestimmt (Abb. 43) und eine bessere Charakterisierung erreicht werden. Es ist jedoch nicht gelungen, diese sterisch extrem anspruchsvolle Verbindung erfolgreich für Ringschlußreaktionen einzusetzen. Anders als bei Verbindung **7** kam es bei der Reaktion von **11** mit PCl_3 zum Ringschluß. Das Produkt dieser Reaktion (**21**, Abb. 44) konnte vollständig charakterisiert werden. Dabei ist zu beachten, dass der Bis(amino)dimethylsilandiyl-Fragment in **11** sterisch etwas weniger anspruchsvoll ist als der in Verbindung **7**, jedoch sterisch anspruchsvoller als das in Bis(*tert*-butylamino)dimethylsilan. Auffällig ist, dass in Lösungen der Verbindung **21** die Rotation um die N1-C(sMes)-Bindung sterisch gehindert ist.

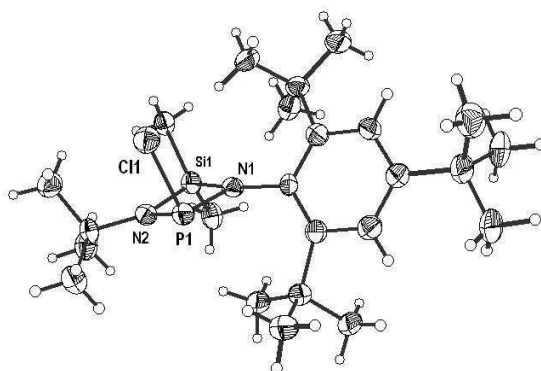


Abb. 44 Molekülstruktur Verbindung **21** im Kristall.

Mit **8** wurde außerdem ein analoges Bis(amino)silan synthetisiert, das einen deutlich weniger anspruchsvollen Charakter besitzt und mit dem in dieser Arbeit bereits erfolgreich Ringschlußreaktionen mit AlMe_3 (**20**), PEtCl_2 (**16**) und PCl_3 (**17**) durchgeführt werden konnten. Bei den präparativen Arbeiten wurden Kristalle der Verbindung **18** erhalten und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Diese Verbindung ist selbst ein interessantes Edukt für weitere Umsetzungen. Dadurch bedingt, dass dieses Dihalogendiphosphazan thermodynamisch bevorzugt das *cis*-isomer bildet, wird es generell bei Reaktionen mit anderen verbrückenden Bausteinen eher Ring- bzw. Käfigverbindungen bilden als kettenförmige Strukturen. So sind sie z.B. als Edukte für die Synthese von Makrocyclen mit P-Donor Funktionen geeignet, die als Wirte für Metallionen oder Anionen eingesetzt werden können^[125].

Mit den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen könnte in weiterführenden Arbeiten u.a. überprüft werden, ob ein Diazasilan wie **11** mit seinen sperrigeren Substituenten die postulierte Zwischenstufe der Tetraphosphetsynthese, welche in Schema 4 in Abschnitt 1.1. (s. 4) gezeigt ist, stabilisieren kann. Ein weiterer interessanter Aspekt für zukünftige Arbeiten wäre die Synthese von λ^5 -Hexaphosphininen, welche vorzugsweise bei Verwendung mit Bis(amino)silanen mit weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten entstehen sollten, wie z.B. **8**.

5. Summary

During the course of this thesis the since many years unresolved question concerning the crystal structure of the 2,4,4-trimethyl-3,5-di-*tert*-butyl-2-alumina-3,5-diaza-4-sila-6-lithiahexane **1** could be answered. In its solid state the single molecules of this compound construct a supramolecular chain held together by $\text{Li}\cdots\text{Me}$ -interactions (figure 45). The previously postulated cage like structure with a LiAlSiN_2 -Frame of the single molecules is confirmed. The slight folding of the four-membered LiAlSiN_2 -ring indicates a high ionic character of the Li-N-interactions and lead to the formulation $\text{Li}^+[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{AlMe}_2]^-$ for this compound.

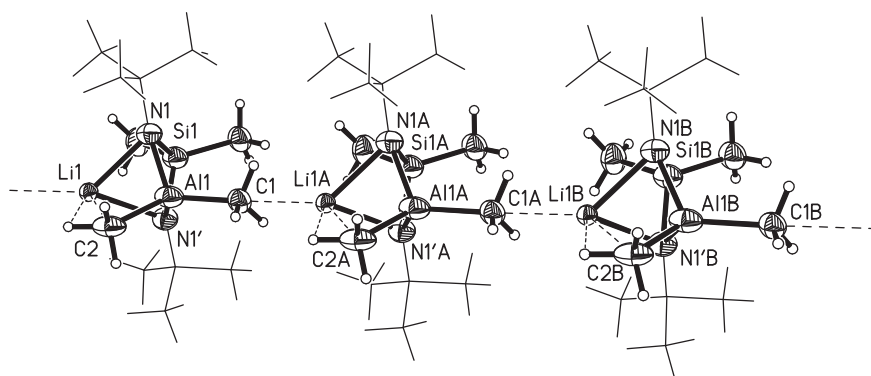


Figure 45 Segment of the chain structure of title compound **1**. *tert*-Butyl groups are drawn in wireframe mode. View approximately [001]. Anisotropic displacement ellipsoids at the 25% probability level.

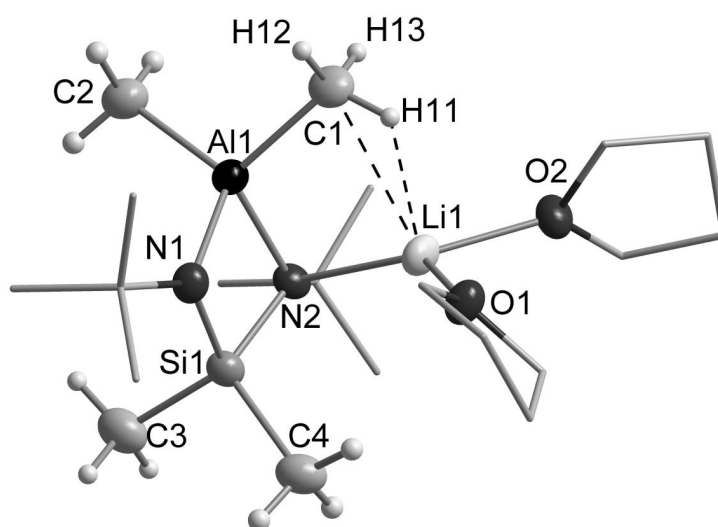
Treatment of **1** with one or two equivalents of THF leads to the formation of compounds **3** and **4**. Both show an intermolecular exchange process in which the Li-THF fragment can switch back and forth between the cyclic anions. A preliminary estimation of the activation parameters is given in table 21.

Table 21 Estimated activation parameters of the fragment exchange in **3** and **4**.

Compound	c [mol/l]	E_A [kJ/mol]	A [$\cdot 10^7$]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J/(mol·K)]	$\Delta G_c^\ddagger$ [kJ/mol] (T_c)
Mono (3)	1.00	37.31	9.36	34.60	-185.98	73.59 (368 K)*
Mono (3)	0.13	40.10	11.14	37.34	-185.83	79.43 (398 K) [#]
Bis (4)	0.15	16.85	0.49	14.87	-188.62	42.58 (218 K)
Bis (4)	0.10	24.63	12.01	22.81	-185.34	45.35 (233 K)

(*) c = 0.65 mol/l; ([#]) c = 0.33 mol/l

The given parameters show that a lower activation energy is needed for the intermolecular exchange of the Li-THF-fragment of the bis(THF)-adduct **4** than for the mono-(THF)-adduct **3**. Coordination of the Li atom by another THF molecule should lead to weakened N-Li-interactions which are in accordance with a reduction of the activation energy. The determined structure of the Compound **4** within this thesis (figure 46) exhibits an open cage structure where the Li atom is only bonded to one nitrogen atom and is thus in accordance with weakened N-Li-interactions.

**Figure 46** Crystal structure of compound **4**.

By comparison of the raman spectra with the results of the calculated frequencies of DFT-studies the structure of **3** could be determined (figure 47). The received data unambiguously lead to a structure with a closed cage based on that of compound **1** with an additional coordination of a THF molecule to the Li atom.

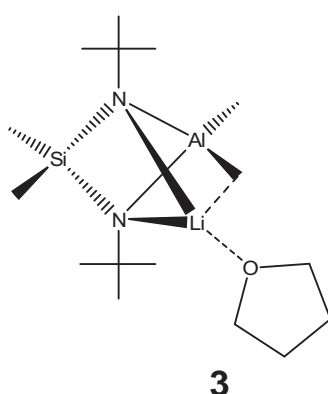
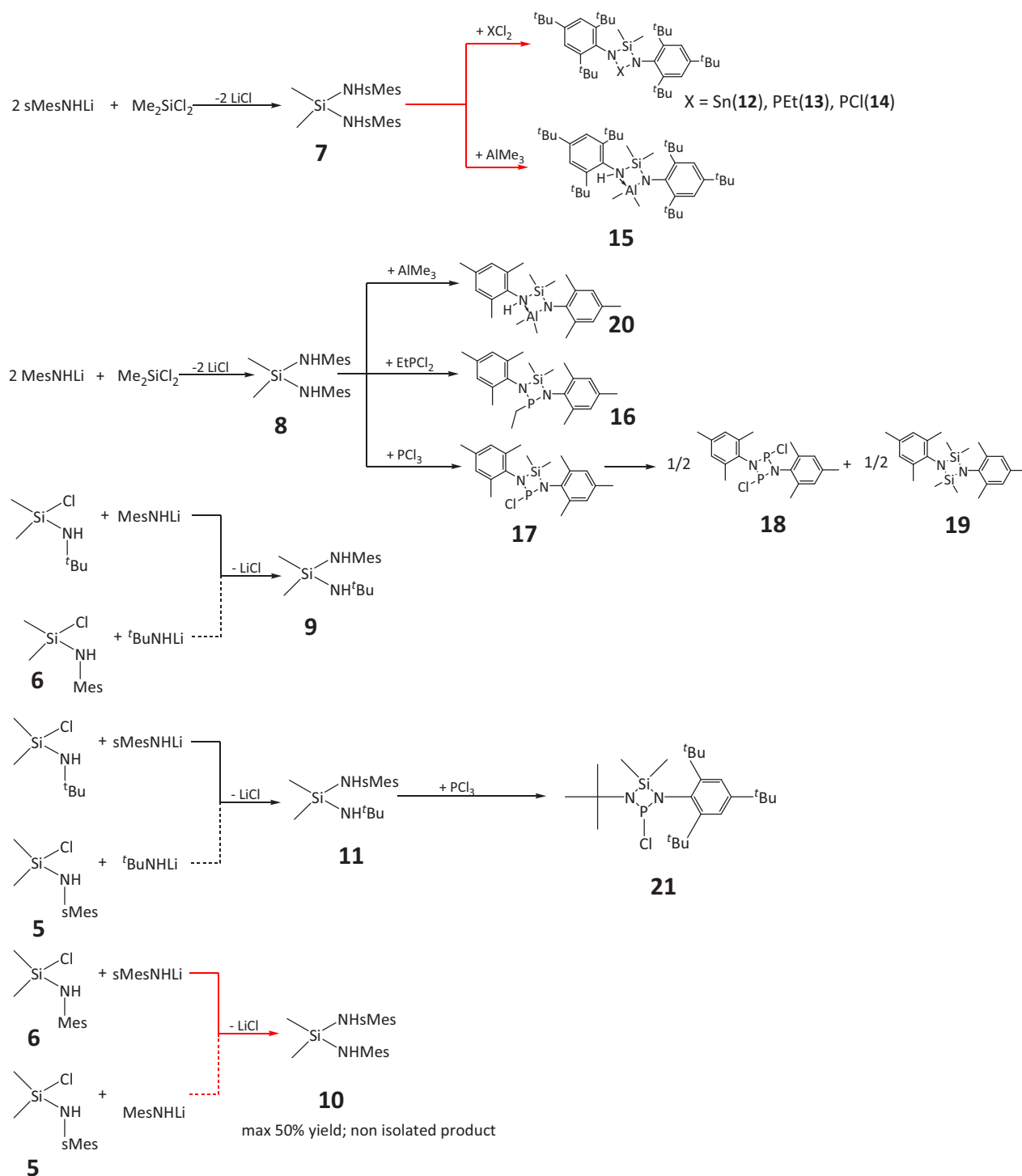


Figure 47 Determined structure of **3** based on raman spectra and DFT-calculations.

A further aspect of this thesis is concerned with the synthesis of novel bis(amino)dimethylsilan-N,N'-diyl-fragments as alternatives to the bis(*tert*-butylamino)dimethylsilane with substituents with a larger and/or smaller steric demand and the investigation on how the changed steric demands influence further reactions of the compounds. For this purpose amines with higher or lower steric demands were used as reactants to produce symmetrical and asymmetrical diazasilanes (scheme 34). The solid lines in scheme 34 represent the preferred synthetic route to the compounds (due to better yields, simplified processing of the crude product etc.). Red arrows indicate incomplete or failed reactions.



Scheme 34 Summary of the syntheses of the diazadisilanes and their ring closing reactions.

For the synthesis of the asymmetrical diazasilanes two synthetic routes were investigated. Of the four synthesized and isolated compounds two could already be applied in sample ring closing reactions.

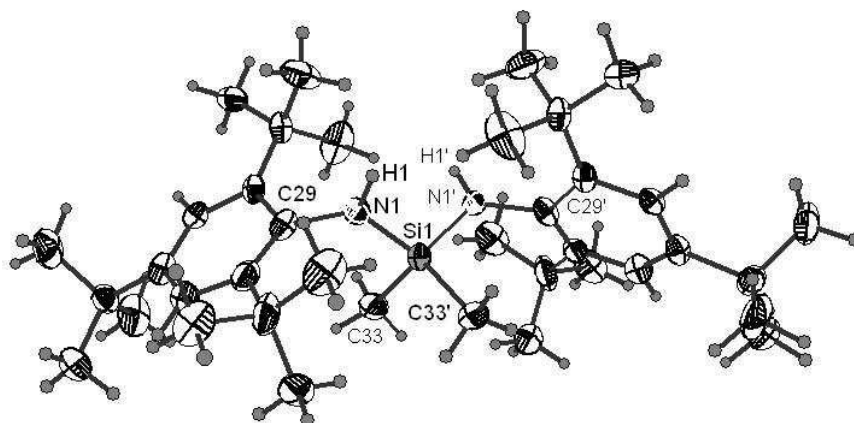


Figure 48 Crystal structure of compound **7**.

Compound **7** was already synthesized by me during my diploma thesis^[113]. In this thesis a more accurate crystal structure of **7** (figure 48) and a better characterization was achieved. Under the given circumstances a ring closing reaction of this compound with an extreme steric demand was not possible. Unlike compound **7** a ring closing reaction of compound **11** with PCl_3 was achieved. The resulting product of this reaction (**21**, figure 49) could be fully characterized. It is important to note that the substituents in **11** are less bulky than in **7** but possess a greater steric demand than in bis(*tert*-butylamino)dimethylsilane. A striking feature in solutions of compound **11** is the sterically hindered rotation of the N-C(sMes) bond.

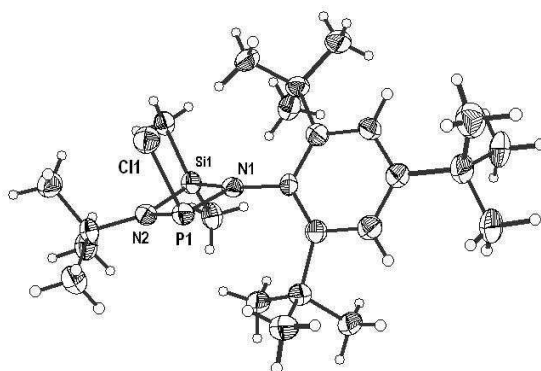


Figure 49 Structure of compound **21**.

With the synthesis of **8** an analog bis(amino)silane was also made accessible with by far lower sterical aminosubstituents, which could within the course of this thesis already be used in ring closing reactions with AlMe_3 (**20**), EtPCl_2 (**16**) and PCl_3 (**17**). During the progress of the preparative work, crystals of **18** could be obtained and crystallographically characterized. The compound itself poses as an interesting reactant. Due to the fact that this dihalogendiphosphazane shows a thermodynamical preference of the *cis*-isomer it is more prone to cyclise rather than form polymers with other bridging building blocks. These macrocycles are very diverse as they can pose as P-donors in their periphery and their cavities can host metals or anions^[125].

With the knowledge gained within this thesis further investigations can be performed to analyze if a diazasilane with steric substituents, like **11**, leads to the stabilization of the postulated intermediate in the synthesis of the tetraphosphete shown in section 1.1. scheme 4 (p. 4). Another interesting aspect of further research could be the synthesis of a λ^5 -hexaphosphinine. This would be the probable result if bis(amino)silanes with less bulky substituents, as in **8**, would be used.

6. Abkürzungs- und Tabellenverzeichnis

Tab.	Tabelle
Abb.	Abbildung
RT	Retentionszeit
Tba	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylanilin
Me₂SiCl₂	Dimethyldichlorsilan
<i>n</i>-BuLi / ^{<i>n</i>}BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i>-BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
Tba₂SiMe₂	Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)dimethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
EtPCl₂	P,P-Dichlorethylphosphan
DME	1,2-Dimethoxyethan
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
sMes	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
^{<i>t</i>}Bu	<i>tert</i> -Butyl
Am	<i>N,N'</i> -diphenylbenzamidinat
bpea	Bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethylamin]
Me	Methyl
Et	Ethyl
Ph	Phenyl

Ph^F	Phenyle mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad
DFT	Dichte Funktional Theorie
VSEPR	Valence shell electron pair repulsion
TMS	Tetramethylsilan
PTFE	Polytetrafluorethan
d. Th.	der theoretischen Ausbeute
Pt.	Probentemperatur
h	Stunde(n)
min	Minute(n)

Tabellen:

Tab. 1 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 1 .	18
Tab. 2 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung 1 .	22
Tab. 3 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 2 .	24
Tab. 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 2 .	25
Tab. 5 Al-N-Bindungslängen einiger Vergleichsverbindungen zu 2 .	26
Tab. 6 Auflistung der abgeschätzten Freien Enthalpie ($\Delta G^\ddagger_c$).	33
Tab. 7 Ermittelte Aktivierungsparameter des dynamischen Austauschprozesses in 3 und 4 .	34
Tab. 8 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 4 .	36
Tab. 9 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung 4 .	39
Tab. 10 Experimentelle und berechnete Raman-Schwingungen von 1 , 3 und 4 .	41
Tab. 11 Ausgewählte experimentelle und berechnete Bindungslängen und –winkel der Verbindungen 1 , 3a , 3b und 4 .	43

Tab. 12 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 7 .	55
Tab. 13 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] zu Verbindung 7 .	56
Tab. 14	72
Tab. 15 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 18 .	82
Tab. 16 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung 18 .	83
Tab. 17 Daten zur Messung und Strukturbestimmung von 21 .	93
Tab. 18 Ausgewählte Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindung 21 .	94
Tab. 19 Verwendete Chemikalien.	98
Tab. 20 Abgeschätzte Aktivierungsparameter des Austauschprozesses in 3 und 4 .	137

7. Literaturverzeichnis

- [1] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 498.
- [2] M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 263.
- [3] M. Veith, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 287.
- [4] M. Veith, J. Freres, P. König, O. Schütt, V. Huch, J. Blin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3699.
- [5] M. Veith, O. Schütt, J. Blin, S. Becker, J. Freres, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 138.
- [6] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 513, 89.
- [7] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, 37, 1375.
- [8] M. Veith, W. Frank, F. Töllner, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 315.
- [9] C. Bessenbacher, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 469.
- [10] D. J. Brauer, H. Bürger, E. Essig, W. Geschwandtner, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 343.
- [11] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, G. Carta, G. Rossetto, *Dalton Trans.* **2003**, 1411.
- [12] H. Bürger, D. Beiersdorf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 111.
- [13] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 317.
- [14] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 478.
- [15] W. Storch, W. Jackstiess, H. Nöth, G. Winter, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 494.
- [16] M. Veith, H. Lange, A. Belo, O. Recktenwald, *Chem. Ber. Recl.* **1985**, 118, 1600.
- [17] M. Veith, K. C. K. Swamy, V. Huch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 103, 25.

- [18] M. Veith, H. Lange, O. Recktenwald, W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 273.
- [19] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber. Recl.* **1981**, 114, 527.
- [20] M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7.
- [21] F. Preuss, M. Scherer, C. Klingshirn, G. Hornung, M. Vogel, W. Frank, G. Reiss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, 54, 1396.
- [22] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 219.
- [23] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1089.
- [24] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1616.
- [25] W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1512.
- [26] O. J. Scherer, M. Püttmann, C. Krüger, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber. Recl.* **1982**, 115, 2076.
- [27] O. J. Scherer, N. T. Kulbach, W. Glassel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1978**, 33, 652.
- [28] D. C. Haagensohn, D. F. Moser, L. Stahl, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1245.
- [29] D. C. Haagensohn, G. R. Lief, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2748.
- [30] X. Lei, M. Xiao, H. Thridandam, K. S. Cuthill, (Ed.: I. Air Products and Chemicals, USA), USA, **2006**, p. 6.
- [31] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, 40, 1040.
- [32] M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3848.
- [33] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1.
- [34] M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1.

- [35] M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1.
- [36] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73.
- [37] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, A. Savin, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 998.
- [38] I. Schranz, G. R. Lief, C. J. Carrow, D. C. Haagenson, L. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, R. Boomishankar, A. Steiner, *Dalton Trans.* **2005**, 3307.
- [39] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cozar, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6585.
- [40] D. Gau, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. De Cozar, F. P. Cossio, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6735.
- [41] C. Casel, Dissertation, Universität Düsseldorf, **2004**.
- [42] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737.
- [43] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279.
- [44] W. A. Kamil, M. R. Bond, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2015.
- [45] N. D. Reddy, A. J. Elias, A. Vij, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2167.
- [46] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 752.
- [47] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **1969**, 9, 743.
- [48] I. Silaghidumitrescu, I. Haiduc, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 91, 21.
- [49] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203.
- [50] R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402.
- [51] R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415.
- [52] H. H. Karsch, T. Rupprich, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 959.
- [53] H. Keller, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1903.

- [54] B. Neumüller, E. Fluck, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, 29, 23.
- [55] J. Svara, E. Fluck, H. Riffel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, 40, 1258.
- [56] J. Weiss, B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 101.
- [57] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6494.
- [58] A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6088.
- [59] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 568.
- [60] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2242.
- [61] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2380.
- [62] T. Hoffmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2000**.
- [63] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Reau, U. Bergstrasser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785.
- [64] P. H. M. Budzelaar, NMR Simulation Program, *GNMR*, Ivorysoft, **2006**.
- [65] M. Veith, W. Kruhs, V. Huch, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, 105, 217.
- [66] V. Passarelli, F. Benetollo, P. Zanella, *Dalton Trans.* **2004**, 1424.
- [67] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**.
- [68] D. Seyferth, L. G. Vaughan, *J. Organomet. Chem.* **1963**, 1, 201.
- [69] M. Niemeyer, P. P. Power, *Organometallics* **1995**, 14, 5488.
- [70] T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6854.
- [71] T. Chivers, D. J. Eisler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6686.
- [72] R. H. Cox, H. W. Terry, *J. Magn. Reson.* **1974**, 14, 317.
- [73] J. W. Akitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1989**, 21, 1.

- [74] R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 779.
- [75] R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Kruger, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 808.
- [76] K. Junge, E. Popowski, R. Kempe, W. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1369.
- [77] K. Junge, E. Popowski, M. Michalik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1532.
- [78] J. Schneider, E. Popowski, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 55.
- [79] D. R. Armstrong, R. P. Davies, D. J. Linton, R. Snaith, P. Schooler, A. E. H. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2838.
- [80] R. von Bulow, H. Gornitzka, T. Kottke, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1996**, 1639.
- [81] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 281.
- [82] S. Kuhner, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1051.
- [83] S. Amirkhalili, P. B. Hitchcock, A. D. Jenkins, J. Z. Nyathi, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 377.
- [84] E. K. Styron, C. H. Lake, D. H. Powell, L. K. Krannich, C. L. Watkins, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 78.
- [85] D. A. Atwood, D. Rutherford, *Main Group Chem.* **1996**, 1, 431.
- [86] Y. Kim, J. H. Kim, J. E. Park, H. J. Song, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545, 99.
- [87] N. Kocher, C. Selinka, D. Leusser, D. Kost, I. Kalikhman, D. Stalke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1777.
- [88] R. P. Davies, D. J. Linton, P. Schooler, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 619.
- [89] R. L. Gerteis, T. L. Brown, R. E. F. Dickerson, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 872.

- [90] B. Lian, C. M. Thomas, O. L. Casagrande, C. W. Lehmann, T. Roisnel, J. F. Carpentier, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 328.
- [91] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629.
- [92] E. Weiss, G. Hencken, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 265.
- [93] E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197.
- [94] D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* **1992**, *11*, 529.
- [95] J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2649.
- [96] W. Uhl, J. Molter, B. Neumuller, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2284.
- [97] P. Shukla, A. H. Cowley, J. N. Jones, J. C. Gordon, B. L. Scott, *Dalton Trans.* **2005**, 1019.
- [98] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [99] J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848.
- [100] G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su, M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3345.
- [101] G. Fraenkel, W. E. Beckenbaugh, P. P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6878.
- [102] J. S. Bradley, F. Cheng, S. J. Archibald, R. Supplit, R. Rovai, C. W. Lehmann, C. Krüger, F. Lefebvre, *Dalton Trans.* **2003**, 1846.
- [103] T. M. Konrad, K. R. Grünwald, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 369.
- [104] A. Yamamoto, Y. Miura, T. Ito, H. L. Chen, K. Iri, F. Ozawa, K. Miki, T. Sei, N. Tanaka, N. Kasai, *Organometallics* **1983**, *2*, 1429.
- [105] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [106] 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, S. Dapprich, 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, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, **2004**.
- [107] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [108] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [109] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [110] J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1412.
- [111] J. P. Merrick, D. Moran, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683.
- [112] C. Grandini, I. Camurati, S. Guidotti, N. Mascellani, L. Resconi, I. E. Nifant'ev, I. A. Kashulin, P. V. Ivehenko, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics* **2004**, *23*, 344.
- [113] N. Meyer, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, **2007**.
- [114] H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2487.
- [115] U. Wannagat, S. Klemke, *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 1077.
- [116] L. Belter, Bachelorarbeit, Universität Düsseldorf, **2010**.
- [117] E. Kupce, E. Lukevics, *J. Magn. Reson.* **1988**, *76*, 63.
- [118] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.

- [119] M. Iwasaki, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2961.
- [120] J. T. Ahlemann, H. W. Roesky, R. Murugavel, E. Parisini, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, O. Muller, R. Herbstlrmr, L. N. Markovskii, Y. G. Shermolovich, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, *130*, 1113.
- [121] A. Bashall, E. L. Doyle, F. Garcia, G. T. Lawson, D. J. Linton, D. Moncrieff, M. McPartlin, A. D. Woods, D. S. Wright, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5723.
- [122] N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, C. L. B. Macdonald, R. Ovans, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, D. Walsh, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 1404.
- [123] N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8245.
- [124] H. J. Chen, R. C. Haltiwanger, T. G. Hill, M. L. Thompson, D. E. Coons, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4725.
- [125] F. Dodds, F. Garcia, R. A. Kowenicki, S. P. Parsons, M. McPartlin, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2006**, 4235.
- [126] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 2434.
- [127] K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 259.
- [128] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 243.
- [129] M. Veith, A. Belo, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1987**, *42*, 525.
- [130] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
- [131] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quarterly Reviews* **1957**, *11*, 339.
- [132] W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, N. Vater, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 871.
- [133] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. Vondergonna, W. W. Schoeller, *Chem. Ber. Recl.* **1993**, *126*, 1513.

- [134] U. Wirringa, H. Voelker, H. W. Roesky, Y. Shermolovich, L. Markovski, I. Uson, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1951.
- [135] J. M. A. Baas, Vanbekku.H, Hoefnagel.Ma, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, 88, 1110.
- [136] J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas-J. Roy. Neth. Chem. Soc.* **1958**, 77, 491.
- [137] H. Kessler, A. Rieker, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 57.
- [138] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Elsevier, Cornwall, **2003**.
- [139] M. Feustel, *Grundlagen der ATR-Technik*, Resultec® analytic equipment **1999**.
- [140] D. F. Shriver, *The manipulation of air-sensitive compounds*, **1969**.
- [141] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1914**, 47, 154.
- [142] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1914**, 47, 3109.
- [143] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1914**, 47, 3113.
- [144] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1914**, 47, 3115.
- [145] A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1916**, 49, 111.
- [146] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and more basic NMR experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [147] W. Gombler, H. Willner, *International Laboratory*, **1984**.
- [148] W. Gombler, H. Willner, *J. Phys. E* **1987**, 20, 1286.
- [149] G. M. Sheldrick, A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures, *SHELX-97*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [150] K. Brandenburg, *Diamond 3.2e*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2010**.

Danksagung

Mein Dank gilt allen voran Herrn Prof. Dr. Walter Frank zunächst für die spannende Aufgabenstellung und die von ihm gewährte Freiheit zur selbständigen Gestaltung dieser Arbeit. Nicht zuletzt bedanke ich mich für die vielen äußerst hilfreichen Diskussionen und vor allem für die von ihm durchgeführten, schwierigen kristallographischen Berechnungen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens geht mein ausdrücklicher Dank an Herrn Prof. Dr. Maik Finze.

Mein Dank für die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft geht besonders an Herrn Prof. Dr. Maik Finze, Herrn Dr. Jan Sprenger und Frau Verena Breuers, sowie meinen Bürokollegen Herrn Georgi Genchev, Frau Michaela Meyer und Herrn Alex Jablonka.

Frau E. Hammes, Frau K. Skierkowska, Herrn P. Roloff, Herrn Dr. W. Poll, Herrn D. Dethman und Herrn Dr. G. J. Reiß danke ich für die Durchführung und Unterstützung bei diversen physikalischen Messungen, bei der täglichen Laborarbeit, bei technischen Problemen und für die vielen interessanten Konversationen.

Für Ihre Hilfreiche Mitarbeit im Labor möchte ich mich bedanken bei den folgenden Hilfswissenschaftlern und Bachelorstudenten: Olga Maiatska, Lukas Belter, Solvig Heublein und Gereon Sommer.

Ein besonderer Dank gilt außerdem allen Arbeitskollegen für die tolle Arbeitsatmosphäre und für die schöne gemeinsame Zeit. Allem voran Dr. Christos Nikolaou (der mich das Gesamte Studium begleitete), Dr. Thomas Hahn und Dr. Andre Schäfer (die ehemaligen Bürokollegen), Dr. Claudia Casel (für die Betreuung meines Vertiefungsstudiums), Dr. Sarah Wallus, Dr. Sara Bajorat, Dr. Lasse Langner, Dr. Andreas Kühne, Dr. Joshy Parookkaran, Dr. Stefan Jörgens, Dr. Christoph Breitenstein, Dr. Karsten Koppe, Dr. Peter Barthen, Dr. Vural Bilir, Dr. Thorsten Meier, Dr. Christian Müller, Cora Helmbrecht, Vivian Verheyen, Nina van Gellecom, Alexander Himmelspace, Alexandra Christine Schaap, Szymon Konieczka, Bernd Bredenhagen und Melanie Seidemann.

Aber auch allen weiteren nicht namentlich genannten, aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Institutes gilt mein Dank für das stets freundliche Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft.

Dank auch an Panos Meletis, Mesut Fidan und Sadik Amajjahe für die gemeinsame Studienzeit.

Schließlich möchte ich meiner gesamten Familie danken, die mich stets unterstützt und an mich geglaubt hat und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mimi nakupenda yenu. Tá mé in grá leat.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 06.08.2011

(Nne Meyer)