

# Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften

- *Dr. rer. nat.* -

dem Fachbereich für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Universität Kassel vorgelegt

von  
Nadine Weyer

Kassel, 2020



## **Eigenständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlichen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren durch mich verwendet worden.

Kassel, Juni 2020

*„Last of all the authors continue to expect the unexpected. That is one of the reasons silylene chemistry is still such fun.“*

Robert West & Peter P. Gaspar<sup>[1]</sup>

Die vorliegende Arbeit ist von Juni 2016 bis Juni 2020 an der Universität Kassel im Fachbereich 10 Mathematik und Naturwissenschaften in der Arbeitsgruppe Metallorganische Chemie unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. U. Siemeling erstellt worden.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling
2. Gutachter: Prof. Dr. Rudolf Pietschnig

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission: Prof. Dr. Rüdiger Faust und Dr. Cindy Döring

Datum der Disputation: 28.09.2020

# Danksagung

Besonders danken möchte ich Prof. Dr. Ulrich Siemeling zum einen für die Ausgabe eines so interessanten wie auch anspruchsvollen Themas und zum anderen für die Möglichkeit an vielen Tagungen z. T. sogar im außereuropäischen Ausland teilnehmen zu dürfen. Als Doktorvater stand er mir stets mit einem Rat zur Seite.

Des Weiteren gilt mein Dank dem Zweitgutachter Prof. Dr. Rudolf Pietschnig für anregende Anmerkungen auch während des gemeinsamen Seminars mit der AG Siemeling. Auch den anderen Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. Rüdiger Faust und Dr. Cindy Döring gilt mein Dank für die Übernahme des jeweiligen Amtes.

Verschiedene Mitarbeiter der Universität Kassel haben die Analytik für die vorliegende Arbeit durchgeführt und zur Klärung von Fragen zu den entsprechenden Ergebnissen geholfen. Ihnen möchte ich dafür danken: Dr. Martin Maurer, Dr. Denis Kargin, Robin Guthardt, Kunal Kureja (NMR-Spektroskopie); Dr. Clemens Bruhn, Astrid Pilz (Röntgenstrukturanalyse); Dr. Sven Führmeier, Ute Ramus (Massenspektrometrie); Martina Frühling-Schwalm (Elementaranalyse).

Den Kooperationspartnern, die durch unterschiedliche Tätigkeiten zu dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls mein Dank: Prof. Dr. Max C. Holthausen, Myron Heinz, Julia I. Schweizer (theoretische Rechnungen); Prof. Dr. Manfred Scheer und Mitarbeiter ((IPr)BH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>, Umsetzung von **1DippSi** mit (NMe<sub>3</sub>)BH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>); Prof. Dr. Umit B. Demirci und Mitarbeiter (reines Amminboran).

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei aktuellen sowie ehemaligen (\*) Arbeitsgruppenmitgliedern, die zum Teil auch meine Lektoren (§) waren. Sie haben den Laboralltag und viele Feierabende lustig und angenehm gestaltet, mir stets mit einem guten Rat, fachlicher sowie persönlicher Natur, zur Seite gestanden und mir Hoffnung gemacht, wenn ich entmutigt war. Dr. Clemens Bruhn, Sybille Funke, Michael Krug, Dr. Michael Leibold, Astrid Pilz, Veronika Rödiger, Kai Triebel, Dr. Susanne Völker, Cornelia Weigelt, Bruno A. Correia Bicho (\*), Dr. Hannes Buhl (\*), Dr. Markus Jonek (\*), Kunal Kureja (\*§), Dr. Jan Oetzel (\*), N. Charlotte Thie (\*), Dr. Lars Wallbaum (\*§), Johannes Blanckenberg (§), Robin Guthardt (§), Julia Volk (§), Julian Zinke (Klaus).

Meinen Eltern und Freunden möchte ich danken, da sie diese Arbeit erst ermöglicht haben: Astrid Weyer, Michael Weyer, Erika Lehn, Markus Hubach.

In Vorträgen bzw. auf Postern verschiedener wissenschaftlicher Fachtagungen sowie in wissenschaftlichen Journalen wurden bereits Teilergebnisse dieser Arbeit präsentiert und veröffentlicht.

## Vorträge

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-based N-heterocyclic Silylenes, Germylenes and Stannylenes*, 18<sup>th</sup> International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry, Bad Flinsberg, Polen, **2018**.

## Poster

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *New 1,1'-ferrocene-based tetrylenes*, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead - 15, Pardubice, Tschechien, **2016**.

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *Ferrocene-Based Tetrylenes*, 15<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Mainz, Deutschland, **2017**.

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *Recent developments in ferrocene-based tetrylene synthesis*, 16<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Berlin, Deutschland, **2018**.

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *Remarkable reactivity of ferrocene-based silylenes*, 17<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, Rostock, Deutschland, **2019**.

N. Weyer, C. Bruhn, U. Siemeling, *Reactivity of N-Heterocyclic Ferrocene-Based Tetrylenes*, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead - 16, Saitama, Japan **2019**.

## Journale

B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, R. Guthardt, N. Weyer, U. Siemeling, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2018**, 1329-1336.

N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, **2019**, 188-197.

N. Weyer, M. Heinz, J. Schweizer, C. Bruhn, M. Holthausen, U. Siemeling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, DOI 10.1002/anie.202011691.



## Abkürzungsverzeichnis

<sup>1</sup> Ad	1-Adamantyl
<sup>2</sup> Ad	2-Adamantyl
ADAC (Pl. ADACs)	Acyclisches Diaminocarben
ADASi (Pl. ADASis)	Acyclisches Diaminosilylen
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
CAAC (Pl. CAACs)	cyclisches Alkylaminocarben
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DCM	Dichlormethan
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
Dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden
<i>i</i> Pr	Isopropyl
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mes*	2,4,6-Tritertbutylphenyl
MS	Massenspektrometrie
Nacnac	1,3-Diketiminat
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NHC (Pl. NHCs)	N-heterocyclisches Carben
NHGe (Pl. NHGes)	N-heterocyclisches Germylen
NHPb (Pl. NHPbs)	N-heterocyclisches Plumbylen
NHSi (Pl. NHSis)	N-heterocyclisches Silylen
NHSn (Pl. NHSns)	N-heterocyclisches Stannylen
NHT (Pl. NHTs)	N-heterocyclisches Tetrylen
Np	Neopentyl
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance
p.	persistent

Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr*	1,1,2,2-Tetramethylpropyl
RT	Raumtemperatur
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tipp	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
VdW-Radius	Van der Waals Radius
XyF	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>4</b>
2.1	Tetrele	4
2.2	Tetrylene	5
2.3	Reaktivität von NHCs und CAACs	10
2.4	Silylene	12
2.4.1	Geschichtlicher Rückblick	12
2.4.2	Synthese	17
2.4.3	Reaktivität	20
2.5	Germylene und Stannylene	26
2.5.1	Geschichtlicher Rückblick	27
2.5.2	Synthese	29
2.5.3	Reaktivität	30
<b>3</b>	<b>Ergebnisse &amp; Diskussion</b>	<b>32</b>
3.1	Zielsetzung	32
3.2	Ausgangsverbindungen	34
3.3	Silylen - Synthese	37
3.4	Silylen - Reaktionen	46
3.4.1	Oxidative Addition von H-X-Bindungen	47
3.4.1.1	Reaktion mit Wasser	48
3.4.1.2	Reaktion mit NH <sub>3</sub>	54
3.4.1.3	Reaktion mit Amminboran	57
3.4.1.4	Reaktion mit Ferrocenylphosphanboran	65
3.4.1.5	Abschließende Bemerkungen - Oxidative Addition von H-X-Bindungen	72
3.4.2	Reaktionen mit Carbonylverbindungen	74
3.4.2.1	Reaktionen mit Ketonen	74
3.4.2.2	Reaktionen mit Ketenen	85
3.4.2.3	Abschließende Bemerkungen - Reaktionen mit Carbonyl- verbindungen	97
3.4.3	Weitere Reaktionen	97
3.4.3.1	Reaktion mit Kohlenstoffdioxid	97

3.4.3.2	Reaktion mit Lachgas . . . . .	103
3.4.3.3	Reaktion mit Iodmethan . . . . .	106
3.4.3.4	Reaktion mit Diphenyldiselenid . . . . .	108
3.4.3.5	Reaktionen mit Schwefel & Selen . . . . .	111
3.4.4	Abschließende Bemerkungen - Reaktivität von <b>1DippSi</b> . . . . .	114
3.5	Germlylen & Stannylen . . . . .	115
3.5.1	Synthese . . . . .	115
3.5.2	Reaktionen . . . . .	118
3.5.2.1	Reaktionen mit Se <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> . . . . .	119
3.5.2.2	Reaktionen mit Selen . . . . .	123
3.5.3	Abschließende Bemerkungen - Germlylen & Stannylen . . . . .	126
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>127</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil . . . . .</b>	<b>132</b>
5.1	Allgemeines . . . . .	132
5.1.1	Arbeitsbedingungen . . . . .	132
5.1.2	NMR-Spektroskopie . . . . .	132
5.1.3	Massenspektrometrie . . . . .	133
5.1.4	Elementaranalyse . . . . .	133
5.1.5	Röntgenstrukturanalyse . . . . .	133
5.2	Synthesevorschriften . . . . .	134
5.2.1	Ausgangsverbindungen . . . . .	134
5.2.1.1	<b>1DippH<sub>2</sub></b> . . . . .	134
5.2.1.2	<b>1DippLi<sub>2</sub></b> . . . . .	135
5.2.2	Silicium . . . . .	136
5.2.2.1	<b>1DippSi</b> . . . . .	136
5.2.2.2	<b>1DippSiH(OH)</b> . . . . .	137
5.2.2.3	<b>1DippSiH(NH<sub>2</sub>)</b> . . . . .	138
5.2.2.4	<b>1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)</b> . . . . .	139
5.2.2.5	<b>1DippSiH(PHFc)</b> . . . . .	140
5.2.2.6	<b>A (Aceton)</b> . . . . .	142
5.2.2.7	<b>B (Benzophenon)</b> . . . . .	143
5.2.2.8	<b>C (Fluoren-9-on)</b> . . . . .	144
5.2.2.9	<b>C_Dimer (Fluoren-9-on)</b> . . . . .	145
5.2.2.10	<b>D (Benzil)</b> . . . . .	146

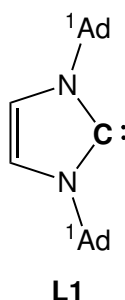
5.2.2.11	<b>E (Diphenylketen)</b> . . . . .	147
5.2.2.12	<b>F (Methylphenylketen)</b> . . . . .	148
5.2.2.13	<b>G (Kohlenstoffsuboxid)</b> . . . . .	149
5.2.2.14	<b>(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C</b> . . . . .	150
5.2.2.15	<b>(1DippSiO)<sub>2</sub></b> . . . . .	151
5.2.2.16	<b>1DippSiMeI</b> . . . . .	152
5.2.2.17	<b>1DippSi(SePh)<sub>2</sub></b> . . . . .	153
5.2.3	<b>Germanium</b> . . . . .	154
5.2.3.1	<b>1DippGe</b> . . . . .	154
5.2.3.2	<b>1DippGe(SePh)<sub>2</sub></b> . . . . .	155
5.2.3.3	<b>(1DippGe(<math>\mu</math>-Se))<sub>2</sub></b> . . . . .	157
5.2.4	<b>Zinn</b> . . . . .	158
5.2.4.1	<b>1DippSn</b> . . . . .	158
5.2.4.2	<b>1DippSn(SePh)<sub>2</sub></b> . . . . .	159
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>161</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>175</b>
7.1	Siliciumverbindungen . . . . .	175
7.2	Zinnverbindungen . . . . .	217

# 1 Einleitung

Die Elemente der IV. Hauptgruppe des Periodensystems sind enorm wichtig für unser alltägliches Leben. Aus Kohlenstoffverbindungen sind unser Körper und unsere lebendige Natur aufgebaut, Silicium macht mit rund 27 % einen großen Anteil der Erdkruste aus und wird, wie auch Germanium, Zinn und Blei, in der Industrie verwendet.<sup>[2,3]</sup>

Aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration kommen die Elemente Kohlenstoff bis Zinn in der Natur meist vierbindig sowie vierwertig vor.<sup>[3]</sup> Subvalente Verbindungen des Typs  $R-E^{II}-R'$  ( $E = C-Pb$ ) sind koordinativ sowie elektronisch ungesättigt und daher hoch reaktiv.<sup>[4]</sup> Im Singulett-Zustand besitzen diese sogenannten Tetrylene sowohl einen nukleophilen als auch einen elektrophilen Charakter, da die zweibindigen und zweiwertigen Tetrelatome E zusätzlich zu den beiden Resten R und R' je ein freies Elektronenpaar und ein vakantes p-Orbital aufweisen.<sup>[2,4]</sup>

Aus diesem Grund galten z.B. Carbene lange Zeit als nicht isolierbare Intermediate. Diese Ansicht konnte spätestens im Jahr 1991 korrigiert werden, da Arduengo und Mitarbeiter das erste kristallisierbare Carben **L1**\* veröffentlichten.<sup>[5]</sup> Das divalente Kohlenstoffatom ist Bestandteil eines fünfgliedrigen Rings, in dem es von zwei Stickstoffatomen flankiert wird, die entscheidend zur Stabilisierung der Verbindung beitragen (siehe Abbildung 1.1). **L1** gehört zur Klasse der sogenannten N-heterocyclischen Carbene (NHCs).



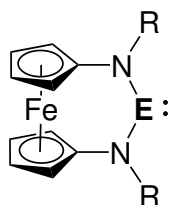
**Abbildung 1.1:** Erstes kristallin isoliertes NHC **L1** von Arduengo et al. aus dem Jahr 1991.<sup>[5]</sup>

NHCs gewannen daraufhin schnell an Interesse, sodass innerhalb nur eines Jahrzehnts eine beachtliche Anzahl an weiteren Vertretern dieser Klasse dargestellt und isoliert

\*Eine ausfaltbare Verbindungsübersicht befindet sich am Ende dieser Arbeit.

wurde.<sup>[6]</sup> Es konnten auch schwerere NHC-Analoga, N-heterocyclische Tetrylene (NHTs), in Reinform erhalten werden,<sup>[7,8]</sup> aber deren Anzahl ist nicht annähernd vergleichbar mit derjenigen der Carbene. NHTs sind daher deutlich weniger gut erforscht. Bis heute hat sich die Chemie der NHCs sogar so weit entwickelt, dass viele Vertreter dieser Klasse im Laboralltag gut etabliert sind und ihr Verhalten vorhersagbar scheint.<sup>[6,9,10]</sup> Sie werden als Verbindungen mit lediglich moderater Reaktivität eingestuft. Diese Ansicht wurde für ausgewählte Vertreter im Jahr 2010 allerdings relativiert. Es konnte gezeigt werden, dass Ferrocen-basierte Carbene des Typs  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NR}\}_2\text{C}]$  (**1RC**) mit schwer zu aktivierenden Molekülen wie  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{CO}$  reagieren.<sup>[11,12]</sup> Derartige Umsetzungen waren bis zu diesem Zeitpunkt nur deutlich reaktiveren Verbindungsklassen wie cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen (CAACs) vorbehalten.<sup>[13]</sup>

Naheliegender war daher die Überlegung, ob schwere Analoga dieses Typs, also **1RE** ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} =$  organischer Rest, siehe Abbildung 1.2), ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten zeigen würden.



$\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$

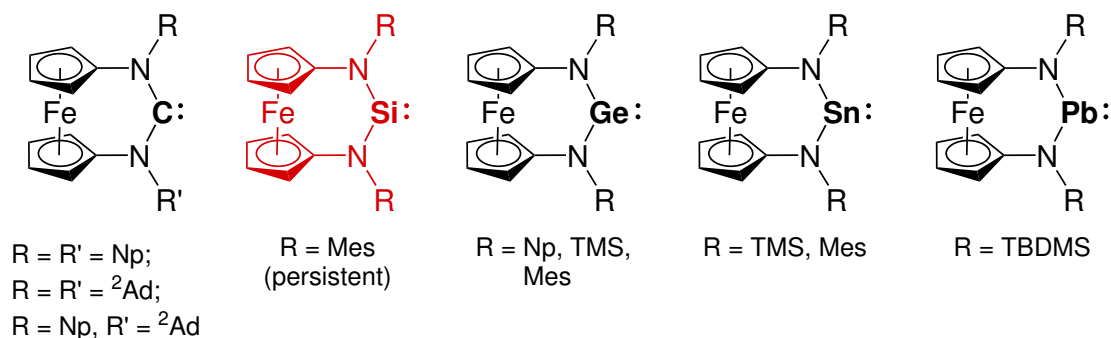
**Abbildung 1.2:** Allgemeine Strukturformel der Verbindungen **1RE** ( $\text{R} =$  organischer Rest).

In der Arbeitsgruppe Siemeling konnte bereits vor diesem Promotionsvorhaben mit Reaktivitätsuntersuchungen an entsprechenden Germylenen, Stannylenen und Plumbylenen begonnen werden, da vor allem für  $\text{E} = \text{Ge}$  und  $\text{Sn}$  in kurzer Zeit geeignete Zugangswege analog zur Literatur gefunden wurden.<sup>[14]</sup> Auch ein entsprechendes NHPb konnte schließlich in reiner Form erhalten werden (siehe Abbildung 1.3<sup>†</sup>).<sup>[17]</sup> Die Isolierung eines Silylens gelang dagegen nicht, obwohl mehrere Jahre versucht wurde, vor allem mit der etablierten Methode einer Reduktion von  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Vorläufern ein entsprechendes Silylen mit Alkyl- ( $\text{Np} =$  Neopentyl), Silyl- ( $\text{TMS} =$  Trimethylsilyl) bzw. stark elektronenziehenden Aryl-Substituenten ( $\text{XyF} = 3,5\text{-Bis}(\text{trifluoromethyl})\text{phenyl}$ ) zu synthetisieren.<sup>[18,19]</sup>

<sup>†</sup>Die Vertreter mit  $N$ -ständigen *Mes*-Substituenten sind im Rahmen der eigenen Masterarbeit entstanden.<sup>[15]</sup> **1MesGe** wurde zeitgleich und unabhängig in der Arbeitsgruppe Breher (KIT) studiert.<sup>[16]</sup> Die Ergebnisse wurden unmittelbar aufeinander folgend in derselben Zeitschrift publiziert.

In Vorarbeiten zu diesem Promotionsvorhaben (eigene Masterarbeit<sup>[15]</sup>) wurden mit der für NHSis eher neuen Synthesemethode der Salzmetathese allerdings bereits erste vielversprechende Erfolge mit der Darstellung von **1MesSi** erzielt. Dieses Silylen mit *N*-ständigen Mes-Substituenten konnte zwar nicht isoliert werden, war aber für eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ausreichend persistent.<sup>[20]</sup>

Das Ziel dieses Promotionsvorhabens war es daher, weitere Vertreter der im Vergleich zu Carbenen noch wenig untersuchten Verbindungsklassen der NHSis, NHGes und NHSns darzustellen, zu charakterisieren und in Bezug auf ihre Reaktivität unter anderem gegenüber kleinen Molekülen zu untersuchen. Da zu Beginn dieser Arbeit noch kein entsprechendes stabiles Silylen dargestellt werden konnte, wurde der Schwerpunkt vor allem darauf gelegt, diese Lücke in der Reihe der Tetrylene mit 1,1'-Ferrocendiyll-Rückgrat mit einem in Substanz isolierbaren NHSi zu schließen und dieses umfassend zu untersuchen.



**Abbildung 1.3:** Zu Beginn dieses Promotionsvorhabens bekannte, thermisch stabile NHTs des Typs **1RE** ( $E = \text{C},^{[21-23]} \text{Ge},^{[14,16]} \text{Sn},^{[14]} \text{Pb}^{[17]}$ )  ${}^2\text{Ad} = 2\text{-Adamantyl}$ ,  $\text{Np} = \text{Neopentyl}$ ,  $\text{TBDMS} = \text{tert-Butyldimethylsilyl}$ . NHSis (rot) sind die einzige Verbindungsklasse des gezeigten Typs, von der es noch keinen isolierbaren Vertreter gibt.



## 2 Kenntnisstand

Während dieses Promotionsvorhabens sollten Tetrylene des Typs  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NR}\}_2\text{E}]$  (**1RE**) ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) isoliert und im Hinblick auf ihre Reaktivität, unter anderem gegenüber kleinen Molekülen, untersucht werden. Im folgenden Kapitel wird daher geklärt, was Tetrele und Tetrylene sind, wie sie sich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden, wie Tetrylene dargestellt werden können und wie sie reagieren.

Begonnen wird mit allgemeinen Kapiteln über Tetrele sowie Tetrylene (2.1, 2.2). In einem kurzen Kapitel wird daraufhin über die Reaktivität von Carbenen berichtet, die zum Vergleich derjenigen schwerer Analoga dienen soll (2.3). Daran schließen sich ein Kapitel über Silylene und ein gemeinsames über Germylene und Stannylene an (2.4, 2.5). Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese und Charakterisierung eines Silylens liegt, wird auch im Kenntnisstand das Kapitel über Silylene am ausführlichsten behandelt.

### 2.1 Tetrele

Die IV. Hauptgruppe des Periodensystems besteht aus den Elementen Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb) und Flerovium (Fl) (siehe Abbildung 2.1), wobei Letzteres wegen seiner kurzen Halbwertszeit für diese Arbeit nicht relevant ist.<sup>[25]</sup> Sie werden als Tetrele bezeichnet, weisen aber trotz der Einordnung in ein und dieselbe Gruppe große chemische und physikalische Unterschiede auf. Das liegt daran, dass die Trennung von Nichtmetallen und Metallen so durch diese Gruppe verläuft, dass sowohl ein typisches Nichtmetall als auch Halbmetalle sowie Metalle vorhanden sind. Die Übergänge sind dabei fließend.<sup>[2]</sup>

IV
<sup>6</sup> C
<sup>14</sup> Si
<sup>32</sup> Ge
<sup>50</sup> Sn
<sup>82</sup> Pb
<sup>114</sup> Fl

**Abbildung 2.1:**  
IV. Hauptgruppe  
des Periodensystems.<sup>[24]</sup>

Kohlenstoff bestimmt als erstes Element der Gruppe unser aller Leben, da sowohl die Tier- als auch die Pflanzenwelt auf Kohlenstoffverbindungen aufgebaut sind. Es ist unter den Tetrelen zudem das Element mit der größten Vielseitigkeit an Verbindungen, da es lange Ketten und Mehrfachbindungen ausbilden kann.<sup>[2,3]</sup>

Silicium ist mit gut 27 % das zweithäufigste Element der Erdkruste,<sup>[3]</sup> kommt aber im Gegensatz zum Kohlenstoff in natürlicher Form nur gebunden z.B. in Silicaten oder Siliciumdioxid vor. Technisches Silicium kann im Lichtbogenofen bei 2000 °C aus Quarz und Kohle gewonnen werden und steht dann für die Nutzung in Legierungen oder als Ausgangsstoff unter anderem für Silicone zur Verfügung. Hochreines Silicium kann durch thermische Reduktion von Trichlorsilan bei 1000 °C gemeinsam mit Wasserstoffgas erzeugt werden. Dieses findet z.B. in der Halbleitertechnik oder bei der Herstellung von Leuchtdioden Anwendung.<sup>[2]</sup>

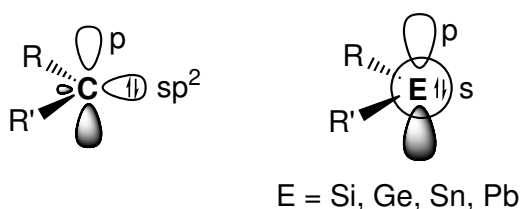
Germanium kommt in der Natur häufig in Form von Sulfiden vor. Zinn und Blei sind in der Natur selten gediegen und ebenfalls oft als Sulfide, aber auch als Oxide vorzufinden. Germanium kann wie Silicium in der Halbleitertechnik verwendet werden. Eisenbleche können durch Verzinnen vor Rost geschützt werden und Blei kann beispielsweise zum Strahlenschutz verwendet werden. Zinn und Blei dienen außerdem als Legierungsbestandteile.<sup>[2]</sup>

Alle Tetrylene besitzen vier Valenzelektronen und haben die Valenzelektronenkonfiguration  $s^2p^2$  gemein. Bis auf Blei sind sie in Verbindungen daher meist vierbindig und vierwertig.<sup>[3]</sup> Hypo- bzw. subvalente Verbindungen der IV. Hauptgruppe sind häufig sehr reaktiv.<sup>[4]</sup> Vertreter der sogenannten Tetrylene gehören zu einer solchen Substanzklasse und wurden auch in dieser Arbeit dargestellt. Im folgenden Kapitel werden sie daher näher erläutert.

## 2.2 Tetrylene

Wie bereits erwähnt, gibt es neben den tetravalenten Tetrylverbindungen auch subvalente Verbindungsklassen. Dazu gehören die Tetrylene des Typs  $R-E^{II}-R'$  ( $E = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ), bei denen das Tetrylatom  $E$  zweibindig und zweiwertig vorliegt.<sup>[4]</sup> Die jeweiligen Vertreter werden mit  $E = C$  als Carbene bezeichnet, mit  $E = Si$  als Silylene, mit  $E = Ge$  als Germylene, mit  $E = Sn$  als Stannylene und mit  $E = Pb$  als Plumbylene.<sup>[4]</sup> Subvalente Tetrylverbindungen gelten als thermodynamisch instabil, sodass der tetravalente Zustand favorisiert wird. Wegen relativistischer Effekte, die eine Kontraktion des Valenz-s-Orbitals bei Elementen der 6. Periode bedingen („inert pair effect“), wird allerdings bei Bleiverbindungen der subvalente Zustand begünstigt, sodass das Bestreben nach Vierwertigkeit mit zunehmender Periode abnimmt.<sup>[4]</sup>

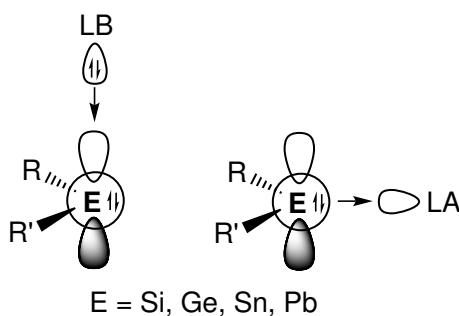
Bei Tetrylenen liegt am Tetrelatom ein Elektronensextett vor, wobei sich vier dieser Elektronen in Bindungen zu den jeweiligen Bindungspartnern R bzw. R' befinden. Die beiden übrigen Elektronen können entweder spinentgegengesetzt ein Orbital populieren (Singulett-Zustand, siehe Abbildung 2.2 links) oder sich spinparallel in zwei verschiedenen Orbitalen aufhalten (Triplet-Zustand). Während bei Carbenen beide Elektronenkonfigurationen realisiert werden, wird der Singulett-Zustand bei den schweren Analoga zunehmend bedeutender.<sup>[2,4]</sup> Der Triplet-Zustand kommt bereits für Silylene nur in Einzelfällen vor.<sup>[26,27]</sup> Aus diesem Grund wird, wenn nicht anders beschrieben, bei folgenden Erläuterungen stets die Singulett-Konfiguration betrachtet.



**Abbildung 2.2:** Grenzorbitalsituation bei einem  $sp^2$ -hybridisierten Singulett-Carben (links) und bei einem unhybridisierten Modell für die schweren Analoga (rechts) jeweils mit den Substituenten R und R'.<sup>[2,28]</sup>

Bei Carbenen liegt das Kohlenstoffatom näherungsweise  $sp^2$ -hybridisiert vor. Die vier bindenden Elektronen halten sich in zwei dieser  $sp^2$ -Hybridorbitale auf. Das nichtbindende Elektronenpaar ist im dritten dieser Orbitale lokalisiert, während das  $p_z$ -Orbital vakant bleibt. Die Hybridorbitale liegen in einer Ebene, zu der das  $p_z$ -Orbital senkrecht steht. Das energetisch am höchsten liegende besetzte Orbital (HOMO) ist mit dem freien Elektronenpaar besetzt. Das energetisch niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) ist das vakante p-Orbital.<sup>[28,29]</sup> Da mit zunehmender Periode eine Hybridisierung wegen der steigenden Größenunterschiede der s- und p-Orbitale schlechter möglich ist, trifft die in Abbildung 2.2 auf der rechten Seite gezeigte Orbitalsituation eher für die schweren Tetrylene zu. Dabei werden die Bindungen über zwei p-Orbitale geknüpft, das dritte bleibt vakant (LUMO), und das freie Elektronenpaar populiert das s-Orbital der jeweiligen Valenzschale (HOMO). Die beiden in Abbildung 2.2 gezeigten Orbitalsituationen sollten nur als Grenzfälle betrachtet werden.<sup>[2,28]</sup>

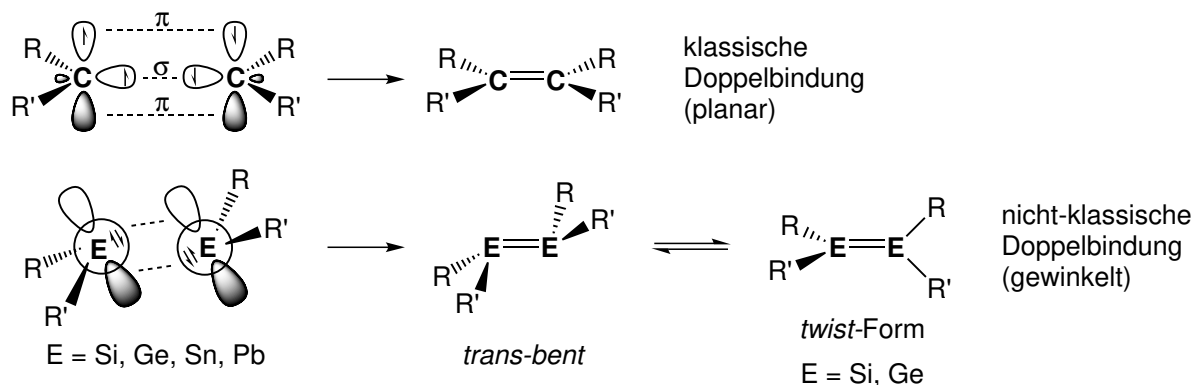
Aufgrund der beschriebenen Elektronenkonfiguration sind Tetrylene im Singulett-Zustand ambiphil. Prinzipiell können nämlich über das unbesetzte Orbital Addukte mit Lewis-Basen und über das freie Elektronenpaar Addukte mit Lewis-Säuren ausgebildet werden (siehe Abbildung 2.3).<sup>[4,30]</sup>



**Abbildung 2.3:** Illustration der Ambiphilie von Tetrylenen. Sie können über das freie Elektronenpaar mit Lewis-Säuren und über das vakante Orbital mit Lewis-Basen Addukte bilden. Verändert nach Literatur.<sup>[30]</sup>

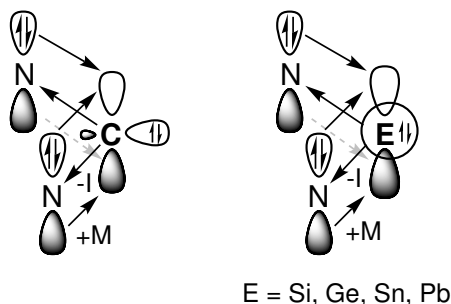
Tetrylene zeigen auch gleichartigen Verbindungen gegenüber ein hoch reaktives Verhalten, sodass Dimerisierungen eine häufige Folge sind. Bei Carbenen und deren schweren Analoga können verschiedene Arten dieses Prozesses unterschieden werden (siehe Schema 2.1 auf der folgenden Seite). Bei einer Dimerisierung im klassischen Sinne entsteht das Produkt einer formalen Reaktion zwischen zwei Molekülen im Triplett-Zustand. Dabei wird sowohl eine  $\sigma$ - als auch eine  $\pi$ -Bindung zwischen je zwei Orbitalen unterschiedlicher Tetrylenmoleküle ausgebildet, die Elektronen mit antiparallelen Spins aufweisen. Es entstehen Verbindungen, bei denen die Substituenten R und R' in einer Ebene mit den Atomen liegen, zwischen denen die Doppelbindung gebildet wurde. Dies ist bei Carbenen der Fall, sodass Alkene als Produkte solcher Dimerisierungen entstehen. Die schweren Analoga liegen aus genannten Gründen meistens im Singulett-Zustand vor, sodass die Bildung einer Doppelbindung, wie eben beschrieben, nicht möglich ist. Anstelle dessen wechselwirken je ein voll besetztes s-Orbital mit je einem vakanten p-Orbital eines zweiten Moleküls. Dadurch entsteht eine gewinkelte Struktur (*trans-bent*), bei der die Reste R und R' und die beiden Atome E nicht mehr in einer Ebene liegen.<sup>[28,31,32]</sup> Zusätzlich befinden sich manche Disilene und Digermene in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht der bereits erläuterten *trans-bent*-Form mit der sogenannten *twist*-Form. Beide Reste eines Atoms E befinden sich bei zuletzt genannter Struktur mit den beiden Atomen E in einer Ebene.<sup>[33]</sup> Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass die zum Tetrelatom  $\alpha$ -ständigen Atome (R, R') zur Dimerisierung miteinbezogen werden, wenn diese freie Elektronenpaare tragen. Dabei werden rautenförmige  $E_2RR'$ -Einheiten gebildet.<sup>[34-40]</sup>

Die hohe Reaktivität der Tetrylene kann maßgeblich durch die Substituenten in  $\alpha$ -Position beeinflusst werden (siehe Abbildung 2.4). Sind die Substituenten elektronegativer als das



**Schema 2.1:** Unterschiedliche Dimerisierungen von Carbenen und den schweren Analoga, bei denen entweder klassische oder nicht-klassische Doppelbindungen entstehen.<sup>[28,31,32]</sup>

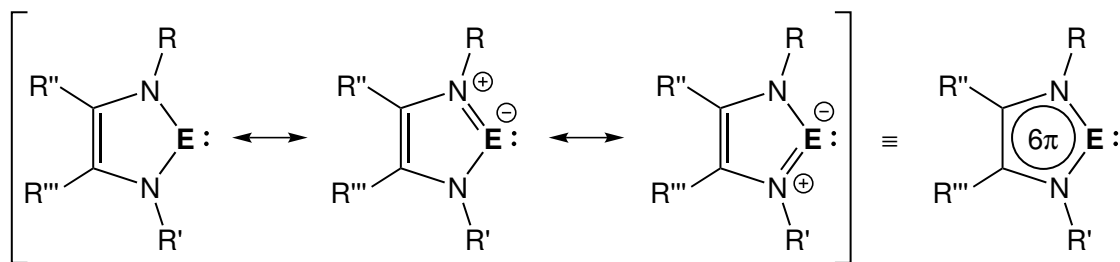
Tetrelatom, so wird durch den  $-I$ -Effekt Elektronendichte aus dem HOMO abgezogen, welches dadurch energetisch abgesenkt wird. Tragen die Substituenten zusätzlich ein freies Elektronenpaar, kann dieses wiederum durch einen  $+M$ -Effekt mit dem LUMO interagieren, wodurch das vakante Orbital energetisch angehoben wird. Durch die größere HOMO-LUMO-Aufspaltung wird der Singulett-Zustand begünstigt und sowohl die Elektrophilie als auch die Nucleophilie werden geschwächt.<sup>[4,30]</sup>



**Abbildung 2.4:**  $-I$ -Effekt und  $+M$ -Effekt von Stickstoffatomen in  $\alpha$ -Position zum Tetrelatom  $E$ . Verändert nach Literatur.<sup>[30]</sup>

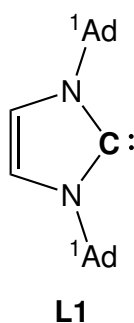
Sind beide Atome in  $\alpha$ -Position Stickstoffatome und befinden sich diese gemeinsam mit dem Tetrelatom in einem Ringsystem, spricht man von N-heterocyclischen Tetrylenen (NHTs).<sup>[4]</sup> Insbesondere bei einer Ringgröße von fünf Atomen und einem ungesättigten Rückgrat kann der zusätzliche Faktor eines delokalisierten  $6\pi$ -Systems die Stabilität des NHTs positiv beeinflussen (siehe Schema 2.2 auf der nächsten Seite).<sup>[4,41]</sup>

Arduengo und Mitarbeiter machten sich die zuvor genannten Möglichkeiten zur Stabilisierung von Carbenen zu Nutze und synthetisierten das erste kristalline NHC **L1**



**Schema 2.2:** Mesomere Grenzstrukturen eines fünfgliedrigen NHTs ( $E = C, Si, Ge, Sn, Pb$ ), das mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem auf der rechten Seite dargestellt ist. Verändert nach Literatur.<sup>[4,30,42]</sup>

(siehe Abbildung 2.5).<sup>[5]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt galten Vertreter der Substanzklasse der Carbene als nicht isolierbare Intermediate.<sup>[4]</sup> Bertrand *et al.* stellten zwar bereits im Jahr 1988 ein thermisch stabiles Phosphinosilylcarben dar.<sup>[43]</sup> Dieses konnte allerdings nicht kristallisiert werden und wurde erst später als Carben anerkannt.<sup>[6,44,45]</sup> Die Veröffentlichung des sogenannten „Arduengo-Carbens“ löste dagegen eine regelrechte Flut an Synthesen neuer, ähnlicher Carbene aus, sodass aus der damaligen Kuriosität heutzutage vielseitig eingesetzte Verbindungen geworden sind.<sup>[6,9,10,46]</sup> Die Synthese von Arduengo-Typ-Tetrylenen blieb nicht auf Carbene beschränkt. Vertreter der schweren Analoga werden in den Kapiteln 2.4.1 und 2.5.1 vorgestellt.



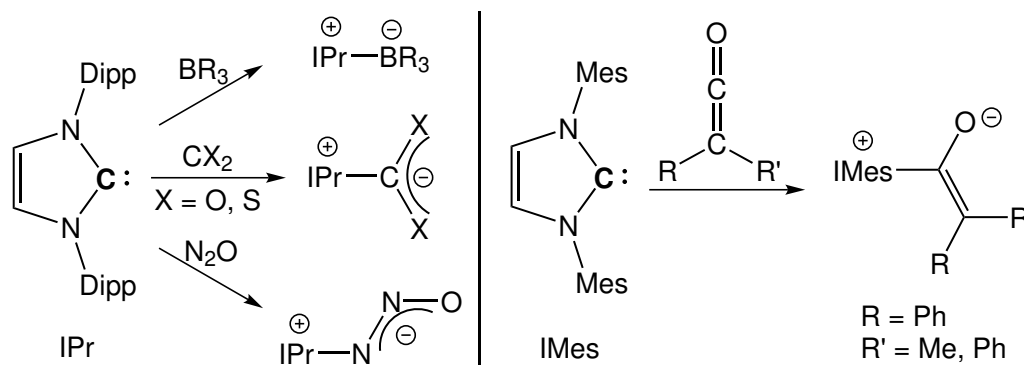
**Abbildung 2.5:** Erstes kristallin isolierbares Carben **L1** von Arduengo *et al.* aus dem Jahr 1991.<sup>[5]</sup> Gleiche Abbildung siehe Kapitel 1.

Einen geschichtlichen Überblick der N-heterocyclischen Silylene (NHSi), Germylene (NHGe) und Stannylene (NHSn) sowie Synthesemethoden und typische Reaktionen der einzelnen Tetrylene sind in den jeweiligen Unterkapiteln zu finden. Auf die Reaktivität ausgewählter N-heterocyclischer Carbene soll kurz im folgenden Kapitel eingegangen werden. NHPbs sind nicht Gegenstand dieser Arbeit, da sich parallel ein anderes Promotionsvorhaben im Arbeitskreis besonders mit dieser Substanzklasse befasst hat.<sup>[47]</sup>

## 2.3 Reaktivität von NHCs und CAACs

In dieser Arbeit spielt das Carben IPr (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden) eine wichtige Rolle. Es ist Teil des Precursors  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ ,<sup>[48]</sup> welcher für die Synthese des Silylens **1DippSi** verwendet wurde. Außerdem zeigten Carbene des Typs  $[\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NR}\}_2\text{C}]$  mit R = Np (**1NpC**, Np = Neopentyl) im Jahr 2010 erstmals ein ungewöhnliches Verhalten gegenüber kleinen Molekülen. Dies gab zum großen Teil den thematischen Anstoß zu dieser Arbeit. Daher soll zunächst auf ausgewählte Reaktionen von „Arduengo-Typ“-Carbenen mit den sterisch anspruchsvollen *N*-ständigen Substituenten Mes (IMes) und Dipp (IPr) gegenüber Boranen, Heterokumulenen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) und Ketenen eingegangen werden und anschließend auf Umsetzungen von **1NpC** mit den kleinen, schwer zu aktivierenden Molekülen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$ .<sup>[11]</sup>

NHCs reagieren aufgrund der  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatome vorwiegend nukleophil. Es ist daher nicht verwunderlich, dass IPr mit den Lewis-sauren Boranen  $\text{BPh}_3$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  die entsprechenden Addukte<sup>‡</sup>  $[\text{IPr}(\text{BR}_3)]$  (R = Ph,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) bildet (siehe Schema 2.3 links).<sup>[53,54]</sup> Ebenso kann  $\text{N}_2\text{O}$  über das terminale Stickstoffatom koordiniert werden.<sup>[55,56]</sup>



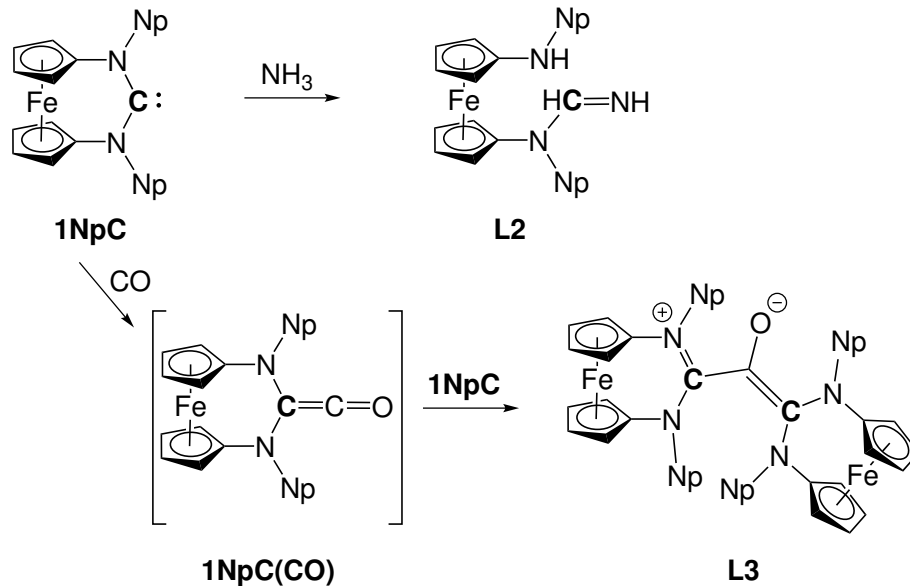
**Schema 2.3:** Links: Reaktionen zwischen IPr und Boranen,<sup>[53,54]</sup>  $\text{CX}_2$  (X = O, S)<sup>[57,58]</sup> bzw.  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[55]</sup> zu den entsprechenden Addukten. Rechts: Umsetzung von IMes mit den Ketenen Methylphenyl- sowie Diphenylketen.<sup>[59,60]</sup>

Bereits seit den 1990er Jahren ist bekannt, dass bei Umsetzungen von NHCs mit  $\text{CO}_2$  Imidazolium-Carboxylate entstehen.<sup>[61]</sup> IPr reagiert mit  $\text{CO}_2$  zu einem in unpolaren Solvenzien schwerlöslichen Addukt (siehe Schema 2.3 links).<sup>[58]</sup> In gleicher Weise reagiert IPr auch mit  $\text{CS}_2$ . Dabei entsteht das entsprechenden Thio-Derivat.<sup>[57]</sup>

<sup>‡</sup>Die in Schema 2.3 gezeigten Addukte könnten ebenso mit Bindungspfeilen ausgedrückt werden, da sie meist leicht dissoziieren. Diskurs über Bindungspfeile.<sup>[49-52]</sup>

Reaktionen zwischen NHCs und Ketenen führen zu Azolium-Enolaten, die in Substanz isoliert werden können. In Schema 2.3 sind auf der rechten Seite beispielhaft zwei Reaktionen von **IMes** mit Diphenylketen bzw. Methylphenylketen abgebildet. Dabei entstehen Azolium-Enolate mit den Resten R und R' (R = Ph; R' = Me, Ph).<sup>[59,60]</sup>

Wie zuvor erwähnt, sind NHCs im Verhältnis zu vielen anderen Carbenen deutlich reaktionsträger. Wird eines der beiden flankierenden Stickstoffatome durch ein  $\sigma$ -, aber nicht  $\pi$ -donierendes Atom wie Kohlenstoff ersetzt, besitzen diese Verbindungen im Verhältnis zu NHCs eine ausgeprägtere Ambiphilie. Sie werden als CAACs (cyclische (Alkyl)(amino)carbene) bezeichnet, sind isolierbar, aber hoch reaktiv. Der Unterschied von NHCs und CAACs spiegelt sich unter anderem im Verhalten gegenüber kleinen Molekülen wider. Während CAACs z.B. mit  $H_2$ ,  $NH_3$  und  $CO$  reagieren,<sup>[62]</sup> sind NHCs diesen gegenüber meist inert.<sup>[13]</sup> 2010 konnte allerdings die erste Ausnahme für diese Regel gefunden werden. Das N-heterocyclische Carben **1NpC** mit 1,1'-Ferrocendiyllrückgrat<sup>[22]</sup> reagiert unter milden Bedingungen sowohl mit Ammoniak als auch mit Kohlenstoffmonoxid (siehe Schema 2.4). Die isolierten Produkte **L2** und **L3** wurden umfassend charakterisiert.<sup>[11]</sup> Diese Entdeckung gab Anlass zur Annahme, dass auch entsprechende schwere Analoga ein besonderes Verhalten zeigen.



**Schema 2.4:** Ungewöhnliches Reaktionsverhalten von **1NpC** gegenüber  $NH_3$  und  $CO$ . Verändert nach Literatur.<sup>[11]</sup>



## 2.4 Silylene

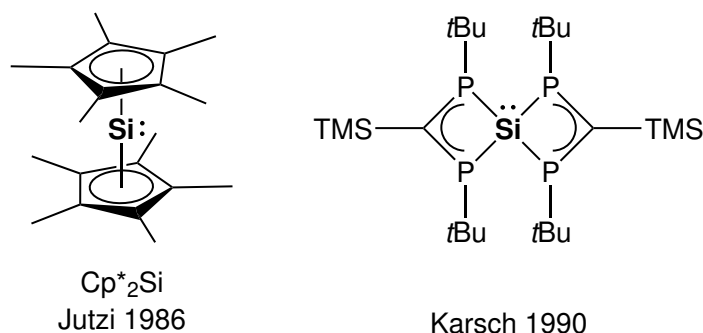
Dieses Kapitel soll in drei Abschnitten einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung, Synthesemethoden und die Reaktivität von Silylenen geben. Da sich diese Arbeit mit N-heterocyclischen Tetrylenen beschäftigt, sollen vor allem NHSis mit zweiwertigen und zweibindigen Siliciumatomen (hier auch klassische NHSis genannt) thematisiert werden.<sup>[7,8,63–67]</sup> Acyclische Verbindungen und solche, die ein höher koordiniertes Siliciumatom oder keine  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatome tragen, werden vor allem dann genannt, wenn sie aufgrund ihrer Reaktivität oder ihrer Synthese für diese Arbeit von Bedeutung sind.

### 2.4.1 Geschichtlicher Rückblick

Ein Interesse an zweiwertigen Siliciumverbindungen besteht schon sehr lange. Bereits in den 1930er Jahren gab es z.B. Versuche zur Synthese von Siliciumdichlorid.<sup>[68]</sup> Dieses konnte in der Gasphase tatsächlich auch nachgewiesen werden.<sup>[69]</sup> So wie Carbene waren auch Silylene lange Zeit nur als reaktive Intermediate verschiedener Reaktionen bekannt. Sie galten somit als sehr kurzlebig und als nicht isolierbar. Sie konnten nur in Matrizes oder indirekt durch Umsetzungen mit Abfangreagenzien nachgewiesen werden. Dargestellt wurden sie meist unter harschen Bedingungen, z.B. mit starken Reduktionsmitteln oder unter hoher thermischer Belastung.<sup>[70–73]</sup>

Im Jahr 1986 wurde erstmals eine thermisch stabile Molekülverbindung mit zweiwertigem Siliciumatom publiziert. Es handelte sich um Jutzis Decamethylsilicocen ( $\text{Cp}^*_2\text{Si}$ , siehe Abbildung 2.6 links).<sup>[74]</sup> Das  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Atom liegt dabei zu jedem der Cyclopentadienyl-Ringe  $\eta^5$ -gebunden vor. Vier Jahre später wurde eine P-heterocyclische Verbindung von Karsch *et al.* veröffentlicht (siehe Abbildung 2.6 rechts). Diese weist ebenfalls ein zweiwertiges Siliciumatom auf, welches aber tetrakoordiniert ist.<sup>[75]</sup>

Mit der Darstellung des ersten NHCs **L1** von Arduengo im Jahr 1991<sup>[5]</sup> gewann das Thema der Carbene wieder stark an Interesse, sodass sich fortan viele Arbeitsgruppen mit der Synthese weiterer „Arduengo-Typ“-Vertreter beschäftigten. Es blieb allerdings nicht nur bei NHCs, sondern auch einige der schweren Analoga wurden in Folge dessen synthetisiert.

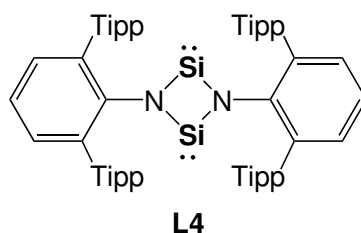


**Abbildung 2.6:** Links: Strukturformel des Decamethylsilicocens von Jutzi et al.<sup>[74]</sup> Rechts: Intramolekular Donor-stabilisiertes P-heterocyclisches Silylen von Karsch et al.<sup>[75]</sup>

Dazu gehört mittlerweile auch eine vergleichsweise kleine, jedoch nennenswerte Anzahl an NHSis. Um einen Eindruck der Vielfalt an NHSis und der Variationsmöglichkeiten im Vergleich zu „Arduengo-Typ“-Silylenen zu bekommen, werden im Nachstehenden einige Vertreter vorgestellt.

Klassische NHSis wurden mit den Ringgrößen vier bis sechs publiziert, wobei Systeme mit fünf Atomen im Ring den mit Abstand größten Anteil ausmachen. Einige Vertreter verschiedener Ringgrößen sind in den Abbildungen 2.7 und 2.8 sowie Schema 2.5 auf den nachfolgenden Seiten gezeigt.

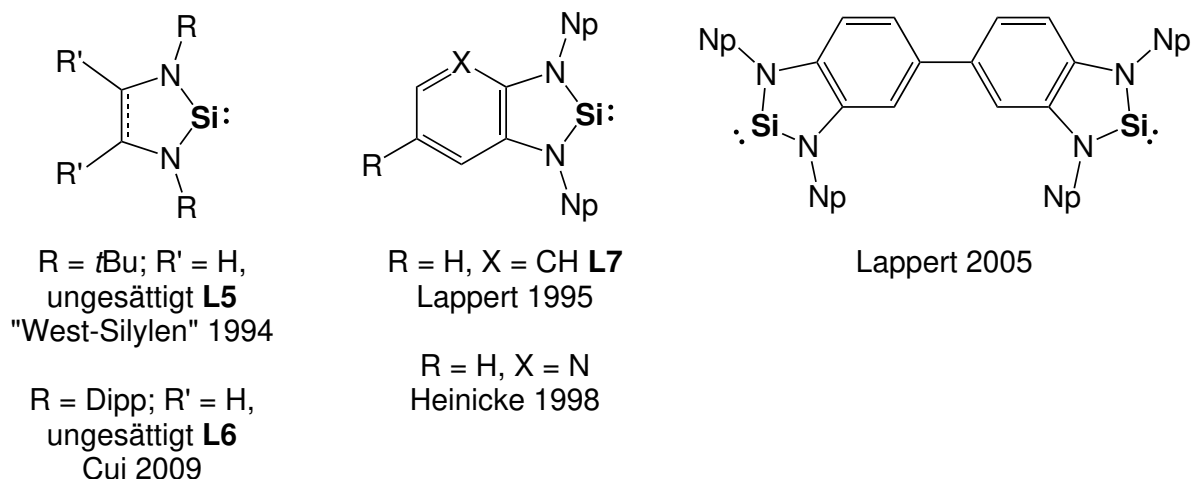
Der viergliedrige Vertreter **L4** von Roesky aus dem Jahr 2011 ist zugleich ein Bissilylen (siehe Abbildung 2.7).<sup>[76]</sup> Dabei sind die beiden  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Atome über Stickstoffatome miteinander verbunden.



**Abbildung 2.7:** Viergliedriges Bissilylen **L4** von Roesky und Kollegen aus dem Jahr 2011.<sup>[76]</sup>

Der erste Vertreter unter den „Arduengo-Typ“-Silylenen wurde von Denk und West im Jahr 1994 publiziert. Dieses sogenannte „West-Silylen“ **L5** ist fünfgliedrig, trägt *N*-ständige *t*Bu-Gruppen und ist im Rückgrat ungesättigt (siehe Abbildung 2.8 links).<sup>[77]</sup> Einige Jahre später konnte auch die entsprechende im Rückgrat gesättigte Verbindung

synthetisiert werden. Diese ist selbst in kristalliner Form bei Raumtemperatur nicht beständig. In konzentrierten Lösungen findet über die Zwischenstufe eines Dimers eine reversible Tetramerisierung statt.<sup>[41,78]</sup> Um derartige Di- bzw. Oligomerisierungen zu verhindern, sind beispielsweise Modifikationen im Rückgrat möglich. So wurden in den Jahren 2006 und 2009 in Substanz isolierbare, gesättigte Verbindungen beschrieben, die eine oder zwei Alkyl-Gruppen am Rückgrat tragen (siehe Abbildung 2.8 links; z.B.  $R = t\text{Bu}$ ,  $R' = \text{Me}$ ).<sup>[79,80]</sup> Die *N*-ständige Substituenten lassen ebenfalls Variationen zu. Cui *et al.* zeigten z.B. im Jahr 2009, dass auch Aryl-Gruppen (Mes, Dipp) zu isolierbaren, ungesättigten Vertretern führen ( $R = \text{Dipp}$ ,  $R' = \text{H}$  **L6**).<sup>[81]</sup> Müller und Mitarbeiter konnten dies im Fall von Dipp-Substituenten ein Jahr später bestätigen. Sie veröffentlichten im gleichen Zug außerdem die entsprechende Verbindung mit Xyl-Substituenten (Xyl = 2,6-Dimethylphenyl).<sup>[82]</sup>

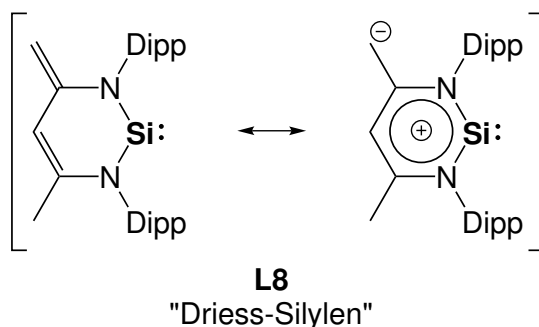


**Abbildung 2.8:** Fünfgliedrige NHSis mit unterschiedlichen Ringsystemen sowie den Resten *R* und *R'*. Verändert nach Literatur.<sup>[41,77–85]</sup>

Zwei benzanellierte NHSis mit  $R = \text{H}$ ,  $\text{Me}$  und  $X = \text{CH}$  wurden im Jahr 1995 von Lappert *et al.* publiziert (siehe Abbildung 2.8 Mitte;  $R = \text{H}$ ,  $X = \text{CH}$  **L7**).<sup>[83]</sup> Drei Jahre später gelang Heinicke die Isolierung des ersten unsymmetrischen NHSis mit Pyridoanelliertem Rückgrat.<sup>[84]</sup> In der gleichen Abbildung ist auf der rechten Seite außerdem ein Bissilylen von Lappert aus dem Jahr 2005 gezeigt, dessen zweiwertige Siliciumatome in fünfgliedrigen Ringen eingebunden sind.<sup>[85]</sup>

Das bisher einzige sechsgliedrige NHSi mit zweiändigem  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Atom **L8** wurde von Driess erst 12 Jahre nach dem „West-Silylen“ **L5** veröffentlicht.<sup>[86]</sup> Es besitzt ein Nacnac-basiertes Rückgrat und *N*-ständige Dipp-Substituenten. In Schema 2.5 sind zwei mesomere Grenz-

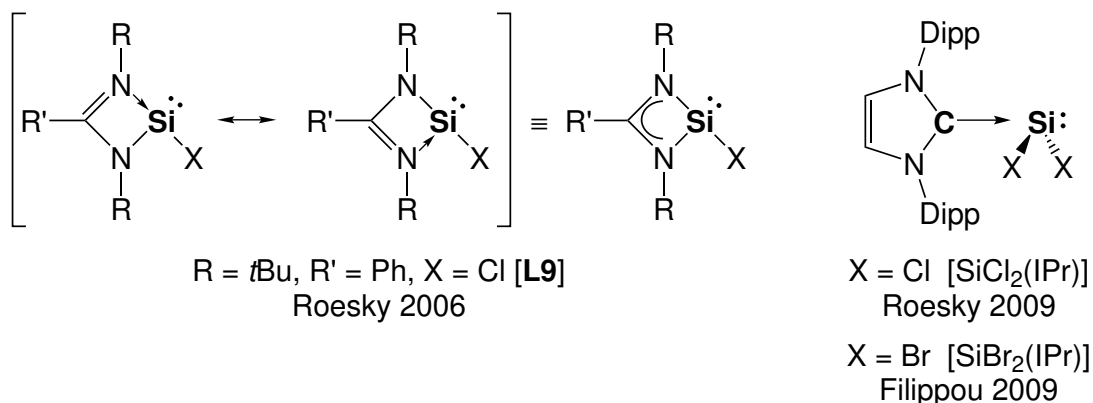
strukturen des sogenannten „Driess-Silylens“ gezeigt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wird die links abgebildete Strukturformel für alle weiteren Abbildungen sowie Schemata in dieser Arbeit genutzt. Anhand der rechten Struktur kann allerdings an dieser Stelle der ylidische Charakter, den **L8** aufweist, gut verdeutlicht werden. Es besitzt mit dem divalenten Siliciumatom und der exocyclischen CH<sub>2</sub>-Gruppe zwei nukleophile Zentren, was zu einer vielfältigen Reaktivität führt.<sup>[87]</sup> Versuche der Arbeitsgruppe Driess, die *N*-ständigen Substituenten oder das Nacnac-basierte Rückgrat von **L8** zu derivatisieren, scheiterten bisher.<sup>[7,88]</sup>



**Schema 2.5:** Zwei mesomere Grenzstrukturen des bisher einzigen sechsgliedrigen NHSis von Driess et al. aus dem Jahr 2006.<sup>[86]</sup>

Manche Silylene können nur intra- bzw. intermolekular Donor-stabilisiert in Substanz isoliert werden.<sup>[87,89,90]</sup> Beispiele für dreifach koordinierte Vertreter sind in Schema 2.6 auf der folgenden Seite gezeigt. **[L9]** wird intramolekular über ein freies Elektronenpaar eines Stickstoffatoms stabilisiert.<sup>[90]</sup> Da beide Stickstoffatome diese Donorfunktion erfüllen können, gibt es mehrere mesomere Grenzstrukturen. Für eine bessere Übersichtlichkeit wird in dieser Arbeit für solche Fälle die kombinierte Schreibweise mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen im Rückgrat verwendet. Die Substituenten R und R' sowie X konnten sowohl von Roesky als auch von Tacke zahlreich modifiziert werden; beispielsweise gelang es Tacke im Jahr 2013 ein Silylen mit Guanidinato-Liganden darzustellen.<sup>[91–94]</sup> Solche Verbindungen mit divalentem Siliciumatom und einer Koordinationszahl größer zwei werden in dieser Arbeit als (inter- bzw. intramolekular) Donor-stabilisierte Silylene bezeichnet. Da deren Bindigkeit ihre Wertigkeit übersteigt, können sie formal als Komplexe betrachtet werden. Für eine einfache und schnelle Zuordnung im Text wird auch die jeweiligen Nummerierung mit eckigen Klammern gekennzeichnet.

Tetrel(II)-Halogenide sind in den Fällen [GeCl<sub>2</sub>(1,4-Dioxan)], SnCl<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> bereits seit langer Zeit verfügbar und können für Synthesen genutzt werden.<sup>[96,97]</sup> Entsprechende

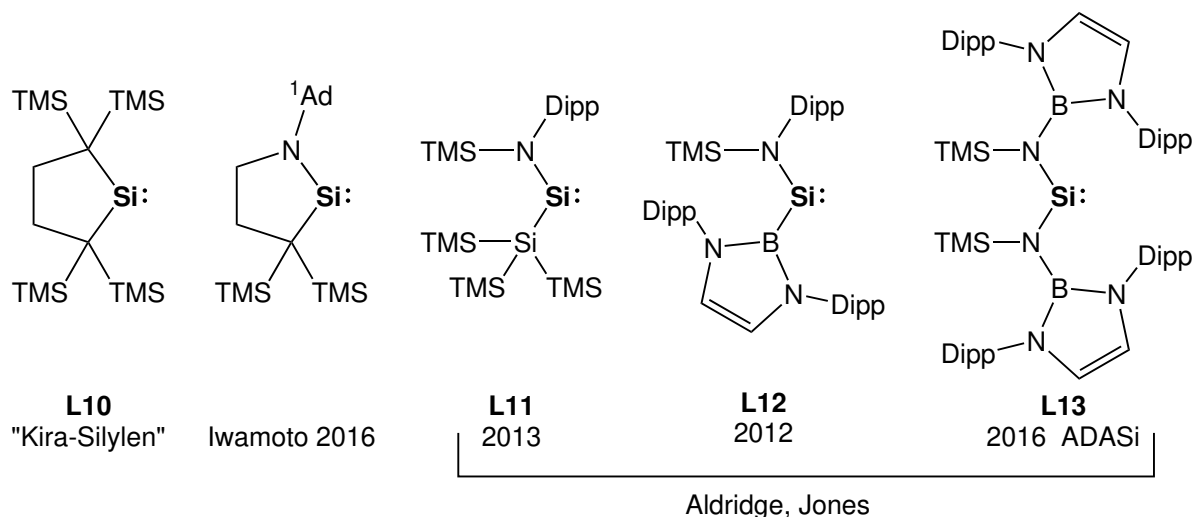


**Schema 2.6:** Intra- bzw. intermolekular stabilisierte Silylene mit der Koordinationszahl drei. Links: Mesomere Grenzstrukturen von [**L9**].<sup>[90]</sup> Rechts: IPr stabilisiertes Dichlor- bzw. Dibromosilylen.<sup>[48,95]</sup>

$\text{Si}^{\text{II}}$ -Verbindungen gibt es allerdings erst seit dem Jahr 2009. Roesky und Filippou haben mit den Isolierungen der Verbindungen  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ <sup>[48]</sup> und  $[\text{SiBr}_2(\text{IPr})]$ <sup>[95]</sup> (siehe Schema 2.6 rechts) einen für Silylene völlig neuen Syntheseweg zugänglich gemacht. Die Möglichkeit zur Darstellung von Silylenen mittels einer Salzmetathese wird im nächsten Kapitel detailliert erläutert.

Auch wenn diese Arbeit hauptsächlich von NHTs handelt, sind manche Silylene, die nicht in diese Kategorie fallen, aufgrund ihrer hohen Reaktivität von großer Bedeutung. Einige dieser Vertreter sind in Abbildung 2.9 gezeigt.

**L10** trägt keine Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom, ist aber durch die vier an dieser Position gebundenen TMS-Gruppen kinetisch stabilisiert. Kira *et al.* gelang es im Jahr 1999, dieses erste cyclische Dialkylsilylen zu isolieren. 17 Jahre später wurde von Iwamoto mit Hilfe eines ähnlichen Strukturelements das bisher einzige cyclische (Alkyl)(amino)silylen dargestellt. Eine der beiden  $\text{C}(\text{TMS})_2$ -Gruppen des „Kira-Silylens“ ist dabei durch eine  $N^1\text{Ad}$ -Einheit ersetzt.<sup>[99]</sup> Die drei acyclischen Silylene **L11**,<sup>[101]</sup> **L12**<sup>[100]</sup> und **L13**<sup>[102]</sup> wurden von Aldridge und Jones in den Jahren 2012, 2013 sowie 2016 veröffentlicht. **L11** und **L12** tragen je eine  $\text{Si}^{\text{II}}$ -gebundene Amino-Gruppe und zusätzlich entweder einen Silyl- (**L11**) bzw. Boryl-Substituenten (**L12**). **L13** besitzt dagegen zwei  $\alpha$ -ständige Stickstoffatome und wird in Analogie zu ADACs, den acyclischen Diaminocarbenen, als ADASi abgekürzt. Es ist der bisher einzige in Substanz isolierte Vertreter dieser Klasse und zeigt, wie auch **L11** und **L12**, zum Teil eine erstaunliche Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen. Diese Thematik wird in Kapitel 2.4.3 näher



**Abbildung 2.9:** Von links nach rechts: Erstes Dialkylsilylen **L10** von Kira,<sup>[98]</sup> erstes cyclisches Alkylaminosilylen von Iwamoto,<sup>[99]</sup> acyclische Silylene **L11** und **L12** von Aldridge und Jones,<sup>[100,101]</sup> bisher einziges isoliertes ADASi **L13** von Aldridge und Jones.<sup>[102]</sup>

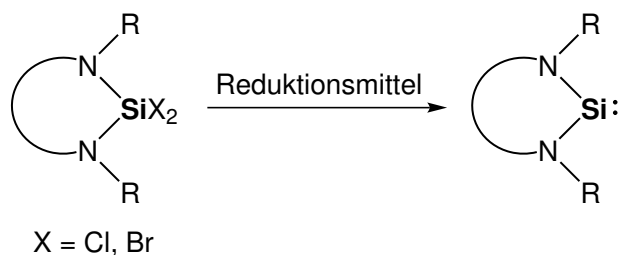
ausgeführt. **L13** ist zudem eines der wenigen Silylene, das durch eine Salzmetathese dargestellt wurde. Ein Alleinstellungsmerkmal ist dabei die Nutzung von  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$  zur Synthese (siehe folgendes Kapitel). Die erfolgreiche Darstellung von **L13** gab zugleich den Anstoß, die gleiche Methode in dieser Arbeit zu verwenden (siehe Kapitel 3.3 ab Seite 37).

### 2.4.2 Synthese

Es gibt sehr unterschiedliche Methoden, Silylene darzustellen. Es ist dabei sinnvoll, diese nach der Art der Vorstufen bzw. der erhaltenen Silylene zu gliedern. So können z.B. mittels thermischer bzw. photolytischer Zersetzungen von (cyclischen) Polysilanen oder Reduktionen von Tetrahalogensilanen transiente Silylene erzeugt werden.<sup>[63,71,72,103]</sup> Alle in Reinsubstanz isolierbaren N-heterocyclischen Silylene wurden allerdings ausnahmslos via Reduktion entsprechender  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Vorstufen dargestellt. Diese läuft meist unter harschen Bedingungen mit starken Reduktionsmitteln z.B. unter Rückfluss mit flüssigem Kalium in THF ab.<sup>[83]</sup> Etwas milder sind dagegen 1,1-Dehydrochlorierungen. Eine zunehmend angewendete Methode ist außerdem die Salzmetathese, die auch in dieser Arbeit Anwendung findet. Die drei zuletzt genannten Darstellungsweisen werden diese im Folgenden näher erläutert.

## Reduktion

Für die Darstellung von NHSis via Reduktion werden zunächst geeignete Vorläufer benötigt. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die ein  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Atom in einem N-Heterozyklus aufweisen (siehe Schema 2.7). Neben zwei Stickstoffatomen trägt das Siliciumatom zwei Halogenatome wie Chlor oder Brom. Derartige Vorstufen können durch Umsetzungen von Diamiden mit entsprechenden Tetrahalogensilanen erhalten werden. Die Reduktion erfolgt dann mit Hilfe geeigneter Reduktionsmittel wie flüssigem Kalium bzw. Na/K-Legierungen,<sup>[41,77,83,104]</sup> Kaliumgraphit<sup>[79–81,85,86]</sup> oder Lithiumnaphthalinid.<sup>[82]</sup>



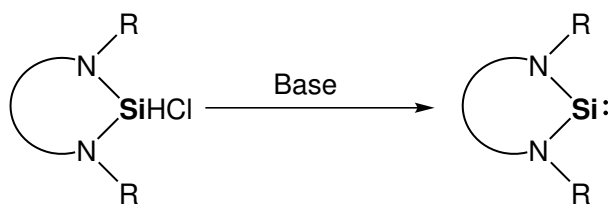
**Schema 2.7:** Reduktion einer N-heterocyclischen  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Verbindung beliebiger Ringgröße zu einem entsprechenden NHSi ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Beispiele für die reduktive Darstellung sind die Synthesen aller im vorherigen Abschnitt genannten NHSis wie z.B. des „West-Silylens“ **L5**<sup>[77]</sup> oder des „Driess-Silylens“ **L8**.<sup>[86]</sup> Auch Jutzi nutzte diese Methode, um die erste isolierbare molekulare  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Verbindung (Decamethylsilicocen) zu synthetisieren.<sup>[74]</sup>

### 1,1-Dehydrochlorierung

1,1-Dehydrochlorierungen können unter mildereren Bedingungen als die oben genannten Reduktionen ablaufen. Als Ausgangssubstanzen werden ebenfalls  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Vorstufen benötigt, die anstelle zweier Halogenatome je ein siliciumgebundenes Wasserstoff- sowie ein Chlora- tom tragen. Durch Zugabe einer Base wird formal HCl vom Vorläufer abgespalten, und es entsteht ein Silylen (siehe Schema 2.8 auf der nächsten Seite).<sup>[105–107]</sup> Ist die Base ein NHC, fällt es mit HCl als Imidazoliumchlorid in vielen Lösemitteln aus und kann leicht von dem in Lösung verbleibenden Silylen abgetrennt werden.<sup>[105]</sup>

Sowohl für das „West-Silylen“ als auch für den entsprechenden Mes-substituierten Vertreter von Cui *et al.*, die beide ursprünglich via Reduktion erhalten wurden, konnte gezeigt

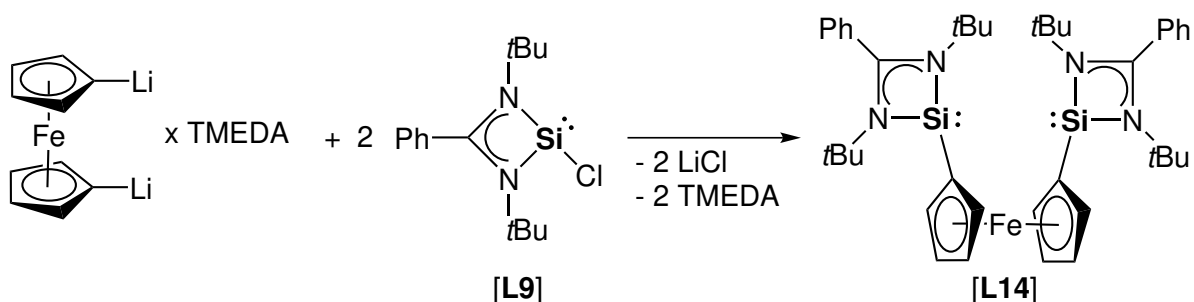


**Schema 2.8:** 1,1-Dehydrochlorierung eines NHSi-Vorläufers beliebiger Ringgröße mit Hilfe einer Base zu einem NHSi.

werden, dass eine Dehydrochlorierung ebenfalls zur erfolgreichen Synthese dieser Silylene führt.<sup>[105]</sup> Auch  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$  wurde via Dehydrochlorierung von  $\text{HSiCl}_3$  mit IPr als Base erhalten.<sup>[48]</sup>

### Salzmetathese

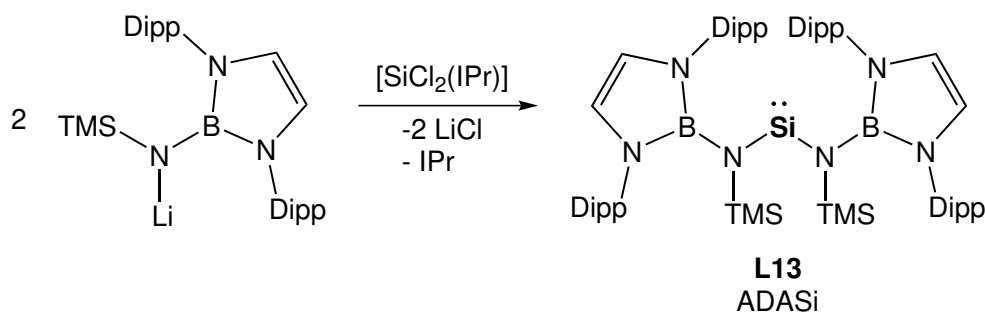
Die Salzmetathese ist eine für die Darstellung von Silylenen noch relativ neue Methode, aber zugleich die wichtigste für diese Arbeit. Der deutlichste Unterschied zu den bereits vorgestellten Methoden besteht darin, dass hierbei je eine  $\text{Si}^{\text{II}}$ - anstelle einer  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Verbindung als Vorstufe dient.<sup>[102,108,109]</sup> Driess und Mitarbeiter zeigten im Jahr 2012, dass ausgehend von zwei Äquivalenten des Donor-stabilisierten Silylens **[L9]** und einem Äquivalent 1,1'-Dilithioferrocen-TMEDA-Addukt eine Umsetzung zu dem ebenfalls Donor-stabilisierten Bissilylen **[L14]** stattfindet (siehe Schema 2.9).<sup>[108]</sup> Die Reaktion läuft unter sehr milden Bedingungen bei Temperaturen von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  bis RT innerhalb von 12 h ab. Weitere Produkte sind LiCl und TMEDA, die jeweils leicht abgetrennt werden können.



**Schema 2.9:** Darstellung des Bissilylens **[L14]** via Salzmetathese ausgehend von zwei Äquivalenten **[L9]** und einem Äquivalent 1,1'-Dilithioferrocen-TMEDA-Addukt. Weitere Produkte sind LiCl und TMEDA. Verändert nach Literatur.<sup>[108]</sup>



Auf diese Weise konnten zwar bereits neue Silylene durch eine Salzmetathese synthetisiert werden, diese enthielten allerdings stets das Rückgrat von **L9** und somit kein dikoordiniertes Si<sup>II</sup>-Atom. Mit der Isolierung von [SiCl<sub>2</sub>(IPr)] im Jahr 2009 von Roesky *et al.* wurden auch Silylene mit dikoordiniertem Si<sup>II</sup>-Atom zugänglich. So synthetisierten Aldridge und Jones ausgehend von [SiCl<sub>2</sub>(IPr)] das erste ADASis **L13** (siehe Schema 2.10).<sup>[102]</sup> Die Reaktion läuft bei RT innerhalb von fünf Minuten ab. Nach Entfernen des entstandenen LiCl liegt ein Produktgemisch aus **L13** und IPr vor. Das Carben kann durch Umsetzung mit CO<sub>2</sub> in geeigneten Lösemitteln (z.B. *n*-Hexan) gefällt und abgetrennt werden. **L13** verbleibt dabei unverändert in Lösung.



**Schema 2.10:** Salzmetathese zwischen zwei Äquivalenten eines sekundären Lithiumamids und [SiCl<sub>2</sub>(IPr)] zu dem ersten ADASi **L13**.<sup>[102]</sup>

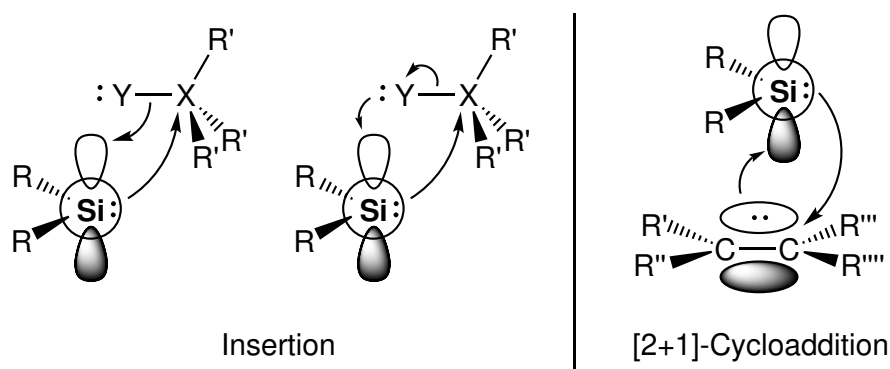
### 2.4.3 Reaktivität

In diesem Kapitel soll vor allem die Reaktivität von klassischen NHSis vorgestellt werden. Auf das Reaktionsverhalten transienter Silylene<sup>§</sup> wird immer dann eingegangen, wenn es zum besseren Vergleich dient.

Es ist sinnvoll, die Reaktionen, neben Komplezierungen von Übergangsmetallkomplexen, die an dieser Stelle nicht detailliert behandelt werden sollen, hauptsächlich in zwei Klassen zu unterteilen. Zum einen sind dies Insertionen in  $\sigma$ -Bindungen und zum anderen Cycloadditionen an  $\pi$ -Bindungen. Eine breite Übersicht dieser und anderer Reaktionen transienter Silylene geben verschiedene Buchkapitel<sup>[1,63]</sup> und Übersichtsartikel.<sup>[70,71,110]</sup> Die Reaktivität von NHSis wird umfassend in weiteren Übersichten beschrieben.<sup>[7,8,64–67,104,111]</sup>

<sup>§</sup>Gemeint sind hier vor allem sehr kurzlebige Intermediate, die z.B. thermisch oder photochemisch erzeugt wurden und nur mittels Abfangreaktionen bzw. mit Hilfe von Matrixisolation untersucht werden können. Vgl. siehe Kapitel 2.4.2.

Bei den eben genannten Reaktionstypen (Insertion, Cycloaddition) wechselwirken jeweils verschiedene Orbitale miteinander. Die jeweiligen Orbitalsituationen sind in Abbildung 2.10 gezeigt.



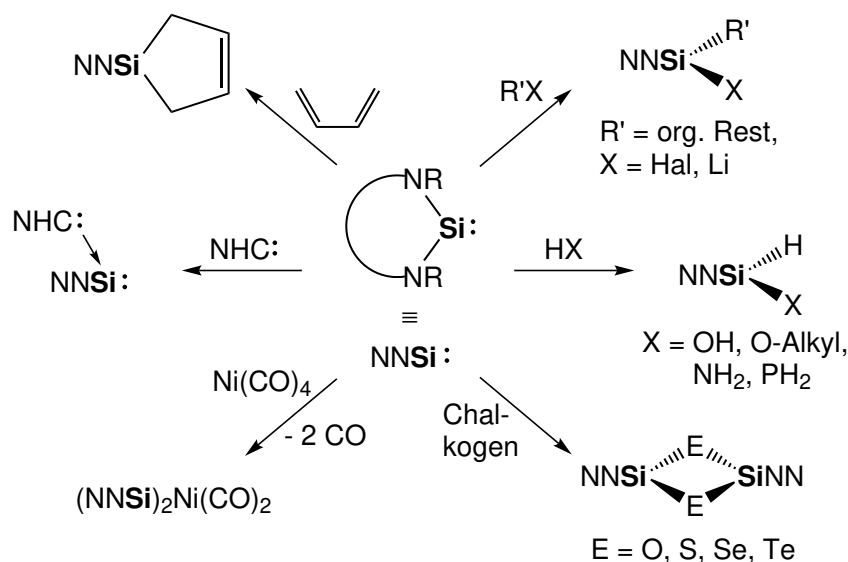
**Abbildung 2.10:** Links: Orbitalsituation bei einer Insertion eines Silylens mit den allgemeinen Resten R in eine  $\sigma$ -Bindung zwischen X und Y. Y übernimmt die Rolle des elektronegativeren Elements im Bezug zu X. Das vakante Orbital des Silylens kann entweder mit den Elektronen der Bindung oder dem freien Elektronenpaar reagieren. Rechts: [2+1]-Cycloaddition eines Silylens mit den allgemeinen Resten R an die Doppelbindung einer ungesättigten organischen Verbindung. Verändert nach Literatur.<sup>[63]</sup>

Solche Umsetzungen werden im Zusammenhang mit transienten Silylenen häufig als Abfangreaktionen bezeichnet und waren lange Zeit die einzige Möglichkeit, die Existenz der reaktiven Intermediate indirekt nachzuweisen.<sup>[70,71,112]</sup> Das reaktive Verhalten von Silylenen wird dabei maßgeblich durch den Grad der bereits allgemein für Tetrylene beschriebenen Ambiphilie bestimmt. So findet bei Insertionsreaktionen ein nukleophiler Angriff des freien Elektronenpaars auf ein positiv polarisiertes Atom X statt (siehe Abbildung 2.10 links). Über das vakante p-Orbital kann entweder ein elektrophiler Angriff auf die Elektronen der zu brechenden Einfachbindung oder, wenn vorhanden, auf ein freies Elektronenpaar an Y ausgeübt werden. Transiente Silylene können bereits bei sehr tiefen Temperaturen in eine Reihe von Einfachbindungen insertieren<sup>[1,63]</sup> (z.B. Si-H,<sup>[113]</sup> Si-Si,<sup>[114]</sup> C-O,<sup>[115]</sup> Si-O,<sup>[116]</sup> O-H, N-H<sup>[117]</sup>).

Cycloadditionen sind ebenfalls ein Zusammenspiel nukleophiler und elektrophiler Wechselwirkungen. Bei der in Abbildung 2.10 auf der rechten Seite gezeigten [2+1]-Cycloaddition übt das vakante p-Orbital des Silylens einen elektrophilen Angriff auf die  $\pi$ -Elektronen einer C-C-Doppelbindung aus. Der nukleophile Angriff geschieht über das freie Elektronenpaar des Silylens. Dabei bleibt die  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bestehen und es entsteht ein cyclisches System.<sup>[63,118,119]</sup> Die resultierenden Silacyclopro-

pane bzw. -propene (bei Reaktionen mit Dreifachbindungen) können häufig nicht isoliert werden, da sie di- bzw. polymerisieren.<sup>[71]</sup> Neben [2+1]-Cycloadditionen sind auch weitere Cycloadditionen möglich, die andere Ringgrößen ergeben.<sup>[118]</sup>

Isolierbare NHSis werden als weitaus weniger reaktiv eingestuft als ihre transienten Verwandten.<sup>[120]</sup> Dies wurde bereits bei Reaktivitätsuntersuchungen des „West-Silylens“ festgestellt.<sup>[77]</sup> Es ist beispielsweise inert gegenüber Triethylsilan, was als typisches Abfangreagenz für transiente Vertreter bekannt ist.<sup>[121,122]</sup> Die eingeschränkte Reaktivität wird auf die Stabilisierung durch die Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position und die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen im Ring zurückgeführt. Beide Phänomene wurden in Kapitel 2.2 ausführlich erläutert. Isolierbare NHSis zeigen trotz ihrer herabgesetzten Elektrophilie eine Vielzahl verschiedener Reaktionen. In Schema 2.11 sind einige davon beispielhaft aufgeführt.



**Schema 2.11:** Übersicht einiger Reaktionen von NHSis ( $\text{NNSi:}$ ).<sup>[7,8,65,67,104,111]</sup>

Typische Reaktionen von NHSis sind die mit Chalkogenen. Bei Umsetzungen klassischer Vertreter führen sie zu dimeren Silanonen bzw. deren schweren Analoga mit einer viergliedrigen  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Einheit ( $\text{E} = \text{O, S, Se, Te}$ ; siehe Schema 2.11 rechts unten).<sup>[82,123–125]</sup> Bei Silylenen mit höher koordiniertem Siliciumatom können zum Teil die entsprechenden Monomere isoliert werden.<sup>[126,127]</sup>

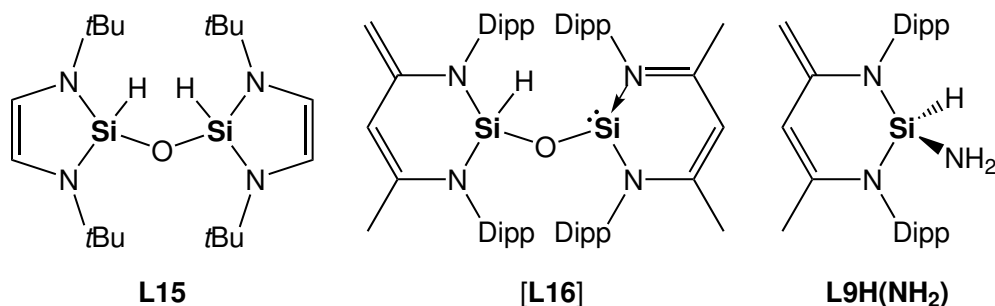
Ein weites Feld sind Silylen-Übergangsmetallkomplexe, von denen beispielhaft nur die Umsetzung des „West-Silylens“ mit Tetracarbonylnickel(0) in Schema 2.11 abgebildet ist.<sup>[128]</sup> Neben dieser gibt es fast unzählige weitere.<sup>[7,8,64,67,81,129,130]</sup>

Silylene können auch Donor-Akzeptor-Addukte ausbilden.  $\text{SiCl}_2$  kann beispielsweise mit Hilfe des  $\sigma$ -Donors IPr als entsprechendes Addukt  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$  isoliert werden.<sup>[48]</sup> Auch in Substanz isolierbare NHSis gehen Donor-Akzeptor-Bindungen mit NHCs ein, die die Reaktivität des NHSis beeinflussen. Ein Beispiel dafür ist das „Driess-Silylen“.<sup>[86,131]</sup> Als **L8**-NHC-Addukt reagiert es mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu dem ersten isolierbaren NHC-stabilisierten Silanon.<sup>[132]</sup> Andersherum ist z.B. das „West-Silylen“ dafür bekannt, mit der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zunächst ein Addukt zu bilden, das sich langsam in ein Silylboran umlagert. Formal betrachtet ist es das Produkt einer Insertion des Silylens in eine B–C-Bindung.<sup>[133]</sup>

Cycloadditionen wurden am Anfang dieses Kapitels beschrieben. Sie können zwischen NHSis oder z.B. dem „Kira-Silylen“ und Buta-1,3-dien sowie dessen Derivaten stattfinden (siehe Schema 2.11 links oben).<sup>[41,134]</sup> Zwischen Silylenen und nicht-enolisierbaren Ketonen finden ebenfalls Cycloadditionen statt. Dabei ist die resultierende Ringgröße davon abhängig, welches Keton eingesetzt wird. Mit Adamantanon wurden [2+1]-Cycloadditionen beobachtet, mit Benzophenon unter Beteiligung einer der Ph-Gruppen bzw. dem Diketon Benzil waren es [4+1]-Cycloadditionen. Der Einsatz enolisierbarer Ketone führt dagegen nicht zu Cyclisierungen, sondern zu Produkten einer formalen Insertion eines Silylens in die O–H-Bindung der Enol-Form des jeweiligen Ketons.<sup>[135–138]</sup>

Ebenso wie transiente Silylene können NHSis in verschiedene Einfachbindungen insertieren (siehe Schema 2.11 rechts oben und Mitte).<sup>[80,82,83,124,139,140]</sup> Besonders hervorzuheben sind Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ . Zwar sind Reaktionen, die zu Hydrolyseprodukten führen, schon mit geringen Mengen an Wasser (z.B. Luftfeuchtigkeit) bekannt, es gibt aber ebenso definierte Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , die nicht zur vollständigen Hydrolyse führen. Beispielvertreter, die als Ausgangsverbindungen für solche Reaktionen genutzt werden können, sind **L5** und **L8**. Formal betrachtet findet in beiden Fällen eine Umsetzung zweier Silylenmoleküle mit einem Wassermolekül statt. Nach der initialen Reaktion zwischen je einem Silylen- und einem Wassermolekül zu einem entsprechenden Silanol wird allerdings von West und Mitarbeitern eine Kondensationsreaktion der entstandenen Silanolmoleküle vorgeschlagen, während bei Driess *et al.* von einer Umsetzung mit

einem weiteren Silylenmolekül ausgegangen wird. Dabei entstehen das Disiloxan **L15**<sup>[124]</sup> respektive das Siloxysilylen [**L16**]<sup>[141]</sup> (siehe Abbildung 2.11 links und Mitte). Nähere strukturelle und spektroskopische Daten zu diesen Verbindungen werden in Kapitel 3.4.1.1 ab Seite 48 angegeben.



**Abbildung 2.11:** Links und Mitte: Reaktionsprodukte definierter Umsetzungen zwischen den NHSis **L5** und **L8** mit Wasser zu den Produkten **L15** und [**L16**].<sup>[124,141]</sup> Rechts: Struktur von **L8H(NH<sub>2</sub>)**, welches ausgehend von **L8** und NH<sub>3</sub> gebildet wird.<sup>[142]</sup>

Insgesamt ist die Aktivierung kleiner Moleküle ein sehr wichtiges Feld. Nicht ohne Grund zeigen Chemiker/-innen seit vielen Jahrzehnten ein großes Interesse an der Entwicklung neuer Verbindungen, die dazu in der Lage sind.<sup>[143–146]</sup> Während früher vor allem Übergangsmetallkomplexe dieses Feld dominierten, werden zunehmend auch Hauptgruppenelementverbindungen publiziert, die unter milden Bedingungen Reaktionen mit kleinen Molekülen eingehen. Tetrylene werden dabei als eine sehr vielversprechende Substanzklasse angesehen, da sie mit dem vakanten Orbital und dem freien Elektronenpaar an die Grenzorbitsituation von Übergangmetallen erinnern. Sie könnten damit in Zukunft eine wichtige Rolle für die Anwendungen in der Katalyse spielen.<sup>[144–146]</sup> Gerade im Hinblick auf die Aktivierung von Ammoniak würden sie eine gute Alternative bieten, da dies eine besondere Schwierigkeit für Übergangsmetallkomplexe darstellt.<sup>[142,143,147]</sup> Üblicherweise werden bekanntermaßen zwischen Übergangsmetallverbindungen und NH<sub>3</sub> sogenannte Werner-Typ Komplexe gebildet.<sup>[148]</sup> Erst im Jahr 2005 wurde das erste Beispiel eines solchen N–H-Bindungsbruchs durch einen Übergangsmetallkomplex von Hartwig *et al.* veröffentlicht.<sup>[149]</sup>

Beachtlich ist daher die Aktivierung von Ammoniak durch **L8**, bei der **L8H(NH<sub>2</sub>)** isoliert werden konnte (siehe Abbildung 2.11 rechts).<sup>[142,150]</sup> Das besondere daran ist, dass NHSis ebenso wie NHCs in der Regel nicht dazu in der Lage sind, Ammoniak zu aktivieren. Es ist die bisher einzige publizierte Umsetzung eines NHSis mit Ammoniak.

Neben dieser sind nur vereinzelte Reaktionen acyclischer Vertreter wie **L11**,<sup>[151]</sup> **L13**<sup>[102]</sup> und einem kationischen Metallasilylen von Filippou bekannt.<sup>[152]</sup>

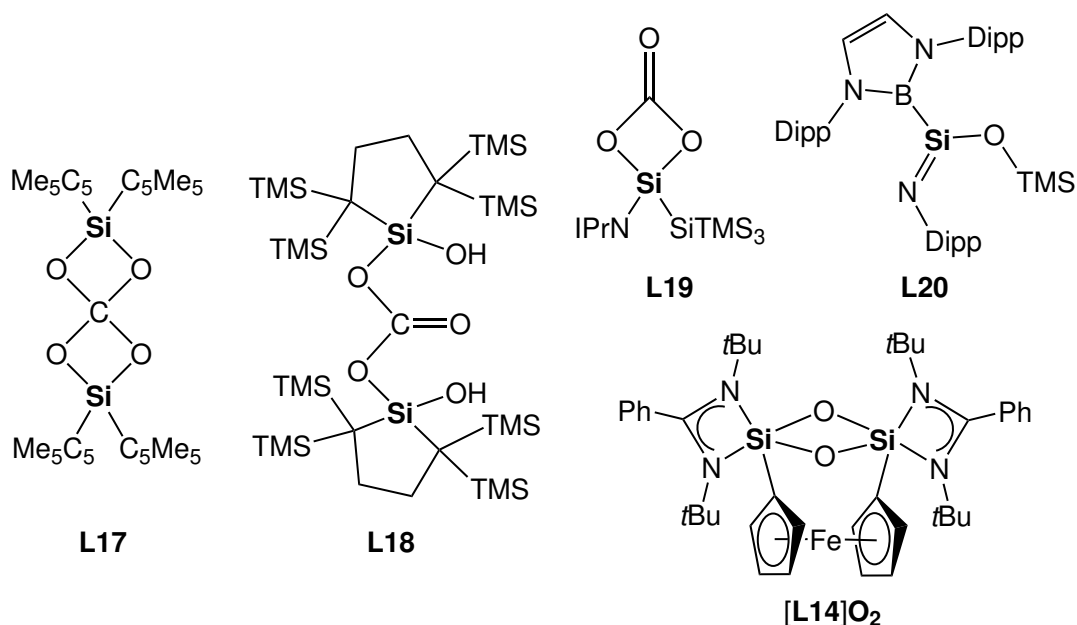
Noch anspruchsvoller als die Aktivierung von Ammoniak ist diejenige von H<sub>2</sub> oder CO. Einzelne derartige Umsetzungen isolierbarer Si<sup>II</sup>-Vertreter sind aber publiziert. Diese Verbindungen tragen maximal eine Amino-Gruppe in  $\alpha$ -Position zum Si<sup>II</sup>-Atom. Die beiden acyclischen Silylene **L11** und **L12** reagieren beispielsweise mit H<sub>2</sub>, das Zweitgenannte zudem mit CO.<sup>[100,101,153]</sup> Bei sehr tiefen Temperaturen ist außerdem das Addukt Cp\*<sub>2</sub>Si(CO), ausgehend von Decamethylsilicocen und CO, dokumentiert. Bei RT ist dieses Addukt allerdings nicht beständig.<sup>[154]</sup> Erst kürzlich konnten die ersten Umsetzungen Donor-stabilsierter NHSis mit CO beobachtet werden. Es handelt sich allerdings um sehr spezielle Vertreter, nämlich Bissilylene (z.B. [**L14**]) mit ausgewählten Verbindungseinheiten zwischen den Si<sup>II</sup>-Atomen. Eine große Rolle spielt dabei vor allem der Abstand der divalenten Siliciumatome zueinander. Ist dieser zu groß, findet keine Reaktion mit CO statt.<sup>[155]</sup>

Ein weiteres kleines, sehr stabiles Molekül, mit dem ebenfalls nur wenige isolierbare Silylene reagieren, ist CO<sub>2</sub>. Die erste Umsetzung einer stabilen Si<sup>II</sup>-Molekülverbindung mit Kohlenstoffdioxid zu **L17** wurde im Jahr 1996 von Jutzi für Decamethylsilicocen beschrieben (siehe Abbildung 2.12 auf der folgenden Seite links).<sup>[156]</sup> Intensiv erforscht wird das Thema allerdings erst wieder seit einigen Jahren. Angetrieben wird dies auch durch Umweltaspekte, denn CO<sub>2</sub> ist als Treibhausgas umweltschädlich, aber in großen Mengen verfügbar. So wurde beispielsweise versucht, CO<sub>2</sub> durch Reduktion zu CO industriell nutzbar zu machen.<sup>[157–159]</sup> Anwendungsfelder für CO sind in der Industrie lange bekannt, z.B. als Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>),<sup>[160–162]</sup> sodass dies eine Möglichkeit wäre, CO<sub>2</sub> letztlich als Grundbaustein in der chemischen Synthese zu etablieren.<sup>[163]</sup>

CO<sub>2</sub> kann als Sauerstoffüberträger fungieren, sodass ausgehend von Silylenen und dem genannten Heterokumulen entsprechende Silanone entstehen. Diese sind meist nicht isolierbar und gehen z.B. Folgereaktionen mit CO<sub>2</sub> ein. Dies ist bei Decamethylsilicocen,<sup>[156]</sup> beim „Kira-Silylen“<sup>[164]</sup> und einem acyclischen (Imino)(silyl)silylen<sup>[165]</sup> der Fall. Nach der initialen Reaktion des acyclischen (Amino)(boryl)silylens **L12** mit CO<sub>2</sub> findet dagegen keine weitere Umsetzung mit CO<sub>2</sub> statt, sondern ein Umlagerungsprozess einer funktionellen Gruppe zum Sauerstoffatom der Silanon-Einheit.<sup>[153]</sup> Die drei zuletzt genannten Silylene sind die einzigen Si<sup>II</sup>-Vertreter, von denen Reaktionen mit CO<sub>2</sub> bekannt sind. Die isolier-

ten Produkte **L18**,<sup>[164]</sup> **L19**<sup>[165]</sup> und **L20**<sup>[153]</sup> sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Bei **L18** ist anzumerken, dass das direkt bei der Reaktion mit CO<sub>2</sub> entstandene Produkt nicht isoliert werden konnte, da Spuren von Wasser in den genutzten Lösemitteln zu Hydrolyse führten. Die abgebildete Verbindung **L18** ist dieses Hydrolyseprodukt.

Erst vor wenigen Wochen veröffentlichten Driess und Mitarbeiter außerdem das Produkt [**L14**]**O**<sub>2</sub> der Reaktion zwischen dem Ferrocen-basierten, Donor-stabilisierten Bissilylen [**L14**] und CO<sub>2</sub> (siehe Abbildung 2.12).<sup>[166]</sup> Es ist das (intramolekulare) Dimer zweier entsprechender Silanon-Einheiten. Auf Reaktionen zwischen Silylenen und CO<sub>2</sub> wird in Kapitel 3.4.3.1 ab Seite 97 noch einmal detaillierter eingegangen.



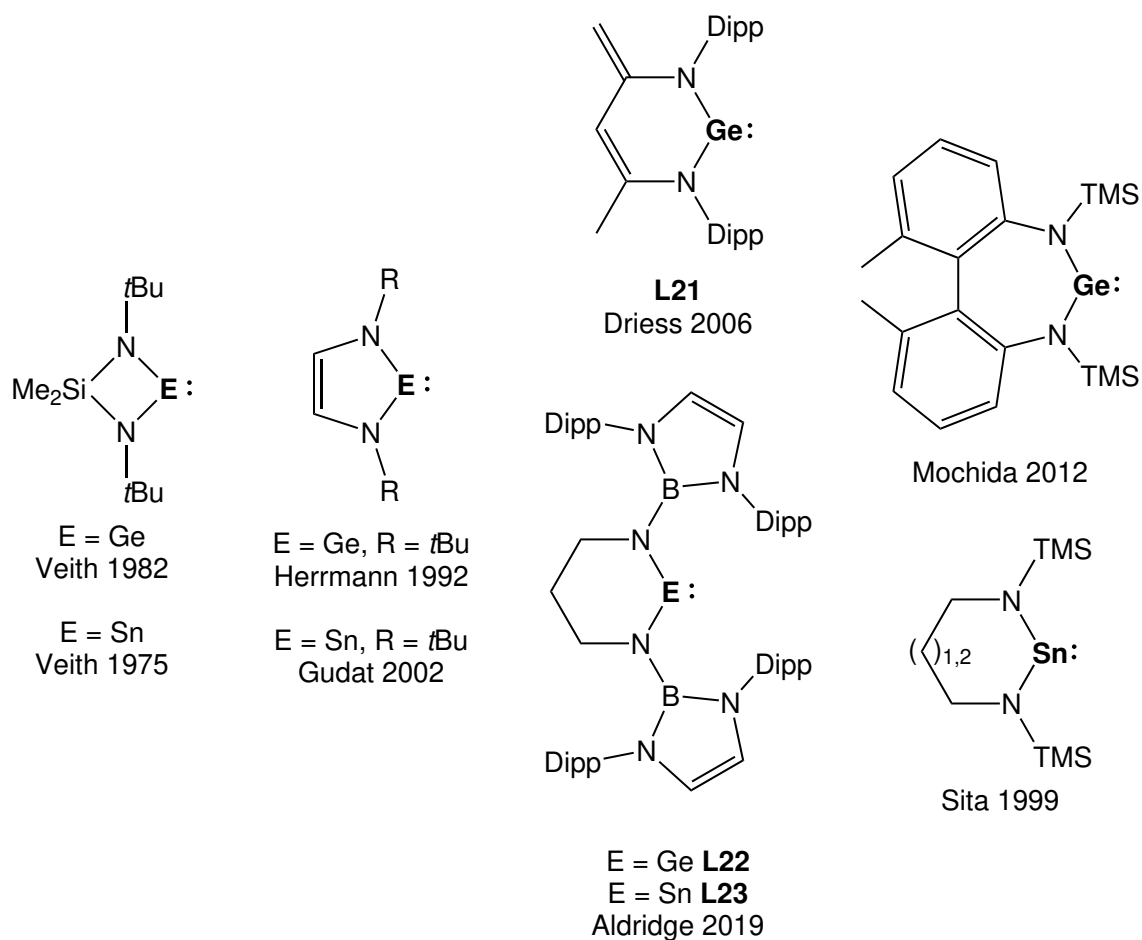
**Abbildung 2.12:** Produkte verschiedener Reaktionen von (Donor-stabilisierten) Silylenen mit CO<sub>2</sub>.<sup>[153,156,165,166]</sup> Im Fall von **L18** ist dies ein Produkt einer Folgereaktion mit Wasser.<sup>[164]</sup>

## 2.5 Germylene und Stannylene

Neben einem NHSi wurden während dieses Promotionsvorhabens auch je ein NHGe sowie ein NHSn dargestellt. Im Folgenden soll daher ein kurzer geschichtlicher Überblick über diese beiden Substanzklassen gegeben werden. Anschließend werden typische Synthesewege und Reaktionen vorgestellt. Zur Einführung in das Thema eignen sich verschiedene Reviews oder Buchkapitel.<sup>[7,30,63,66]</sup>

## 2.5.1 Geschichtlicher Rückblick

Die Geschichte der N-heterocyclischen Germylene und Stannylene begann einige Jahre vor derjenigen der entsprechenden Carbene und Silylene. Im Jahr 1982 isolierten Veith *et al.* das erste viergliedrige NHGe,<sup>[167]</sup> und bereits acht Jahre vorher wurden NHSns von Zuckermann und Schaeffer beschrieben.<sup>[168]</sup> In Abbildung 2.13 sind beispielhaft einige Vertreter der NHGes und NHSns mit den Ringgrößen vier bis sieben gezeigt.



**Abbildung 2.13:** Übersicht über NHGes und NHSns verschiedener Ringgrößen von vier bis sieben.

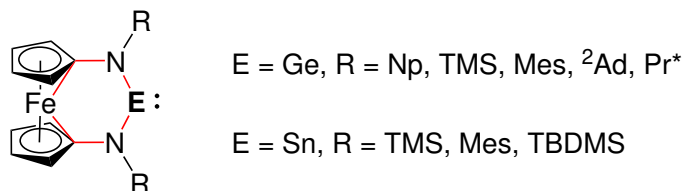
Schon sieben Jahre vor der Synthese des entsprechenden Germylens gelang es der Arbeitsgruppe Veith, das in Abbildung 2.13 ganz links gezeigte viergliedrige NHSn zu isolieren.<sup>[169]</sup> Diese Vertreter wurde z.B. von Rivard so modifiziert, dass sich *i*Pr-Gruppen anstelle der Si-gebundenen Me-Gruppen im Rückgrat und an den Stickstoffatomen Dipp bzw. SiPh<sub>3</sub>-Substituenten befinden.<sup>[170]</sup>



Unter den fünfgliedrigen Vertretern gibt es, wie schon bei der Verbindungsklasse der NHSis erläutert, die meisten publizierten Exemplare.<sup>[7]</sup> Es wurden sowohl „Arduengo-Carben“-Analoga mit unterschiedlichen *N*-ständigen Substituenten R, unter anderem von Herrmann bzw. Gudat,<sup>[171–173]</sup> sowie auch Benzol-, Naphthalin- oder Pyridin-anellierte Verbindungen, z.B. von Lappert bzw. Heinicke, beschrieben.<sup>[30,84,174–176]</sup>

Driess *et al.* publizierten fast zeitgleich zum „Driess-Silylen“ **L8** das analoge, Nacnac-basierte Germylen **L21**.<sup>[177]</sup> Ein entsprechendes Stannylene ist allerdings nicht bekannt. Die vierte in Abbildung 2.13 gezeigte Struktur ist dagegen sowohl mit einem Ge<sup>II</sup>-Atom (**L22**) als auch einem Sn<sup>II</sup>-Atom (**L23**) im Jahr 2019 von Aldridge und Mitarbeitern veröffentlicht worden.<sup>[178]</sup> Das abgebildete siebengliedrige Stannylene wurde im Jahr 1974 von Zuckermann erstmals beschrieben,<sup>[168]</sup> aber von Sita erst viele Jahre später vollständig charakterisiert.<sup>[35]</sup> Von den selben Arbeitsgruppen wurde ein entsprechendes NHSn auch mit einem sechsgliedrigen Cyclus publiziert. Bei beiden Ringgrößen wird in Lösung allerdings von einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht unter Einbeziehung der  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatome (Sn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Einheit) bei RT ausgegangen, welches sich bei tiefen Temperaturen auf die Seite des Dimers verschiebt. Ein siebengliedriges NHGe wurde von Mochida im Jahr 2012 isoliert und ist in Abbildung 2.13 rechts oben zu sehen.<sup>[179]</sup>

Im Zuge dieses Promotionsvorhabens wurden Tetrylene mit einem 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat synthetisiert. Sie gehören formal zu den sechsgliedrigen Vertretern (siehe Abbildung 2.14). Frühere Versuche von Wrackmeyer und Mitarbeitern, ein freies Stannylene dieses Typs mit TMS-Gruppen darzustellen, waren gescheitert.<sup>[180,181]</sup> Mittlerweile wurden aber Verbindungen mit E = Ge und Sn sowie diversen *N*-ständigen Substituenten sowohl von unserer Arbeitsgruppe als auch von Breher *et al.* (E = Ge und R = Mes) publiziert.<sup>[14,16,182,183]</sup> Silylene dieses Typs sind bis auf das persistente **1MesSi** aus Vorarbeiten dieses Promotionsvorhabens nicht bekannt.

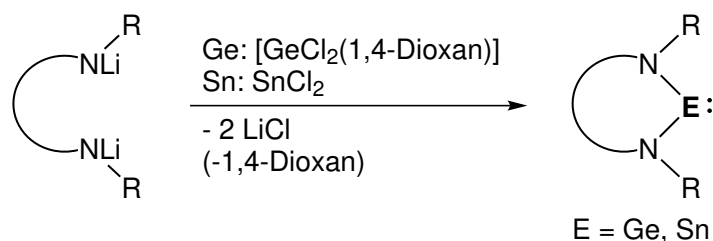


**Abbildung 2.14:** NHGes und NHSns mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat und verschiedenen *N*-ständigen Substituenten R (*Np* = Neopentyl, *Pr\** = 1,1,2,2-Tetramethylpropyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl). Der formale Sechsring ist rot markiert.

## 2.5.2 Synthese

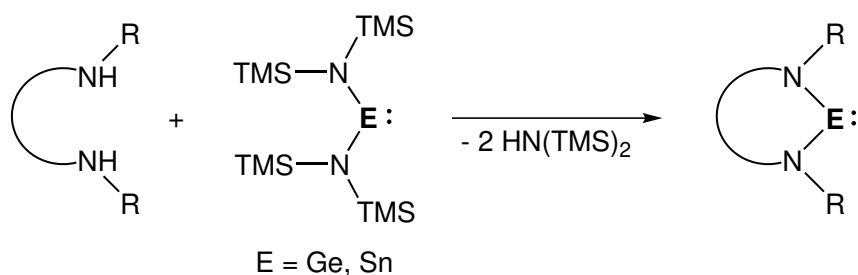
Die etabliertesten Synthesemethoden, um stabile NHGes und NHSns zu synthetisieren, sind die Salzmetathese und die Transaminierung. Häufig ist es möglich, das jeweilige Tetrylen mit beiden Methoden darzustellen.<sup>[14,30,174,184]</sup>

Wie bereits bei den Synthesemethoden der Silylene gezeigt wurde, sind auch hier diamidische Vorstufen für eine Salzmetathese nötig. Die Verbindungen  $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  werden dabei als Tetrel(II)-Quelle genutzt (siehe Schema 2.12). Wird  $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$  eingesetzt, entstehen das entsprechende Germylene,  $\text{LiCl}$  und 1,4-Dioxan. Letzteres kann unter vermindertem Druck leicht entfernt werden.<sup>[14,169–171,173,175,182,184,185]</sup> Da auf diese Methode schon im Kapitel 2.4.2 eingegangen wurde, soll sie an dieser Stelle nicht näher ausgeführt werden.



**Schema 2.12:** Salzmetathese ausgehend von einem Diamid und einem Tetrel(II)-chlorid zu dem entsprechenden Tetrylen (NHGe, NHSn) mit beliebiger Ringgröße und den N-ständigen Substituenten R.

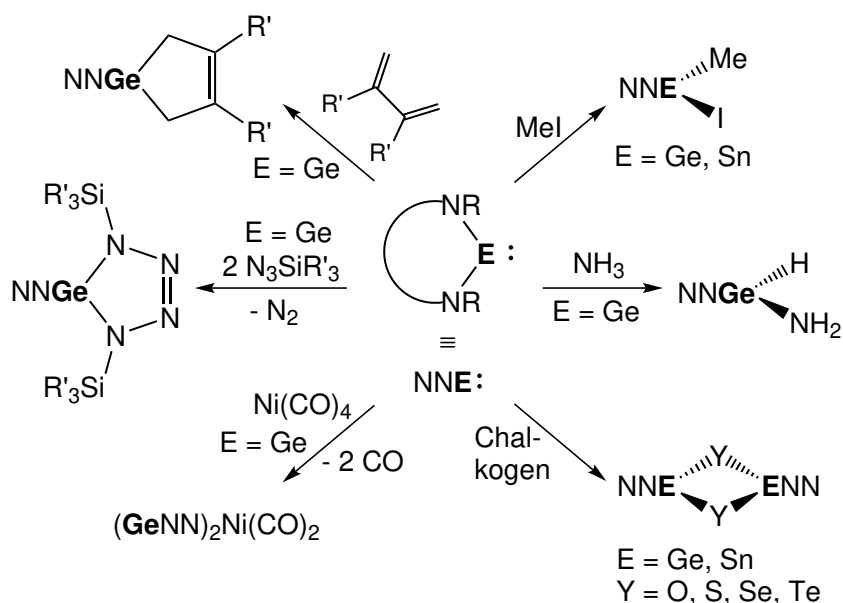
Acyclische Tetrylene des Typs  $\text{E}[\text{N}(\text{TMS})_2]_2$  (E = Ge, Sn) hat Lappert bereits im Jahr 1974 isolieren können.<sup>[186]</sup> Sie können mit Diaminen im Sinne von Transaminierungsreaktionen zu NHGes sowie NHSns umgesetzt werden (siehe Schema 2.13 auf der nächsten Seite). Bei diesen Reaktionen entstehen neben den entsprechenden Tetrylenen zwei Äquivalente Hexamethyldisilazan (HMDS  $\equiv \text{HN}(\text{TMS})_2$ ), welche gemeinsam mit dem Lösemittel unter vermindertem Druck leicht entfernt werden können. Es sind allerdings zum Teil Reaktionszeiten von mehreren Tagen nötig.<sup>[14,174,176,182,184]</sup>



**Schema 2.13:** Transaminierung, bei der ein Diamin mit beliebiger Ringgröße und N-ständigen Resten R mit  $E[N(\text{TMS})_2]_2$  ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) zu dem entsprechenden Tetrylen umgesetzt wird.

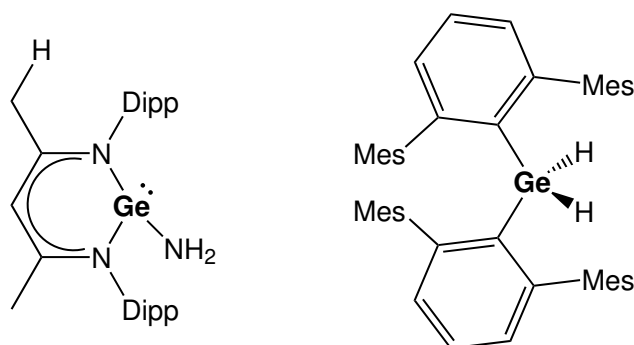
### 2.5.3 Reaktivität

Die Reaktivität der Germylene ist besser untersucht als die der Stannylene und ähnelt insgesamt dem Verhalten der  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Verbindungen.<sup>[187–189]</sup> Wie bereits in Kapitel 2.4.3 angemerkt wurde, zeigen isolierbare klassische NHTs eine eher moderate Reaktivität im Vergleich zu anders substituierten Vertretern. Dennoch sind für NHTs mit  $E = \text{Ge}$  bzw.  $\text{Sn}$  [4+1]-Cycloadditionen mit Butadien-Derivaten,<sup>[40,190]</sup> Komplexierungen mit Übergangsmetallverbindungen<sup>[30,171,184]</sup> und Reaktionen mit Aziden<sup>[191]</sup> beschrieben (siehe Schema 2.14). Viele Umsetzungen sind außerdem mit Chalkogenen bekannt. Sie führen meist zu viergliedrigen  $\text{E}_2\text{X}_2$ -Einheiten ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{Chalkogen}$ ).<sup>[170,182–184,192–195]</sup>



**Schema 2.14:** Übersicht ausgewählter Reaktionen von NHTs ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}$ ).

Insertionen, z.B. in die I–C-Bindung von MeI, wurden von Veith für ein NHSn und von Dostal für ein NHGe publiziert (siehe Schema 2.14 rechts oben).<sup>[40,196]</sup> Besonders interessante Bindungsbrüche betreffen allerdings ausgesprochen starke  $\sigma$ -Bindungen, z.B. von H<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>. Das zum „Driess-Silylen“ **L8** analoge NHGe **L21** ist z.B. dazu in der Lage, Ammoniak zu aktivieren.<sup>[150,197]</sup> Dabei kommt auch der ylidische Charakter dieses Germylens zum Tragen, da das 1,4- anstelle des 1,1-Additionsproduktes entsteht (siehe Abbildung 2.15 links) Ein zu **L21** homologes Germylen reagiert auf die gleiche Weise mit NH<sub>3</sub>.<sup>[198]</sup> Verschiedene acyclische Germylene sowie Stannylene können neben Ammoniak auch H<sub>2</sub> bzw. CO aktivieren (beispielhaftes Reaktionsprodukt einer Umsetzung mit H<sub>2</sub> siehe Abbildung 2.15 rechts).<sup>[199–201]</sup> Es handelt sich dabei um Vertreter, die ausschließlich germaniumgebundene Aryl-Reste tragen<sup>[199,200]</sup> bzw. um ein spezielles Di(imidazolin-2-imino)germylen.<sup>[201]</sup> Die große Relevanz der Aktivierung kleiner Moleküle wurde bereits in Kapitel 2.4.3 erörtert und gilt ebenso für dieses Kapitel.<sup>[143–146]</sup>



**Abbildung 2.15:** Links. Struktur des Produktes einer 1,4-Addition von Ammoniak an **L21**.<sup>[197]</sup> Rechts: Reaktionsprodukt der Umsetzung eines acyclischen Germylens mit H<sub>2</sub>.<sup>[199]</sup>

## 3 Ergebnisse & Diskussion

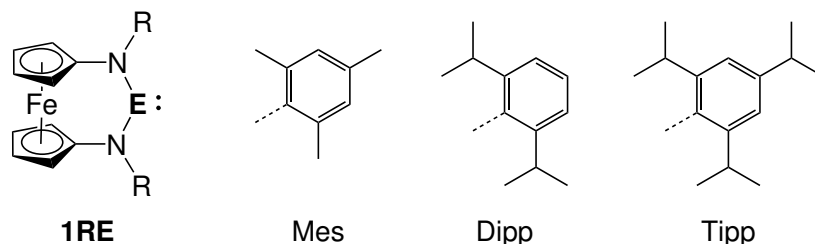
Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse dieser Arbeit beschrieben und, wenn möglich, die isolierten Produkte mit ähnlichen, aus der Literatur bekannten Verbindungen verglichen. Wie bereits in den Kapiteln 2.4.2 und 2.5.2 geschildert wurde, sind für die Synthese von Tetrylenen geeignete Ausgangsverbindungen nötig. Die entsprechenden Vorstufensynthesen werden in Kapitel 3.2 beschrieben. Daran anknüpfend folgen ein Kapitel über das Silylen **1DippSi** und ein gemeinsames über das entsprechende Germylen **1DippGe** sowie Stannylen **1DippSn**, in denen jeweils die Synthese und verschiedene Reaktionen diskutiert werden. Da in dieser Arbeit ein für NHSis noch nicht etablierter Syntheseweg gewählt und fast ausschließlich mit Dipp-Substituenten gearbeitet wurde, soll vorangestellt in einem kurzen Zielsetzungskapitel diese Auswahl begründet werden.

Im Ergebnisteil werden außerdem an verschiedenen Stellen Mechanismen dargestellt, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Holthausen<sup>¶</sup> erstellt wurden. Die Berechnungen wurden in Zusammenhang mit diesem Promotionsvorhaben durchgeführt, jedoch ohne meine direkte Beteiligung.

### 3.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Promotionsvorhabens war es, Tetrylene des Typs  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NR}\}_2\text{E}]$  (**1RE** mit  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ; siehe Abbildung 3.1 auf der folgenden Seite) darzustellen und ihre Reaktivität vor allem im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle mit starken  $\sigma$ -Bindungen sowie gegenüber Carbonylverbindungen zu untersuchen. Aufgrund des besonderen Verhaltens analoger Carbene kleinen Molekülen gegenüber, welches bereits in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, war auch von den schwereren Analoga ein ähnlich ungewöhnliches Verhalten zu erhoffen. Da im Verhältnis zu NHCs, NHGes und NHSns bisher nur wenige N-heterocyclische Silylene in freier Form isoliert werden konnten (darunter nur ein einziges sechsgliedriges System),<sup>[7]</sup> lag der Schwerpunkt der Arbeit auf der Synthese sowie Charakterisierung eines Ferrocen-basierten Vertreters **1RSi**.

<sup>¶</sup>Prof. Dr. Holthausen, Computational Chemistry, Goethe Universität Frankfurt am Main



**Abbildung 3.1:** Allgemeine Strukturformel der Tetrylene **1RE** (links) und die diskutierten *N*-ständigen Substituenten *Mes*, *Dipp* und *Tipp*.

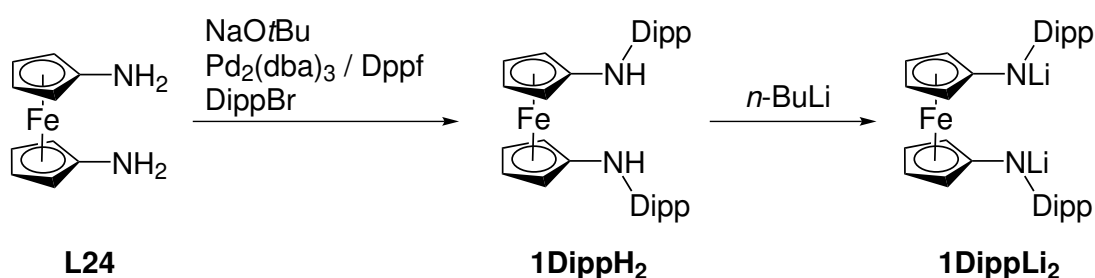
Während die Methode der Salzmetathese zur Darstellung von Germylenen und Stannylenen eine häufig angewendete Praxis ist (siehe Kapitel 2.5.2) und auch im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, gilt dies bisher praktisch nicht für Silylene. Einen Präzedenzfall schafften im Jahr 2016 Aldridge und Jones. Sie nutzten den  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Vorläufer  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]^{[48]}$  zur Synthese des ersten ADASis **L13** (siehe Kapitel 2.4.2).  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$  kann in nur einem Syntheseschritt aus IPr und Trichlorsilan erhalten werden und ist unter inerten Bedingungen über einen langen Zeitraum lagerbar.<sup>[48]</sup> Sämtliche Versuche, ein Silylen des Typs **1RSi** via Reduktion darzustellen, waren in vorherigen Arbeiten gescheitert.<sup>[19]</sup> Aus diesen Gründen wurde die Salzmetathese in der vorliegenden Arbeit angewendet.

Bisher konnten für die Systeme **1RSi** mit  $\text{R} = \text{Alkyl- bzw. Silyl-Gruppen}$  nur mäßige Erfolge im Bezug auf die Isolierung der entsprechenden Silylene erzielt werden,<sup>[19]</sup> wohingegen mit aromatischen *Mes*-Gruppen bereits im Rahmen der eigenen Masterarbeit ein persistentes Silylen nachgewiesen wurde.<sup>[15]</sup> In der Hoffnung, ein Silylen in kristalliner Form isolieren zu können, wurden noch sperrigere Aryl-Substituenten für dieses Promotionsvorhaben gewählt. *Tipp*-Substituenten erschienen geeignet, da sie sterisch anspruchsvoller sind als die zuvor genutzten *Mes*-Gruppen (siehe Abbildung 3.1) und die Synthese des entsprechenden Vorläuferamins bereits bekannt war.<sup>[202]</sup> Es stellte sich jedoch heraus, dass sich wegen der sehr guten Löslichkeit der Verbindungen mit *Tipp*-Substituenten die Aufarbeitung der Reaktionsgemische sehr schwierig gestaltete und eine Isolierung der Folgeprodukte bis hin zu den jeweiligen Tetrylenvertretern in Reinsubstanz scheiterte. *Dipp*-Substituenten besitzen in räumlicher Nähe zu dem späteren reaktiven Zentrum E denselben sterischen Anspruch wie *Tipp*-Gruppen, tragen aber je einen Isopropyl-Rest weniger. So wurde mit *N*-ständigen *Dipp*-Gruppen schließlich ein hervorragender Kompromiss aus sterischem Anspruch und einer etwas eingeschränkteren Löslichkeit im Verhältnis zu *Tipp*-Resten für die Isolierung eines Silylens gefunden.

## 3.2 Ausgangsverbindungen

Um die Tetrylene **1DippE** (E = Si, Ge, Sn) darzustellen, sind je drei Syntheseschritte nötig. Zwei davon werden in diesem Kapitel erläutert (Hartwig-Buchwald-Kupplung, Lithiierung), da sie zur Eduktsynthese gezählt werden. Im dritten Schritt erfolgt die Darstellung des Tetrylens. Dieser wird daher im jeweiligen Unterkapitel beschrieben.

Ausgehend von 1,1'-Diaminoferrocen **L24**<sup>[203,204]</sup> wurden analog zur Synthese des Tipp-Homologen<sup>[202,205]</sup> via Hartwig-Buchwald-Kupplung Dipp-Reste an den Stickstoffatomen eingeführt und **1DippH<sub>2</sub>** erhalten (siehe Schema 3.1, erste Reaktion).<sup>[206]</sup>



**Schema 3.1:** Synthese von **1DippLi<sub>2</sub>** ausgehend von 1,1'-Diaminoferrocen **L24**. Im ersten Schritt werden in einer Hartwig-Buchwald-Kupplung mit Hilfe einer Base und eines Katalysators Dipp-Reste eingeführt, um zunächst **1DippH<sub>2</sub>** zu erhalten. Dieses kann daraufhin mit *n*-BuLi lithiiert werden, sodass das entsprechende Diamid **1DippLi<sub>2</sub>** entsteht.<sup>[206]</sup>

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1DippH<sub>2</sub>** sind fünf Signale zu finden, wobei die sechs aromatischen Protonen der Dipp-Reste als breites Singulett bei 7.12 ppm erscheinen (siehe Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite). Dagegen sind für die Cyclopentadienyl-Protonen wegen des spiegelsymmetrischen Erscheinungsbildes mit einem AA'XX'-Spinsystem auf der NMR-Zeitskala bei starker Vergrößerung zwei Multipletts zu sehen. Auf zuletzt genannte Signale und deren Verschiebung soll in verschiedenen nachfolgenden Kapiteln noch einmal näher eingegangen werden, da sie aufgrund deutlicher Shifts nach einer erfolgreichen Reaktion eine gute Sonde sind. Auch das NH-Signal ist bei 4.16 ppm sehr charakteristisch für diese Verbindung und sollte bei allen in dieser Arbeit gezeigten Folgeprodukten nicht mehr enthalten sein. Ist das dennoch der Fall, liegt ein Verdacht auf Hydrolyse während der Reaktion nahe. Des Weiteren rufen die Isopropyl-Gruppen sowohl ein Septett bei 3.49 als auch ein Duplett bei 1.18 ppm hervor.

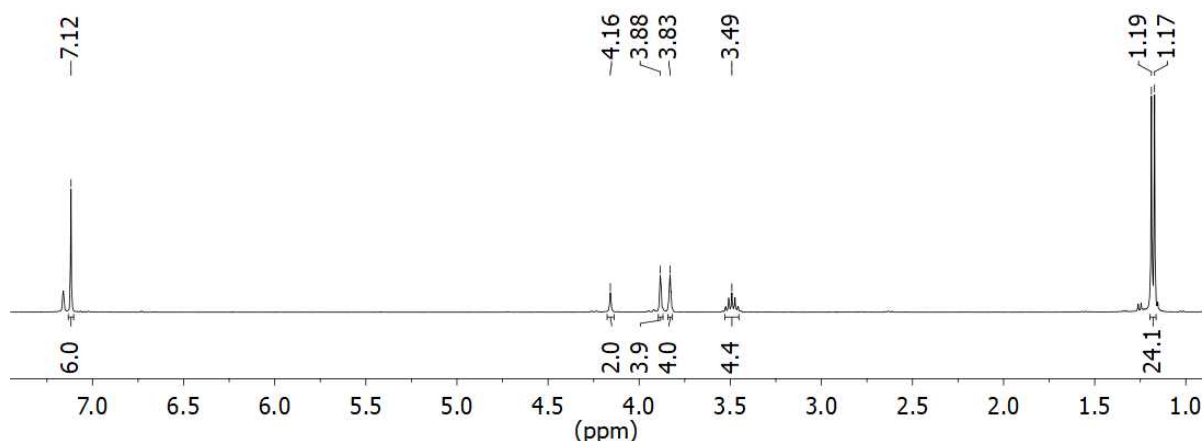


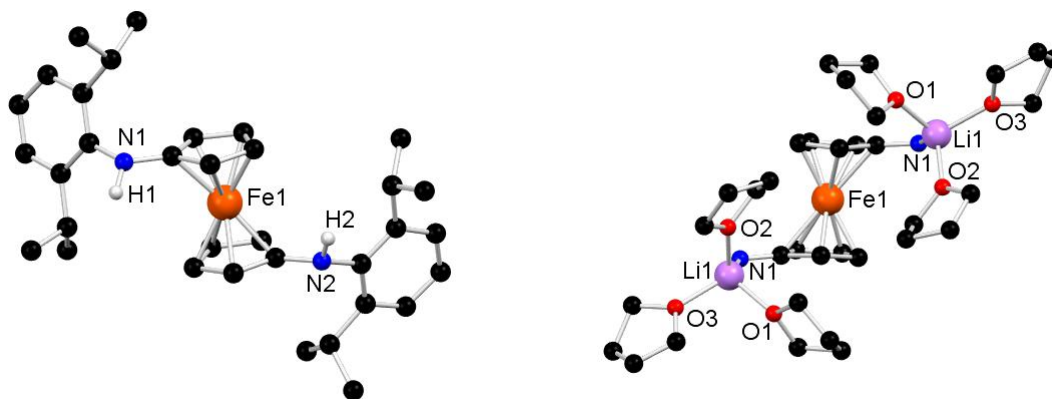
Abbildung 3.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $1\text{DippH}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

$1\text{DippH}_2$  kristallisiert aus Toluol in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit enthält ein  $1\text{DippH}_2$ -Molekül. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3 auf der linken Seite gezeigt.<sup>||</sup> Die Stickstoffatome weisen Winkelsummen von  $342^\circ$  bzw.  $350^\circ$  auf und sind damit pyramidalisiert. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind um rund  $148^\circ$  gegeneinander verdreht, sodass sich die  $N$ -ständigen Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten befinden. Die Ferrocen-Einheit nimmt dabei eine ekliptische Konformation ein, wobei die Cyclopentadienyl-Ringe kaum gegeneinander verkippt sind. Die Bindungslängen sowie -winkel von  $1\text{DippH}_2$  ähneln insgesamt sehr denen des entsprechenden Tipp-Derivats.<sup>[202]</sup>

$1\text{DippH}_2$  kann im nächsten Schritt mit Hilfe von  $n\text{-BuLi}$  lithiiert werden. Es entsteht  $1\text{DippLi}_2$  als feines, orangefarbenes Pulver (siehe Schema 3.1 zweite Reaktion).<sup>[206]</sup> Aus THF konnten einzelne für die Strukturanalyse geeignete Kristalle des entsprechenden Solvens-Addukts  $1\text{Dipp}[\text{Li}(\text{THF})_3]_2$  erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  (Nr. 13) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3 auf der rechten Seite zu sehen.  $1\text{Dipp}[\text{Li}(\text{THF})_3]_2$  weist Cyclopentadienyl-Ringe auf, die mit einem Torsions-Winkel von  $146.76^\circ$  gegeneinander verdreht sind, sodass die Ferrocen-Einheit in einer ekliptischen Konformation vorliegt. Die Stickstoffatome befinden sich im Kontrast zu denen von  $1\text{DippH}_2$  in einer trigonal-planaren Umgebung und die Stickstoff-gebundenen Lithiumatome werden zusätzlich von je drei THF Molekülen koordiniert. Die Li–O-Abstände

<sup>||</sup>In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Einkristalle mit Hilfe von Röntgenbeugung kristallographisch untersucht. Daher wird im Folgenden eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als Strukturanalyse abgekürzt.





**Abbildung 3.3:** Links: Molekülstruktur von **1DippH<sub>2</sub>**. Rechts: Molekülstruktur von **1Dipp[Li(THF)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**, bei dem die beiden Lithiumatome je von drei THF Molekülen koordiniert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Li1-O1 1.98(1), Li1-O2 1.95(1), Li1-O3 1.974(8). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden bei beiden Darstellungen alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome sowie auf der rechten Seite zusätzlich die Dipp-Reste ausgeblendet.

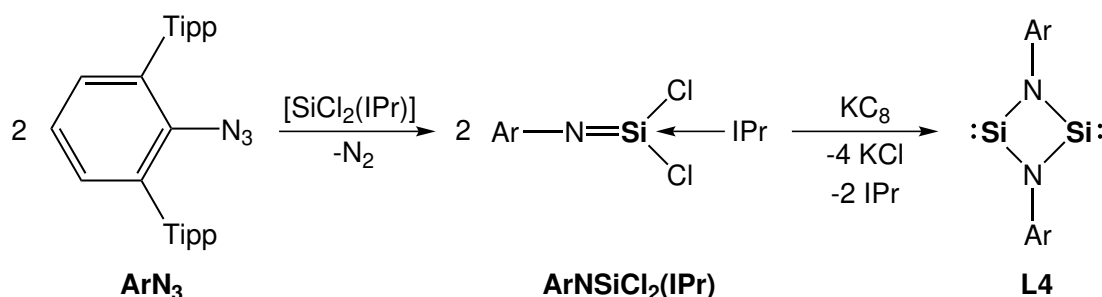
liegen zwischen 1.950(3) und 1.982(2) Å. Diese Werte sind geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien von 1.94 Å.<sup>[207]</sup>

**1DippLi<sub>2</sub>** ist extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff, kann jedoch in einer Glovebox über viele Wochen gelagert werden. Die Synthese kann von 100 mg (0.19 mmol) bis mindestens 1.7 g (3.17 mmol) des Edukts **1DippH<sub>2</sub>** skaliert werden. **1DippLi<sub>2</sub>** steht dann für die Synthesen der Tetrylene zur Verfügung (siehe Kapitel 3.3 und 3.5.1). Hohe Ausbeuten von bis zu 86% können aber vor allem bei größeren Ansätzen erzielt werden.

Im Verlauf der Forschungsarbeit für dieses Promotionsvorhaben konnten große Gemeinsamkeiten sowohl in Bezug auf die Darstellungsweise und Aufarbeitung als auch auf die Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen und oxidativ addierenden Reagenzien wie Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> zwischen **1DippGe** und **1DippSn** festgestellt werden. Diese sollen daher in einem gemeinsamen Kapitel (3.5) nach dem nun folgenden Kapitel über **1DippSi** erläutert werden.

### 3.3 Silylen - Synthese

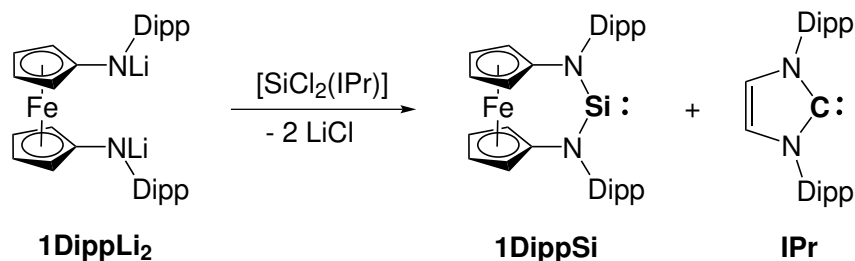
Bereits in Kapitel 2.4.2 wurden verschiedene Synthesemethoden für Silylene erläutert, wobei die Reduktion von Si<sup>IV</sup>-Vorstufen die Methode ist, mit der alle in freier Form isolierbaren Vertreter der NHSis erstmalig synthetisiert wurden. Aus diesem Grund wurde sie in früheren Arbeiten anfangs auch für Ferrocen-basierte Systeme des Typs **1RSiX<sub>2</sub>** (X = Cl, Br) erprobt, stellte sich allerdings zumindest für die *N*-ständigen Reste R = Np (Np = Neopentyl) und TMS als ungeeignet heraus.<sup>[19]</sup> Seit 2009 steht mit [SiCl<sub>2</sub>(IPr)]<sup>[48]</sup> ein geeignetes Edukt für Salzmetathesereaktionen zur Gewinnung neuer Si<sup>II</sup>-Verbindungen zur Verfügung. Dies führte z.B. zur erfolgreichen Isolierung des ersten ADASis **L13** (Synthese siehe Schema 2.10 auf Seite 20)<sup>[102]</sup> sowie zu dem NHSi-Vorläufer **ArNSiCl<sub>2</sub>(IPr)** von Roesky *et al.*, der mittels Kaliumgraphit zu dem Bis(silylen) **L4** reduziert werden kann. (siehe Schema 3.2).<sup>[76,208]</sup> [SiCl<sub>2</sub>(IPr)] und das entsprechende Brom-Derivat von Filippou<sup>[95]</sup> wurden in derselben Ausgabe des Journals *Angewandte Chemie* publiziert.



**Schema 3.2:** Synthese des Silylen-Vorläufers **ArNSiCl<sub>2</sub>(IPr)**<sup>[208]</sup> mit Hilfe von [SiCl<sub>2</sub>(IPr)]. **ArNSiCl<sub>2</sub>(IPr)** kann in einem Folgeschritt mit Kaliumgraphit reduziert werden und ergibt dabei **L4**.<sup>[76]</sup>

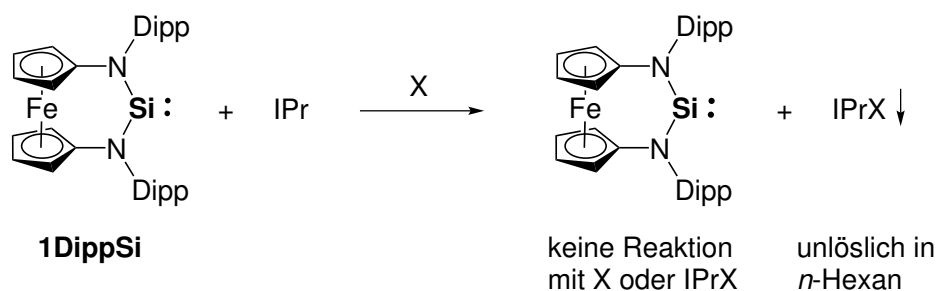
Diese neue und vielversprechende Methode der Salzmetathese sollte auch in unserem Arbeitskreis weiter erprobt werden. Zwar wurde bereits 2015 eine Dissertation veröffentlicht, in der vergeblich versucht wurde, via Salzmetathese ausgehend von **1RLi<sub>2</sub>** (R = Np, TMS) und [SiCl<sub>2</sub>(IPr)] ein Silylen zu erhalten,<sup>[18]</sup> aber schon ein Jahr später zeichneten sich erste Erfolge mit *N*-ständigen aromatischen Substituenten ab, insbesondere mit der Verbindung **1MesSi**. Dieses persistente NHSi konnte sowohl NMR-spektroskopisch als auch mit Hilfe des Abfangreagenzes Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> nachgewiesen werden.<sup>[15]</sup> Mit noch sperrigeren Aryl-Substituenten versprach man sich, ein Silylen isolieren zu können. Da allerdings, wie zuvor erwähnt, schon die Vorstufe **1RLi<sub>2</sub>** mit R = Tipp wegen der sehr guten Löslichkeit bedingt

durch die vielen Isopropylreste nicht rein isoliert werden konnte, wurde mit *N*-ständigen Dipp-Substituenten weiter gearbeitet (siehe Schema 3.3).



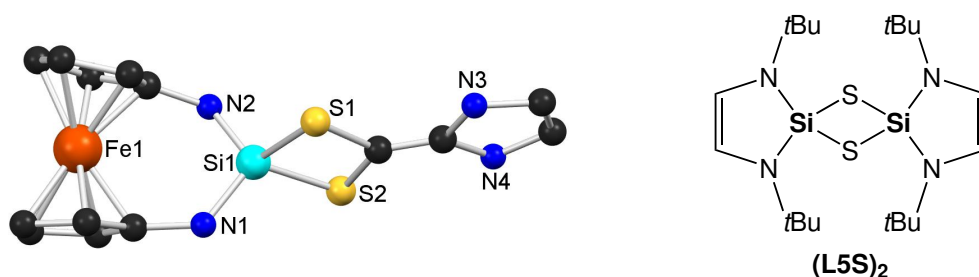
**Schema 3.3:** Synthese von **1DippSi** via Salzmetathese ausgehend von **1DippLi<sub>2</sub>** und  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ . Als weitere Produkte entstehen LiCl und IPr.

Das bei der Salzmetathesereaktion entstandene LiCl ist z.B. in *n*-Hexan unlöslich und kann durch Filtration leicht entfernt werden. IPr weist ein nahezu identisches Löslichkeitsverhalten zu **1DippSi** auf, sodass eine Trennung durch Umkristallisation nicht gelang. Eine sublimative Trennung scheiterte an der begrenzten thermischen Stabilität des Silylens. Um Untersuchungen an **1DippSi** durchführen zu können, war es aber unbedingt notwendig IPr zu entfernen, da die Wahrscheinlichkeit als hoch eingestuft wurde, dass das NHC an Folgereaktionen beteiligt sein könnte. Dann wäre keine sichere Aussage über die originäre Reaktivität von **1DippSi** möglich. Es mussten also andere Lösungsansätze gefunden werden, um IPr zu entfernen. Am sinnvollsten erschien es, das Carben mit verschiedenen Reagenzien X umzusetzen, sodass ein z.B. in *n*-Hexan unlösliches Carben-Addukt IPrX entsteht. Dieses könnte daraufhin abfiltriert werden, da **1DippSi** in *n*-Hexan löslich ist (siehe Schema 3.4). Natürlich war es wichtig, dass weder das verwendete Reagenz X noch das entstehende Carben-Addukt IPrX mit **1DippSi** reagiert.



**Schema 3.4:** Allgemeiner Reaktionspfad, der durch Zugabe von X zu einem in *n*-Hexan unlöslichen Carben-Addukt IPrX führen soll. Weder X noch IPrX dürfen dazu in der Lage sein, mit **1DippSi** zu reagieren.

Da bekannt ist, dass NHCs mit  $\text{CS}_2$  reagieren,<sup>[57,209–211]</sup> NHSis mit dikoordiniertem  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Atom dagegen nicht, bestand die Hoffnung, durch Zugabe von  $\text{CS}_2$  ein Produkt zu erhalten, dessen Löslichkeit sich von IPr deutlich unterscheidet und so eine Abtrennung von **1DippSi** ermöglicht. Es stellte sich jedoch bei späteren Versuchen heraus, dass zunächst zwar IPr mit  $\text{CS}_2$  reagiert, daraufhin aber das entstandene Thiocarboxylat mit **1DippSi** zu **1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)** umgesetzt wird (Molekülstruktur siehe Abbildung 3.4 links). Von diesem Produkt konnten Einkristalle, die für eine Strukturanalyse geeignet waren, erhalten werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigte, dass **1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)**·**1.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit enthält dabei zwei im Rahmen der Standardabweichung (0.000(1) Å, 0.0(1)°) fast identische Formeleinheiten sowie 2.5 Benzolmoleküle. Die Substituenten der Stickstoffatome bilden eine nahezu trigonal-planare Umgebung, und die Cyclopentadienyl-Ringe sind um knapp 11.9° verkippt sowie um rund 26.0° gegeneinander verdreht. Die Si–N-Bindungslängen sind mit 1.706(3) Å bzw. 1.700(2) Å etwas kürzer als die von **(L5S)<sub>2</sub>** mit 1.7351(12) und 1.7376(12) Å<sup>[124]</sup> (Strukturformel von **(L5S)<sub>2</sub>** siehe Abbildung 3.4 rechts). Die Si–S-Abstände dieser beiden Verbindungen sind sich dagegen sehr ähnlich (**1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)**·**1.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**: 2.130(1) Å, 2.098(1) Å; **(L5S)<sub>2</sub>**: 2.2113(5) Å, 2.1186(5) Å). Mit Werten von -30.9 ppm für **1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)** und -45.3 ppm für **(L5S)<sub>2</sub>** passen die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen eher mäßig zusammen.



**Abbildung 3.4:** Links: Molekülstruktur von **1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)**·**1.25 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–N1 1.706(3) Si–N2 1.700(2) Si–S1 2.130(1) Si–S2 2.098(1) N1–Si–N2 109.9(1) S1–Si–S2 8.42(4). Das Lösemittel, Wasserstoffatome sowie Dipp-Reste wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet. Rechts: Strukturformel von **(L5S)<sub>2</sub>**.<sup>[124]</sup>

In einer Arbeit von Aldridge und Jones aus dem Jahr 2016<sup>[102]</sup> wurde das acyclische Silylen **L13** via Salzmetathese ausgehend von  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$  und einem Lithiumamid dargestellt. Das Problem des in Lösung verbleibenden IPr wurde durch Zugabe einer  $\text{SiBr}_4$ -Lösung oder von  $\text{CO}_2$  gelöst. In beiden Fällen entstand ein in *n*-Hexan unlöslicher Feststoff ( $[\text{SiBr}_3\text{IPr}]\text{Br}$ ,<sup>[95]</sup>  $\text{IPrCO}_2$ <sup>[58]</sup>) und das Silylen verblieb in Lösung und konnte bequem

abgetrennt werden. Beide Methoden wurden auf die Aufarbeitung von **1DippSi** übertragen. Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten konnte allerdings geschlossen werden, dass das Silylen entweder mit den Folgeprodukten  $\text{IPrX}$  oder mit  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{SiBr}_4$  selbst reagiert. Bei später durchgeführten Experimenten mit reinem **1DippSi** und  $\text{SiBr}_4$  deuteten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren darauf hin, dass eine Verbindung des Typs **1DippSiBr<sub>2</sub>** oder **1Dipp(SiBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** entstanden sein könnte. Leider wurden keine Kristalle dieser Spezies erhalten. Jedenfalls konnte durch diese Methode **1DippSi** nicht rein isoliert werden, sodass dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.  $\text{CO}_2$  war zwar ebenso zur Aufreinigung des Silylens nicht geeignet, dieses Reagenz soll aber in Kapitel 3.4.3 noch einmal aufgegriffen werden, weil eine Reaktion zwischen einem  $\text{NHSi}$  und  $\text{CO}_2$  im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle interessant ist.

Eine weitere Möglichkeit  $\text{IPr}$  zu entfernen, wurde in der Reaktion mit  $\text{N}_2\text{O}$  gesehen. 2012 wurde von Severin *et al.* beschrieben, dass  $\text{IPr}$  bereitwillig mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{IPrN}_2\text{O}$  reagiert und dieses vor allem in polaren Solventien gut löslich ist.<sup>[55]</sup> Zwar reagieren auch Silylene mit  $\text{N}_2\text{O}$ , die Hoffnung bestand allerdings darin, dass  $\text{IPr}$  schneller reagieren würde. Mit **1DippSi** zeigte sich an dieser Stelle erneut im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, dass das Silylen nicht unverändert aus der Reaktion hervorging. Auch hierauf wird an späterer Stelle in Kapitel 3.4.3 detaillierter eingegangen.

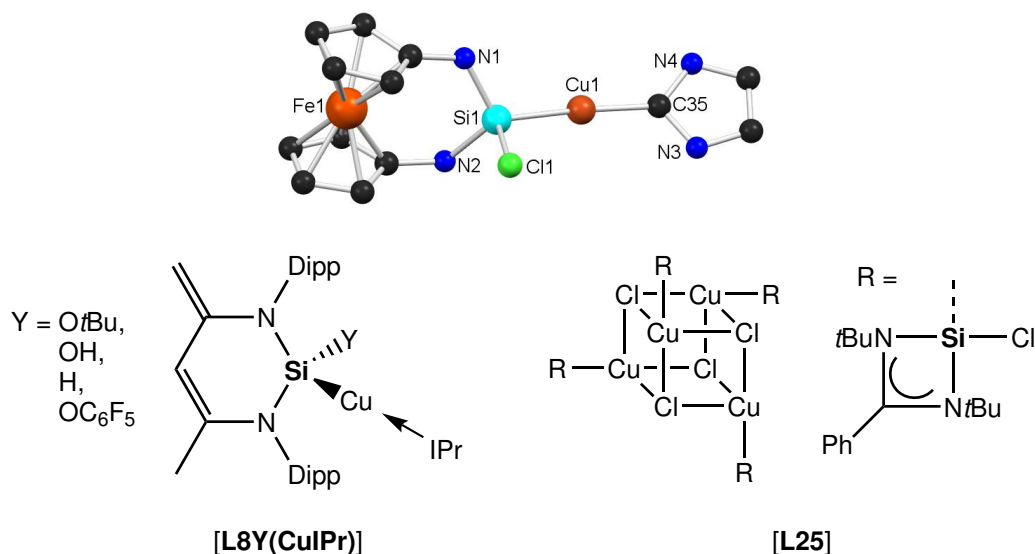
Um ein in *n*-Hexan unlösliches Carben-Addukt zu erhalten, gibt es auch noch die Möglichkeit der Koordination an ein Boran.<sup>[53,212]</sup> Die Basizität eines Silylens ist wegen des höheren *s*-Anteils des Orbitals, in dem sich das freie Elektronenpaar befindet, gegenüber Carbenen etwas herab gesetzt. Das „West-Silylen“ **L5** ist allerdings dafür bekannt, dass es mit dem stark Lewis-aciden Boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  reagiert. Dabei erfolgt zunächst eine Koordination an das Boran und im Anschluss eine sehr langsame Umlagerung zu einem Silylboran.<sup>[133]</sup> Aus diesem Grund wurden zunächst die weniger Lewis-aciden Borane  $\text{BPh}_3$  sowie  $\text{BPh}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ <sup>[213]</sup> mit  $\text{IPr}$  umgesetzt.  $\text{IPr}$  geht mit den genannten Boranen Reaktionen ein, die entsprechenden Addukte sind allerdings in unpolaren Lösemitteln (inklusive *n*-Hexan) löslich, sodass schließlich doch auf  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zurückgegriffen werden musste. Die Reaktion von  $\text{IPr}$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ergab das bekannte in *n*-Hexan schwer lösliche Addukt,<sup>[53]</sup> und auch in Gegenwart des Silylens wurde diese Reaktion beobachtet. Eine Lösung von **1DippSi** mit deutlich höherem Reinheitsgehalt wurde nach Filtration erhalten. Geringe Mengen des Carben-Boran-Addukts verblieben allerdings in Lösung, und es musste darauf geachtet werden, dass das stöchiometrische Verhältnis von 1:1 ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3:\text{IPr}$ ) exakt

eingehalten wurde, da sich sonst im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auch eine Umsetzung des Silylens mit dem Boran andeutete. Ob die von Metzler beschriebene Reaktion des „West-Silylens“ analog zwischen **1DippSi** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  stattfindet, kann allerdings derzeit noch nicht gesagt werden. Da die Einhaltung eines sehr genauen stöchiometrischen Verhältnisses bei den verwendeten Mengen von nur wenigen Milligramm des Borans schwierig war und stets kleine Anteile des Carben-Boran-Adduktes im Produktgemisch verblieben, wurde nach einer noch besseren Aufreinigungsmethode gesucht.

Durch Zugabe von verschiedenen Salzen wie  $\text{CuCl}$  bzw.  $\text{ZnCl}_2$  sollten schwer lösliche Carben-Komplexe entstehen.<sup>[214-216]</sup> Bei der Reaktion mit  $\text{CuCl}$  konnte allerdings eine Umsetzung von **1DippSi** mit dem entstandenen Carben-Addukt beobachtet werden. Die Molekülstruktur des Produktes [**1DippSiCl(CuIPr)**] aus der Reaktion zwischen **1DippSi**, **IPr** und  $\text{CuCl}$  ist oben in Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite zu sehen. Mit verschiedenen Carben-Addukten [ $\text{IPrCuY}$ ] ( $\text{Y} = \text{OtBu}, \text{OH}, \text{H}, \text{OC}_6\text{F}_5$ ) ist diese Reaktion für das „Driess-Silylen“ **L8** bereits bekannt.<sup>[163]</sup> In den Produkten [**L8Y(CuIPr)**] verbrückt dann das Kupferatom das Siliciumatom des ehemaligen Silylens und das Carben-Kohlenstoffatom (siehe Abbildung 3.5 unten links). Zwischen dem Donor-stabilisierten Silylen [**L9**] von Roesky *et al.*<sup>[90]</sup> und verschiedenen Kupfer(I)-Verbindungen wurden ebenfalls Reaktionen beschrieben. Dabei entstehen verzerrt kubische Käfige, wie beispielhaft in Abbildung 3.5 unten rechts für [**L25**]<sup>[217]</sup> gezeigt ist.

[**1DippSiCl(CuIPr)**] $\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Eine Elementarzelle enthält dabei je vier Formeleinheiten und Solvatmoleküle (Toluol). Das Siliciumatom ist über ein Kupferatom mit **IPr** verbrückt, wobei sich ein Si1-Cu1-C35-Bindungswinkel von knapp  $170^\circ$  ergibt und das Kupferatom nahezu linear dikoordiniert vorliegt. Im Vergleich zu [**L8Y(CuIPr)**]<sup>[163]</sup> und [**L25**]<sup>[217]</sup> sind die Si-N-, Si-Cu- sowie die Cu-C-Bindungslängen von [**1DippSiCl(CuIPr)**] $\cdot\text{C}_7\text{H}_8$  ähnlich.\*\* Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung von [**1DippSiCl(CuIPr)**] wurde bei ca. 18 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) detektiert. Für die Verbindungen [**L8Y(CuIPr)**] von Driess *et al.* wurden chemische Verschiebungen von -4.7 ppm bis -11.9 ppm ( $\text{THF-d}_8$ ) und für [**L25**] eine von knapp 28 ppm ( $\text{DCM-d}_2$ ) publiziert. In Anbetracht der Tatsache, dass die Siliciumatome der an dieser Stelle diskutierten Verbindungen nur teilweise die gleichen Substituenten tragen und in verschiedenen

\*\* [**1DippSiCl(CuIPr)**] $\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ : Si-N 1.750(2), 1.758(2), Si-Cu 2.2824(8), C-Cu 1.952(2); [**L8Y(CuIPr)**]<sup>[163]</sup>: Si-N 1.780(3) - 1.806(3), Si-Cu 2.2977(13) - 2.3248(10), C-Cu 1.961(4) - 1.964(3); [**L25**]<sup>[217]</sup>: Si-N 1.820(2), 1.836(3), Si-Cu 2.1889(8) - 2.1930(9).



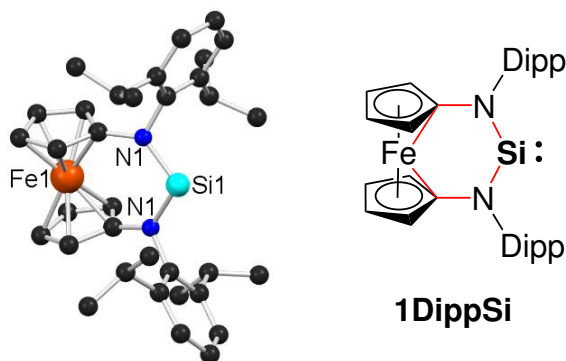
**Abbildung 3.5:** Oben: Bei der Reaktion von IPr, CuCl und **1DippSi** entstandener Silyl-Kupfer(I)-Komplex [**1DippSiCl(CuIPr)**] $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.750(2), Si1-N2 1.758(2), Si1-Cl1 2.193(1), Si1-Cu1 2.2824(8), C35-Cu1 1.952(2), N1-Si1-N2 107.75(9), Si1-Cu1-C35 169.88(7). Das Lösemittel, Dipp-Substituenten sowie alle Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Links unten: Silyl-Kupfer(I)-Komplexe [**L8Y(CuIPr)**] ausgehend vom „Driess-Silylen“ und verschiedenen Kupfer(I)-Carben-Komplexen.<sup>[163]</sup> Rechts unten: Silyl-Kupfer(I)-Komplex [**L25**].<sup>[217]</sup>

Lösemitteln vermessen wurden, kann gesagt werden, dass sich die <sup>29</sup>Si-NMR-Signale in einer ähnlichen Region befinden.

Verbindungen wie [**1DippSiCl(CuIPr)**] könnten interessant sein z.B. im Hinblick auf die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO und somit für die industrielle Verwertung von Kohlenstoffdioxid (siehe dazu Kapitel 3.4.3.1 ab Seite 97).<sup>[160–163]</sup>

Während durch die Umsetzung des Reaktionsgemisches aus **1DippSi** und IPr mit CuCl die eben beschriebene Siliciumverbindung erhalten wurde, führte eine Umsetzung mit ZnCl<sub>2</sub> schließlich zum Erfolg. Da IPr mit ZnCl<sub>2</sub> in THF zu einem in *n*-Hexan unlöslichen Feststoff reagiert,<sup>[216]</sup> wurde die entsprechende Umsetzung in ähnlicher Weise mit dem Gemisch aus IPr und **1DippSi** in *n*-Hexan durchgeführt. Nach Zugabe von ZnCl<sub>2</sub> wurde 12 h gerührt. Entscheidend war dabei das Hinzufügen einiger Milliliter Et<sub>2</sub>O, da sonst keine Reaktion zwischen IPr und ZnCl<sub>2</sub> beobachtet wurde. Nach Entfernen des Lösemittels und Wiederaufnahme in *n*-Hexan konnte von einem Feststoff abfiltriert und **1DippSi** durch starkes Einengen des Filtrats in kristalliner Form erhalten werden (Molekülstruktur siehe Abbildung 3.6 links).<sup>[20]</sup>

Mit der Isolierung eines Silylens mit 1,1'-Ferrocendiylrückgrat konnte ein neuer Typ von NHSis dargestellt werden, die nun zugänglich für Folgereaktionen ist. Zudem ist dies erst der zweite formal sechsgliedrige Vertreter unter den NHSis (siehe Abbildung 3.6 rechts), der neben dem „Driess-Silylen“ **L8**<sup>[86]</sup> (siehe Abbildung 3.7 auf der folgenden Seite) bis heute isoliert werden konnte.

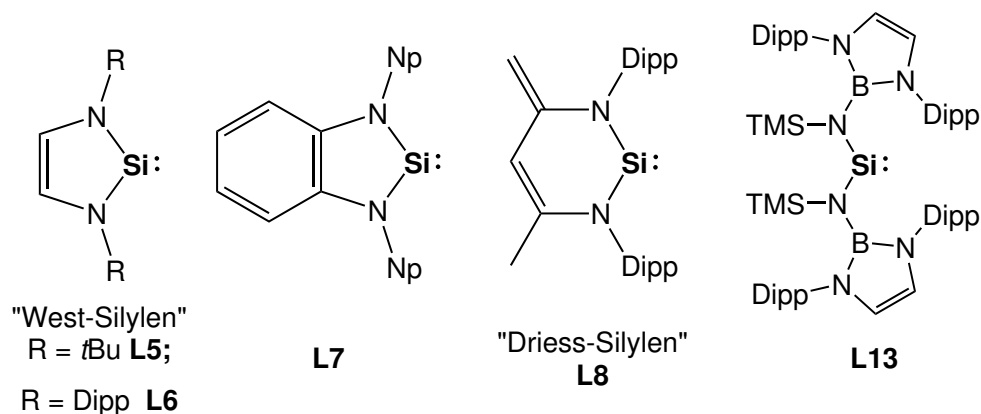


**Abbildung 3.6:** Links: Molekülstruktur von **1DippSi** im Kristall. Die Winkelsumme der Stickstoffatome ist jeweils  $360^\circ$ . Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ]: N1-Si 1.733(1); N2-Si 1.734(1); N1-Si1-N2 106.58(6). Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Rechts: Strukturformel von **1DippSi** mit rot markiertem, formal sechsgliedrigem Ring.

Von **1DippSi** befinden sich zwei halbe Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit ( $Z = 4$ ). **1DippSi** weist dabei  $C_2$ -Symmetrie auf, die durch die orthorhombische Raumgruppe  $P2_12_12$  (Nr. 18) vorgegeben ist. Die  $C_2$ -Achse verläuft durch Fe1 sowie Si1 (bzw. Fe2 und Si2), sodass die Atome N1 und N1' (bzw. N2 und N2') aufeinander abgebildet werden. Im Rahmen der Standardabweichungen ( $0.000(2) \text{\AA}$ ,  $0.00(12)^\circ$ ) sind die Bindungslängen und -winkel der beiden unabhängigen Moleküle praktisch identisch. Die Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung, was eine optimale  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem vakanten p-Orbital des Siliciumatoms gewährleistet. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit einem Torsionswinkel von  $6.42^\circ$  gegeneinander verdreht und um  $8.33^\circ$  verkippt. Die N-Si1-Bindungslängen von rund  $1.73 \text{\AA}$  liegen im erwarteten Bereich, da sie nahezu der Summe der Kovalenzradien entsprechen<sup>[207]</sup> und in gutem Einklang mit weiteren Werten stehen, die in Tabelle 3.1 für verschiedenen Silylene aufgeführt wurden (für eine Übersicht der Silylene siehe Abbildung 3.7 auf der folgenden Seite).

Anders verhält es sich mit dem N1-Si-N1'-Bindungswinkel von  $106.6^\circ$ . Zwar ist es naheliegend, dass **1DippSi** als formal sechsgliedriges Ringsystem einen größeren Bindungswinkel





**Abbildung 3.7:** Übersicht der in Tabelle 3.1 aufgeführten Silylene: **L5**,<sup>[77]</sup> **L6**,<sup>[81]</sup> **L7**,<sup>[83]</sup> **L8**,<sup>[86]</sup> und **L13**<sup>[102]</sup>

aufweist als NHSis, die nur fünf Atome im Ring beinhalten. Bemerkenswert ist jedoch, dass das „Driess-Silylen“ **L8** einen um gut 7° kleineren N-Si-N-Bindungswinkel zeigt<sup>[86]</sup> und das ADASI **L13** von Aldridge und Jones<sup>[102]</sup> in Bezug zu **1DippSi** einen um nur rund 4° größeren solchen Winkel aufweist (siehe Tabelle 3.1). Zurückzuführen ist der weit aufgespannte Winkel von **1DippSi** wahrscheinlich auf das 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat. Die Cyclopentadienyl-Ringe von Ferrocen besitzen einen Abstand von 3.32 Å zueinander<sup>[4,28]</sup> und bedingen dadurch stumpfe N-Si-N-Winkel im sechsgliedrigen Ring.

**Tabelle 3.1:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ] und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] einiger nicht-donorstabilisierter Silylene. Neben NHSis wird auch das ADASI **L13** von Aldridge und Jones zum Vergleich aufgeführt.

	N-Si1	N1-Si1-N2	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	
<b>1DippSi</b>	1.733(1), 1.734(1)	106.58(6)	115.6	[20]
<b>L8</b>	1.7344(11), 1.73353(11)	99.31(5)	88.4	[86]
<b>L5</b>	1.747(4)	88.1(2)	78.3	[77]
<b>L6</b>	1.761(4), 1.774(4)	87.50(17)	76.7	[81]
<b>L7</b>	1.752(3), 1.747(3)	88.2(1)	96.9	[83]
<b>L13</b>	1.7495(10), 1.7432(10)	110.94(5)	204.6	[102]

Manche der eben diskutierten strukturellen Eigenschaften von **1DippSi** finden sich auch in dessen Reaktionsprodukten wieder. So sind die Winkelsummen der Stickstoffatome meist 360° und ein Größenunterschied der N-Si-N-Bindungswinkel von Reaktionsprodukten des Silylens **1DippSi** und analogen Produkten des „Driess-Silylens“ ist aus genannten Gründen stets vorhanden und liegt zwischen 7 - 15°. Sie sollen nur dann detailliert diskutiert werden, wenn sich eine Besonderheit zeigt. Das Siliciumatom der

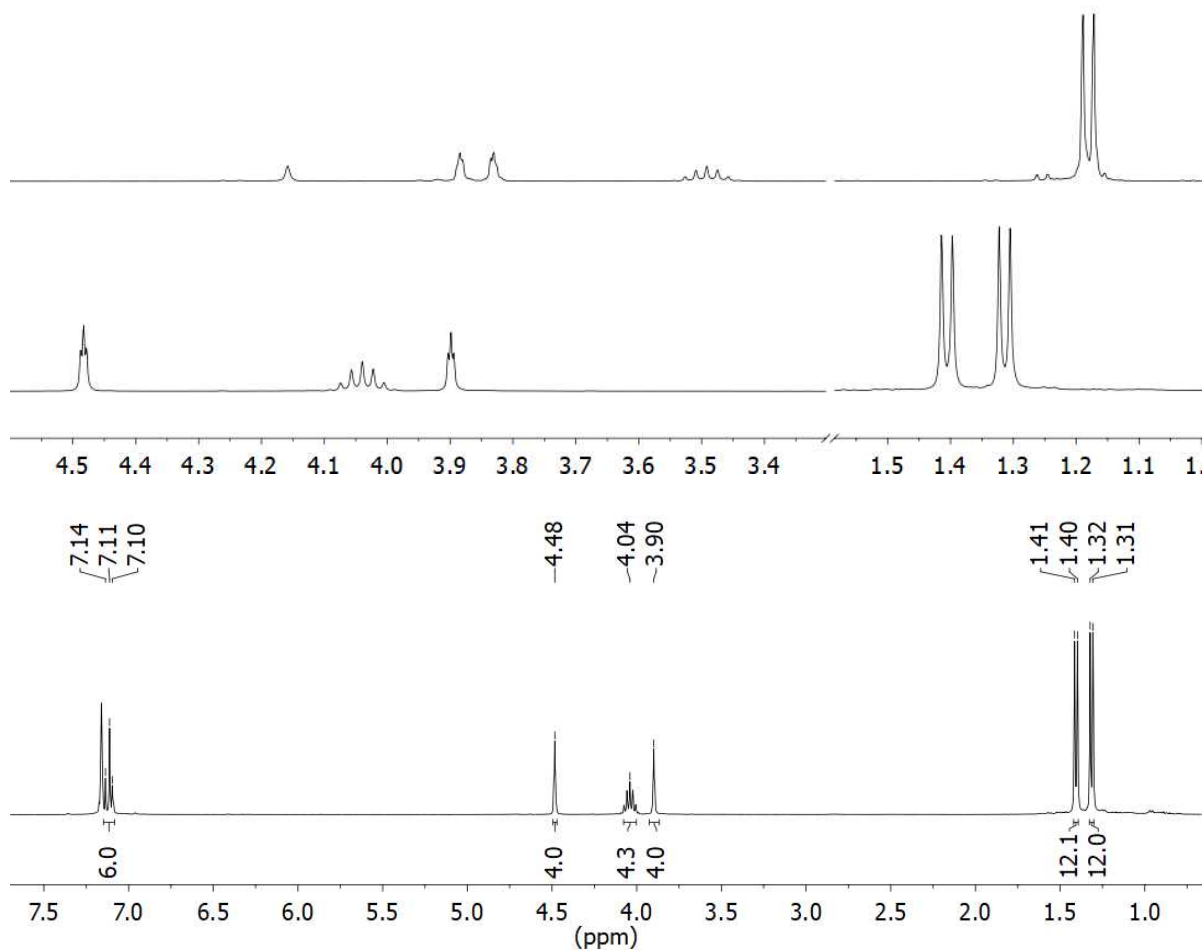
Reaktionsprodukte von **1DippSi** befindet sich allerdings meist nicht mehr in einer Ebene mit den anderen Atomen des formal sechsgliedrigen Rings. Ist dies der Fall, wird der entsprechende Verkippungswinkel angegeben.<sup>††</sup>

Hervorzuheben ist außerdem die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung von **1DippSi** mit 115.6 ppm. Verglichen mit den in Tabelle 3.1 aufgeführten Werten für NHSis ist das Signal von **1DippSi** ins tiefe Feld verschoben. Das gilt sowohl für die aufgeführten fünfgliedrigen Verbindungen als auch das sechsgliedrige System. Es liegt aber sehr nah bei dem des persistenten Silylens **1MesSi** mit 121.5 ppm.<sup>[20]</sup> Das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal des eben erwähnten ADASis **L13** besitzt jedoch mit Abstand den stärksten Tieffeldshift in dieser Serie.

In Abbildung 3.8 auf der folgenden Seite sind sowohl das vollständige <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1DippSi** (unten) als auch ein Ausschnitt daraus (Mitte) sowie ein Teil des Spektrums von **1DippH<sub>2</sub>** zum Vergleich (oben) abgebildet. Das NH-Signal von **1DippH<sub>2</sub>** ist im Spektrum des Silylens nicht mehr vorhanden, sodass Hydrolyseproduktanteile ausgeschlossen werden können. Wie bereits im vorherigen Unterkapitel angedeutet, ist der Unterschied der CH-Cyclopentadienyl-Verschiebungen im Vergleich zu **1DippH<sub>2</sub>** deutlich zu erkennen. Die beiden Signale sind nun sichtlich weiter voneinander separiert. Für Ferrocen-basierte Verbindungen wie z.B. Dppf sind derartige Shifts bekannt. Sie treten auf, wenn die Verbindung ein Übergangsmetall als bidentater Ligand koordiniert und korrelieren mit dem Cyclopentadienyl-Kippwinkel.<sup>[218]</sup> Auch das Septett hat eine markante Verschiebung ins tiefe Feld erfahren. Auffällig ist, dass beim Spektrum des Silylens zwei Dupletts für die Isopropyl-CH<sub>3</sub>-Gruppen detektiert werden. Bei **1DippH<sub>2</sub>** sind die N-ständigen Gruppen noch frei drehbar, wohingegen diese Rotation im Silylen eingeschränkt zu sein scheint. Dadurch befinden sich die beiden Methyl-Gruppen eines Isopropyl-Restes im zeitlichen Mittel nicht mehr in der gleichen räumlichen Umgebung und sind somit chemisch nicht äquivalent.

---

<sup>††</sup>Die Ebene wird mit Hilfe des Programms *Mercury 4.3.0* bestimmt. Aufgrund von Torsion liegen die Stickstoffatome und die daran gebundenen Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe der Reaktionsprodukte von **1DippSi** nicht mehr in einer Ebene. Daher wird jeweils eine Ebene aus den Koordinaten des Eisenatoms und den beiden siliciumgebundenen Stickstoffatomen ermittelt. Um den Verkippungswinkel zu ermitteln, wird eine zweite Ebene für die beiden Stickstoffatome und das Siliciumatom bestimmt. Der angegebene Winkel ist dann die Verkippung beider Ebenen zueinander.



**Abbildung 3.8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Unten: Vollständiges Spektrum von **1DippSi** Mitte: Ausschnitt des Spektrums von **1DippSi**; Oben: Ausschnitt des Spektrums von **1DippH<sub>2</sub>** zum Vergleich.

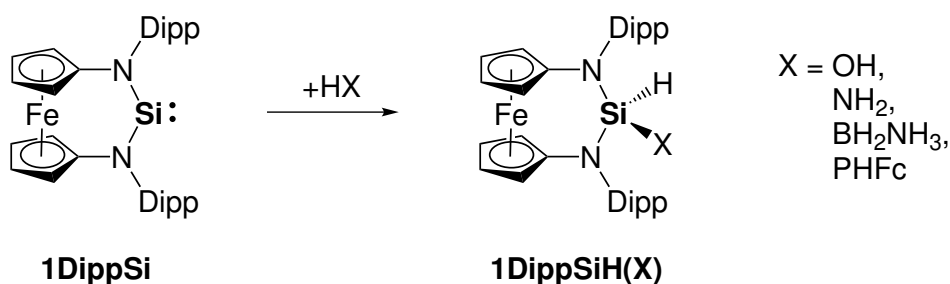
### 3.4 Silylen - Reaktionen

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu dem bereits beschriebenen Carben **1NpC** der Arbeitsgruppe Siemeling, welches eine besondere Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen zeigt,<sup>[11]</sup> wurde auch von **1DippSi** ein ungewöhnliches Verhalten erhofft. Diese Erwartungen wurden erfüllt. Neben einer insgesamt bemerkenswert hohen Reaktivität gegenüber vielen Reagenzien konnte sogar eine neue Substanzklasse eröffnet werden (siehe Reaktion mit Diphenylketen auf der Seite 85). Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Reaktionen in die Themen "Oxidative Addition von H-X-Bindungen", "Reaktionen mit Carbonylverbindungen" und "Weitere Reaktionen" unterteilt.

## 3.4.1 Oxidative Addition von H–X-Bindungen

In katalytischen Prozessen, die typischerweise unter Zuhilfenahme verschiedener Übergangsmetallkomplexe durchgeführt werden, spielen  $\sigma$ -Bindungsbrüche eine enorme Rolle. Das von d-Block-Elementen dominierte Feld wurde allerdings in den letzten Jahren auch für ambiphile, sehr reaktive Hauptgruppenelement-Verbindungen erreichbar.<sup>[143]</sup> Bei manchen nachfolgend beschriebenen Umsetzungen ist es dennoch erstaunlich, dass **1DippSi** zu solchen Reaktionen in der Lage ist, da dessen ambiphiler Charakter durch die in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom gebundenen Stickstoffatome stark gemindert sein sollte.

Oxidative Additionen von verschiedenen H–X-Bindungen an das Siliciumatom von **1DippSi** verliefen nach Schema 3.5. **1DippSi** wurde jeweils in Toluol gelöst vorgelegt und das andere Reagenz entweder als Feststoff, in Lösung oder gasförmig zugegeben. Die Reaktionszeiten beliefen sich auf Zeitspannen von wenigen Minuten bis zu einem Tag.<sup>[20]</sup>



**Schema 3.5:** Allgemeines Reaktionsschema für die oxidative Addition einer H–X-Bindung ( $X = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{BH}_2\text{NH}_3, \text{PHFc}$ ) an **1DippSi**.

Um ein besseres Bild dieser Reaktionen zu bekommen, ist es sinnvoll, zunächst die Natur der jeweiligen oxidativ addierten Bindungen zu erläutern. Dafür können sowohl die Bindungslängen als auch die Polarität der Bindung miteinbezogen werden (siehe Tabelle 3.2).

Die Summe der Kovalenzradien wird in der Reihenfolge  $\text{HH} < \text{OH} < \text{NH} < \text{BH} < \text{PH}$  größer.<sup>[207]</sup> Es sollte aber für eine genaue Aussage immer die tatsächliche Bindungslänge im jeweiligen Molekül betrachtet werden. Diese entspricht nicht immer der eben genannten Summe und ist unter anderem von weiteren gebundenen Substituenten abhängig.<sup>[219–222]</sup>

**Tabelle 3.2:** Übersicht der EN-Werte ( $EN = \text{Elektronegativität}$ ) nach Pauling und Kovalenzradien  $r$  [ $\text{\AA}$ ] der Elemente  $Y$ .<sup>[207]</sup> Zusätzlich sind sowohl die EN-Differenzen ( $\Delta EN_{\text{HY}}$ ) als auch die Summen der Kovalenzradien [ $\text{\AA}$ ] ( $\sum r_{\text{HY}}$ ) jeweils bezüglich Wasserstoff angegeben.

Y	EN	$\Delta EN_{\text{HY}}$	r	$\sum r_{\text{HY}}$
H	2.20	0	0.31	0.62
B	2.02	0.16	0.84	1.15
N	3.04	0.84	0.71	1.02
O	3.44	1.24	0.66	0.97
P	2.19	0.01	1.07	1.38

Außerdem sind die Summen der Kovalenzradien für B/H, N/H und O/H sehr ähnlich groß und lassen eigentlich keine genaue Abstufung zu. Die Betrachtung der Kovalenzradien bietet dennoch eine grobe Orientierung für die Bindungsstärke, da beispielsweise eine P–H-Bindung definitiv leichter gebrochen werden kann als die H–H-Bindung in  $\text{H}_2$ .

In den Fällen von  $X = \text{N, O}$  sind Bindungen zu Wasserstoff am stärksten polarisiert, wobei die Elektronendichte jeweils zum Heteroatom hin verschoben ist und so ein Wasserstoffatom mit protischem Charakter vorliegt. H–H- und P–H-Bindungen sind aufgrund einer fehlenden bzw. marginalen Elektronegativitätsdifferenz nicht bzw. kaum polarisiert. B–H-Bindungen sind die einzigen hier aufgeführten, die eine Elektronendichteverchiebung hin zum Wasserstoffatom zeigen. Wasserstoffatome in B–H-Bindungen sind daher eher hydridischer Natur. Auch an dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die zusätzlich zu Wasserstoff am Heteroatom gebundenen Reste eine wichtige Rolle für die Polarisierung der X–H-Bindung spielen.<sup>[219]</sup>

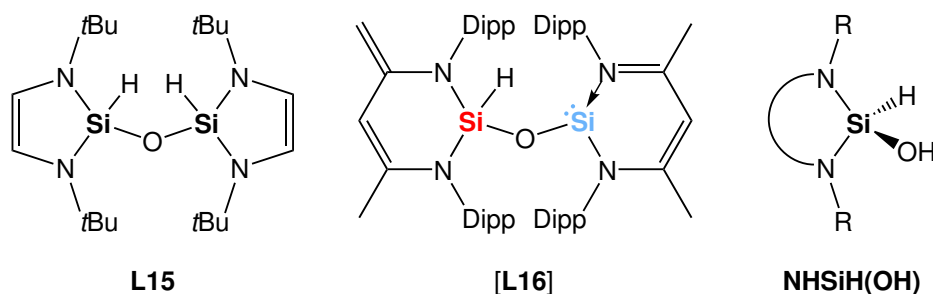
Die eben geschilderten Einflüsse auf eine Bindung, sowie die Länge und der Polarisierungsgrad erfordern eine multifaktorielle Betrachtungsweise für jede einzelne Art von Bindungsbruch. Daher kann in vielen Fällen nur sehr schwer eine Reaktion und deren Ausgang vorausgesagt werden.

### 3.4.1.1 Reaktion mit Wasser

Dass viele Tetrylene bereits mit sehr kleinen Mengen an Wasser, z.B. in Form von Luftfeuchtigkeit, zügig zu Hydrolyse neigen und daher die Handhabung unbedingt un-

ter Feuchtigkeitsausschluss stattfinden muss, ist allgemein bekannt, doch auch die gezielte Umsetzung von Silylenen mit äquimolaren Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  ist in einzelnen Fällen möglich.<sup>[124,141,152]</sup>

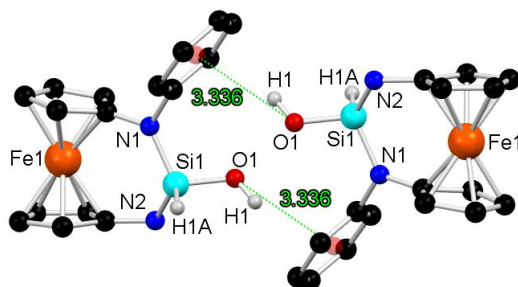
Sowohl im Fall des „West-Silylens“ **L5** als auch beim „Driess-Silylen“ **L8** konnten nach einer gezielten Reaktion mit Wasser Produkte isoliert werden, bei denen zwei der ursprünglichen Silyleneinheiten über ein Sauerstoffatom miteinander verbrückt vorliegen. Bei der Reaktion von West und Mitarbeitern entsteht das Disiloxan **L15**,<sup>[124]</sup> wohingegen nach der Reaktion von **L8** mit  $\text{H}_2\text{O}$  das Siloxysilylen [**L16**] mit einer intramolekular stabilisierten Silyleneinheit entsteht (siehe Abbildung 3.9 links und Mitte).<sup>[141]</sup> In beiden Fällen wird von einem intermediären Silanol ausgegangen (siehe Abbildung 3.9 rechts), welches jedoch weder NMR-spektroskopisch noch kristallographisch nachgewiesen werden konnte. Filippou beschrieb 2014 ebenfalls eine Reaktion mit Wasser, allerdings mit einem Metallsilylen und ohne genaue spektroskopische Daten zu nennen.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 3.9:** Links: Disiloxan **L15** als Produkt der Reaktion zwischen dem „West-Silylen“ und  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[124]</sup> Mitte: Siloxysilylen [**L16**] als entsprechendes Produkt ausgehend vom „Driess-Silylen“. In rot ist die **SiH(OR)**- und in blau die **Silylen**-Einheit gekennzeichnet.<sup>[141]</sup> Rechts: Allgemeine Strukturformel eines Silanols ausgehend von  $\text{H}_2\text{O}$  und einem **NHSi** mit den Substituenten *R* und beliebiger Ringgröße, welches in beiden Fällen als Intermediat erwartet wird.

**1DippSi** reagiert in Inertgasatmosphäre bereits mit kleinsten Spuren von Wasser zu **1DippSiH(OH)**, sodass erste Hinweise auf diese Verbindung bereits in NMR-Spektren anderer Reaktionen von **1DippSi** sichtbar wurden. Im Gegensatz zu den eben genannten **NHSis** von West und Mitarbeitern sowie Driess *et al.* konnte nach einer Umsetzung von **1DippSi** mit  $\text{H}_2\text{O}$  das entsprechende Silanol **1DippSiH(OH)** isoliert und sogar kristallisiert werden, denn die Synthese kann nicht nur als unerwünschte Nebenreaktion, sondern auch gezielt erfolgen (siehe Schema 3.5 auf Seite 47). Um **1DippSiH(OH)** zu synthetisieren, wurde eine zunächst ungewöhnlich erscheinende Methode gewählt. Das liegt daran, dass eigentlich auf diese Weise Kohlenstoffsuboxid ( $\text{C}_2\text{O}_3$ ) hätte dargestellt werden sollen,<sup>[223]</sup> über dessen Reaktion mit **1DippSi** zu einem späteren Zeitpunkt in

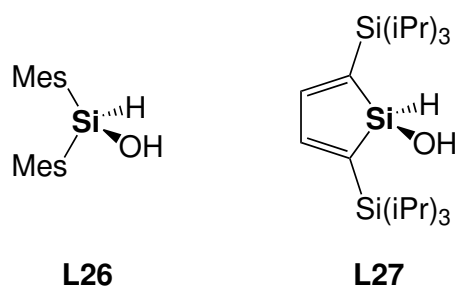
Kapitel 3.4.2.2 diskutiert werden soll. Um  $\text{H}_2\text{O}$  für die Reaktion mit **1DippSi** zu erhalten, wurden zunächst Malonsäure und Phosphorpentoxid gemeinsam erhitzt und alle entstehenden Gase für 5-10 min mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einkondensiert. Nachdem durch sehr langsames Erwärmen  $\text{CO}_2$  aus dem Kondensat entfernt worden war, konnte das verbleibende Wasser auf das in Toluol gelöste und in flüssigem Stickstoff eingefrorene **1DippSi** kondensiert werden. Daraufhin wurde das Gemisch auf RT erwärmt. Eine genauere Beschreibung der Synthese ist in Kapitel 5.2.2.2 zu finden. Aus konzentrierten Benzol-Lösungen konnte **1DippSiH(OH)** kristallin erhalten werden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.10 zu sehen. **1DippSiH(OH)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), wobei eine Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit enthalten ist.<sup>[20]</sup>



**Abbildung 3.10:** Ergebnis der Strukturanalyse von **1DippSiH(OH)**. Kurze  $\text{O-H}\cdots\pi$ -System Abstände von 3.336 Å sind mit gestrichelten Linien in grün gekennzeichnet. Der Mittelpunkt des jeweiligen sechsgliedrigen Ring ist in hellrot dargestellt. Die Winkelsummen der Stickstoffatome betragen nahezu  $360^\circ$ . Weitere ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Si-N1}$ ,  $\text{Si-N2}$  1.720(2),  $\text{Si-O}$  1.607(2),  $\text{N1-Si-N2}$  111.49(8). Die nicht an  $\text{O-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen beteiligten Dipp-Substituenten sowie Isopropyl-Reste und an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Molekülstruktur von **1DippSiH(OH)** zeigt, dass die Cyclopentadienyl-Ringe mit einem Torsionswinkel von rund  $16^\circ$  verdreht und um gut  $8^\circ$  gegeneinander verkippt sind. Die Si1,N1,N2-Ebene ist in Bezug zu derjenigen, die von den Atomen Fe1, N1 und N2 gebildet wird, um  $23.7^\circ$  abgewinkelt. Die Si-N- und Si-O-Bindungen sind je etwas kürzer als im Siloxysilylen **L16** von Driess *et al.*, stimmen aber gut mit den Werten vom Disiloxan **L15** von West und Mitarbeitern überein (siehe Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite). Aufgrund der begrenzten Datenlage an Silanolen mit N-heterocyclischem Rückgrat wurden zum Vergleich der Si-O-Bindungslängen auch Silanole hinzugezogen, die keine Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position zum Siliciumatom tragen und/oder acyclisch sind (siehe Abbildung 3.11 auf der folgenden Seite, **L26**<sup>[224–226]</sup> und **L27**<sup>[227]</sup>). Es zeigt

sich, dass die für **1DippSiH(OH)** gefundene Si-O-Bindungslänge auch gut mit den entsprechenden Abständen dieser Verbindungen in Einklang steht. Wie zuvor beim Vergleich der entsprechenden Silylene **L5**, **L8** und **1DippSi**, die hier als Edukte fungierten, ist der große N1-Si1-N2-Winkel von **1DippSiH(OH)** hervorzuheben. Er ist größer als beim fünfgliedrigen System von West, aber knapp  $12^\circ$  größer als innerhalb des sechsgliedrigen Rings in [**L16**]. Letzteres wurde bereits ausführlich in Abschnitt 3.3 erläutert.



**Abbildung 3.11:** Silanole, die je nur eine OH-Gruppe und ein Wasserstoffatom am Siliciumatom tragen. Sie sollen zum Vergleich der Si-O-Bindungslänge dienen. Links: **L26** Si-O 1.644(2) Å,<sup>[224–226]</sup> Rechts: **L27** Si-O 1.547(5) Å.<sup>[227]</sup>

Wird die Packung der Moleküle von **1DippSiH(OH)** im Kristall genauer betrachtet, fällt auf, dass es kurze O-H... $\pi$ -System-Abstände von 3.336 Å gibt (siehe Abbildung 3.10 grüne, gestrichelte Linien). Diese lassen auf Wechselwirkungen schließen, die beispielsweise für ähnliche Abstände auch für die Interaktion des  $\pi$ -Systems von Benzol und Wasser berechnet wurden.<sup>[228]</sup>

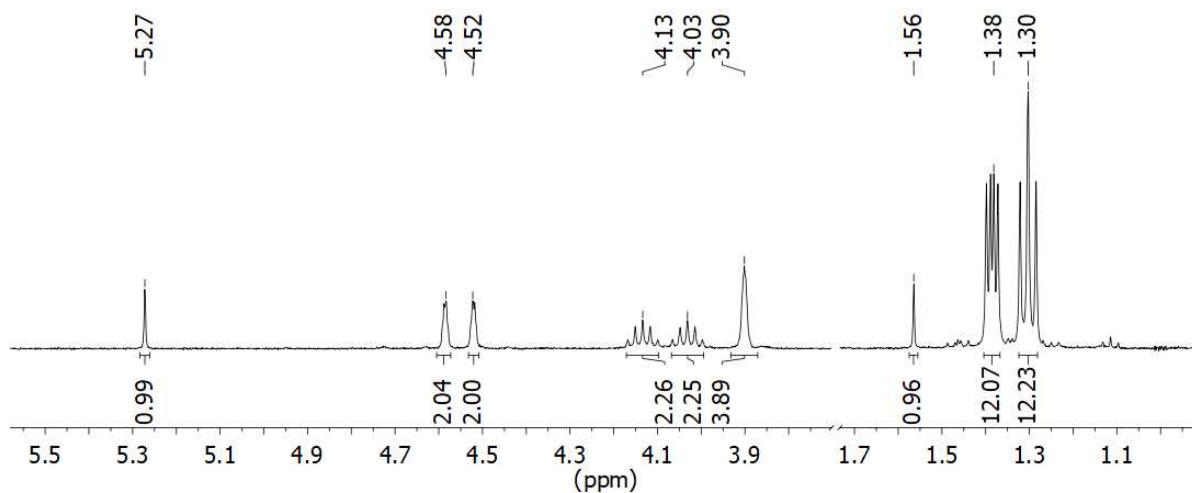
**Tabelle 3.3:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **1DippSiH(OH)** und dem Disiloxan **L15** bzw. dem Siloxysilylen [**L16**], aus Umsetzung des „West-Silylens“ bzw. des „Driess-Silylens“ mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Außerdem sind einzelne Werte der zwei Silanole **L26** und **L27** zum Vergleich angegeben. a) Es liegen in Lösung zwei Rotationsisomere vor. Eines der Isomere konnte kristallisiert werden. Obere Zeile: Werte für **SiH(OR)**-Einheit, untere Zeile: Werte für **Silylen**-Einheit.

	Si-N	Si-O	N-Si-N	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	
<b>1DippSiH(OH)</b>	1.720(2)	1.607(2)	111.49(8)	-45.7	[20]
<b>L15</b>	1.7249(12), 1.7386(12)	1.6272(4)	93.45(6)	-57.8	[124]
<b>L16</b> <sup>a)</sup>	1.7797(15), 1.8012(14)	1.6316(13)	99.53(7)	-53.7, -54.2	[141]
	1.8335(14), 1.8159(15)	1.6558(13)	96.40(6)	-7.9, -9.6	
<b>L26</b>		1.644(2)		-22.5	[224–226]
<b>L27</b>		1.547(5)			[227]



Das Siliciumatom von **1DippSiH(OH)** ist durch die zwei weiteren Substituenten nun magnetisch abgeschirmt, sodass die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung mit -45.7 ppm im Verhältnis zum entsprechenden Signal von **1DippSi** bei 115.6 ppm deutlich ins hohe Feld verschoben ist. Die chemische Verschiebung von **1DippSiH(OH)** befindet sich damit in etwa im gleichen Bereich wie die der Verbindungen **L15** bzw. [**L16**] von West und Mitarbeitern<sup>[124]</sup> sowie Driess *et al.*<sup>[141]</sup>

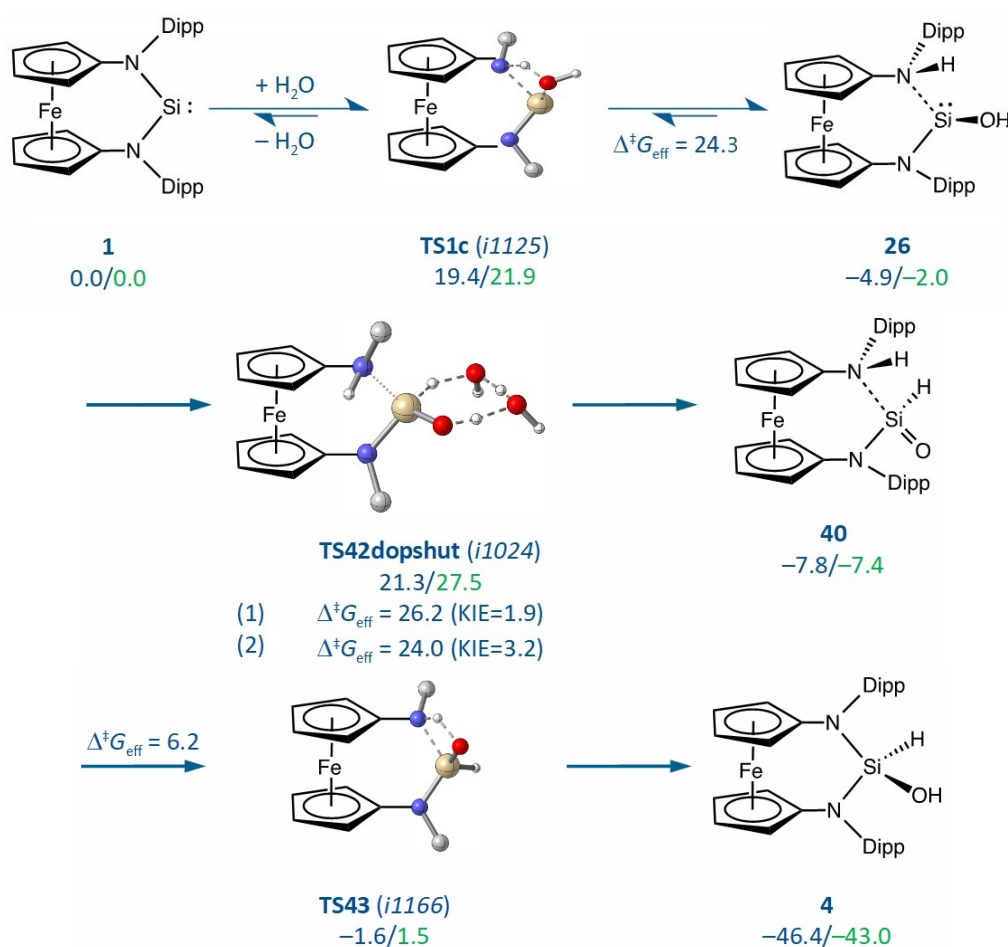
Wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1DippSiH(OH)** betrachtet, fällt auf, dass dieses im Verhältnis zum Eduktspektrum deutlich komplizierter geworden ist (siehe Abbildung 3.12). Da durch die oxidative Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  nun zusätzlich zu den äquivalenten Stickstoffatomen zwei unterschiedliche Substituenten am Siliciumatom gebunden sind (H und OH), entsteht für einen Cyclopentadienyl-Ring betrachtet ein ABCD-Spinsystem. Zwei der Cyclopentadienyl-Protonen sind in der NMR-Messung isochron und erzeugen ein Signal bei 3.90 ppm. Die beiden übrigen werden jeweils als einzelne Signale detektiert (4.58, 4.52 ppm), sodass insgesamt drei Signale für die Cp-Protonen beider Cp-Ringe zu sehen sind. Mit den Isopropyl-Resten verhält es sich ähnlich. Weder die beiden  $\text{CH}$ - noch alle vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen eines Dipp-Substituenten sind chemisch oder magnetisch äquivalent, sodass zwei Septetts für  $\text{CH}$ -*i*Pr-Protonen vorliegen und vier sich teilweise überlagernde Signale für die  $\text{CH}_3$ -Protonen. Die beiden übrigen Singulettis im abgebildeten Spektrum können der  $\text{SiH}$ - (5.27 ppm) bzw. der  $\text{SiOH}$ -Einheit (1.56 ppm) zugeordnet werden.



**Abbildung 3.12:** Ausschnitt eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1DippSiH(OH)** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Reaktion von **1DippSi** mit  $\text{H}_2\text{O}$  kann nicht als Insertionsreaktion angesehen werden, da die Energiebarriere über den Weg des direkten H–O-Bindungsbruchs mit 36.8 bzw.

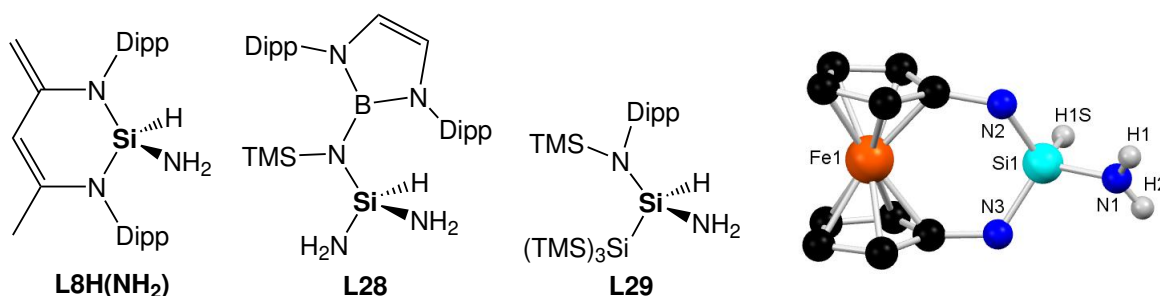
39.5 kcal/mol (je nach Korrekturparameter) für eine Reaktion bei RT zu hoch ist.<sup>[20]</sup> Vielmehr ist es ein Umlagerungsprozess, bei dem sich zunächst ein H<sub>2</sub>O-Molekül am Siliciumatom anlagert und dann ein Proton auf eines der Stickstoffatome übertragen und gleichzeitig die Si–N-Bindung geschwächt/gelöst wird. Daraufhin können mehrere Szenarien betrachtet werden, bei denen unter Einbeziehung von einem oder zwei weiteren Wassermolekülen ein Wasserstoffatom auf das Siliciumatom übertragen wird. Das durch diese Betrachtungen günstigste Szenario ist in Schema 3.6 gezeigt und findet mit zwei zusätzlichen Wassermolekülen statt. Dabei wird die O–H-Bindung des siliciumgebundenen Sauerstoffatoms gebrochen und eine Si–H-Bindung geknüpft (siehe TS42dopshut in Schema 3.6). Schließlich erfolgt eine Protonenwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoffatom.<sup>[20]</sup>



**Schema 3.6:** Berechnete Energien und Energiebarrieren für einen möglichen Mechanismus der Reaktion zwischen **1DippSi** und H<sub>2</sub>O zu **1DippSiH(OH)** ( $\Delta G^{298}$  in kcal/mol, Werte in blau: Rechnungen in der Gasphase PBEh-3c;<sup>[229]</sup> Werte in grün: Rechnungen zu Singlepoints im Solvens SMD(Benzol)-PBEh-3c//PBEh-3c;<sup>[229]</sup> TS42dopshut (2) mit 1-D Wigner Korrektur<sup>[230]</sup>)<sup>[20]</sup>

3.4.1.2 Reaktion mit  $\text{NH}_3$ 

Die Wichtigkeit der Umsetzung kleiner Moleküle wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  wurde bereits in Kapitel 2.4.3 dargelegt.<sup>[143–146]</sup> Die Aktivierung einer der H–N-Bindungen von  $\text{NH}_3$  ist allerdings selbst für Übergangsmetallkomplexe eine besondere Herausforderung, da eher eine Koordination zu Werner-Typ-Komplexen stattfindet.<sup>[149,231]</sup> Ebenso gibt es nur wenige Hauptgruppen-Element-Verbindungen, die, wie z.B. CAACs, reaktiv genug sind, um eine N–H-Bindung zu aktivieren.<sup>[143]</sup> Obwohl eine Reaktion mit Ammoniak im Sinne einer oxidativen Addition der N–H-Bindung folglich eine enorme Schwierigkeit darstellt, ist **1DippSi** zu eben dieser Reaktion in der Lage (siehe Schema 3.5 auf Seite 47). Es gehört damit zu den Ausnahmen unter den NHSis. Bisher ist nur das „Driess-Silylen“ als weiterer Vertreter dafür bekannt, Ammoniak aktivieren zu können. Dabei entsteht das 1,1-Additionsprodukt **L8H(NH<sub>2</sub>)** (siehe Abbildung 3.13 links).<sup>[142,150]</sup> Neben dieser Reaktion wurden lediglich eine Umsetzungen des ADASis **L13**<sup>[102]</sup> sowie dem acyclischen Silylen **L11**<sup>[151]</sup> zu **L28** respektive **L29** (siehe Abbildung 3.13) und dem bereits bei der Reaktion mit Wasser erwähnten System von Filippou veröffentlicht.<sup>[152]</sup> Für die zuletzt genannte Verbindung wurden allerdings auch an dieser Stelle keinerlei Daten genannt.



**Abbildung 3.13:** Links: Röntgenkristallographisch sowie NMR-spektroskopisch untersuchte Produkte **L8H(NH<sub>2</sub>)**,<sup>[142,150]</sup> **L28**<sup>[102]</sup> und **L29**<sup>[151]</sup> aus oxidativen Additionen von  $\text{NH}_3$  an verschiedene Silylene. Rechts: Molekülstruktur von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.691(3), Si1-N2 1.721(3), Si1-N3 1.730(3), N2-Si1-N3 111.7(1). Das Lösemittel, die Dipp-Reste sowie alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

**1DippSiH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) und die asymmetrischen Einheit enthält eine Formeleinheit sowie ein Benzolmolekül. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 3.13 auf der rechten Seite zu finden. Die

Cyclopentadienyl-Ringe sind nur rund  $2^\circ$  gegeneinander verdreht und mit einem Winkel von ca.  $6.5^\circ$  etwas weniger verkippt als die Cyclopentadienyl-Ringe von **1DippSi**. Die Si1,N2,N3-Ebene ist um  $31.24^\circ$  in Bezug zu derjenigen, die von den Atomen Fe1, N2 und N3 gebildet wird, abgewinkelt. Bei einer Gegenüberstellung der N2-Si1-N3-Bindungswinkel fällt auf, dass die Stickstoffatome von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** mit  $111.7(1)^\circ$  einen etwas größeren Winkel aufspannen als im Edukt mit nur  $106.58(6)^\circ$ , was allerdings auch mit geringfügig kürzeren N–Si-Bindungslängen und dem eben erwähnten kleineren Verkippungswinkel einhergeht. Der N1-Si1-N2-Bindungswinkel ist größer als der analoge Winkel in der ebenfalls sechsgliedrigen Verbindung **L8H(NH<sub>2</sub>)**, welche aus der Reaktion des „Driess-Silylens“ mit Ammoniak hervorgeht. Ein ähnlicher Größenunterschied wurde bereits zwischen den entsprechenden Ausgangsverbindungen **1DippSi** und **L8** gefunden.

Die Si–NH<sub>2</sub>-Bindungslängen sind bei allen in der Tabelle 3.4 aufgeführten Verbindungen etwas kürzer als die Si–NR-Abstände ( $R \neq H$ ). Mit dem kleinsten N···N-Abstand von  $3.533 \text{ \AA}$  weist die Struktur im Kristall keine Wasserstoffbrückenbindungen auf, da der Abstand für über H-Brücken verbundene Stickstoffatome von ca.  $3.2 \text{ \AA}$  deutlich überschritten wird.<sup>[232]</sup>

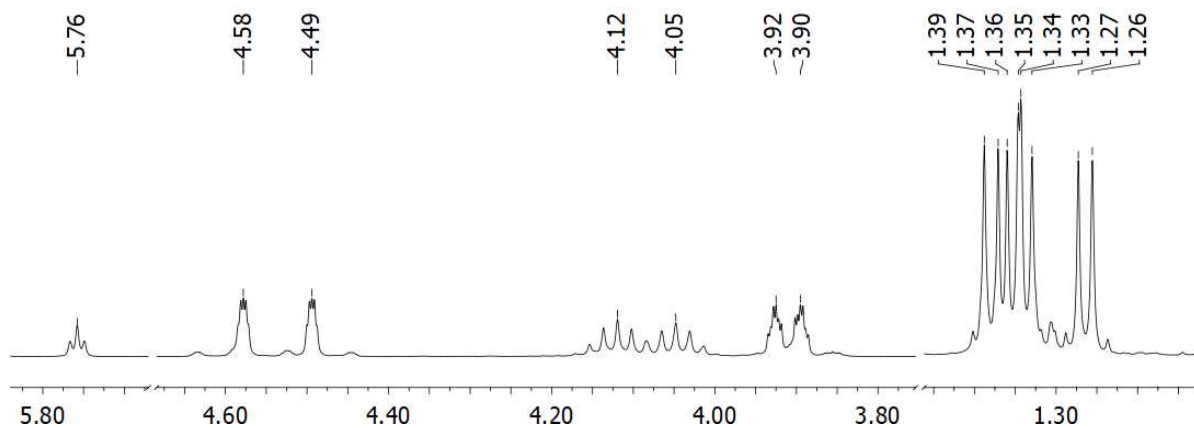
**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der bis dato röntgenkristallographisch sowie NMR-spektroskopisch untersuchten Produkte aus Reaktionen von Silylenen mit Ammoniak. Des Weiteren sind die  $^{29}\text{Si}$ - und die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen für die SiH-Einheit [ppm] angegeben. a) Strukturdaten des Solvats **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.

	Si-N	Si-NH <sub>2</sub>	N-Si-N	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	$\delta$ $^1\text{H}$	
<b>1DippSiH(NH<sub>2</sub>)<sup>a)</sup></b>	1.721(3), 1.730(3)	1.691(3)	111.7(1)	-42.4	5.76 t, $^3J_{\text{HH}}=3.5 \text{ Hz}$	[20]
<b>L8H(NH<sub>2</sub>)</b>	1.724(2), 1.727(2)	1.653(3)	103.11(8)	-45.0	4.97 t, $^3J_{\text{HH}}=4.5 \text{ Hz}$	[142]
<b>L28</b>	1.787(3)	1.703(3), 1.711(3)		-35.7	4.72 s	[102]
<b>L29</b>	1.7504(9)	1.729(1)			5.22 t, $^3J_{\text{HH}}=3.0 \text{ Hz}$	[151]

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)** ist wegen einer höheren Koordinationszahl und stärkeren Abschirmung im Verhältnis zum Edukt mit  $-42.4 \text{ ppm}$  wie erwartet ins höhere Feld verschoben. Es befindet sich damit in einem zum Signal von **L8H(NH<sub>2</sub>)** ( $-45.0 \text{ ppm}$ ) sehr ähnlichen Bereich. Auch das entsprechende Signal von

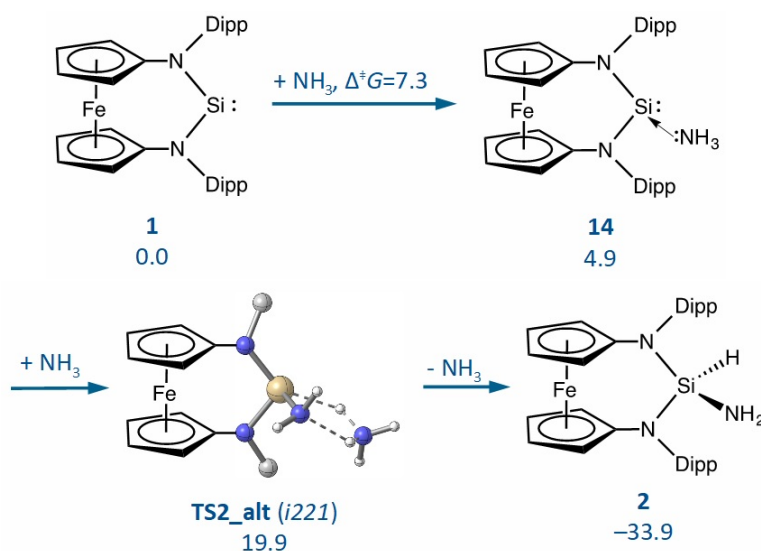
**L28** (-35.7 ppm) ist in dieser Region detektiert worden.<sup>[102]</sup> Für **L29** liegen leider keine Daten vor.

Während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das SiH-Signal nur im Fall von **L28** als Singulett heraussticht, ist in allen anderen Fällen ein Triplett mit Kopplungskonstanten zwischen 3 - 4.5 Hz vorzufinden ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)** siehe Abbildung 3.14). Durch die Reaktion von **1DippSi** mit Ammoniak entsteht eine unsymmetrische Verbindung. Daraus folgen für einen Cyclopentadienyl-Ring betrachtet vier chemisch sowie magnetisch nicht äquivalente Protonen, sodass insgesamt vier Signale bei 3.90, 3.92, 4.49 und 4.58 ppm für die eben genannten Protonen detektiert werden können. Aus dem gleichen Grund sind zwei Septetts für die CHMe<sub>2</sub>-Protonen und vier Dupletts für Me-Gruppen zu finden.



**Abbildung 3.14:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)** gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Ergebnisse einer DFT-Untersuchung möglicher Reaktionspfade sind in Schema 3.7 auf der folgenden Seite gezeigt.<sup>[20]</sup> Zunächst erfolgt eine Koordination des Ammoniaks über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Da eine direkte Übertragung eines Protons vom koordinierten  $\text{NH}_3$  zum Siliciumatom mit einer sehr hohen Energiebarriere verbunden ist, wäre die Kooperation eines zweiten Moleküls  $\text{NH}_3$  plausibel, welches auf der einen Seite als Protonenüberträger zum Siliciumatom fungiert und auf der anderen Seite ein Proton vom bereits am Siliciumatom befindlichen Stickstoffatom aufnimmt. Weitere berechnete Pfade, bei denen zwischenzeitlich ein Proton an eines der im Zyklus eingebundenen Stickstoffatome übertragen wird, weisen zu hohe Energiebarrieren auf, als dass sie unter milden Bedingungen ablaufen könnten.



**Schema 3.7:** Berechneter Mechanismus für die Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{NH}_3$  (PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

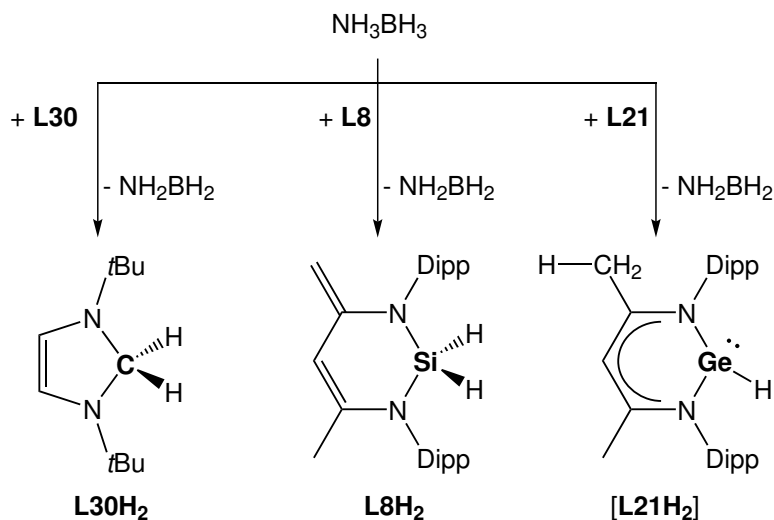
Versuche zur Umsetzung von **1DippSi** mit CO bzw.  $\text{H}_2$  führten unter milden Bedingungen (RT, Normaldruck) leider nicht zu den erhofften Aktivierungsprodukten. Es fand schlichtweg keine Reaktion statt. Die Versuche wurden jeweils in Young-NMR-Röhrchen in deuteriertem Benzol durchgeführt. Doch auch nach Reaktionszeiten von bis zu einer Woche konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Berechnungen zufolge geht die Insertionsreaktion von **1DippSi** in die H–H-Einfachbindung von  $\text{H}_2$  mit einer Energiebarriere von mindestens 48.0 kcal/mol einher, was im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen ist.<sup>[20]</sup> Um schließlich doch noch das für eine hypothetische Reaktion mit  $\text{H}_2$  zu erwartende Produkt **1DippSiH<sub>2</sub>** über einen anderen Reaktionsweg zu erhalten, wurde Amminboran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) verwendet. Die Ergebnisse dieser Reaktion werden im nachfolgenden Unterkapitel erläutert. Auf eine andere denkbare Variante der Umsetzung mit CO wird in Kapitel 3.4.2 bei der Reaktion mit Diphenylketen ab Seite 85 eingegangen.

### 3.4.1.3 Reaktion mit Amminboran

Da Wasserstoff mit **1DippSi** nicht aktiviert werden konnte, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, dennoch das eigentlich erhoffte Produkt einer Insertion in die H–H-Bindung, **1DippSiH<sub>2</sub>**, isolieren zu können. Das Addukt Amminboran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) kann als indirekter  $\text{H}_2$ -Lieferant dienen, da auf der Seite des Borans formal ein hydridisches

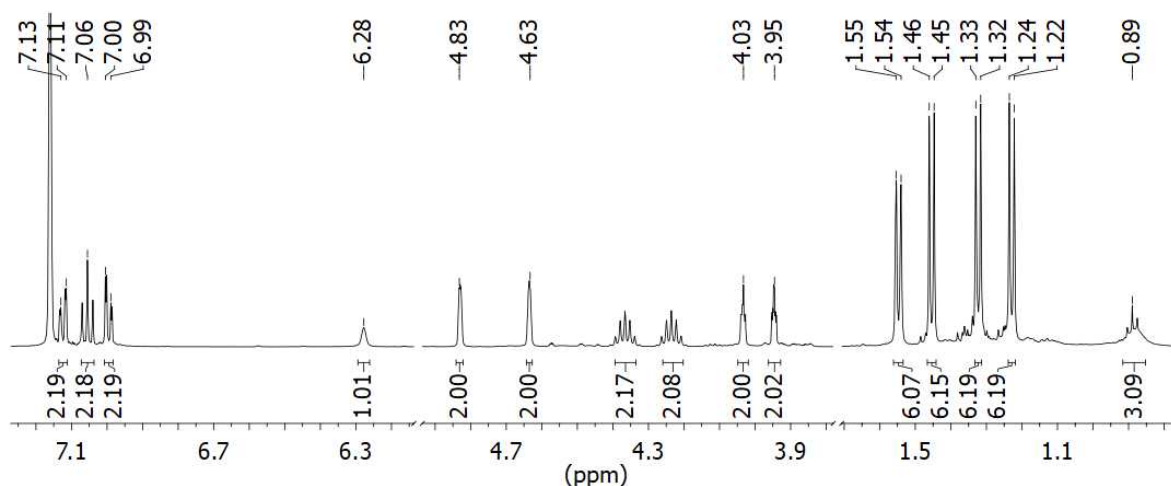
und auf der Seite des Ammoniaks ein protisches Wasserstoffatom abgespalten werden kann.<sup>[222,233]</sup>

Das Ersetzen von  $H_2$  durch  $NH_3BH_3$  als formale  $H_2$ -Quelle kann vor allem dann Anwendung finden, wenn eine direkte Umsetzung mit Wasserstoff unter milden Bedingungen nicht stattfindet. Dies wurde sich in verschiedenen Fällen zu Nutze gemacht. Das Arduengo-Typ-Carben **L30** ist z.B. unter milden Bedingungen nicht dazu in der Lage,  $H_2$  zu aktivieren.<sup>[234]</sup> Das von der Aktivierungsreaktion erwartete Produkt **L30H<sub>2</sub>** konnte aber durch Reaktion mit  $NH_3BH_3$  erhalten werden (siehe Schema 3.8 links).<sup>[142]</sup> Sowohl das „Driess-Silylen“ **L8** als auch das entsprechende Germylen **L21** sind ebenso inert gegenüber  $H_2$ , reagieren aber bereitwillig mit  $NH_3BH_3$ .<sup>[142,235]</sup> Im Fall von **L8** kann ein analoges Verhalten gegenüber  $NH_3BH_3$  beobachtet werden, wie zuvor für **L30**; die Reaktion liefert **L8H<sub>2</sub>** (siehe Schema 3.8 Mitte). **L21** reagiert in diesem Zusammenhang etwas anders als erwartet, nämlich nicht im Sinne einer 1,1-Addition, sondern als 1,4-Addition. Dies führte zu Verbindung **[L21H<sub>2</sub>]** (siehe Schema 3.8 rechts). Zusammengefasst findet aber in allen drei Fällen formal eine  $H_2$ -Addition statt, was somit auch in einer Reaktion von **1DippSi** mit  $NH_3BH_3$  erwartet wurde.



**Schema 3.8:** Reaktionen der verschiedenen Tetrylene **L30**, **L8** und **L21** mit  $NH_3BH_3$  zu den entsprechenden Produkten **L30H<sub>2</sub>**<sup>[142]</sup> links, **L8H<sub>2</sub>**<sup>[235]</sup> Mitte und **[L21H<sub>2</sub>]**<sup>[142]</sup> rechts.

Analog zur eben genannten Reaktion des „Driess-Silylens“ wurde nach der Reaktion von **1DippSi** mit  $NH_3BH_3$  das symmetrische Produkt **1DippSiH<sub>2</sub>** erwartet, das ein einfach zu interpretierendes  $^1H$ -NMR-Spektrum hervorrufen sollte. Stattdessen wurde aber das in Abbildung 3.15 dargestellte Spektrum erhalten.



**Abbildung 3.15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung, die aus der Reaktion von **1DippSi** mit  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  hervorgeht.

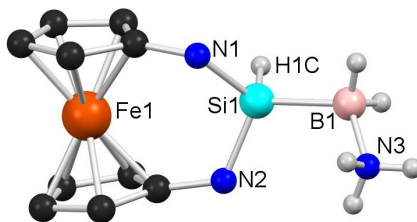
Es zeigt jeweils doppelt so viele Signale für Cyclopentadienyl-Protonen,  $\text{CH}$ - und  $\text{CH}_3$ -*i*Pr-Protonen wie vermutet. Außerdem befindet sich ein unerwartetes Triplet bei 0.89 ppm. Es sind nun zwei Szenarien denkbar, in denen entweder zwei Ferrocen-basierte Verbindungen im gleichen Verhältnis zueinander entstanden sind oder alle Signale einer einzigen Verbindung zugeordnet werden können. Im zweiten Fall müsste das Siliciumatom zusätzlich zu den beiden Stickstoffatomen im Cyclohexen zwei unterschiedliche Bindungspartner tragen. Die Cyclopentadienyl-Signale hätten dann ein Integral von jeweils zwei. Das Singulett bei 6.28 ppm würde in diesem Fall mit seinem Integral einem einzigen Proton entsprechen. Dies steht in Einklang mit einem unsymmetrisch substituierten, Wasserstoff-gebundenem Siliciumatom. Die Zuordnung des genannten Triplets konnte erst nach Aufklärung der Molekülstruktur erfolgen (siehe Abbildung 3.16 auf der nächsten Seite).

Anstelle einer formalen oxidativen Addition von  $\text{H}_2$  hat scheinbar eine Addition einer B-H-Bindung des Amminborans stattgefunden und zu dem  $\text{NH}_3$ -Addukt eines Silylborans (**1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)**) geführt. So lässt sich nun das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum leicht interpretieren. Das Triplet bei 0.89 ppm wird von den  $\text{NH}_3$ -Protonen erzeugt, die mit den  $\text{BH}_2$ -Protonen koppeln. Die Abwesenheit eines Signals für die  $\text{BH}_2$ -Protonen ist durch die Bindung an Bor und dessen Quadrupolmoment zu erklären, welches für verbreiterte Signale verantwortlich ist. Es werden auch bei manchen anderen Verbindungen, die borgebundene Wasserstoffatome tragen, sehr breite oder sogar keine Signale detektiert.<sup>[236-239]</sup>



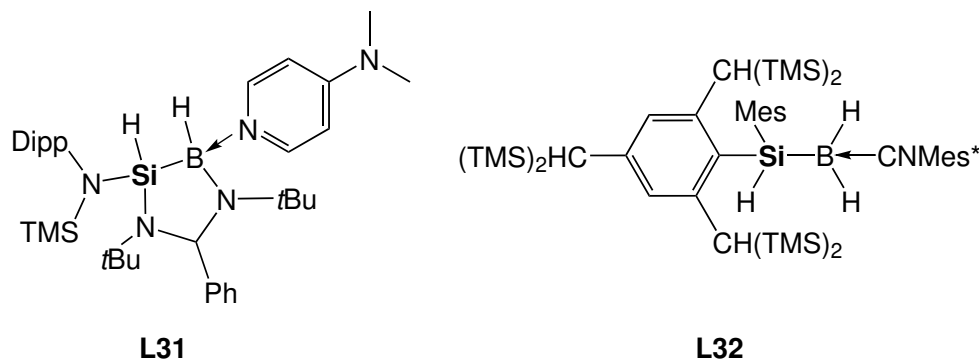
Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigte nach langer Messdauer (rund 65 h) ausschließlich ein intensitätsschwaches Signal bei -34.1 ppm. Der deutliche Hochfeldshift im Verhältnis zu der Verschiebung des Edukts ist zu erwarten, da eine bessere Abschirmung vorhanden sein sollte. Für borgebundene Siliciumatome kann allerdings eine ähnliche Aussage wie zuvor für entsprechende Protonen getroffen werden. Die Signale werden sehr breit, sodass sie häufig nicht mehr gefunden werden können.<sup>[236–239]</sup> So muss eingeräumt werden, dass das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von -34.1 ppm vermutlich nicht zur isolierten Verbindung **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** gehört. Es ist sehr scharf und deutet auf eine Verunreinigung (möglicherweise **1DippSiH<sub>2</sub>**) hin, da für später vermessene kristalline Proben von **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** bei  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen kein Signal detektiert werden konnte. Außerdem liegen DFT-Rechnungen aus besagter Kooperation vor, die eine  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung von -12.9 ppm für **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** vorhersagen (BLYP/TZ2P<sup>[240–243]</sup>).<sup>[20]</sup>

**1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $Z = 4$  und weist pro Formeleinheit ein Benzolmolekül auf. Die Cyclopentadienyl-Ringe des 1,1'-Ferrocendiyllückgrats sind sowohl leicht gegeneinander verkippt ( $6.18^\circ$ ) als auch etwas verdreht ( $12.16^\circ$ ). Die Ebene, welche von den Atomen N1, Si1 und N2 aufgespannt wird, ist mit  $43.9^\circ$  zu der Fe1, N1, N2-Ebene abgewinkelt.



**Abbildung 3.16:** Molekülstruktur von **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.757(2), Si1-N2 1.769(1), Si1-B1 2.007(2), B1-N3 1.600(2), N1-Si1-N2 107.83(7), Si1-B1-N1 116.4(1). Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden das Lösemittel, die Dipp-Substituenten sowie an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome ausgeblendet.

Um die Bindungslängen und -winkel von **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** in einen sinnvollen Zusammenhang bringen zu können, müssen verschiedene, nur teilweise mit **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** vergleichbare, Verbindungen herangezogen werden, da analoge Verbindungen des Typs **(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiH-(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** nicht existieren. Dafür wurden **L31**<sup>[238]</sup> und **L32**<sup>[239]</sup> verwendet (siehe Abbildung 3.17), wobei ausgewählte Bindungslängen sowie Winkel dieser Verbindungen in Tabelle 3.5 zu finden sind.



**Abbildung 3.17:** Strukturen von **L31**<sup>[238]</sup> und **L32**<sup>[239]</sup>, die zum Vergleich von verschiedenen Bindungslängen und -winkeln mit **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** dienen sollen.

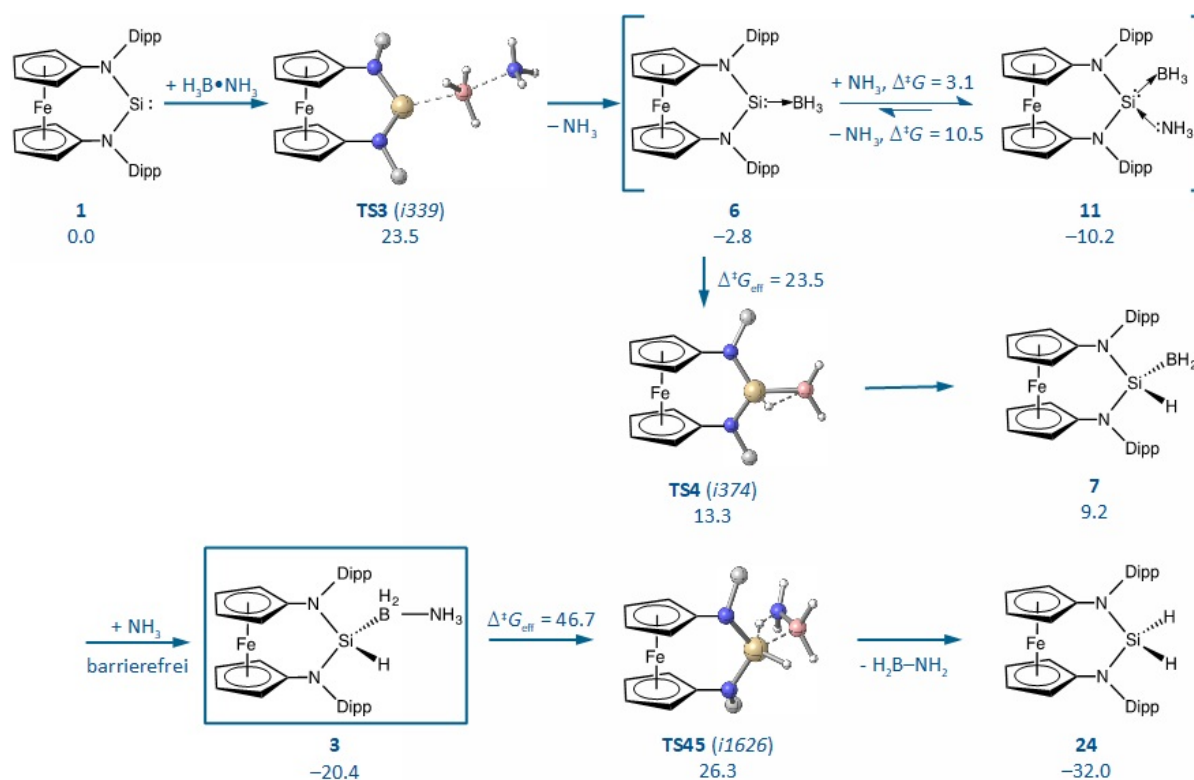
Die Si–N-Bindungslängen entsprechen den Erwartungen, da sie etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 1.82 Å<sup>[207]</sup> sind und **L31** vergleichbare Werte aufweist (siehe Tabelle 3.5). Die Si–B- sowie B–N-Abstände sind je etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von 1.95 Å bzw. 1.55 Å,<sup>[207]</sup> stimmen aber gut mit denen von **L31** sowie **L32** (nur Si–B-, kein B–N-Abstand vorhanden) überein. Der N–Si–N-Bindungswinkel ist erwartungsgemäß etwas kleiner als der entsprechende Winkel von **L31**, da eines der beiden Stickstoffatome dort nicht mit in den Ring eingebunden ist und der N–Si–N-Bindungswinkel so formal zu einem acyclischen System gehört. Der Si–B–N-Bindungswinkel von **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** ist am besten mit dem entsprechenden Winkel in **L31** zu vergleichen, welcher gemeinsam mit dem Stickstoffatom des DMAPs aufgespannt wird. Das andere am Boratom gebundene Stickstoffatom ist zur Betrachtung dieses Winkels ungeeignet, da es sich mit den beiden anderen den Winkel aufspannenden Atomen in einem Zyklus befindet und so der Bindungswinkel weitgehend durch die Ringgröße vorgegeben ist.

**Tabelle 3.5:** Übersicht von Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] der Verbindungen **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)**, **L31** und **L32**. a) N–Si–N-Winkel einer acyclischen Einheit im Molekül.

	Si–N	Si–B	B–N	N–Si–N	Si–B–N	
<b>1DippSiH-</b> <b>(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	1.757(2)	2.007(2)	1.600(2)	107.83(7)	116.4(1)	[20]
	1.769(1)					
<b>L31</b> <sup>a)</sup>	1.818(3)	1.998(3)	1.580(4)	113.5(1)	110.6(2)	[238]
	1.748(2)		1.570(5)		100.8(2)	
<b>L32</b>		2.052(4)				[239]

DFT-Untersuchungen ergaben verschiedene denkbare Reaktionspfade für die Umsetzung von **1DippSi** mit Aminboran.<sup>[20]</sup> Da dies bisher vorläufige Ergebnisse sind, sollen

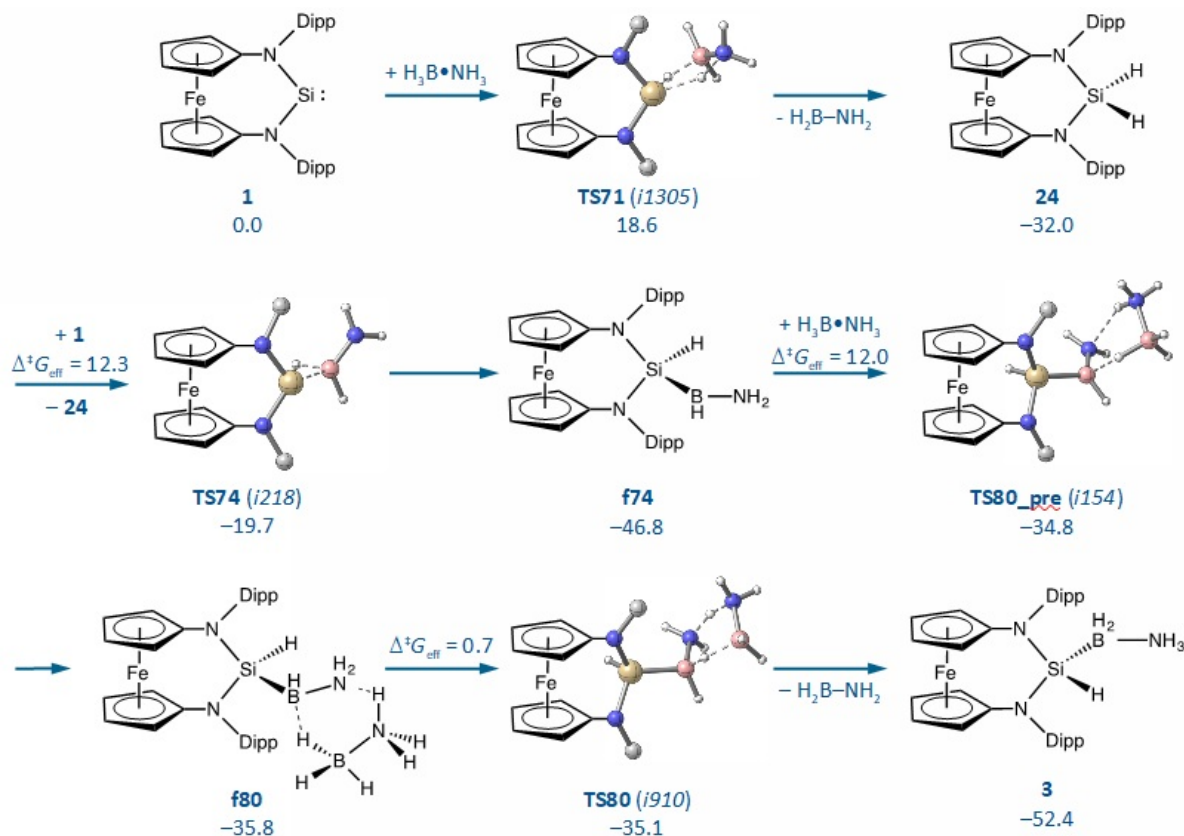
an dieser Stelle die beiden derzeit plausibelsten Wege, genannt A und B, diskutiert werden. Die Ergebnisse für Weg A sind in Schema 3.9 gezeigt. Laut Berechnungen findet zunächst ein nukleophiler Angriff des Silylens am Boratom im Sinne einer konzertierten Ligandensubstitution statt. Dabei wird die B–N-Bindung geschwächt, sodass  $\text{NH}_3$  abdissoziiert. Es ist ein Silylen-Boran-Addukt entstanden, welches aufgrund der Koordination an die Lewis-Säure  $\text{BH}_3$  ein noch verstärktes Elektronendefizit am  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Atom aufweist. Daher kann eine zusätzliche Koordination der Lewis-Base Ammoniak stattfinden. Die beiden beschriebenen Addukte stehen im Gleichgewicht miteinander, welches deutlich auf der Seite der Verbindung mit Si-koordiniertem Ammoniak liegt. Nachdem jedoch eine Wasserstoffatom-Wanderung vom Boratom zum Siliciumatom stattgefunden hat und dadurch ein Silylboran entstanden ist, erfolgt eine barrierefreie Koordination des Ammoniaks am Lewis-sauren Boratom. Es resultiert das  $\text{NH}_3$ -Addukt des Silylborans. Bei diesem Mechanismus werden Energiebarrieren von maximal 23.5 kcal/mol überwunden.



**Schema 3.9:** Weg A: Berechnete Energien und Energiebarrieren für einen möglichen Mechanismus der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  zu **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** (blauer Kasten). Außerdem ist der Weg einer Abspaltung von  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  aus der Verbindung **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** abgebildet. Das theoretische Produkt wäre **1DippSiH<sub>2</sub>** (PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

Eine Folgereaktion, bei der  $\text{NH}_2\text{BH}_2$  und **1DippSiH<sub>2</sub>** als Produkte entstünden, ist wegen der hohen Energiebarriere von effektiv 46.7 kcal/mol unter milden Bedingungen nicht möglich (siehe Schema 3.9 unterste Zeile). Das daraus theoretisch resultierende Produkt **1DippSiH<sub>2</sub>** wäre aber im Verhältnis zu **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** das thermodynamisch günstigere.

In Weg B ist die Entstehung der Verbindung **1DippSiH<sub>2</sub>** zumindest in geringen Mengen mit einbegriffen, da sie im initialen Schritt gebildet wird (siehe Schema 3.10).



**Schema 3.10:** Weg B: Berechnete Energien und Energiebarrieren für einen möglichen Mechanismus der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  zu **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)** (PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

Dabei entsteht auch  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  (Aminoboran), in dessen B–H-Bindung ein weiteres Molekül **1DippSi** insertiert, sodass ein Amino(silyl)boran entsteht. Im finalen Schritt überträgt ein zusätzliches Ammoniakboran-Molekül je ein Wasserstoffatom auf das Bor- und das Stickstoffatom des Amino(silyl)borans, welche bereits mit der Ferrocen-basierten Spezies verknüpft sind.  $\text{BH}_2\text{NH}_2$  steht formal nun wieder für den zweiten Schritt zur Verfügung.

Bei dieser Mechanismusvariante müssen Energiebarrieren von maximal 18.6 kcal/mol überwunden werden.

Bei einem Vergleich beider Wege besticht Weg A durch seinen simpleren Ablauf, wohingegen der komplexer erscheinende Weg B deutlich niedrigere Energiebarrieren beinhaltet. Ein direkter Nachweis von **1DippSiH<sub>2</sub>** war zwar bisher nicht möglich, das könnte allerdings auch daran liegen, dass diese Verbindung nur in kleinen Anteilen zu Beginn der Reaktion entsteht. Ein Indiz könnte das nach langer Messzeit detektierte <sup>29</sup>Si-NMR-Signal bei -34.0 ppm sein, da sowohl **L8H<sub>2</sub>**,<sup>[235]</sup> welches bei der Umsetzung des „Driess-Silylens“ mit Amminboran entstanden ist als auch die Ferrocen-basierte Verbindung **1TMSH<sub>2</sub>**<sup>[19]</sup> mit -39.1 ppm respektive -44.0 ppm Signale ähnlicher chemischer Verschiebungen zeigen. Der für die chemische Verschiebung von **1DippSiH<sub>2</sub>** berechnete Wert (-40.6 ppm; BLYP/TZ2P<sup>[240-243]</sup>) liegt ebenfalls in einer ähnlichen Region.<sup>[20]</sup> Thermodynamisch und kinetisch sind allerdings beide Wege plausibel, sodass zu diesem Zeitpunkt keiner der Wege ausgeschlossen werden kann. Nichtsdestotrotz ist zu betonen, dass bei beiden Mechanismen eine B–H-Insertion anstelle des theoretisch ebenso möglichen N–H-Bindungsbruchs erfolgt.

Unterschiede von verschiedenen H–X-Bindungen (X = H, B, N, O, P) wurden bereits zu Beginn dieses Kapitels geschildert. Die Stärke einer Bindung ist dabei von vielen Faktoren abhängig, unter anderem von der Elektronegativitätsdifferenz und der Polarität der Bindung. Zuletzt genanntes wird außerdem von den Bindungspartnern beeinflusst, die sich zusätzlich zu Wasserstoff am Atom X befinden. Werden Moleküle des Typs BNH<sub>n</sub> (n = 1-4) betrachtet, ist die berechnete Bindungsdissoziationsenergie (BDE) einer B–H-Bindung kleiner als die einer N–H-Bindung. Das heißt beispielsweise, bei n = 1 wird eher die H–BN- als die BN–H-Bindung gebrochen. Genau diese Tatsache dreht sich bei der Verbindung Amminboran (n = 6) um. Die BDE für die H–BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>-Dissoziation ist dann nämlich 102.0 kcal/mol, und für BH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-H-Dissoziation beläuft sie sich nur auf 95.5 kcal/mol.<sup>[222]</sup> Dies scheint zunächst in Kontrast zu den experimentellen Befunden, die zuvor diskutiert wurden, zu stehen. Allerdings muss dabei betont werden, dass bei den berechneten Mechanismen eine initiale B–H-Insertion für energetisch ungünstig befunden wurde und ein solcher Bindungsbruch bei beiden hier vorgestellten Mechanismen nur bei Spezies mit n = 4 oder BH<sub>3</sub> stattfindet.

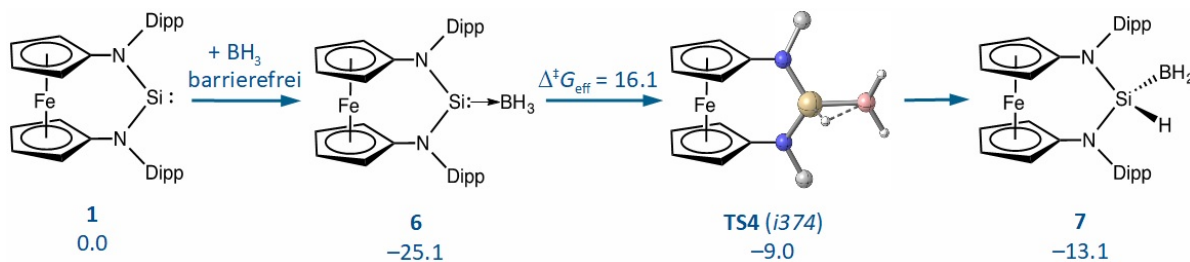
#### 3.4.1.4 Reaktion mit Ferrocenylphosphanboran

Nach den ungewöhnlichen Resultaten der Umsetzung von **1DippSi** mit  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  stellt sich fast automatisch die Frage nach dem Ergebnis einer Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{BH}_3\text{PH}_3$ . Eine P–H-Bindung in  $\text{PH}_3$  ist um fast 0.2 Å länger und deutlich schwächer als eine B–H-Bindung in  $\text{BH}_3$ .<sup>[221,244]</sup> Daher wurde eine oxidative Addition der P–H-Bindung anstelle eines B–H-Bindungsbruchs prognostiziert. Da aber  $\text{BH}_3\text{PH}_3$  vor allem wegen der schlechten Handhabbarkeit und der Toxizität der Edukte nicht zur Verfügung stand, mussten alternative Verbindungen synthetisiert und deren Reaktivität gegenüber **1DippSi** getestet werden.

Als erstes Phosphan-Addukt wurde  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Ph}$  genutzt. Es kann ausgehend von  $\text{BH}_3\text{SMe}_2$  und Phenylphosphan synthetisiert werden.<sup>[245]</sup> Wegen der thermischen Empfindlichkeit des gewünschten Produktes war die Aufarbeitung allerdings schwierig und es gelang nicht, das Addukt rein zu isolieren. Das Produkt war stets mit Phenylphosphan verunreinigt. Dieses Problem wurde zwar in der Veröffentlichung, an die die Synthese angelehnt ist, nicht explizit erwähnt, aber in den Zusatzinformationen wurden ausschließlich solche NMR-Spektren abgebildet, in denen auch Signale für das Phosphan zu erkennen waren. Da bei einer Reaktion zwischen **1DippSi** und einem Gemisch aus einem Phosphan und dem entsprechenden Addukt keine Aussage darüber getroffen werden kann, welche Komponenten hier tatsächlich miteinander reagieren, wurde nach anderen, besser in Reinform zugänglichen Verbindungen gesucht.

Ferrocenylphosphanboran  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Fc}$  erschien geeignet. Es kann leicht aus Ferrocenylphosphan  $\text{PH}_2\text{Fc}$  und  $\text{BH}_3\text{SMe}_2$  dargestellt, als kristalliner Feststoff isoliert und bei RT gelagert werden.<sup>[246]</sup> Um im Vorhinein zu testen, ob eine Reaktion zwischen **1DippSi** und dem neuen Phosphan-Addukt auf beiden Seiten (Boran sowie Phosphan) möglich oder die Seite des Phosphans aufgrund des sterischen Anspruchs des Ferrocenyl-Restes blockiert ist, sollten zunächst beide Edukte getrennt voneinander mit **1DippSi** umgesetzt werden.

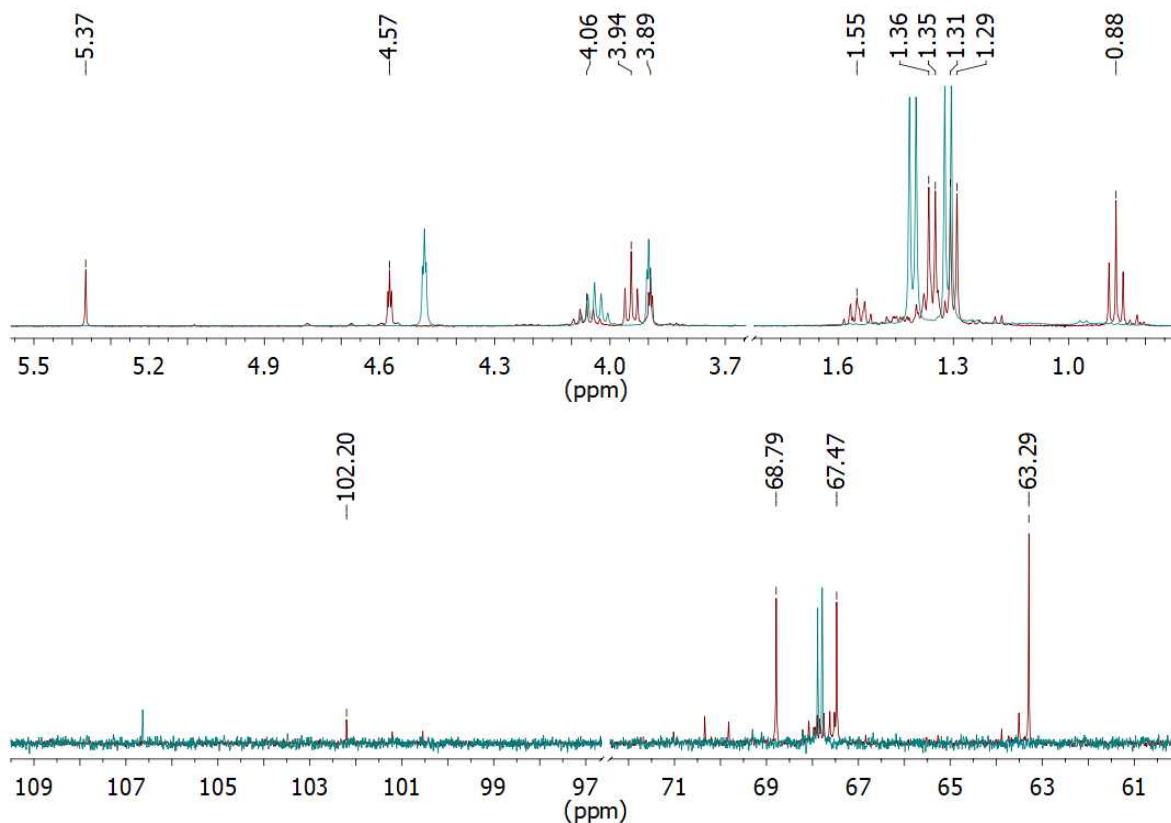
Rechnungen zufolge sollte eine Reaktion von **1DippSi** mit  $\text{BH}_3$  ohne das Überwinden großer Energiebarrieren möglich sein und zum entsprechenden Silylen-Komplex führen (siehe Schema 3.11 auf der kommenden Seite).



**Schema 3.11:** Berechnete Energien und Energiebarrieren für einen möglichen Mechanismus einer B-H-Insertion von **1DippSi** und  $\text{BH}_3$  (PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

Mit  $\text{BH}_3\text{SMe}_2$  als  $\text{BH}_3$ -Quelle zeichnete sich schnell ab, dass nach Zugabe von **1DippSi** keine Reaktion erfolgt, sodass für weitere Versuche das schwächer gebundene THF-Addukt des Borans genutzt wurde.<sup>[247]</sup> Experimente mit  $\text{BH}_3\text{THF}$  warfen allerdings einige Fragen auf, da sehr widersprüchliche Ergebnisse erhalten wurden. Auf der einen Seite wurden NMR-Spektren erhalten, die nicht mehr denen von **1DippSi** entsprachen. Dies wird bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ersichtlich, ist aber im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum noch deutlicher (siehe Abbildung 3.18 auf der folgenden Seite). Es hatte also offensichtlich eine Reaktion stattgefunden, da die Signale verschoben wurden. Die chemische Verschiebung des Singulets bei 5.37 ppm mit einem Integral von zwei im Verhältnis zu dem Integral der beiden Cyclopentadienyl-Signale mit Integralen von je vier im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutet auf ein  $\text{SiH}_2$ -Signal hin. Zum einen müssten bei einer unsymmetrischen Verbindung wie **1DippSiH(BH<sub>2</sub>)** mehr als zwei Signale für an Cyclopentadienyl-Ringe gebundene Protonen zu finden sein, was aber nicht der Fall ist. Zum anderen wäre ein Integral von zwei im Verhältnis zu den insgesamt acht Cyclopentadienyl-Protonen zu groß und würde eher für eine Spezies des Typs **1DippSiH<sub>2</sub>** sprechen.

Auf der anderen Seite konnten aus verschiedenen, laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen identischen Proben, einige Male Kristalle erhalten werden. Doch das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte stets, dass es sich um **1DippSi** handelte. Liegt in Lösung eine Koordination vor und diese wird im Festkörper aufgehoben oder werden die Signale der NMR-Spektren nur durch die Anwesenheit einer weiteren Substanz, in diesem Fall  $\text{BH}_3\text{THF}$ , so deutlich verschoben? Was tatsächlich passiert, konnte bisher noch nicht abschließend geklärt werden. Ein Schritt in Richtung der Auflösung dieser Widersprüche könnte sein, einige Kristalle zunächst kristallographisch und daraufhin dieselben Kristalle erneut NMR-spektroskopisch zu untersuchen, um zu sehen, ob nach der Kristallisation das Edukt- oder das Produkt-Spektrum erhalten wird.



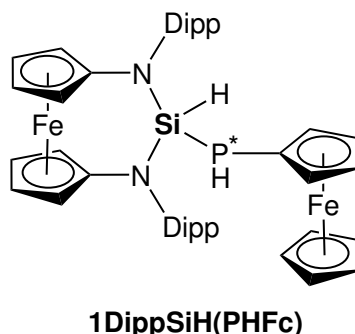
**Abbildung 3.18:** Ausschnitte von übereinandergelegten NMR-Spektren der bei der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{BH}_3$  entstandenen Verbindung in rot unter Angabe der chemischen Verschiebung und **1DippSi** in blau.  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$

Bezüglich der zuvor beschriebenen DFT-Rechnungen zum Mechanismus einer Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{BH}_3$  soll an dieser Stelle betont werden, dass diese sich nicht auf ein Addukt des Borans beziehen, sodass kein direkter Vergleich zwischen den Rechnungen und dem Experiment gezogen werden kann. Daher wurden erste Rechnungen zu dem  $\text{BH}_3\text{THF}$ -Addukt angestellt, aber auch dabei zeichneten sich keine größeren Energiebarrieren ab, die eine Inertheit von **1DippSi** gegenüber  $\text{BH}_3\text{THF}$  erwarten lassen würden.

Parallel zu den Versuchen mit  $\text{BH}_3\text{SMe}_2$  sowie  $\text{BH}_3\text{THF}$  wurden Umsetzungen von **1DippSi** mit  $\text{PH}_2\text{Fc}$  durchgeführt. Diese führten schnell zu dem klaren Ergebnis, dass trotz des sterisch anspruchsvollen Ferrocenyl-Substituenten die erwartete oxidative Addition einer P–H-Bindung stattfindet (siehe Schema 3.5 auf Seite 47). Die resultierende



Verbindung **1DippSiH(PHFc)** besitzt ein Chiralitätszentrum am Phosphoratom (siehe Abbildung 3.19).

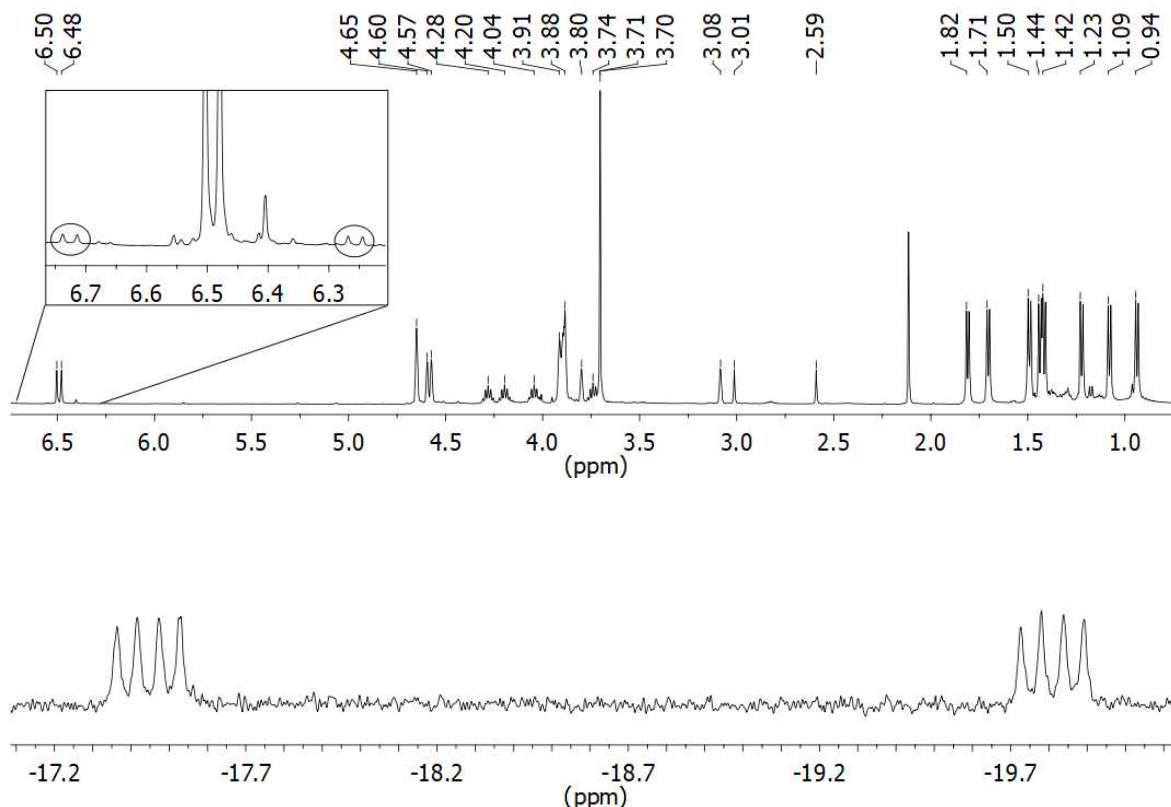


**Abbildung 3.19:** Strukturformel von **1DippSiH(PHFc)** aus der Reaktion von **1DippSi** mit Ferrocenylphosphan.

Wegen des Chiralitätszentrums und zusätzlicher Kopplungen zum Phosphoratom ergaben sich komplizierte NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.20 auf der nächsten Seite). Im Folgenden wird sowohl auf das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum detaillierter eingegangen.

Bereits bei einem ersten Blick auf das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fällt die große Anzahl der Signale auf. Bei 6.49 ppm ist ein Duplett für das SiH-Proton zu finden, welches allerdings keine Si-H-Kopplung zeigt, sondern mit 12 Hz die  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung widerspiegelt. Bei genauerer Betrachtung und deutlicher Vergrößerung sind aber auch Siliciumsatelliten mit einer  $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplung von 235 Hz zu sehen (siehe Abbildung 3.20 oben: Zusätzliche Vergrößerung). Dieses Signal befindet sich mit einer Verschiebung von 6.49 ppm im Verhältnis zu anderen von SiH-Protonen erzeugten Signalen, die im Kapitel der oxidativen Additionen von HX-Bindungen diskutiert wurden, ins tiefe Feld verschoben. Ein weiteres Duplett ist wie erwartet für das am Phosphoratom gebundene Proton zu finden. Es wurde bei 2.80 ppm mit einer  $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung von 210 Hz gefunden. Des Weiteren sind sechs Signale für an Cyclopentadienyl-Ringe gebundene Wasserstoffatome zu sehen. Eines befindet sich in einem dafür ungewöhnlichen Bereich bei 3.08 ppm. Für Isopropyl-Reste sind vier Septetts und acht Dupletts detektiert worden.

Ebenso wie im  $^1\text{H}$ - konnten auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einige Kopplungen zum Phosphoratom festgestellt werden, die aber hier nicht im Detail besprochen werden sollen. Sie sind im experimentellen Teil zu finden. Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett-Signal bei -159.2 ppm zu sehen. Die Verschiebung liegt zwischen denjenigen, die für die



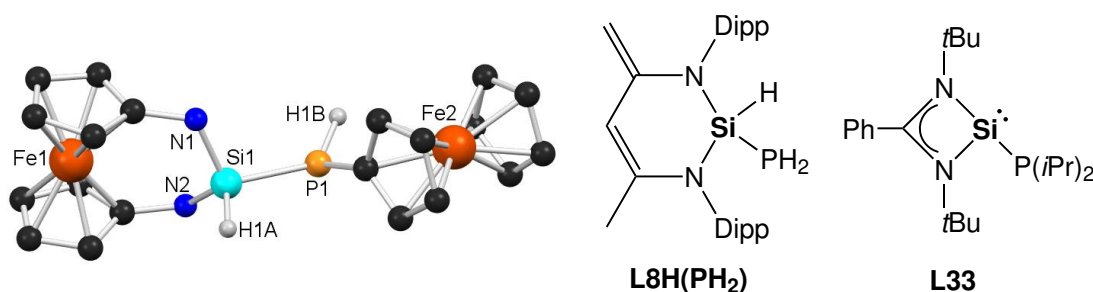
**Abbildung 3.20:** Ausschnitte von NMR-Spektren der Verbindung **1DippSiH(PHFc)** gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Oben:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit zusätzlicher Vergrößerung der separat markierten Si-Satelliten. Unten: Protonen-gekoppeltes  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum.

Verbindungen **L8H(PH<sub>2</sub>)**<sup>[140]</sup> und **L33**<sup>[91]</sup> detektiert wurden (siehe Abbildung 3.19 Mitte und rechts sowie Tabelle 3.6 auf der kommenden Seite). Die beiden Phosphoratome dieser Verbindungen unterscheiden sich darin, dass bei **L8H(PH<sub>2</sub>)** zwei Protonen zusätzlich zum Siliciumatom gebunden sind, während es bei **L33** zwei Alkyl-Gruppen sind. Es ist also nachvollziehbar, dass die Lage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals von **1DippSiH(PHFc)** mit einem Proton und einem arylartigen Rest am Phosphoratom zwischen denjenigen der beiden Vergleichsverbindungen ist. Das in Abbildung 3.20 dargestellte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (Protonen-gekoppelt gemessen) weist eine ddd-Multiplizität mit den bisher noch nicht diskutierten  $^2J_{\text{SiH}}$ - und  $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungen auf. Sie betragen 5 Hz bzw. 11 Hz. Die größte Kopplung ist auch hier wieder die bereits erwähnte  $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplung mit 235 Hz. Die chemische Verschiebung von **1DippSiH(PHFc)** passt hervorragend zu derjenigen von **L8H(PH<sub>2</sub>)**. **L33** weist dagegen als intramolekular stabilisiertes Silylen ein dazu deutlich tieffeldverschobenes  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal auf.

**Tabelle 3.6:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **1DippSiH(PHFc)**, **L8H(PH<sub>2</sub>)** sowie **L33**. Außerdem sind die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] angegeben. a) Es befinden sich vier unabhängige Moleküle in einer Zelle.

	Si1-P1	N1-Si1-N2	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	$\delta$ $^{31}\text{P}$	
<b>1DippSiH(PHFc)</b>	2.254(3)	110.3	-18.6	-159.2	[20]
<b>L8H(PH<sub>2</sub>)<sup>a</sup></b>	2.238(2)- 2.242(2)	96.4	-18.5	-257.4	[140]
<b>L33</b>	2.307(8)	69.3(5)	56.2	-16.5	[91]

Von **1DippSiH(PHFc)** konnten für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  und die asymmetrischen Einheit enthält ein **1DippSiH(PHFc)**-Molekül. Das 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat ist etwas verzerrt (Torsionswinkel  $9.73^\circ$ , Verkippungswinkel  $6.98^\circ$ ), wohingegen die Cyclopentadienyl-Ringe der Ferrocenyl-Einheit fast parallel zueinander stehen. Die Si1, N1, N2-Ebene steht mit einem Winkel von  $37.6^\circ$  zu der Ebene, die von den Stickstoffatomen und Fe1 gebildet wird (siehe Abbildung 3.21 links). Dies liegt vermutlich am sterischen Anspruch des Ferrocenyl-Restes in Zusammenhang mit den ebenfalls sperrigen Dipp-Substituenten. Eine ähnliche Beobachtung konnte bereits bei **L8H(PH<sub>2</sub>)** gemacht werden, wobei dort der entsprechende Winkel sogar  $50.0$ - $57.8^\circ$  beträgt (es befinden sich vier unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit), obwohl sich keine sperrigen Reste am Phosphoratom befinden.<sup>[140]</sup>

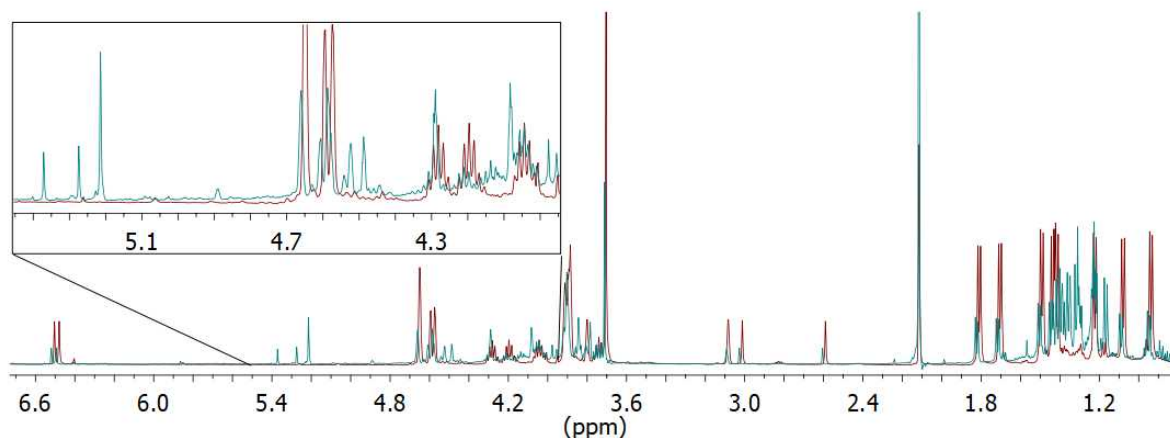


**Abbildung 3.21:** Links: Molekülstruktur von **1DippSiH(PHFc)** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-Si1 1.735(8), Si1-N2 1.722(7), Si1-P1 2.254(3), P1-C35 1.821(9), N1-Si1-N2 110.3(3), Si1-P1-C35 104.4(3). Dipp-Gruppen sowie alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Mitte und rechts: Strukturformeln der Verbindungen **L8H(PH<sub>2</sub>)**<sup>[140]</sup> und **L33**,<sup>[91]</sup> die zum Vergleich der Bindungslängen, -winkel und der chemischen Verschiebungen dienen sollen.

Die Si1-P1-Abstände stimmen bei den drei Verbindungen **1DippSiH(PHFc)**, **L8H(PH<sub>2</sub>)** und **L33** gut überein. Der N1-Si1-N2-Bindungswinkel von **1DippSiH(PHFc)**

kann mit demjenigen von **L33** nicht verglichen werden, da es sich im letztgenannten Fall nur um ein viergliedriges Ringsystem handelt. Der N1-Si1-N2-Bindungswinkel ist zu entsprechenden Winkeln bereits diskutierter Reaktionsprodukte von **1DippSi** vergleichbar groß. Eine ausführliche Erklärung bezüglich des Größenunterschieds zu **L8**-basierten Systemen wurde bereits zu Beginn dieses Kapitels gegeben.

Da mit Sicherheit geklärt werden konnte, dass **1DippSi** mit Ferrocenylphosphan reagieren kann, sollten im nachfolgenden Schritt mögliche Auswirkungen der Abstufung der P–H gegenüber der B–H-Bindungsstärke untersucht werden, indem **1DippSi** mit  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Fc}$  umgesetzt wird. Das nach der Reaktion aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei -159.2 ppm, was exakt dem der Verbindung **1DippSiH(PHFc)** entspricht. Dies macht eine  $\text{BH}_3$ -Koordination am Phosphoratom unwahrscheinlich. Auch die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sprachen dafür, dass das bereits bekannte Produkt entstanden war (siehe Abbildung 3.22). Es ist aber zudem ersichtlich, dass weitere Signale neben denen von **1DippSiH(PHFc)** detektiert wurden (siehe unter anderem Vergrößerung in Abbildung 3.22). Da auch im Cyclopentadienyl-Bereich und in der Region, in der sonst SiH-Protonen zu finden waren, zusätzliche Signale entstanden sind, könnte es sein, dass **1DippSi** noch auf eine weitere, definierte Weise mit  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Fc}$  reagiert. Ungewöhnlich ist dann jedoch, dass neben dem Signal von **1DippSiH(PHFc)** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur intensitätsschwache, wenig aussagekräftige Signale gefunden wurden. Auch mittels Röntgenkristallstrukturanalyse konnte bisher kein weiteres Produkt identifiziert werden.



**Abbildung 3.22:** Ausschnitt der übereinander gelegten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1DippSiH(PHFc)** in rot und der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Fc}$  in blau. Die Vergrößerung kennzeichnet den Bereich, in dem zusätzliche Signale für potenzielle SiH- sowie Cyclopentadienyl-Protonen vorhanden sind.

Da außer **1DippSiH(PHFc)** keine weitere Spezies aus der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{BH}_3\text{PH}_2\text{Fc}$  charakterisiert werden konnte, sollte die Reaktivität von **1DippSi** auch gegenüber den Phosphanylboran-Addukten  $(\text{IPr})\text{BH}_2\text{PH}_2$ <sup>[248]</sup> und  $(\text{NMe}_3)\text{BH}_2\text{PH}_2$ <sup>[249]</sup> überprüft werden, wobei die letztgenannte Untersuchung in der Arbeitsgruppe Scheer stattfand. In beiden Fällen konnte keine Reaktion beobachtet werden, was bisher noch nicht erklärt werden konnte.

#### 3.4.1.5 Abschließende Bemerkungen - Oxidative Addition von H–X-Bindungen

Die unterschiedliche Natur verschiedener H–X-Bindungen wurde zu Beginn des Kapitels beschrieben. Dabei zeigte sich, dass diese Bindungen nicht immer isoliert betrachtet werden können, sondern auch die anderen Bindungspartner einen Einfluss auf die jeweilige H–X-Bindung haben. Bei Verbindungen des Typs  $\text{BNH}_n$  ( $n = 1-6$ ) wird dies deutlich, wenn die Bindungsdissoziationsenergien der B–H- bzw. N–H-Bindungen betrachtet werden. Diese unterscheiden sich je nach Anzahl  $n$  der gebundenen Protonen.

**1DippSi** geht Reaktionen mit diversen Verbindungen ein, die H–X-Bindungen aufweisen. Unter anderem wurde die schwer zu aktivierende N–H-Bindung des Ammoniaks oxidativ addiert, mit Amminboran fand eine ungewöhnliche Reaktion zu dem  $\text{NH}_3$ -Addukt des Silylborans **1DippSiH(BH<sub>2</sub>)** statt, und nach einer Reaktion mit Wasser konnte ein Silanol isoliert werden.

Bei der Reaktion zwischen **1DippSi** und Ferrocenylphosphan wurde erwartungsgemäß eine P–H-Bindung gebrochen. Gegenüber den Phosphanylboran-Addukten  $(\text{IPr})\text{BH}_2\text{PH}_2$ <sup>[248]</sup> und  $(\text{NMe}_3)\text{BH}_2\text{PH}_2$ <sup>[249]</sup> ist **1DippSi** jedoch inert. Dies zeigt, dass bei derartigen Reaktionen viele Faktoren eine Rolle spielen und ein Bindungsbruch nicht anhand der Bindungsstärke allein vorhergesagt werden kann. Dies zeigt sich auch in den berechneten Reaktionspfaden, die keinen simplen, einstufigen Insertionen entsprechen.

Bei einer Gegenüberstellung der <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen der hier vorgestellten, neuen Verbindungen des Typs **1DippSiH(X)** ( $X = \text{PHFc}, \text{NH}_2, \text{OH}$ ) fällt eine Tendenz auf (siehe Tabelle 3.7 auf der kommenden Seite). Die <sup>29</sup>Si-NMR-Signale sind mit den Substi-

tuenten X in der Reihenfolge PHFc < NH<sub>2</sub> < OH zunehmend ins hohe Feld verschoben. Diese Tendenz kann allerdings nicht verallgemeinert werden. Bei Verbindungen des Typs Me<sub>3</sub>SiR (R = NEt<sub>2</sub>, PEt<sub>2</sub>, OEt) ist dieser scheinbare Trend nämlich ein anderer. So zeigt sich, dass nicht nur die direkt an das Siliciumatom gebundenen Atome X bzw. Y, sondern auch die daran gebundenen Reste ein wichtiger Faktor sind.<sup>[250–253]</sup> Werden beispielsweise die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen der Verbindungen Me<sub>3</sub>Si(NEt<sub>2</sub>) und Me<sub>3</sub>Si(NMe<sub>2</sub>) betrachtet, ist bereits ein <sup>29</sup>Si-NMR-Shift von 2.8 ppm festzustellen.<sup>[251]</sup> Was allerdings gesagt werden kann, ist, dass alle <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen der Reaktionsprodukte im Vergleich zu dem entsprechenden Signal von **1DippSi** deutlich zu hohem Feld verschoben sind.

**Tabelle 3.7:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [Å], -winkel [°] und <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen [ppm] aller Reaktionsprodukte von **1DippSi** dieses Kapitels.

	Si-N	N-Si-N	Torsion	Tilt	δ <sup>29</sup> Si
<b>1DippSi</b>	1.733(1) 1.734(1)	106.58(6)	6.42	8.33	115.6
<b>1DippSiH(OH)</b>	1.720(2)	111.49(8)	16.22	8.38	-45.7
<b>1DippSiH(NH<sub>2</sub>)</b>	1.721(3) 1.730(3)	111.7(1)	2,02	6.46	-42.4
<b>1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)</b>	1.757(2) 1.769(1)	107.83(7)	12.16	6.18	-34.1
<b>1DippSiH(PHFc)</b>	1.735(8) 1.722(7)	110.3(3)	9.73	6.98	-18.6

Die Si–N-Bindungslängen aller Verbindungen ähneln sich sehr. Die Torsions- und Verkipfungswinkel variieren dagegen stark. Es kann allerdings keine besondere Tendenz ausgemacht werden, da vermutlich auch Kristallpackungseffekte einen signifikanten Einfluss auf die genannten Winkel ausüben. Bei einer so kleinen Anzahl an zu vergleichenden Vertretern sollten augenscheinliche Trends ohnehin mit Vorsicht genossen werden, da sie nur wenig Aussagekraft haben.

### 3.4.2 Reaktionen mit Carbonylverbindungen

Silylene reagieren mit Carbonylverbindungen. Einfache Vertreter sind Ketone des allgemeinen Typs  $RR'C=O$ . Sind am  $\alpha$ -C-Atom zur Keto-Gruppe Wasserstoffatome gebunden, besteht die Möglichkeit zur Keto-Enol-Tautomerisierung. Es ist bekannt, dass Reaktionen von NHSis mit enolisierbaren Ketonen zu Produkten einer oxidativen Addition (O-H) führen und Umsetzungen mit nicht-enolisierbaren Vertretern zu Cycloadditionen.<sup>[135-138,254-257]</sup> Eine weitere Gruppe der Carbonylverbindungen sind die Ketene. Sie besitzen die allgemeine Summenformel  $RR'C=C=O$ . Bisher wurde zwar die Reaktivität von NHCs ihnen gegenüber untersucht,<sup>[59,60,258,259]</sup> es gibt aber keine Arbeiten, die Umsetzungen von NHSis mit Ketenen beschreiben.

In diesem Kapitel soll daher zuerst auf Reaktionen von **1DippSi** mit Ketonen eingegangen werden. Direkt im Anschluss wird das ungewöhnliche Reaktionsverhalten von **1DippSi** gegenüber Diphenylketen und Kohlenstoffsuboxid ( $C_3O_2$ ) diskutiert. Eine Benennung der Reaktionsprodukte von **1DippSi** analog zu der bisherigen führt nicht zu mehr Übersichtlichkeit. Aus diesem Grund werden die Produkte mit den Buchstaben **A-H** gekennzeichnet.

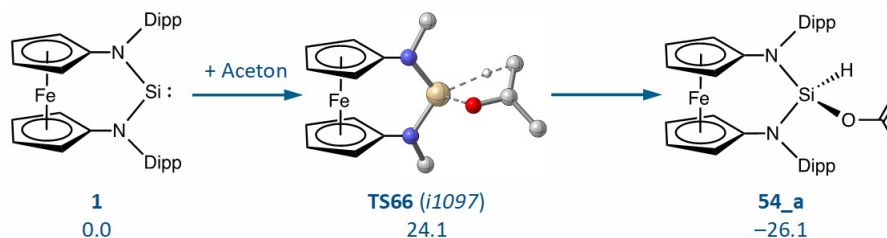
#### 3.4.2.1 Reaktionen mit Ketonen

Bereits in Kapitel 2.4.3 wurde darauf hingewiesen, dass Silylene mit strukturell verschiedenen Ketonen auf unterschiedliche Weise reagieren können. Daher ist dieses Kapitel in die zwei Abschnitte "Reaktionen mit enolisierbaren Ketonen" und "Reaktionen mit nicht-enolisierbaren Ketonen" unterteilt.

#### Reaktionen mit enolisierbaren Ketonen (Aceton, Pentan-3-on, 2,4-Dimethylpentan-3-on)

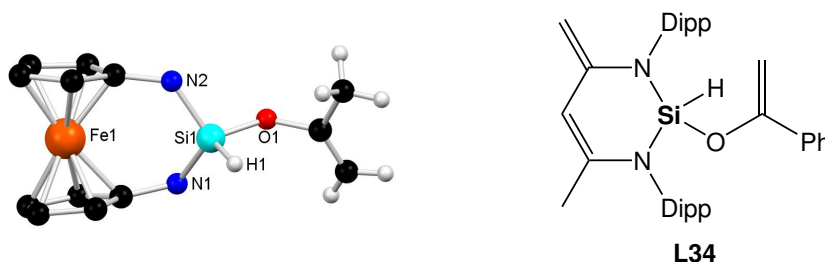
Umsetzungen zwischen Silylenen und enolisierbaren Ketonen, bei denen das Siliciumatom des Produktes ein Wasserstoffatom und einen Rest OR trägt, sind bekannt,<sup>[135,137,254]</sup> sodass im Einklang mit der Literatur bei der Umsetzung von **1DippSi** mit Aceton das Produkt **A** erhalten wurde. Augenscheinlich reagiert die Enol-Form des Acetons im Sinne

einer O–H-Insertion. Rechnungen zufolge findet allerdings eine gemeinsame Koordination des Sauerstoffatoms und eines Wasserstoffatoms einer Methyl-Gruppe am Siliciumatom statt, sodass die Si–H- und Si–O-Bindungsknüpfungen gleichzeitig geschehen. Dabei entsteht eine C–C-Doppelbindung (siehe Schema 3.12).<sup>[20]</sup>



**Schema 3.12:** Berechnete Energien des Reaktionspfades einer Umsetzung von **1DippSi** mit Aceton zu **A** ( $54_a = \mathbf{A}$ ; PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

Das Produkt **A** konnte als kristalliner Feststoff isoliert werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 3.23 zu sehen. **A** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die asymmetrische Einheit enthält dabei eine Formeleinheit. Die Cyclopentadienyl-Ringe des 1,1'-Ferrocendiylrückrates sind mit  $8.14^\circ$  gegeneinander verkippt und mit  $19.55^\circ$  verdreht. Die Si1, N1, N2-Ebene ist um  $23.9^\circ$  in Bezug zur Fe1, N1, N2-Ebene abgewinkelt. Verglichen mit den Winkeln und Atomabständen der Verbindung **L34**,<sup>[135]</sup> die bei der Reaktion des „Driess-Silylens“ und Acetophenon entsteht (siehe Abbildung 3.23), fällt erneut der Größenunterschied der N-Si-N-Bindungswinkel auf (siehe Tabelle 3.8 auf der nächsten Seite). Dies wurde bereit bei einem Vergleich der Silylene selbst erläutert. Die Si–N- und Si–O-Bindungslängen sind dagegen unauffällig.



**Abbildung 3.23:** Links: Molekülstruktur von **A** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1–N1 1.717(2), Si1–N2 1.720(2), Si1–O1 1.625(2), N1–Si1–N2 111.8(1). Die Dipp-Substituenten sowie am 1,1'-Ferrocendiylrückgrat gebundene Wasserstoffatome wurden ausgeblendet. Rechts: Reaktionsprodukt **L34** ausgehend vom „Driess-Silylen“ **L8** und Acetophenon.<sup>[135]</sup>

Werden die  $^{29}\text{Si}$ - und die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen von **A** betrachtet, stimmen auch diese sowohl für das *Si*- als auch das *SiH*-Signal mit denen von **L34** gut überein. Das



$^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **A** liegt aufgrund der höheren Abschirmung deutlich weiter hochfeldverschoben als beim Edukt **1DippSi**, aber im selben Bereich wie das entsprechende Signal von **L34**. Für beide Verbindungen konnte außerdem je ein Singulett für das SiH-Proton gefunden werden. Die chemische Verschiebung der beiden Signale ist fast identisch.

**Tabelle 3.8:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] ausgewählter Produkte aus Reaktionen von Silylenen mit enolisierbaren Ketonen. Des Weiteren sind die  $^{29}\text{Si}$ - und die  $^1\text{H}$ -SiH-NMR-Verschiebungen [ppm] gegeben.

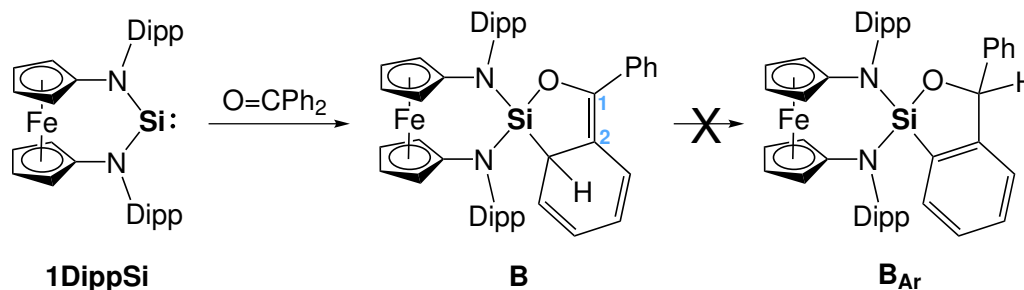
	Si-N	Si-O	N-Si-N	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	$\delta$ $^1\text{H}$	
<b>A</b>	1.717(2) 1.720(2)	1.625(2)	111.8(1)	-48.7	5.47	[20]
<b>L34</b>	1.716(2) 1.718(2)	1.632(1)	104.18(8)	-51.5	5.37	[135]

Für weitere Umsetzungen des Silylens **1DippSi** mit enolisierbaren Ketonen wurden Pentan-3-on sowie 2,4-Dimethylpentan-3-on getestet. Dabei stellte sich heraus, dass **1DippSi** gegenüber der zweitgenannten Verbindung inert ist. Eine Umsetzung mit Pentan-3-on fand dagegen statt. Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Reaktion zwischen **1DippSi** und Pentan-3-on zeigten zu den entsprechenden Signalen von **A** ähnliche chemische Verschiebungen. Mit Pentan-3-on kann also von einer analogen Reaktion zu derjenigen von **1DippSi** mit Aceton ausgegangen werden.

### Reaktionen mit nicht-enolisierbaren Ketonen (Benzophenon, Fluoren-9-on, Diazafluoren-9-on, Benzil)

Dass NHSis mit nicht-enolisierbaren Ketonen zu Cycloadditionsprodukten reagieren, wurde bereits zu Beginn des Kapitels erläutert. Bei [2+1]-Cycloadditionen entsteht eine Substanzklasse mit dreigliedrigen Ringen aus jeweils einem Silicium-, einem Sauerstoff- und einem Kohlenstoffatom. Sie werden Siloxirane genannt und sind die Silicium-Analoga der Oxirane (oder auch Epoxide). Wegen der hohen Ringspannung sind sie sehr reaktiv und bieten Zugang zu weiteren Substanzklassen.<sup>[31,260–263]</sup> Neben der eben genannten Cycloaddition werden im Folgenden ein weiterer Ringschluss unter Beteiligung der am Keton befindlichen Substituenten sowie eine Reaktion mit dem Diketon Benzil zu einem fünfgliedrigen Ring diskutiert.

**1DippSi** reagiert mit Benzophenon. Da keine Kristalle des Produktes erhalten wurden, mussten mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren (HSQC, HMBC) das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum interpretiert werden. Bei der Umsetzung entstand das Produkt **B** (siehe Schema 3.13).



**Schema 3.13:** Reaktion zwischen **1DippSi** und Benzophenon, bei der das Produkt **B** entsteht. Eine Rearomatisierung zu **B<sub>Ar</sub>** findet nicht statt. Blaue Kennzeichnung von zwei Kohlenstoffatomen für eine eindeutige und einfache Zuordnung im Text.

In dem gezeigten Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums sind sehr viele Signale zu sehen, die nun der Reihe nach erläutert werden sollen (siehe Abbildung 3.24 auf der folgenden Seite). Das stärkste Indiz dafür, dass kein Siloxiran entstanden ist, liefern die Multipletts im Bereich von 6.45 - 5.43 ppm, da diese für eine Beteiligung eines Phenylrings an der Reaktion sprechen. Phenylringe dürften ausschließlich im aromatischen Bereich, also weiter im Tieffeld, Signale erzeugen. Ist die Aromatizität aber aufgehoben (siehe Schema 3.13 Mitte), werden vier olefinische Signale erwartet, die im beschriebenen Spektrum bei 6.44, 5.72, 5.56 und 5.43 ppm detektiert wurden. Das Signal des fünften zu diesem Ringsystem gehörigen Protons liegt bei 3.23 ppm. Für Cyclopentadienyl-Protonen sind sieben Signale detektiert worden, wobei eines im Verhältnis zu den anderen ein doppelt so hohes Integral aufweist. Zudem sind im Bereich von 4.30 - 4.05 vier Septetts für CH-iPr-Gruppen zu sehen, wobei zwei davon nahezu übereinander liegen. Auch nach einigen Wochen Lagerung unter Inertbedingungen in Lösung ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ist kein Unterschied der Verschiebungen festzustellen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass zumindest in einem Zeitfenster von Wochen keine Rearomatisierung stattfindet.

Driess und Kira haben die von ihnen publizierten Silylene **L8**<sup>[86]</sup> und **L10**<sup>[98]</sup> ebenfalls mit Benzophenon umgesetzt. Zunächst entstehen die zu **B** analogen Produkte **L35** und **L36**. Diese sind allerdings nicht dauerhaft beständig und rearomatisieren nach langer Zeit bei RT zu **L35<sub>Ar</sub>**<sup>[135]</sup> und **L36<sub>Ar</sub>**<sup>[137]</sup> bzw. im Fall von **L35** auch bei 45 °C innerhalb einer Woche (siehe Schema 3.14 auf der nächsten Seite). Die  $^{29}\text{Si}$ - sowie ausgewählte

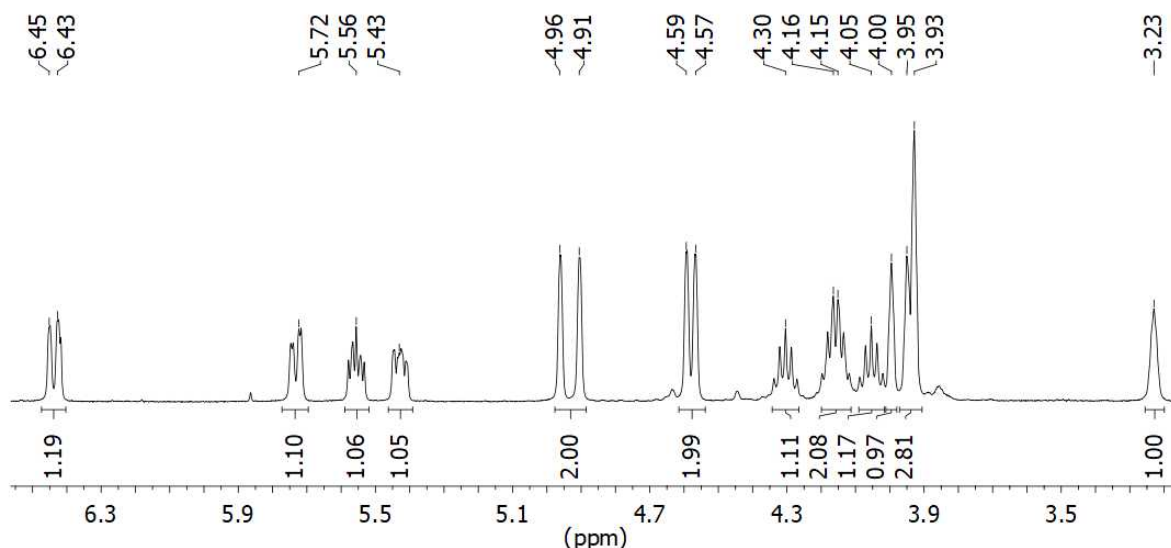
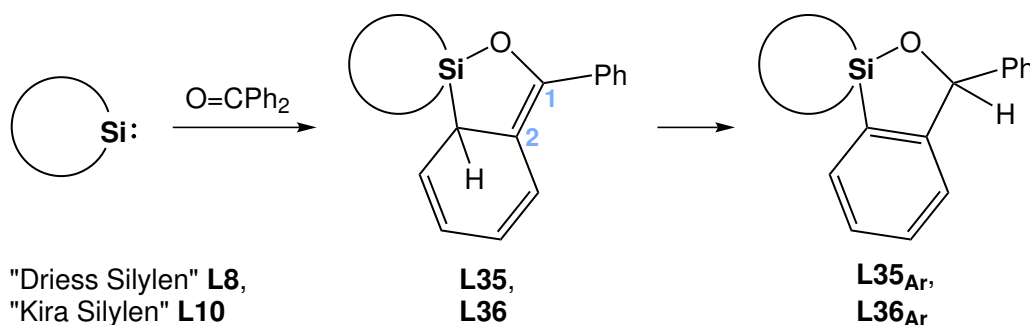


Abbildung 3.24: Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **B** gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **L35**, **L36** und **B** sind auf der folgenden Seite in Tabelle 3.9 zusammengefasst.



**Schema 3.14:** Reaktionen zwischen Benzophenon und dem „Driess-Silylen“ **L8**<sup>[135]</sup> bzw. dem „Kira-Silylen“ **L10**.<sup>[137]</sup> In beiden Fällen können sowohl die Zwischenprodukte **L35** respektive **L36** als auch die entsprechenden rearomatisierten Produkte **L35<sub>Ar</sub>** bzw. **L36<sub>Ar</sub>** isoliert werden.<sup>[137]/[135]</sup> Für eine einfache Zuordnung im Text sind zwei Kohlenstoffatome mit blauen Zahlen gekennzeichnet.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Kohlenstoffatome an den Positionen 1 und 2 sowie das des *ip*- $\text{C}$ -Ph-Signals sind gute Indikatoren, um die jeweils zuerst entstandenen Verbindungen von den rearomatisierten Varianten zu unterscheiden, da Signale dieser Kohlenstoffatome durch die Umlagerung einen großen Shift erfahren müssten. Werden also die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale dieser Positionen der drei hier angesprochenen Verbindungen verglichen, fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen von **L36** nahezu identisch zu denen von **B** sind, was ein sehr deutlicher Hinweis auf **B** anstelle von **B<sub>Ar</sub>** ist. Für **L35** wurden

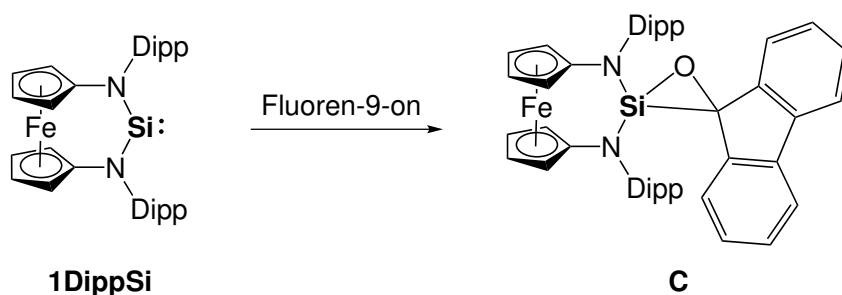
leider die Signale für das ipso-C-Ph und die der Kohlenstoffatome an den Positionen 1 und 2 nicht zugeordnet. Es sind aber unter anderem auch Signale in Verschiebungsbereichen angegeben, die denen der entsprechenden Kohlenstoffatome von **L36** und **B** ähneln.

Auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal der Verbindung **L35** von Driess und Mitarbeitern bei -22.0 ppm stützt die für **B** vorgeschlagene Struktur, denn dessen Signal wurde bei -19.9 ppm detektiert. Nach einer Rearomatisierung ist bei der Verbindung von Driess eine deutliche Verschiebung ins hohe Feld auf -33.3 ppm zu verzeichnen, die deutlich weiter vom für **B** gemessenen Wert von -19.9 ppm abweicht.

**Tabelle 3.9:** Übersicht von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der mit 1 und 2 markierten Kohlenstoffatome sowie der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm]. a) Die Signale für 1 und 2 sowie ipso-C-Ph wurden leider nicht zugeordnet. Es sind aber Signale in den jeweils vergleichbaren Bereichen vorhanden.

	$\delta^{13}\text{C}$			$\delta^{29}\text{Si}$
	1	2	ipso-C-Ph	
<b>B</b>	114.9	149.2	134.9	-19.9
<b>L35<sup>a)</sup></b>				-22.0
<b>L36</b>	115.2	150.2	135.3	57.2

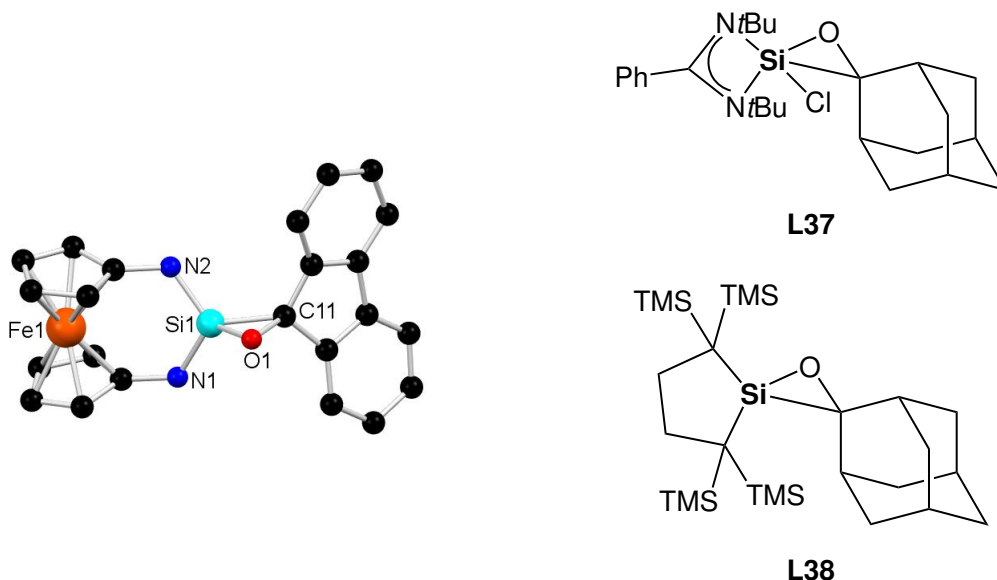
Bei der Umsetzung von **1DippSi** mit Fluoren-9-on wurde eine [2+1]-Cycloaddition zu der Siloxiran-Verbindung **C** beobachtet (siehe Schema 3.15). Das Produkt konnte als kristalliner gelber Feststoff isoliert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.25 auf der folgenden Seite gezeigt.



**Schema 3.15:** Reaktion zwischen **1DippSi** und Fluoren-9-on zu Verbindung **C**.

Das Solvat  $\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $Z = 4$ . Die Cyclopentadienyl-Ringe sind um  $16.59^\circ$  gegeneinander verdreht und mit  $9.75^\circ$

verkippt. Die Si1,N1,N2-Ebene ist mit  $16.7^\circ$  nur wenig in Bezug zu derjenigen, die von den Atomen Fe1, N1 und N2 gebildet wird, abgewinkelt. Aus Umsetzungen des Donorstabilisierten Silylens **L9**<sup>[90]</sup> von Roesky und Mitarbeitern bzw. des „Kira-Silylens“ **L10**<sup>[98]</sup> mit Adamantanon resultierten die Verbindungen **L37**<sup>[257]</sup> respektive **L38**.<sup>[137]</sup> Sie beinhalten ebenso wie **C** je einen Siloxiran-Ring (siehe Abbildung 3.25).



**Abbildung 3.25:** Links: Molekülstruktur von  $C \cdot C_6H_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 1.706(5), Si1-N2 1.726(5), Si1-O1 1.656(5), Si1-C11 1.852(7), O1-C11 1.523(8), N1-Si1-N2 112.7(3). Das Lösemittel, Dipp-Substituenten sowie Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet. Rechts: Siloxiran-Verbindungen **L37**<sup>[257]</sup> und **L38**<sup>[137]</sup> die ausgehend von Adamantanon und dem Donor-stabilisierten Silylen **L9**<sup>[90]</sup> bzw. dem „Kira-Silylen“ **L10**<sup>[98]</sup> gebildet wurden.

Die Si1–O1-, Si1–C11- und O1–C11-Bindungslängen von  $C \cdot C_6H_6$ , **L37** und **L38** stimmen gut überein (siehe Tabelle 3.10). Zuerst genannte Abstände sind dabei deutlich kürzer als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien (Si/O 1.77 Å).<sup>[207]</sup> Die zuletzt genannten Bindungen übersteigen dagegen die Summe der Kovalenzradien von 1.42 Å (für O/C). Die Si–N-Bindungslängen können nur mit denjenigen von **L37** verglichen werden. Das Siliciumatom von  $C \cdot C_6H_6$  besitzt vier direkte Bindungspartner.  $C \cdot C_6H_6$  weist daher kürzere Si–N-Abstände als **L37** mit der Koordinationszahl fünf auf. Verglichen mit entsprechenden Bindungslängen anderer Reaktionsprodukte von **1DippSi** liegen die von  $C \cdot C_6H_6$  im gleichen Bereich.

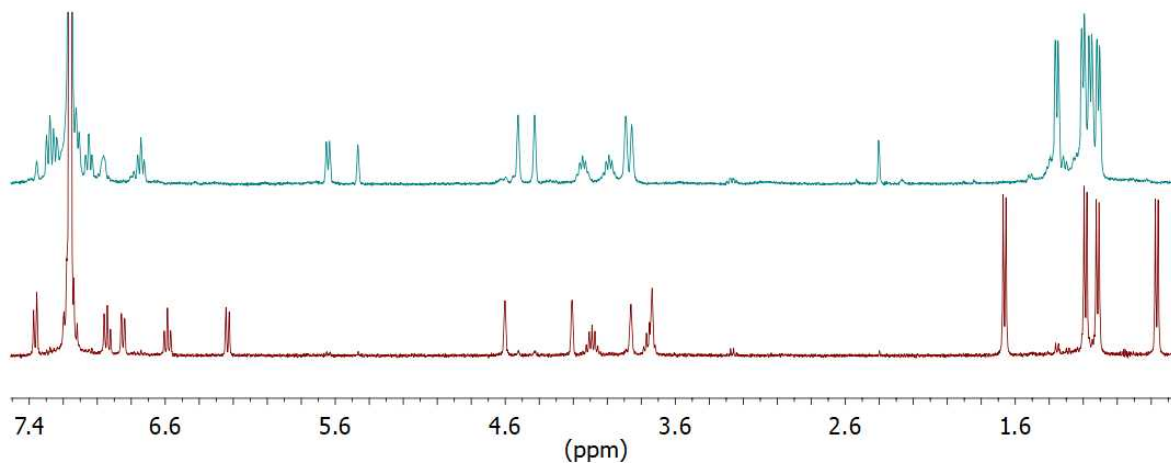
**L37** und **L38** sind vier- bzw. fünfgliedrige Ringsysteme, im Gegensatz zu  $C \cdot C_6H_6$ , bei dem sich das Si<sup>II</sup>-Atom in einem sechsgliedrigen N-Heterocyclus befindet. Außerdem

trägt **L38** keine zum Siliciumatom  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatome und **L37** besitzt mit fünf eine höhere Koordinationszahl als **C**·**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und **L38**. Die genannten Faktoren führen zu sehr verschiedenen N-Si-N-Winkeln und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen (siehe Tabelle 3.10).

**Tabelle 3.10:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] der Verbindungen **C**, **L37** und **L38**. a) Strukturdaten des Solvats **C**·**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

	Si1-N	Si1-O1	Si1-C11	O1-C11	N1-Si-N2	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	
<b>C</b> <sup>a)</sup>	1.706(5) 1.726(5)	1.656(5)	1.852(7)	1.523(8)	112.7(3)	-62.1	[20]
<b>L37</b>	1.8997(13) 1.8176(13)	1.6462(11)	1.8461(15)	1.5485	70.48(5)	-104.8	[257]
<b>L38</b>		1.666(1)	1.849(2)	1.523(2)		4.7	[137]

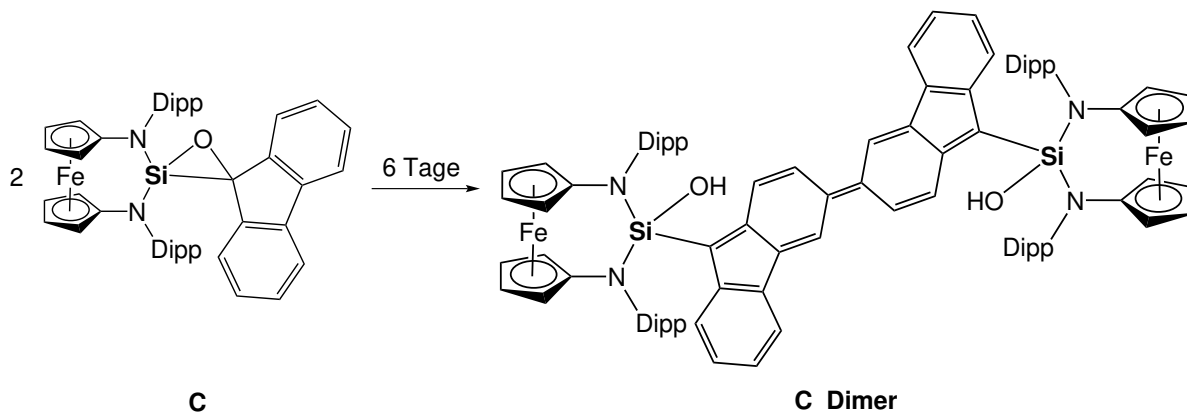
Wird die Verbindung **C** in Benzol gelöst über mehrere Tage gelagert, verändert sich die Farbe von einem hellen Gelb zunehmend zu einem sehr dunklen Blau, bis die Lösung nach sechs Tagen fast schwarz ist. Dem ohne weitere Aufarbeitungen gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zufolge zersetzte sich **C** allerdings nicht, da weiterhin ein Spektrum mit definierter Anzahl an Signalen vorlag (siehe Abbildung 3.26). Sie konnten dem entsprechenden Dimer **C\_Dimer** zugeordnet werden (Reaktionsgleichung siehe Schema 3.16 auf der nächsten Seite).



**Abbildung 3.26:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$  von **C** (unten) und **C\_Dimer** (oben). Das obere Spektrum wurde von derselben Probe nach sechs Tagen ohne weitere Aufarbeitung gemessen.

Im Dimer sind zwei Monomere über die ehemaligen Fluoren-9-on-Einheiten verbunden. Außerdem erfolgt bei der Dimerisierung eine Öffnung des Siloxiranrings (Si-O-Bindungsbruch), sodass sich im Dimer eine Hydroxyl-Gruppe am Siliciumatom befindet.

Durch diesen Prozess entsteht ein ausgedehntes  $\pi$ -System, wodurch sich die dunkle Farbe der Verbindung erklärt.

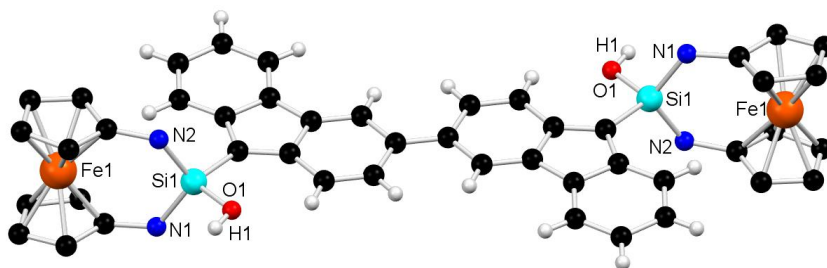


**Schema 3.16:** Dimerisierung von zwei Molekülen **C** zu **C\_Dimer** innerhalb von sechs Tagen in Benzol.

Hemberger und Fischer beschrieben vor einigen Jahren unterschiedliche Dimerisierungsmöglichkeiten von Fluorenyl-Radikalen.<sup>[264]</sup> DFT-Rechnungen ergaben dabei zusätzlich zu dem experimentell erhaltenen Produkt acht weitere denkbare, dimere Produkte, die energetisch nah beieinander liegen. Eines dieser Dimere weist die gleiche Verknüpfungsposition auf, an der auch bei **C** zu **C\_Dimer** eine Bindung entstanden ist. Dies lässt einen ebenfalls radikalischen Mechanismus für die Dimerisierung von **C** zu **C\_Dimer** vermuten.

Von der Verbindung **C\_Dimer** wurden Kristalle erhalten. Das Ergebnis einer Strukturanalyse ist in Abbildung 3.27 auf der kommenden Seite zu sehen. **C\_Dimer**·2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> weist  $C_{2h}$ -Symmetrie auf, die durch die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) vorgegeben ist. Die Spiegelebene verläuft durch das ausgedehnte  $\pi$ -System und die dazu senkrechte Achse durch die neu geknüpfte Bindung zwischen den ehemaligen Fluorenyl-Einheiten, sodass z.B. N1 und N2 auf N1' und N2' abgebildet werden. Die asymmetrische Einheit enthält dabei eine halbe Formeleinheit und ein Benzolmolekül. Um Strukturdaten des Dimers zu vergleichen, bieten sich sowohl das Monomer **C** als auch die Verbindung **1DippSiH(OH)** an. Was zunächst auffällt, sind die stark voneinander abweichenden Torsionswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe beim Monomer mit  $16.59^\circ$  gegenüber dem Dimer mit nur  $0.17^\circ$ . Die Si1–N- und Si1–C-Bindungslängen haben sich dagegen kaum verändert. Der Si–OH-Abstand passt gut zu der entsprechenden Bindungslänge von **1DippSiH(OH)**. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung des Dimers liegt mit  $-65.6$  ppm deutlich näher bei der des

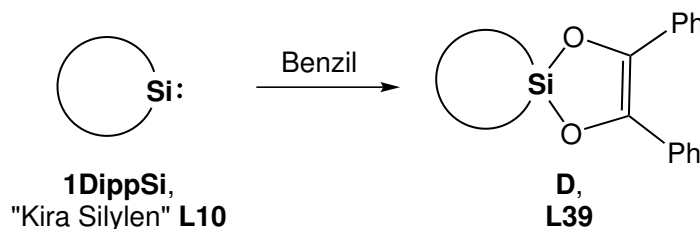
Monomers (-62.1 ppm) als bei der entsprechenden Verschiebung von **1DippSiH(OH)** (-45.7 ppm). Dies ist vermutlich auf die höhere Ähnlichkeit der Koordinationsumgebung in den Fällen von **C** und **C\_Dimer** zurückzuführen.



**Abbildung 3.27:** Molekülstruktur von **C\_Dimer**·2  $C_6H_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.729(2), Si1-N2 1.730(3), Si1-O1 1.635(2), N1-Si1-N2 111.7(1). Das Lösemittel, Dipp-Gruppen und am 1,1'-Ferrocendiyllückgrat gebundene Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Da gezeigt werden konnte, dass die Umsetzung von **1DippSi** mit Fluoren-9-on zu dem definierten Produkt **C** führt und dabei ein Siloxiran entsteht, wurde davon ausgegangen, dass Ähnliches mit Diazafluoren-9-on passiert. Es fand eine Reaktion statt, die im Vergleich zur Umsetzung mit Fluoren-9-on schon innerhalb von einer Minute eine tief dunkle Farbe annahm. Leider war das  $^1H$ -NMR-Spektrum des entstandenen Gemisches wegen der Fülle an Signalen nicht interpretierbar. Aus diesem Grund wurden Versuche mit Diazafluoren-9-on nicht weiter verfolgt.

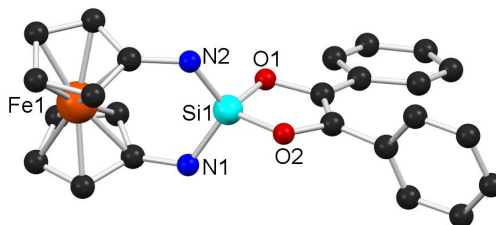
Benzil ist ein nicht-enolisierbares Diketon. In Einzelfällen sind Reaktionen zwischen Silylenen und dem genannten Diketon bekannt. Diese führen zu [4+1]-Cycloadditionenprodukten, die fünfgliedrige Ringe mit je zwei Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen sowie einem Siliciumatom enthalten.<sup>[136,138]</sup> Mit **1DippSi** wurde eine analoge Reaktion beobachtet (siehe Schema 3.17). Das Produkt **D** konnte kristallin isoliert werden.



**Schema 3.17:** Allgemeine Darstellung einer Reaktion zwischen Benzil und entweder **1DippSi** oder dem „Kira-Silylen“ **L10**.<sup>[98]</sup> Es entstehen die Produkte **D** bzw. **L39**.<sup>[136]</sup>



Die Molekülstruktur von **D** ist in Abbildung 3.28 zu sehen. **D** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), wobei eine Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit enthalten ist. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind sowohl gegeneinander verkippt ( $9.49^\circ$ ) als auch stark verdreht ( $20.42^\circ$ ) und die Si1,N1,N2-Ebene ist um  $21.5^\circ$  in Bezug zu derjenigen, die von den Atomen Fe1, N1 und N2 gebildet wird, abgewinkelt.



**Abbildung 3.28:** Molekülstruktur von **D** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 1.702(2), Si1-N2 1.699(2), Si1-O1 1.667(1), Si1-O2 1.661(2), N1-Si1-N2 113.0(1), O1-Si1-O2 95.33(9). Dipp-Gruppen sowie alle Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die Si–O-Bindungslängen sowie der O1–Si–O2-Winkel passen gut zu denen, die für **L39**<sup>[136]</sup> bestimmt wurden (siehe Tabelle 3.11). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen der beiden Verbindungen liegen allerdings sehr weit auseinander, was angesichts der unterschiedlichen Bindungspartner am jeweiligen Siliciumatom nachvollziehbar ist. **D** liefert ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das demjenigen von **1DippSi** sehr ähnlich ist, wenn die Ph-Protonen außer Acht gelassen werden. Dies zeigt an, dass **D** und **1DippSi** auf der NMR-Zeitskala im zeitlichen Mittel die gleiche Symmetrie besitzen ( $C_{2v}$ ). Es wird daher hier nicht abgebildet.

**Tabelle 3.11:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **D** und **L39**.<sup>[136]</sup>

	Si-O	O-Si-O	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	
<b>D</b>	1.667(1) 1.661(2)	95.33(9)	-46.9	[20]
<b>L39</b>	1.6822(13) 1.6804(13)	93.84(6)	40.1	[136]

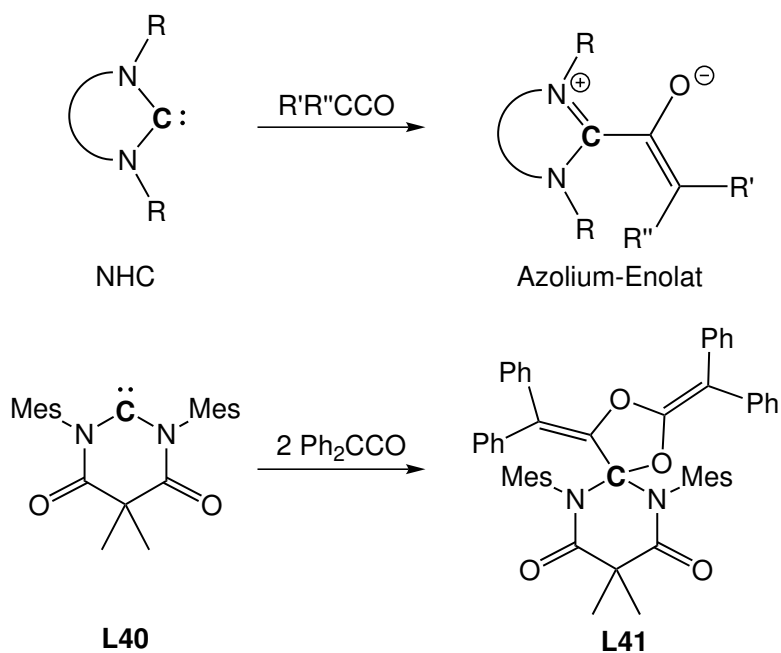
### 3.4.2.2 Reaktionen mit Ketenen

Wie bereits zuvor in dieser Arbeit dargelegt wurde, spielt die Aktivierung kleiner Moleküle eine wichtige Rolle in chemischen Prozessen.<sup>[143]</sup> Eine Reaktion zwischen Ammoniak und **1DippSi** war erfolgreich. Da aber eine direkte CO-Aktivierung mit **1DippSi** nicht stattfand, soll an dieser Stelle auf ein anderes Experiment eingegangen werden, in dem versucht wurde, **1DippSi** formal mit CO umzusetzen.

Die Chemie der Carbene ist schon seit sehr langer Zeit mit derjenigen von Ketenen verknüpft. Anfang des letzten Jahrhunderts wurde bereits über thermische Decarbonylierungsreaktionen von Ketenen berichtet, bei denen Carbene entstanden, die über ihre Folgeprodukte nachgewiesen wurden.<sup>[265]</sup> Andersherum sind Umsetzungen transienter Carbene mit CO zu Ketenen als typische Abfangreaktionen bekannt.<sup>[266]</sup> Ähnliche Umsetzungen sind auch in der Koordinationssphäre von zentralen Metallatomen möglich, sodass entweder aus je einem Carbonyl- und Carben-Liganden ein Keten-Ligand entsteht<sup>[267]</sup> oder ausgehend von einem Keten-Liganden ein CO- und ein entsprechender Carben-Ligand.<sup>[268]</sup> Wenn also Ketene als Carben- und CO-Quelle zugleich fungieren können, wäre vielleicht eine formale Umsetzung von **1DippSi** mit CO bei einer Umsetzung mit einem Keten möglich.

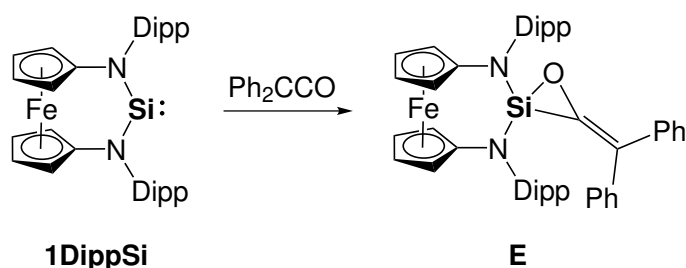
Reaktionen zwischen Ketenen und NHCs sind bereits bekannt.<sup>[59,60,258,259]</sup> Sie resultieren nicht in einem neuen Keten durch Übertragung eines CO-Moleküls, sondern zumeist in Azolium-Enolaten (siehe Schema 3.18 oben auf der folgenden Seite). Bereits eine Umsetzung des cyclischen Diamidocarbens **L40** z.B. mit Diphenylketen führt zu einem ganz anderen Produkt, da in diesem Fall zwei Äquivalente des Ketens mit einem Äquivalent des Carbens reagieren. Es entsteht **L41**, welches einen Dioxolanring trägt (siehe Schema 3.18 unten).<sup>[59]</sup> Dieses überraschende Ergebnis weist darauf hin, dass der Ausgang einer Umsetzung von **1DippSi** mit Ketenen schwer vorauszusagen ist.

**1DippSi** reagiert unter milden Bedingungen zügig mit Diphenylketen (siehe Schema 3.19 auf der nächsten Seite). Es konnte eine formale [2+1]-Cycloaddition beobachtet werden, bei der das Silaallenoxid **E** entsteht. Es verknüpft damit als erste Verbindung die beiden interessanten Klassen der Silaallene<sup>[269,270]</sup> und der Allenoxide.<sup>[271–273]</sup> **E** wurde kristallin isoliert, sodass eine Strukturanalyse durchgeführt werden konnte. Deren Ergebnis ist in Abbildung 3.29 auf Seite 87 zu sehen. **E** weist  $C_s$ -Symmetrie auf, die durch die



**Schema 3.18:** Oben: Fünfgliedrige NHCs mit verschiedenen Rückgraten und aromatischen N-ständigen Substituenten R ( $R = \text{Mes}, \text{Ph}$ ) reagieren mit verschiedenen Ketenen ( $R = \text{Ph}, \text{Me}; R' = \text{Ph}$ ) zu Azolium-Enolaten.<sup>[59,60]</sup> Unten: Reaktion zwischen **L40** und Diphenylketen zu **L41**.<sup>[59]</sup>

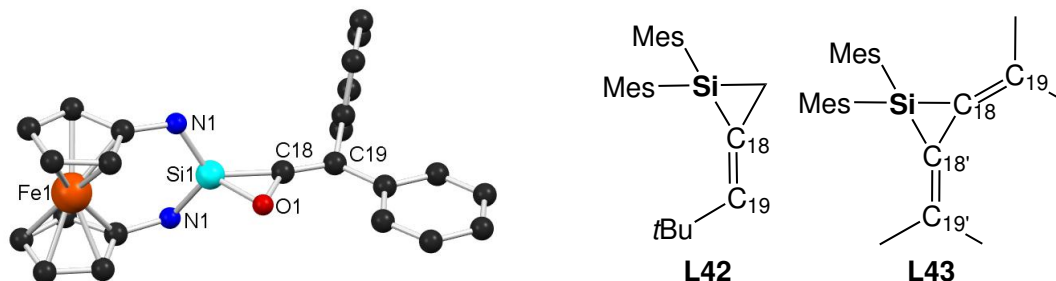
Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) vorgegeben ist. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Fe1, O1 und C18, sodass die Atome N1 und N1' aufeinander abgebildet werden. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit  $5.91^\circ$  etwas gegeneinander verkippt, aber nicht verdreht. Die Si1,N1,N1'- und die Fe1,N1,N1'-Ebene spannen einen Winkel von  $29.9^\circ$  zueinander auf.



**Schema 3.19:** Reaktion zwischen **1DippSi** und Diphenylketen zu **E**.

Weitere Merkmale der Struktur sind in Tabelle 3.12 auf Seite 88 zusammengefasst und den Werten anderer Verbindungen gegenübergestellt. Da dies das bisher erste Silaallenoxid ist, müssen Verbindungen zum Vergleich herangezogen werden, die strukturell nur teilweise mit **E** übereinstimmen. Dafür wurden die zuvor bereits diskutierten Verbindungen

$\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  aus der Reaktion von **1DippSi** mit Fluoren-9-on sowie **L37** und **L38** (siehe Abbildung 3.25 auf Seite 80) ausgewählt, weil sie je einen Siloxiranring beinhalten, der formal auch bei **E** vorhanden ist. Außerdem wurden **L42** und **L43** (siehe Abbildung 3.29 Mitte und rechts) für einen Vergleich der Si–C-Abstände, der C–C-Doppelbindungslängen und der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen herangezogen.



**Abbildung 3.29:** Links: Molekülstruktur von **E** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.697, Si1-O1 1.712, Si1-C18 1.780, O1-C18 1.456, N1-Si1-N2 115.2. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die beiden Dipp-Gruppen sowie alle Wasserstoffatome ausgeblendet. Rechts: Alkylidensilacyclopropane **L42**<sup>[274]</sup> und **L43**<sup>[275]</sup> Benennung der im Text diskutierten Kohlenstoffatome zum besseren Vergleich analog zu denjenigen von **E**.

Die Si–O-Bindungslängen von  $\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ , **L37** und **L38** sind sehr ähnlich. Für die Si–C-Abstände dieser drei Verbindungen gilt dies ebenso. Sie passen zusätzlich sehr gut zu den entsprechenden Bindungslängen von **L42** und **L43**. **E** weist einen längeren Si–O- und einen kürzeren Si–C-Abstand auf, als alle in Tabelle 3.12 aufgeführten Verbindungen. Diese Unterschiede der Bindungslängen führen zu einem spitzeren Si–O–C-Winkel bei **E** (67.84°) z.B. im Verhältnis zu dem von  $\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  (71.11°). Sowohl die C18–C19-Doppelbindung als auch der N–Si–N-Bindungswinkel von  $\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  sind unauffällig und passen zu entsprechenden Werten der Verbindungen in Tabelle 3.12. Der N–Si–N-Bindungswinkel von **L37** kann wegen der kleineren Ringgröße des N-Heterocyclus' und der höheren Koordinationszahl des Siliciumatoms nicht gut zum Vergleich herangezogen werden.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen von **C** und **E** liegen sehr nah beieinander (siehe Tabelle 3.12). Die chemischen Verschiebungen von **L37** und **L38** sind aus bereits genannten Gründen auch hier leider nicht gut zum Vergleich geeignet. **L42** und **L43** tragen ausschließlich C-gebundene Siliciumatome, sodass für diese Verbindungen Signale detektiert wurden, die im Verhältnis zu der Verschiebung von **E** deutlich ins hohe Feld verschoben sind.

**Tabelle 3.12:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] des Silaallenoxids **E**, verschiedener Siloxirane<sup>[257][137]</sup> und Alkylidensilacyclopropane.<sup>[274,275]</sup> a) Strukturdaten von **C·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

	Si1-O1	Si1-C18	C18-C19	N-Si1-N	$\delta^{29}\text{Si}$	
<b>E</b>	1.712(2)	1.780(3)	1.344(5)	115.16(12)	-64.8	[20]
<b>C<sup>a</sup></b>	1.656(5)	1.852(7)		112.7(3)	-62.1	[20]
<b>L37</b>	1.6462(11)	1.8461(15)		70.48(5)	-104.8	[257]
<b>L38</b>	1.666(1)	1.849(2)			4.7	[137]
<b>L42</b>		1.836(7)	1.310(11)		-77.8	[274]
<b>L43</b>		1.843(3)	1.333(4)		-89.7	[275]

Erste Experimente mit dem nur in der Kälte einige Stunden haltbaren Methylphenylketen deuteten auf eine zu Diphenylketen analoge Reaktion mit **1DippSi** hin. Das vermutete Produkt **F** trägt im Vergleich zu **E** anstelle einer der Ph-Gruppen einen Me-Rest. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **E** und **F** zeigten sich ähnliche Aufspaltungsmuster der Signale und in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit -65.5 ppm für **F** und -64.8 ppm für **E** nah beieinander liegende Signale detektiert (siehe Kapitel 5.2.2.11 und 5.2.2.12 des experimentellen Teils). Bisher wurden keine Hinweise für die Entstehung zwei verschiedener Konfigurationsisomere von **F** gefunden.

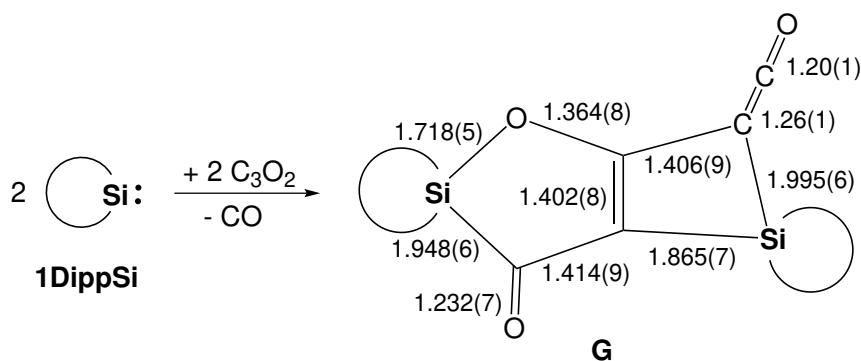
Da Reaktionen mit Ketenen sehr spannende Ergebnisse lieferten, wurde auch die Reaktion von **1DippSi** gegenüber einem Diketen untersucht. Das dem Aufbau nach einfachste Diketen ist Kohlenstoffsuboxid ( $\text{C}_3\text{O}_2$  bzw.  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ), welches keine sterisch anspruchsvollen Reste trägt, die eine Reaktion mit **1DippSi** hindern könnten.

Kohlenstoffsuboxid ist ein Gas, das nicht kommerziell in Druckgasflaschen erworben werden kann. In hohen Konzentrationen polymerisiert es bei RT zügig. Diels gelang es aber bereits im Jahr 1906,  $\text{C}_3\text{O}_2$  im Labormaßstab darzustellen.<sup>[276]</sup> Angelehnt an diese Synthese sollte Kohlenstoffsuboxid synthetisiert und anschließend direkt mit **1DippSi** umgesetzt werden. Die Synthesevorschrift von Diels sieht vor, dass Malonsäure und Phosphorpentoxid in einem Rundkolben zügig vermischt werden und der Kolben bald darauf evakuiert wird. Die beiden Feststoffe werden daraufhin auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt und alle entstandenen gasförmigen Produkte in einem weiteren Kolben mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einkondensiert. Neben  $\text{C}_3\text{O}_2$  entsteht auch  $\text{CO}_2$ , das ebenfalls mit **1DippSi** reagieren würde (siehe Kapitel 3.4.3.1 ab Seite 97). Um Kohlenstoffdioxid aus dem entstandenen Gasgemisch zu entfernen, wurde über einen Zeitraum von rund vier Stunden

langsam bis auf RT erwärmt.  $\text{CO}_2$  sublimiert bereits bei ca.  $-78^\circ\text{C}$ , im Gegensatz zu  $\text{C}_3\text{O}_2$ , dessen Schmelzpunkt bei ca.  $6^\circ\text{C}$  liegt. In einem weiteren Kolben wurde **1DippSi**, gelöst in Toluol, vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. In diesen Kolben wurde das erhaltene  $\text{C}_3\text{O}_2$  umkondensiert. Schließlich wurde auch das Reaktionsgemisch wieder auf RT erwärmt.

Alle an dieses Vorgehen<sup>[223,276]</sup> angelehnten Versuche, Kohlenstoffsuboxid in reiner Form zu erhalten, scheiterten. Es stellte sich heraus, dass zusätzlich zum gewünschten Produkt ein großer Anteil Wasser im Reaktionsgemisch vorlag (vgl. Reaktion von **1DippSi** mit Wasser ab Seite 48). Der experimentelle Aufbau und das Vorgehen während der Reaktion mussten daher optimiert werden.

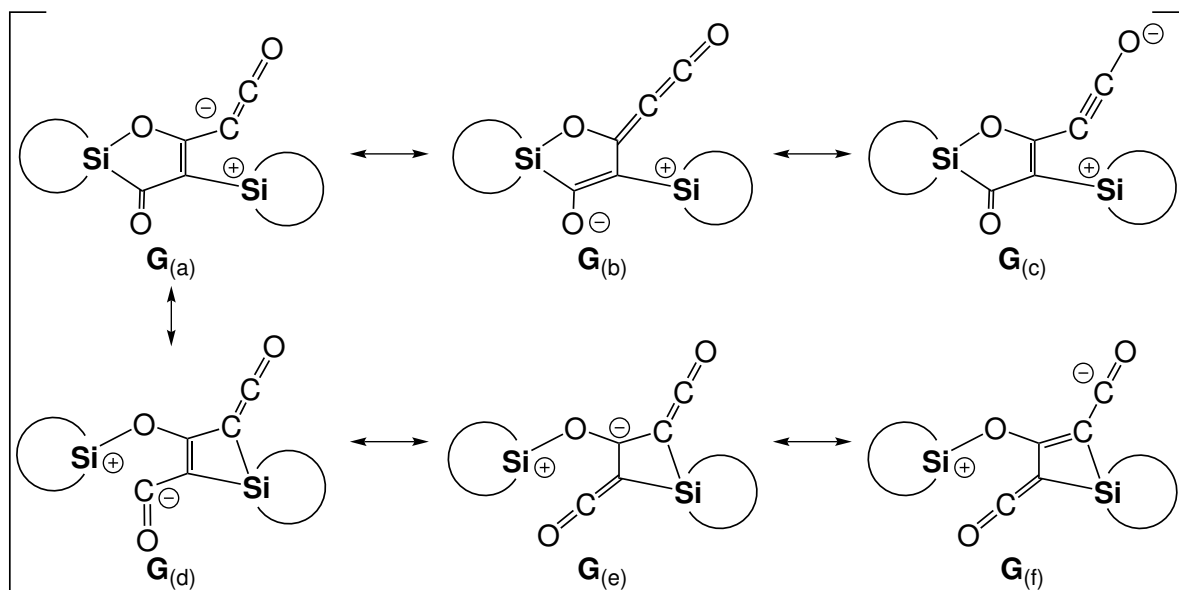
Eine aktuellere Veröffentlichung von Cloke und Kollegen beschreibt die Synthese von  $\text{C}_3\text{O}_2$  sehr detailliert.<sup>[277]</sup> Dabei wird das beim Erhitzen von Malonsäure und Phosphorpentoxid entstehende Gasmisch mit Hilfe von CaO getrocknet. Dieses Vorgehen führte auch in der vorliegenden Arbeit zum Erfolg, sodass trockenes  $\text{C}_3\text{O}_2$  für eine Reaktion mit **1DippSi** zur Verfügung stand (für eine detaillierte Syntheseroute siehe Kapitel 5.2.2.13). **1DippSi** wurde, wie zuvor beschrieben, in der Kälte mit  $\text{C}_3\text{O}_2$  umgesetzt. Dabei fand keine zur Reaktion mit Diphenylketen analoge [2+1]-Cycloaddition statt, sondern eine Umsetzung zu **G** (siehe Schema 3.20).



**Schema 3.20:** Reaktion zwischen zwei Äquivalenten **1DippSi** und zwei Äquivalenten  $\text{C}_3\text{O}_2$ , bei der das Produkt **G** entsteht und  $\text{CO}$  frei wird. Es sind außerdem die durch Strukturanalyse (s.u.) ermittelten Abstände [ $\text{Å}$ ] zwischen den Atomen der  $\text{C}_5\text{O}_3$ -Einheit angegeben.

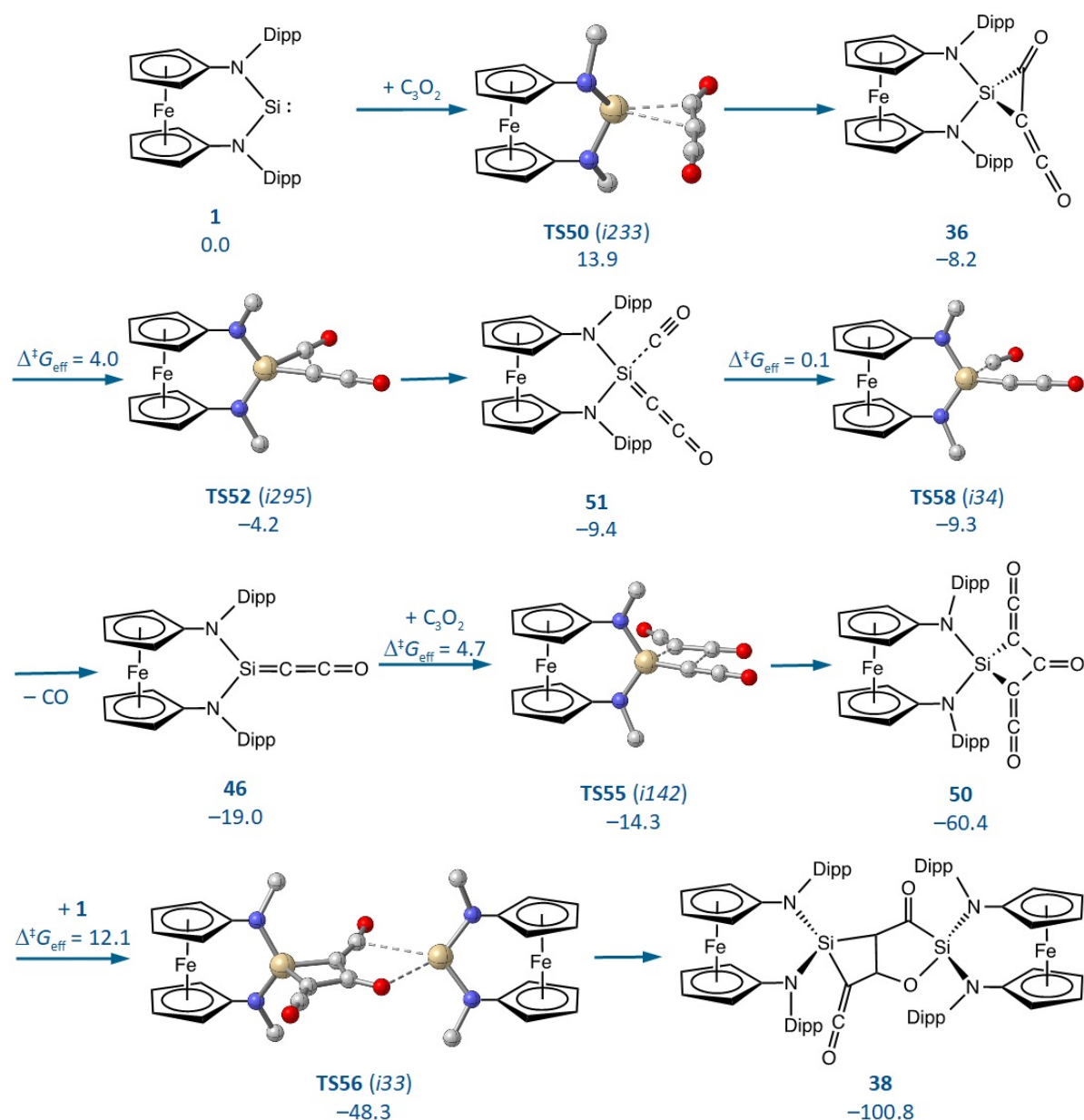
Offensichtlich reagieren äquimolare Mengen beider Verbindungen miteinander. Zusätzlich zu **G** entsteht Kohlenstoffmonoxid. Das Freiwerden von  $\text{CO}$  ist insofern nachvollziehbar, als dass Ketene, wie zuvor beschrieben, ebenso gleichzeitig als Carben- und  $\text{CO}$ -Lieferanten

angesehen werden können.<sup>[265,268]</sup> Wegen der zum Teil für eine Einfachbindung ungewöhnlich langen Si–C-Abstände sind verschiedene mesomere Grenzstrukturen denkbar (siehe Schema 3.21).



**Schema 3.21:** Zusätzliche mesomere Grenzstrukturen  $G_{(a-f)}$  der Verbindung  $G$ . Die Grenzstrukturen  $G_{(a)}$  und  $G_{(d)}$  können über die im vorherigen Schema 3.20 gezeigte Grenzstruktur in einander überführt werden.

Berechnungen zufolge findet bei der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $C_3O_2$  initial eine [2+1]-Cycloaddition zwischen dem Siliciumatom von **1DippSi** und zwei Kohlenstoffatomen einer Doppelbindung eines Kohlenstoffsuboxidmoleküls statt. Daraufhin wird die verbleibende Bindung zwischen diesen Kohlenstoffatomen gelöst. Schließlich dissoziiert das am Siliciumatom befindliche CO-Molekül ab und es entsteht das Silakumulen 46 (siehe Schema 3.22 auf der folgenden Seite). Im Anschluss erfolgt eine [2+2]-Cycloaddition mit einem weiteren Molekül  $C_3O_2$ , aus der die Verbindung 50 resultiert. Mit einem weiteren Molekül **1DippSi** entsteht nach der nun letzten Cycloaddition ein fünfgliedriger Ring aus je einem Silicium- und Sauerstoffatom sowie drei Kohlenstoffatomen. Insgesamt werden dabei nur kleine Energiebarrieren von bis zu 13.9 kcal/mol überwunden.<sup>[20]</sup>

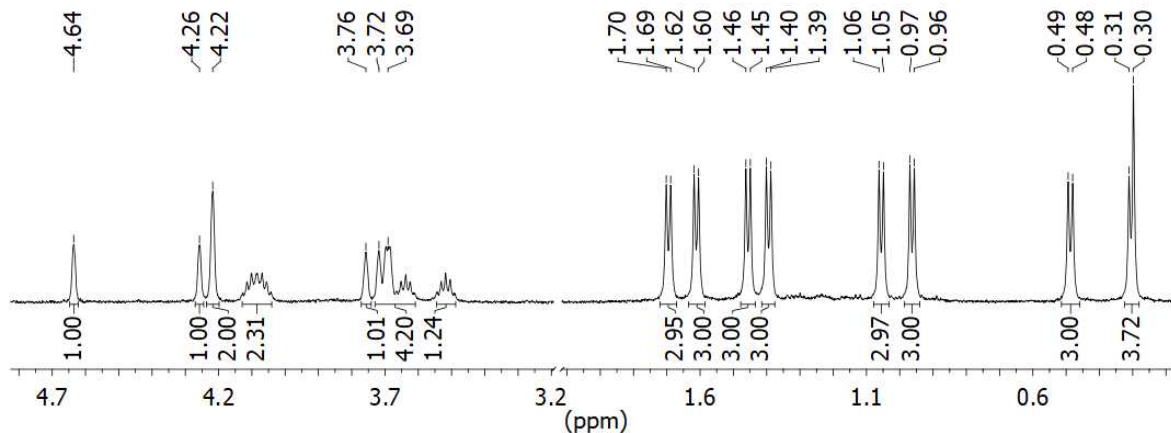


**Schema 3.22:** Berechnete Energien und Energiebarrieren der Reaktion zwischen **1DippSi** und  $C_3O_2$  zu **G** (PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden sieben Signale für Cyclopentadienyl-Protonen (sechs Signale mit einem Integral von eins und eines mit einem Integral von zwei), vier Septetts für *iPr-CH*-Protonen und acht Dupletts für *iPr-CH*<sub>3</sub>-Protonen zugeordnet. Die Daten passen zu der unsymmetrischen Verbindung **G** (siehe Abbildung 3.30). Die beiden Siliciumatome von **G** sind nicht äquivalent und verursachen erwartungsgemäß zwei Signale bei einer  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messung. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale (-46.7, -59.7 ppm) befinden sich in einer ähnlichen Region wie die von der teilweise



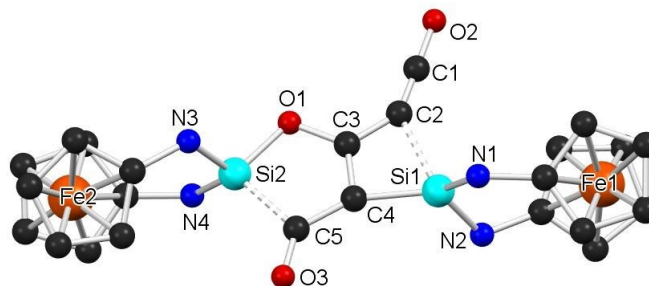
vergleichbaren Verbindung **L44**<sup>[278]</sup> (-63.2 ppm) (siehe Abbildung 3.32 links auf Seite 94 und Tabelle 3.13 auf Seite 95).



**Abbildung 3.30:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **G** gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

**G** wurde als kristalliner Feststoff isoliert und die erhaltenen Kristalle waren für eine Strukturanalyse geeignet. Die in Abbildung 3.31 gezeigte Molekülstruktur trug wesentlich zur Interpretation der NMR-Spektren und des Reaktionsablaufs bei. **G** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Die asymmetrische Einheit enthält dabei eine Formeleinheit und 1.5 Benzolmoleküle. Die jeweiligen Ferroceneinheiten sind mit Torsionswinkeln von  $20.92^\circ$  bzw.  $24.87^\circ$  und Verkipfungswinkeln von  $11.97^\circ$  bzw.  $13.03^\circ$  vergleichsweise stark verzerrt. Die Winkel, die jeweils von den Si,N,N- und Fe,N,N-Ebenen aufgespannt werden, betragen  $32.7^\circ$  (Si1) und  $23.4^\circ$  (Si2). Die N-Si-N-Bindungswinkel ergeben  $110.7(2)^\circ$  respektive  $110.4(2)^\circ$  und ähneln damit den entsprechenden Winkeln der meisten in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen mit 1,1'-Ferrocendiylrückgrat.

Der Vergleich weiterer Bindungslängen und -winkel von **G**· $1.5\text{C}_6\text{H}_6$  fällt nicht leicht, da das auf Seite 94 in Abbildung 3.32 unten rechts gezeigte Strukturmotiv bisher einzigartig ist. Zwischen den beiden Siliciumatomen zweier ehemaliger **1DippSi**-Moleküle befindet sich eine  $\text{C}_5\text{O}_3$ -Einheit. Dabei ist eines der Siliciumatome in einen fünfgliedrigen Ring integriert, der neben diesem noch ein direkt an das Siliciumatom gebundenes Sauerstoffatom und drei Kohlenstoffatome beinhaltet. Ein weiteres Sauerstoffatom befindet sich exocyclisch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Zwei der Kohlenstoffatome gehören gleichzeitig auch zum formal viergliedrigen Ring der  $\text{C}_5\text{O}_3$ -Einheit, in dem sich auch das zweite Siliciumatom befindet. An diesem Ring ist eine exocyclische  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppe gebunden. Teile der

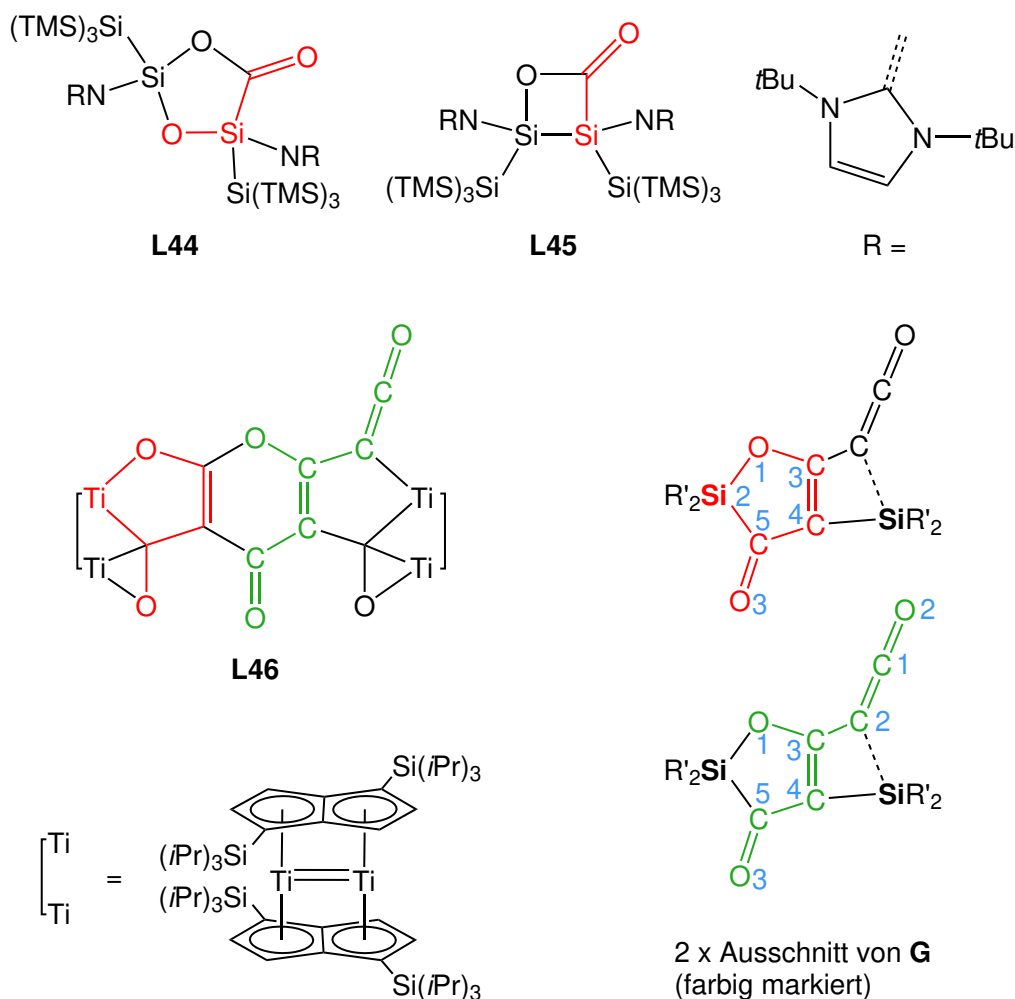


**Abbildung 3.31:** Molekülstruktur von  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{N4-Si2}$  1.706(5),  $\text{Si2-N3}$  1.726(5),  $\text{N1-Si1}$  1.710(5),  $\text{Si1-N2}$  1.718(5),  $\text{Si2-O1}$  1.718(5),  $\text{O1-C3}$  1.364(8),  $\text{C3-C4}$  1.402(8),  $\text{C4-C5}$  1.414(9),  $\text{C5-Si2}$  1.948(6),  $\text{C5-O3}$  1.232(7),  $\text{C3-C2}$  1.406(9),  $\text{C2-C1}$  1.26(1),  $\text{C1-O2}$  1.20(1),  $\text{C2-Si1}$  1.995(6),  $\text{Si1-C4}$  1.865(7),  $\text{N1-Si1-N2}$  110.8(2),  $\text{N3-Si2-N4}$  110.6(2),  $\text{O1-Si2-C5}$  91.7(2). Die vergleichsweise großen Abstände zwischen  $\text{Si1}$  und  $\text{C2}$  bzw.  $\text{Si2}$  und  $\text{C5}$  sind mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden Lösemittelmoleküle, Dipp-Gruppen sowie alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

Struktur von  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$  sind in Abbildung 3.32 farbig markiert. Diese Bereiche sind auch in den in dieser Abbildung dargestellten Verbindungen **L44**, **L45**<sup>[278]</sup> und **L46**<sup>[277]</sup> zu finden. Außerdem können die  $\text{Si2-O1}$ - und die  $\text{Si2-C5}$ -Einfachbindungen von  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$  mit den entsprechenden Bindungslängen des Siloxiransolvats  $\mathbf{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , dem Silaallenoxid **E** und der Verbindung **D**, die bei der Reaktion von **1Dipp** mit Benzil entstanden ist, verglichen werden (siehe Tabelle 3.13 auf Seite 95). Außerdem steht die berechnete Molekülstruktur  $\mathbf{G}_{\text{berechnet}}$  zur Verfügung. Zunächst kann darüber gesagt werden, dass alle im Folgenden diskutierten Bindungslängen von **G** bis auf den  $\text{Si1-C2}$ -Abstand im Rahmen der Standardabweichungen mit denjenigen von  $\mathbf{G}_{\text{berechnet}}$  übereinstimmen (siehe Tabelle 3.13 auf Seite 95).<sup>[20]</sup>

$\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$  weist im Verhältnis zu  $\mathbf{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  und **D** einen etwas größeren Si–O-Abstand auf. Im Vergleich zur entsprechenden Bindung von **E** ist er fast identisch. Der diskutierte Abstand ist bei **L44** zwar deutlich kleiner als bei  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$ , aber bereits in der Veröffentlichung wird darauf hingewiesen, dass die Bindungen der Si–O–Si-Einheit etwas verkürzt sind und dagegen die der  $\text{CO}_2$ -Einheit zwischen den beiden Siliciumatomen eher dativer Natur und dadurch elongiert sind. Die Si–C-Abstände von  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$  passen unterschiedlich gut zu den entsprechenden Bindungslängen der anderen in Tabelle 3.13 auf Seite 95 aufgeführten Verbindungen. Während der Abstand zwischen  $\text{Si1}$  und  $\text{C4}$  nur geringfügig die Summe der Kovalenzradien von  $1.84 \text{Å}$ <sup>[207]</sup> übersteigt und gut mit vergleichbaren Si–C-Bindungslängen von  $\mathbf{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , **L44** und **L45** übereinstimmt, sind die

Si2–C5- und Si1–C2-Abstände deutlich größer als die eben angesprochene Summe. Sie können mit Entfernungen von 1.948(6) Å bzw. 1.995(6) Å eher als schwache Bindungen oder Interaktionen der jeweiligen Atome angesehen werden und deuten daraufhin, dass die mesomeren Grenzstrukturen  $\mathbf{G}_{(a)}$  und  $\mathbf{G}_{(d)}$  einen nennenswerten Beitrag besitzen (siehe mesomere Grenzstrukturen in Schema 3.21 auf Seite 90). Die Si1–C2-Bindungslänge ist sogar etwas länger als diejenige der berechneten Struktur  $\mathbf{G}_{\text{berechnet}}$  (1.9523 Å; M06L/6-31+G(d,p)<sup>[279,280]</sup>).



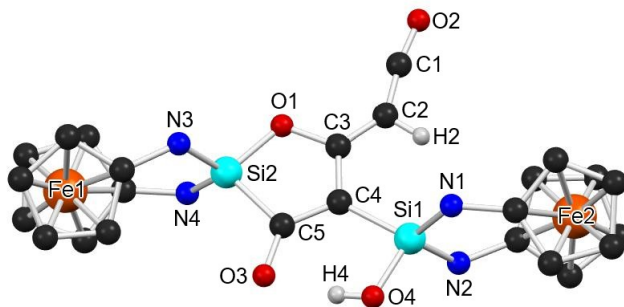
**Abbildung 3.32:** Oben: Verbindungen **L44** und **L45**.<sup>[278]</sup> Die rot markierten Bereiche werden für einen Vergleich mit  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  herangezogen (siehe auch Tabelle 3.13). Mitte/unten rechts: Zwei Mal derselbe Ausschnitt von  $\mathbf{G}$ . Verschiedene Bereiche sind für einen leichteren optischen Vergleich mit den anderen abgebildeten Strukturen rot bzw. grün markiert. Blaue Zahlen dienen zur leichteren Zuordnung der jeweiligen Atome im Text. Sie sind angelehnt an die Nummerierung der Atome in der Molekülstruktur von  $\mathbf{G} \cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  aus Abbildung 3.31. Mitte/unten links: Titankomplex **L46** mit einer  $\text{C}_3\text{O}_2$ -Trimer-Einheit.<sup>[277]</sup> Mit  $\mathbf{G} \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_6$  vergleichbare Bereiche sind rot und grün markiert.

Die C5–O3-Bindungslänge von **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** ist etwas kürzer als die entsprechenden Längen von **L44** und **L45**. Die C1–C2- und C1–O2-Bindungslängen von **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** sowie alle angegebenen Atomabstände von **L46** weisen große Standardabweichungen auf, sodass eine detaillierte Diskussion dieser Bindungslängen nicht zielführend ist. Es kann aber eine andere Verbindung, die ausgehend von **G** dargestellt wurde, zum Vergleich herangezogen werden. Diese wird im Folgenden zunächst kurz vorgestellt.

**Tabelle 3.13:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **G**, **L44**, **L45**, **L46**, **H** und Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)keten **L47**. Der C5-O3-Abstand ist für einen einfacheren Vergleich zweimal angegeben. a) Strukturdaten von den Solvaten **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** bzw. **H·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**

	Si2-O1	Si2-C5	C5-O3	O1-Si2-C5	$\delta^{29}\text{Si}$		
<b>G<sup>a)</sup></b>	1.718(5)	1.948(6)	1.232(7)	91.7(2)	-46.7, -59.7		[20]
<b>G<sub>berechnet</sub></b>	1.7283	1.9563	1.2174	91.94			[20]
<b>C·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	1.656(5)	1.852(7)			-62.1		[20]
<b>D</b>	1.667(1)				-46.9		[20]
	1.661(2)						
<b>E</b>	1.712(2)	1.780(3)			-64.8		[20]
<b>L44</b>	1.574(6)	2.093(11)	1.290(13)	90.5(4)	-54.4, <b>-63.2</b>		[278]
<b>L45</b>		1.948(6)	1.194(8)		-35.6, <b>-37.1</b>		[278]
	C1-O2	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-O3	
<b>G</b>	1.20(1)	1.26(1)	1.406(9)	1.402(8)	1.414(9)	1.232(7)	[20]
<b>G<sub>berechnet</sub></b>	1.1567	1.3018	1.4262	1.3846	1.4428	1.2174	[20]
<b>L46</b>	1.16(2)	1.40(3)	1.32(3)	1.40(2)	1.52(3)	1.22(2)	[277]
<b>H<sup>a)</sup></b>	1.179(6)	1.302(6)	1.321(6)	1.453(6)	1.385(6)	1.352(5)	
<b>L47</b>	1.166(3)	1.299(3)					[281]

Wie schon zu Anfang dieses Unterkapitels angesprochen wurde, sind Siloxiran-Verbindungen wegen der hohen Ringspannung besonders reaktiv und somit gut für Folgesynthesen geeignet. Auch mit **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** scheint interessante Folgechemie möglich zu sein, und zwar wegen des hier vorliegenden viergliedrigen Rings. Werden nämlich Kristalle von **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** in Perfluorpolyether (Fomblin<sup>®</sup>) an der Luft gelagert, findet im Verlauf einiger Stunden eine quantitative Reaktion mit H<sub>2</sub>O statt, bei der die kristalline Struktur erhalten bleibt. Das ist vor allem dann möglich, wenn die Packung der Moleküle im Kristall große "Lücken" bzw. Kanäle aufweist und auf diese Weise kleine Moleküle hineindiffundieren können. Die Kristalle waren weiterhin für eine Strukturanalyse geeignet, und es konnte die Molekülstruktur von **H**, dem Reaktionsprodukt mit Wasser, ermittelt werden (siehe Abbildung 3.33 auf der nächsten Seite).



**Abbildung 3.33:** Molekülstruktur von **H·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si2-N3 1.717(3), Si2-N4 1.706(3), Si1-N1 1.736(3), Si1-N2 1.736(3), O3-C5 1.352(5), C5-C4 1.385(6), Si2-C5 1.890(5), Si2-O1 1.673(3), O1-C3 1.386(5), C3-C4 1.453(6), C3-C2 1.321(6), C2-C1 1.302(6), C1-O2 1.179(6), Si1-O4 1.675(3), Si1-C4 1.893(5), N1-Si1-N2 108.4(2), N3-Si2-N4 110.1(2), O1-Si2-C5 90.0(2). Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden Lösemittelmoleküle, Dipp-Gruppen und Wasserstoffatome der Ferrocen-Einheiten ausgeblendet.

Die ungewöhnlich lange und damit offenbar auch besonders reaktive Bindung zwischen Si1 und C2 wurde hydrolytisch gespalten. Formal handelt es sich um einen heterolytischen Bindungsbruch, der in Resonanzstruktur **G<sub>(a)</sub>** widergespiegelt wird. Ausgehend von dieser Resonanzstruktur führt eine Addition von H<sup>+</sup> an das eine negative Formalladung tragende Kohlenstoffatom und die Addition von OH<sup>-</sup> an das eine positive Formalladung tragende Siliciumatom zu Produkt **H**. Dies wirft die in zukünftigen Experimenten zu klärende Fragestellung auf, ob auch gezielt andere Moleküle wie NH<sub>3</sub> oder Acetylen durch Diffusionsexperimente in die Kristalle von **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** eingebracht werden können und zu analogen Folgereaktionen wie mit Wasser führen.

Mit **H·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** liegt nun eine gut mit **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** vergleichbare Verbindung vor, da ein sehr ähnliches C<sub>5</sub>O<sub>3</sub>-Strukturmotiv enthalten ist. Während bei **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** die C2–C3-, C3–C4- und C4–C5-Abstände praktisch identisch sind, ist die C3–C4-Bindungslänge von **H·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Verhältnis etwas länger, die anderen beiden Bindungslängen dagegen etwas kürzer. Bei **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** spricht dies für die Beteiligung verschiedener mesomerer Grenzstrukturen, da sich der Doppelbindungscharakter über diese drei Bindungen verteilt (siehe Schema 3.21 auf Seite 90). Wegen großer Standardabweichungen konnten die Bindungslängen der C=C=O-Einheit von **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** zuvor nicht detailliert diskutiert werden. Die entsprechenden Abstände von **H·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** weisen deutlich kleinere Standardabweichungen auf und sind daher belastbarer. Sowohl die C1–C2- (1.302(6) Å) als auch die C1–O2-Doppelbindung (1.179(6) Å) besitzen eine für Ketene typische Länge (vgl. z.B. Bindungslängen von **L47**<sup>[281]</sup> in Tabelle 3.13 auf Seite 95).

### 3.4.2.3 Abschließende Bemerkungen - Reaktionen mit Carbonylverbindungen

In fast allen Fällen führten Umsetzungen von **1DippSi** mit Carbonylverbindungen zu definierten Produkten. Reaktionen mit Ketonen lieferten dabei häufig Produkte, die in analoger Weise in der Literatur bekannt sind. Die Reaktionen verliefen zumeist sowohl zügig als auch sehr geradlinig. Daher könnten die getesteten Carbonylverbindungen auch für Umsetzungen mit dem persistenten Silylen **1MesSi** geeignet sein, um dieses abzufangen und eine größere Vielfalt an Produkten zu erhalten. Außerdem könnte der Einfluss der *N*-ständigen Substituenten in verschiedenen Reaktionen untersucht werden. Besonders interessant wären auch Umsetzungen mit Diphenylketen und Kohlenstoffsuboxid, da bereits mit **1DippSi** und diesen Reagenzien ein ungewöhnliches Verhalten beobachtet wurde. Bei zuerst genannter Reaktion ist **E** entstanden, welches die reaktiven Verbindungsklassen der Silaallene und der Allenoxide verbindet. Nach der Umsetzung mit  $C_3O_2$  konnte **G** in Reinform isoliert werden. Dieses weist eine für Siliciumverbindungen präzedenzlose Struktur mit einer  $C_5O_3$ -Gruppe auf, die sich zwischen zwei ehemaligen Silylen-Einheiten befindet.

Zudem könnten ebenso die entsprechenden Thio-Varianten der Carbonylverbindungen für Umsetzungen mit **1DippSi** genutzt werden. Synthesen für einige Thio-Derivate der Keton- und Keten-Vertreter sind bereits bekannt.<sup>[282]</sup>

### 3.4.3 Weitere Reaktionen

In diesem Unterkapitel sind sowohl Umsetzungen zu finden, die bereits bei der Aufarbeitung von **1DippSi** erwähnt wurden, als auch einzelne andere Reaktionen, die weder HX-Insertionen noch Reaktionen mit Carbonylverbindungen zugeordnet werden können. Es sollen daher nicht nur Reaktionen mit  $CO_2$  sowie  $N_2O$  erläutert werden, sondern auch Umsetzungen mit Iodmethan, Diphenyldiselenid und Selen.

#### 3.4.3.1 Reaktion mit Kohlenstoffdioxid

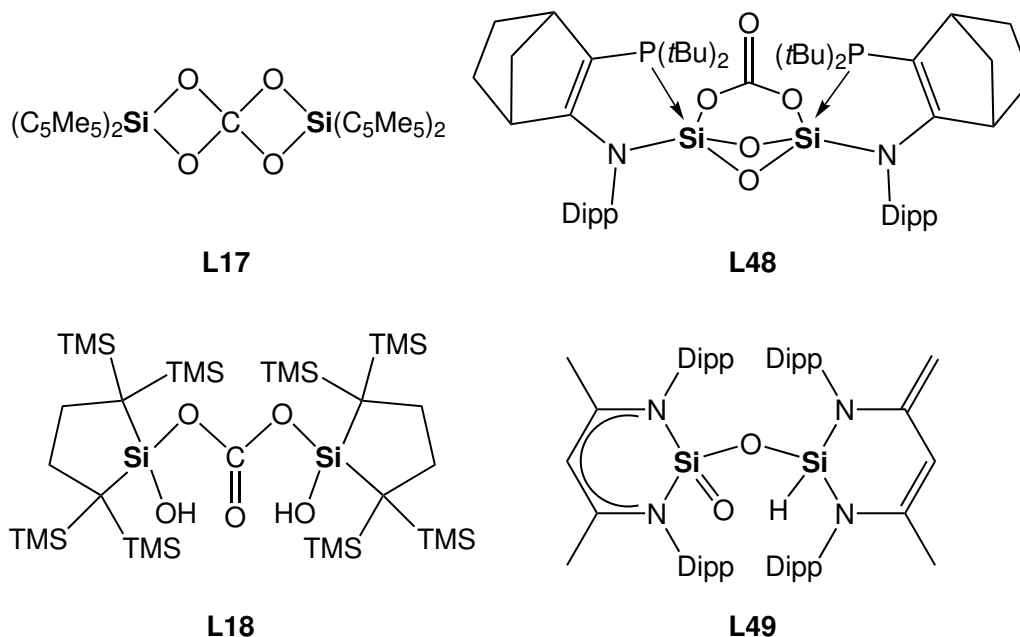
$CO_2$  ist ein Gas, das uns alltäglich umgibt, aber ein zunehmendes Umweltproblem darstellt. Es als Grundbaustein für Synthesen zu nutzen, könnte daher aus vielerlei Hinsicht attraktiv sein. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt wurde, sind viele Ver-

suche unternommen worden, CO<sub>2</sub> synthetisch nutzbar zu machen. Es wird beispielsweise zu CO reduziert,<sup>[157–159]</sup> da dessen industrielle Nutzung bereits gut untersucht ist.<sup>[160–162]</sup>

CO<sub>2</sub> kann auch als Sauerstoffüberträger fungieren. Daher wurden z.B. Versuche unternommen ausgehend von Silylenen und CO<sub>2</sub> Silanone, schwere Vertreter der Ketone, darzustellen.<sup>[166,283,284]</sup> Während allerdings die Substanzklasse der Ketone viele isolierbare Vertreter beinhaltet, sind schwere Ketone, die anstelle des sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatoms die Elemente der IV. Hauptgruppe höherer Periode tragen, schwer zu isolieren. Sie besitzen eine zunehmend polare E–O-Bindung (E = Si, Ge, Sn, Pb), zeigen daher immer mehr zwitterionischen Charakter und neigen zur Di- bzw. Oligomerisierung.<sup>[284]</sup> Verbindungen mit E = Si werden als Silanone bezeichnet. Bereits Anfang des 20ten Jahrhunderts versuchen Kipping und Mitarbeiter ein freies Silanon zu erhalten, scheiterten allerdings. Noch heute ist die Isolierung eines unstabilierten, freien Silanons als "Kippings Traum" bekannt.<sup>[284–286]</sup> Einzelne Vertreter freier Silanone wurden aber kürzlich publiziert, wie beispielsweise im Jahr 2019 von Iwamoto und Mitarbeitern.<sup>[287]</sup>

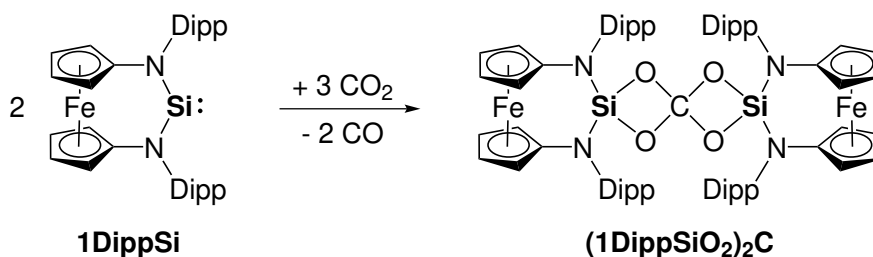
Fakt ist, dass bis heute die Anzahl an Silylenen, die dazu in der Lage sind mit CO<sub>2</sub> zu reagieren, überschaubar klein ist. Die beiden Verbindungen **L17** und **L18** wurden bereits in Kapitel 2.4.3 kurz vorgestellt. **L17** wurde im Jahr 1996 ausgehend von Decamethylsilicocen und CO<sub>2</sub> von Jutzi *et al.* dargestellt. Es zeigt eine CO<sub>4</sub>-Gruppe, die zwei Silicium-Einheiten verbindet (siehe auf der kommenden Seite Abbildung 3.34 links oben).<sup>[156]</sup> Eine ähnliche Reaktion fand mit dem „Kira-Silylen“ statt, wobei die Verbindung nicht auf der Stufe mit CO<sub>4</sub>-Gruppe isoliert werden konnte, sondern eine Folgereaktion mit Wasser zu **L18** erfolgte (siehe Abbildung 3.34 links unten).<sup>[164]</sup> **L10**, das Silylen **L12**<sup>[153]</sup> und ein acyclisches (Imino)(silyl)silylen sind die derzeit einzigen bekannten zweibindigen und zweiwertigen Silylene, für die Reaktionen mit CO<sub>2</sub> publiziert sind (siehe Abbildung 2.12 in Kapitel 2.4.3 ab Seite 20).<sup>[165]</sup> Erstaunlich ist, dass das ADASi **L13** von Aldridge und Jones inert gegenüber CO<sub>2</sub> ist, obwohl es sonst eine hohe Reaktivität zeigt und z.B. dazu in der Lage ist, Ammoniak zu aktivieren.<sup>[102]</sup> Neben den eben genannten Reaktionen zweibindiger Silylene mit CO<sub>2</sub> wurden auch Umsetzungen von intra- bzw. intermolekular stabilisierten Silylenen z.B. von Kato und Baceiredo zu **L48**<sup>[288]</sup> sowie von Driess *et al.* zu **L49**<sup>[283]</sup> veröffentlicht (siehe Abbildung 3.34 rechts). Erst kürzlich konnte außerdem gezeigt werden, dass die Reaktion des Ferrocen-basierten, intramolekular Donor-stabilisierten Bissilylens [**L14**] mit CO<sub>2</sub> zu [**L14**]O<sub>2</sub> führt, bei dem

die Siliciumatome über Sauerstoffatome miteinander verbrückt sind (siehe Kapitel 2.4.3 Abbildung 2.12 auf Seite 26).<sup>[166]</sup>



**Abbildung 3.34:** Übersicht ausgewählter Verbindungen, die nach einer Reaktion eines Silylens mit  $\text{CO}_2$  isoliert werden konnten. Verändert nach Literatur.<sup>[156,164,283,288]</sup>

Mit **1DippSi** kann die Reihe der Silylene, die mit  $\text{CO}_2$  reagieren, um eine Verbindung erweitert werden. Die Umsetzung erfolgt wie in Schema 3.23 gezeigt. Zwei Äquivalente des Silylens reagieren dabei mit drei Äquivalenten  $\text{CO}_2$ . Es entstehen sowohl **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C** als auch CO.



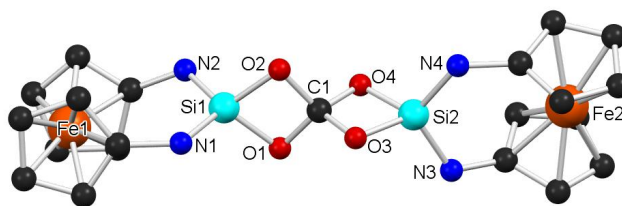
**Schema 3.23:** Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{CO}_2$ . Es entstehen **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C** und Kohlenstoffmonoxid.

**(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C** erzeugt wegen der hohen Symmetrie auf der NMR-Zeitskala ( $D_{2h}$ ) einfach aufgebaute NMR-Spektren, die aus diesem Grund an dieser Stelle nicht abgebildet sind. Dennoch sollen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des Signals der  $\text{CO}_4$ -Einheit und das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum hier diskutiert werden. Alle in Tabelle 3.14 auf der übernächsten



Seite aufgeführten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen weichen stark voneinander ab. Dies ist allerdings aufgrund der unterschiedlichen Bindungspartner der jeweiligen Siliciumatome verständlich.  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  zeigt zwar eine chemische Verschiebung, die zu zwei der vier Signalen von **L49** passt, die entsprechenden Siliciumatome, die die Verschiebungen erzeugen, können aber nur schlecht verglichen werden. Es handelt sich im Fall von **L49** um das SiH-Siliciumatom der Verbindung. Für dasjenige, das wie  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  zusätzlich zu den beiden Stickstoffatomen zwei Sauerstoffatome gebunden hat, wurde ein deutlicher Hochfeldshift beobachtet. Dieser passt wie erwähnt nicht zur Verschiebung von  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{CO}_4$ -Einheiten von  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  und **L17** sollten gut vergleichbar sein. Sie erzeugen allerdings um gut 14 ppm zueinander verschobene Signale. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **L18** wurden in der Publikation nicht zugeordnet. Das am weitesten zum tiefen Feld verschobene Signal wurde bei 121.8 ppm detektiert. Dieser Wert passt gut zu dem von  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$ .

$(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Die asymmetrische Einheit enthält neben einer Formeleinheit zwei Benzolmoleküle. Das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt somit eine deutlich niedrigere Symmetrie als das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vermuten lässt. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 3.35 zu sehen. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit  $10.26^\circ$  und  $11.02^\circ$  zueinander verkippt und mit  $20.71^\circ$  und  $21.23^\circ$  deutlich verdreht. Außerdem sind die jeweiligen Si,N,N- und die Fe,N,N-Ebenen um  $14.5^\circ$  respektive  $19.0^\circ$  zueinander abgewinkelt. Mit N-Si-N-Bindungswinkeln von  $112.9(2)^\circ$  und  $112.6(2)^\circ$  liegt  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  im Bereich anderer in diesem Kapitel vorgestellter Reaktionsprodukte von **1DippSi**.



**Abbildung 3.35:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 1.695(5), Si1-N2 1.700(4), Si2-N3 1.713(4), Si2-N4 1.704(5), Si1-O1 1.677(4), Si1-O2 1.668(4), Si2-O3 1.670(4), Si2-O4 1.682(4), O1-C1 1.403(6), O2-C1 1.420(6), O3-C1 1.403(6), O4-C1 1.402(5), O1-Si1-O2  $80.7(2)$ , O3-Si2-O4  $80.7(2)$ , N1-Si1-N2  $112.6(2)$ , N3-Si2-N4  $112.9(2)$ , O1-C1-O2  $100.2(3)$ , O3-C1-O4  $101.4(3)$ . Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden das Lösemittel, die Dipp-Gruppen und alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

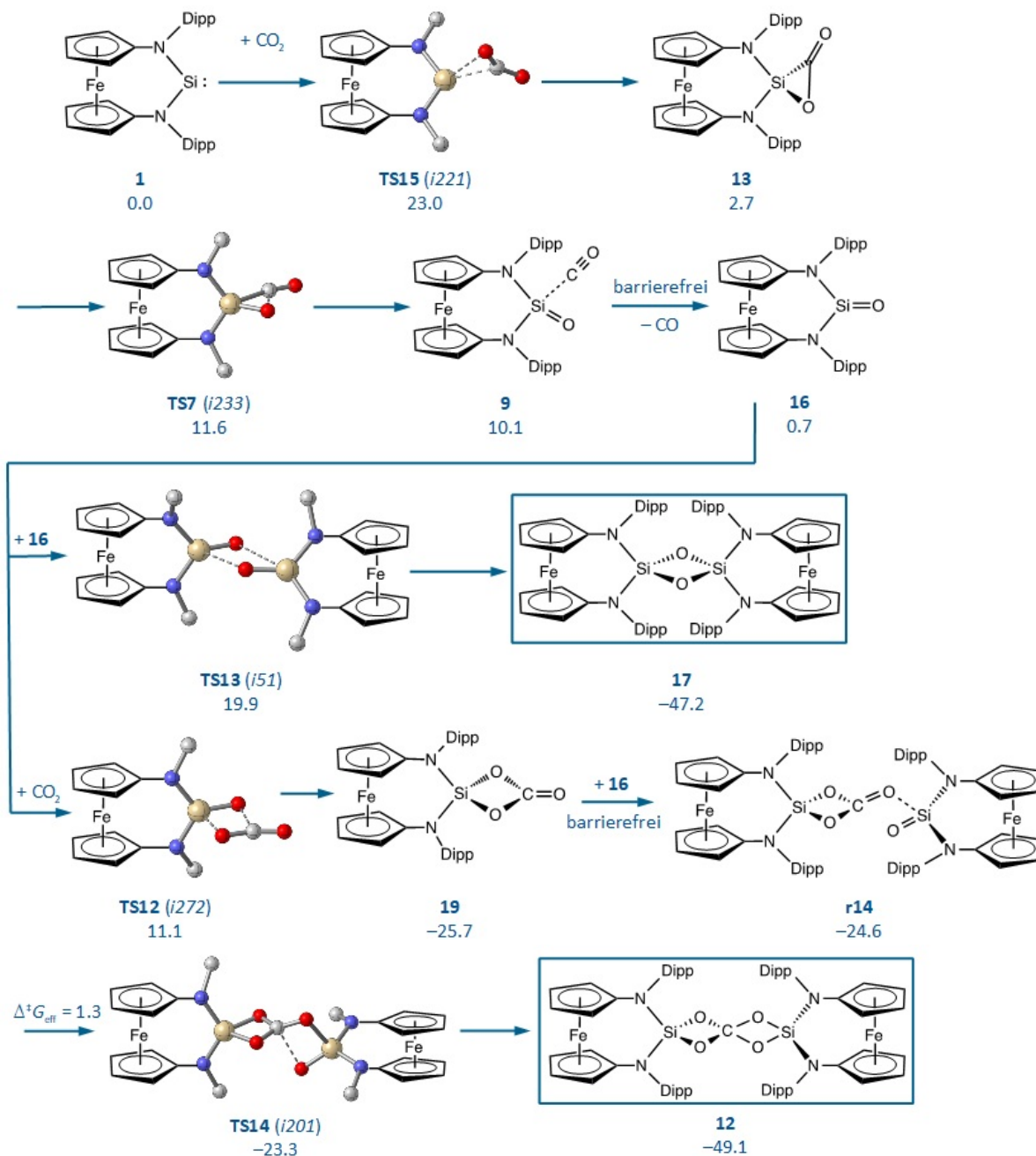
Die Si–O-Bindungslängen aller in Tabelle 3.14 aufgeführten Verbindungen sind ähnlich. Die C–O-Abstände von **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C·2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** passen aber am besten zu denen von **L17**. Die entsprechenden Abstände von **L18** und **L48** sind etwas kürzer, was an der Gemeinsamkeit eines nur dreifach koordinierten OC-Kohlenstoffatoms liegen kann. Die O–Si–O- und O–C–O-Bindungswinkel können nur mit denen von **L17** verglichen werden, da diese Stufe der Reaktion ausschließlich bei dieser Verbindung isoliert werden konnte. Beide genannten Winkel stimmen bei **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C·2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und **L17** fast exakt überein.

**Tabelle 3.14:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C·2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und der in Abbildung 3.34 gezeigten Verbindungen. Zusätzlich sind die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der CO<sub>4</sub>- bzw. CO<sub>3</sub>-Einheit sowie die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung [ppm] gegeben. a) Strukturdaten von **(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C·2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** b) Keine Angabe der Si–OH-Bindungslänge sowie des C–O-Abstands der Doppelbindung; c) Signale wurden in der Publikation nicht zugeordnet. Weitere detektierte Signale: 30.1, 10.1, 2.4; d) Keine Angabe des C–O-Abstands der Doppelbindung; e) Si–OC-Abstand; f) <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung beider Rotationsisomere angegeben (2 x SiH, 2 x Si=O).

	Si-O	O-C	O-Si-O	O-C-O	$\delta$ <sup>29</sup> Si	$\delta$ <sup>13</sup> C	
<b>(1Dipp-SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>a)</sup></b>	1.677(4)	1.420(6)	80.7(2)	100.2(3)	-57.9	127.6	
	1.668(4)	1.403(6)		101.4(3)			
	1.670(4)	1.402(5)					
	1.682(4)	1.403(6)					
<b>L17</b>	1.689(2)	1.411(4)	80.35(12)	100.9(2)	11.2	141.8	[156]
	1.686(2)	1.412(4)	80.41(11)	101.5(2)			
	1.684(2)	1.404(4)					
	1.689(2)	1.408(4)					
<b>L18<sup>b)</sup></b>	1.700(16)	1.304(2)			42.3	121.8 <sup>c)</sup>	[164]
<b>L48<sup>d)</sup></b>	1.7419(12)	1.346(2)			-100.7	148.8	[288]
	1.6651(11)	1.340(2)			-101.6	148.9	
<b>L49<sup>f)</sup></b>	1.7170(12) <sup>e)</sup>						
	1.629(2)				-55.0		[283]
	1.626(2)				-55.5		
					-85.1		
					-85.8		

Es wurden mögliche Reaktionspfade, von denen im Folgenden der energetisch günstigste vorgestellt wird, für die Umsetzung zwischen **1DippSi** und CO<sub>2</sub> berechnet (siehe Schema 3.24).<sup>[20]</sup> Der vorgeschlagene Reaktionsweg ähnelt in großen Teilen dem, der auch für **L17** vermutet wurde.<sup>[156]</sup> Zuerst findet eine formale [2+1]-Cycloaddition statt. Daraufhin bildet sich eine Si–O-Doppelbindung aus, und ein Äquivalent CO dissoziiert ab, sodass das Silanon 16 freigesetzt wird. Es sind nun zwei Wege theoretisch plausibel. Das so entstandene

Silanon 16 könnte zu 17 dimerisieren, was allerdings bei experimentellen Untersuchungen nicht beobachtet wurde. Anstelle dessen reagiert das Silanon 16 mit  $\text{CO}_2$  zum cyclischen Carbonat 19, das mit einem zusätzlichen Silanon-Molekül (16) schließlich zu dem auch experimentell isolierten Produkt  $(1\text{DippSiO}_2)_2\text{C}$  weiter reagiert.

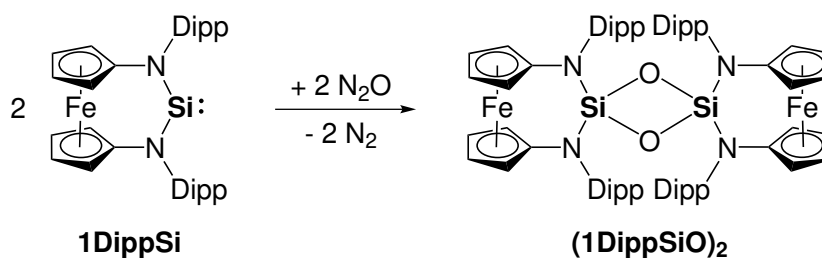


**Schema 3.24:** Berechnete Energien und -barrieren für einen möglichen Mechanismus der Reaktion zwischen  $1\text{DippSi}$  und  $\text{CO}_2$  zu  $(1\text{DippSiO}_2)_2\text{C}$  (Im Schema als **12** bezeichnet; PBEh-3c,<sup>[229]</sup>  $\Delta G^{298}$  in kcal/mol).<sup>[20]</sup>

## 3.4.3.2 Reaktion mit Lachgas

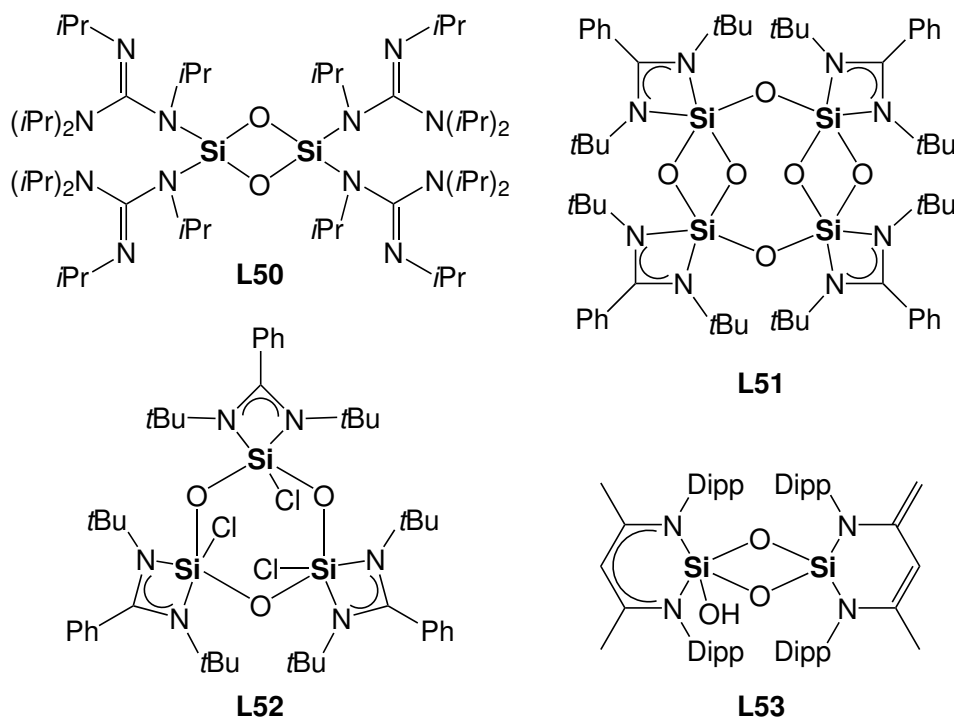
Zuvor wurde beschrieben, dass sauerstoffübertragende Reagenzien benötigt werden, um Silanone ausgehend von Silylenen zu synthetisieren. Auch wenn  $\text{CO}_2$  oft als Sauerstoffüberträger fungiert und das Silanon **1DippSiO** bzw. dessen Dimer bei der Reaktion von **1DippSi** mit  $\text{CO}_2$  rechnerisch denkbar wäre, gab es keine experimentellen Hinweise auf dessen Entstehung. Lachgas ist ebenfalls als Sauerstoffüberträger bekannt und reagiert mit einer Reihe verschiedener Silylene.<sup>[126,132,153,256,283,289–294]</sup> Definierte Produkte solcher Umsetzungen wie **L50**, **L51** und **L52** sind beispielhaft auf der kommenden Seite in Abbildung 3.36 oben und links unten zu sehen.<sup>[256,290,293]</sup> **L50** und **L52** wurden ausgehend von Donor-stabilisierten Silylenen und  $\text{N}_2\text{O}$  synthetisiert und **L51** ausgehend von einem Donor-stabilisierten Bissilylen und  $\text{N}_2\text{O}$ . Die Verbindung **L53** rechts unten in der genannten Abbildung ist durch eine Reaktion des Siloxysilylens [**L16**] mit  $\text{O}_2$  entstanden und soll später in diesem Kapitel nur zum Vergleich der Bindungslängen und -winkel dienen. Eine Zugabe von  $\text{N}_2\text{O}$  zu [**L16**] führte wie schon mit  $\text{CO}_2$  zum Produkt **L49**, welches bereits im vorherigen Unterkapitel diskutiert wurde.<sup>[283]</sup> Das „Driess-Silylen“ ist inert gegenüber  $\text{N}_2\text{O}$ .

Bereits bei den Aufarbeitungsversuchen von **1DippSi** fiel auf, dass das Silylen nicht unverändert aus der Umsetzung mit  $\text{N}_2\text{O}$  hervorging. Mit reinem **1DippSi** wurde das Experiment wiederholt. Es erfolgte eine zügige, geradlinige Reaktion nach Schema 3.25, wobei  $\text{N}_2\text{O}$  wie erwartet als Sauerstoffüberträger fungierte.



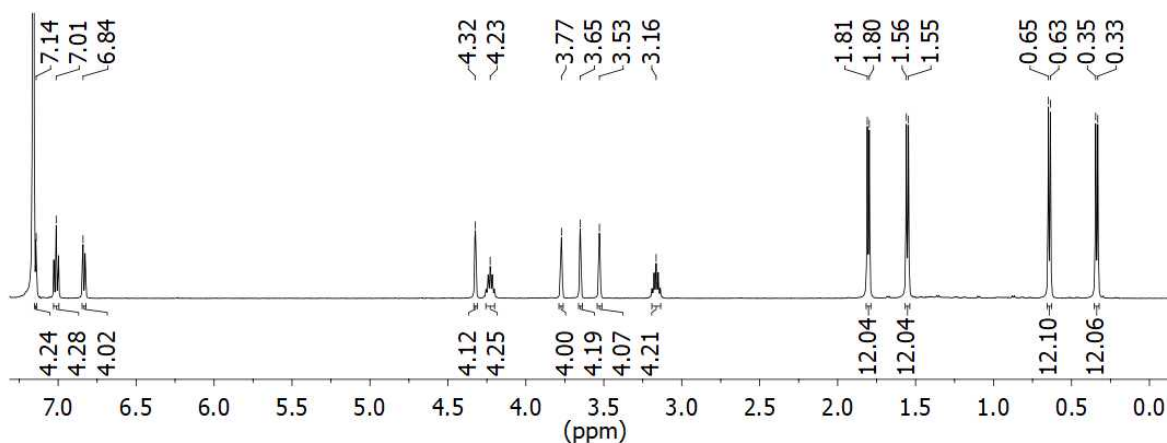
**Schema 3.25:** Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{N}_2\text{O}$ , bei der  $(\text{1DippSiO})_2$  entsteht und  $\text{N}_2$  frei wird.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{1DippSiO})_2$  zeigt im Verhältnis zu demjenigen von  $(\text{1DippSiO}_2)_2\text{C}$  die doppelte Anzahl an Signalen für Cyclopentadienyl- sowie Dipp-Protonen (siehe Abbildung 3.37). Es werden also vier Signale für Cyclopentadienyl-, zwei Septetts für CH-iPr- und vier Dupletts für  $\text{CH}_3$ -iPr-Protonen detektiert. Dies liegt vermutlich an der räumlichen Nähe der ehemaligen Silylen-Einheiten und insbesondere den



**Abbildung 3.36:** Verbindungen **L50**,<sup>[293]</sup> **L51**<sup>[256]</sup> und **L52**,<sup>[290]</sup> die nach Reaktionen von Donorstabilisierten Silylenen (Bissilylen im Fall von **L51**) mit  $N_2O$  isoliert werden konnten. Verbindung **L53** wurde nach einer Umsetzung des Siloxysilylens [**L16**] mit  $O_2$  erhalten und dient später zum Vergleich der Bindungslängen und -winkel.<sup>[283]</sup>

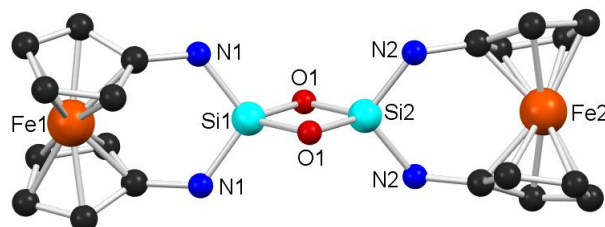
daran gebundenen Dipp-Substituenten. Auf der NMR-Zeitskala sind die genannten Substituenten, bedingt durch Verdrehung, dann nicht mehr äquivalent. Die gleiche Beobachtung konnte bereits bei ähnlichen Verbindungen gemacht werden.<sup>[182]</sup>



**Abbildung 3.37:**  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $(1DippSiO)_2$  gemessen in  $C_6D_6$ .

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung von  $(\mathbf{1DippSiO})_2$  ist im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Verbindungen **L51** und **L52** deutlich ins tiefe Feld verschoben (siehe Tabelle 3.15 auf der nächsten Seite). Dabei muss allerdings beachtet werden, dass die Siliciumatome dieser Verbindungen fünfbindig sind und damit der jeweilige Siliciumkern abgeschirmt ist. Das entsprechende Signal von **L50** und eines der beiden Signale, das bei  $-60.7$  ppm für **L53** gefunden wurde, passen aber sehr gut zur Verschiebung von  $(\mathbf{1DippSiO})_2$ .

Kristalle von  $(\mathbf{1DippSiO})_2$  konnten aus Benzol erhalten werden und waren für eine Strukturanalyse geeignet. Die entsprechende Molekülstruktur ist in Abbildung 3.38 auf der folgenden Seite gezeigt.  $(\mathbf{1DippSiO})_2$  weist  $D_{2h}$ -Symmetrie auf, die durch die monokline Raumgruppe  $C2/c$  vorgegeben ist. Die  $C_2$ -Achse verläuft durch die Atome Fe1, Fe2, Si1, Si2, sodass die Atome N1, N2 und O1 jeweils auf die entsprechenden Atome N1', N2' bzw. O1' abgebildet werden. In der asymmetrischen Einheit sind dabei eine halbe Formeleinheit sowie 1.5 Solvatmoleküle (Benzol) enthalten. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit  $28.71^\circ$  bzw.  $30.36^\circ$  deutlich verdreht sowie mit  $16.44^\circ$  bzw.  $17.49^\circ$  verkippt. Im Vergleich zu anderen in Kapitel 3 diskutierten Reaktionsprodukten von **1DippSi** sind die N-Si-N-Winkel mit  $106.50(12)^\circ$  bzw.  $107.24(12)^\circ$  von  $(\mathbf{1DippSiO})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  eher klein.



**Abbildung 3.38:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{1DippSiO})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ]: N1-Si1 1.733, N2-Si2 1.740, Si1-O1 1.682, Si2-O1 1.679, N1-Si1-N1 107.24, N2-Si2-N2 106.50, Si1-O1-Si2 93.05. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden Lösemittelmoleküle, Dipp-Substituenten und alle Wasserstoffatome ausgeblendet.

Werden die Si–O-Bindungslängen der in Tabelle 3.15 aufgeführten Verbindungen betrachtet, fällt auf, dass die Bindungslängen alle sehr nah beieinander liegen. Nur einzelne Bindungen von **L52** und **L53** sind etwas kürzer. Eine ebenso gute Übereinstimmung kann für die Si–O–Si-Bindungswinkel der viergliedrigen Ringsysteme  $(\mathbf{1DippSiO})_2$ , **L50**,

**L51** und **L53** gefunden werden. Der entsprechende Winkel von **L52** ist stumpfer, da ein sechsgliedriger Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ring vorliegt

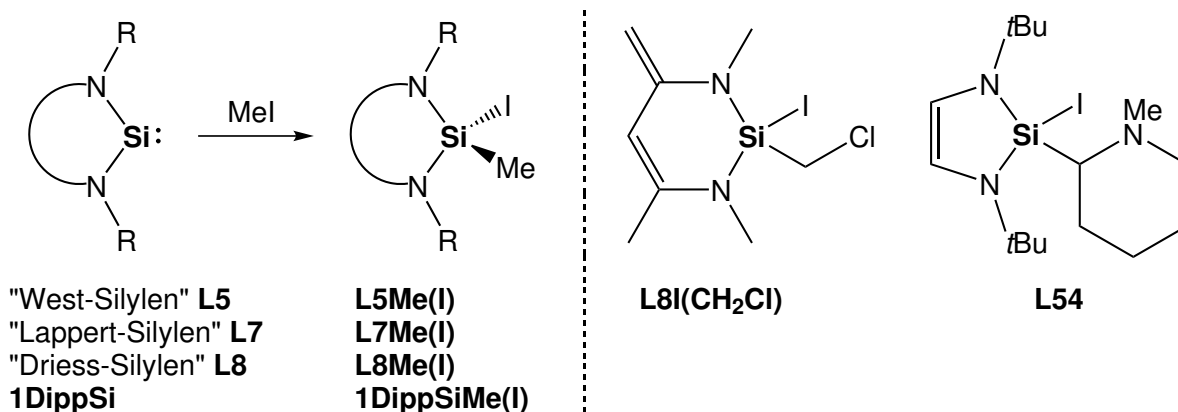
**Tabelle 3.15:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von  $(1\text{DippSiO})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  und der in Abbildung 3.36 gezeigten Verbindungen. a) Strukturdaten von  $(1\text{DippSiO})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  b)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messung bei  $70^\circ\text{C}$  c) Die Bindungslängen zu Sauerstoffatomen, die die Disiloxiranringe verbrücken und der entsprechende Si-O-Si-Winkel sind nicht angegeben; d) Si-O-Si-Winkel eines sechsgliedrigen Ringsystems; e) Der Si-OH-Abstand ist nicht angegeben.

	Si-O	Si-O-Si	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	
<b>(1DippSiO)<sub>2</sub></b>	1.682, 1.679	93.05	-58.6	
<b>L50<sup>b</sup></b>	1.6599(11), 1.6974(12)	92.31(6)	-56.5	[293]
	1.6908(13), 1.6590(12)	92.20(6)		
<b>L51<sup>c</sup></b>	1.6469(13), 1.6548(13), 1.6455(13)	94.28(6)	-111.0	[256]
	1.6494(13), 1.6650(13), 1.7282(13)	94.70(6)		
	1.6577(13), 1.7241(13), 1.6633(13)	94.28(6)		
	1.7204(13), 1.6590(13), 1.7252(13)	94.26(6)		
<b>L52<sup>d</sup></b>	1.620(2), 1.670(2)	138.30(14)	-114.5	[290]
	1.668(2), 1.620(2)	136.12(13)		
	1.672(2), 1.6229(19)	136.11(15)		
<b>L53<sup>e</sup></b>	1.625(3), 1.625(3)	94.3(2)	-60.7	[283]
	1.740(3), 1.745(3) (2 x O-SiOH)	94.1(2)	-119.2	

### 3.4.3.3 Reaktion mit Iodmethan

Iodmethan wird typischerweise als Methylierungsreagenz eingesetzt, da die wegen des großen C-I-Abstandes schwächere Bindung im Verhältnis zu anderen C-X-Bindungen (X = F, Cl, Br) leichter gebrochen werden kann. Bei Reaktionen mit Silylenen wird die C-I-Bindung von MeI oxidativ an das Siliciumatom addiert. Gezeigt wurde das bereits im Jahr 1995 für das Silylen **L7** von Lappert und Mitarbeitern und für das „West-Silylen“ **L5** im Jahr 1998, aber auch das „Driess-Silylen“ wurde in diesem Sinne mit Iodmethan umgesetzt (siehe Schema 3.26 links).<sup>[83,124,295]</sup> Während einer weiteren Umsetzung des „Driess-Silylens“ mit CH<sub>2</sub>ClI wird die zuvor angesprochene Präferenz eines C-I-gegenüber eines C-Cl-Bindungsbruchs ersichtlich. Es entsteht **L8I(CH<sub>2</sub>Cl)** anstelle von **L8Cl(CH<sub>2</sub>I)** (siehe Schema 3.26 rechts, erste Verbindung).<sup>[295]</sup> Für einen

Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel soll zusätzlich die Verbindung **L54** dienen (siehe Schema 3.26 rechts, zweite Verbindung). Die Reaktion zwischen **1DippSi** und MeI ist gemeinsam mit den oben genannten Reaktionen zwischen Silylenen und MeI in Schema 3.26 gezeigt.



**Schema 3.26:** Links: Oxidative Addition von MeI an die Silylene **L5**, **L7**, **L8** und **1DippSi**.<sup>[83,124,295]</sup> Rechts: Röntgenkristallographisch charakterisierte Verbindungen **L8I(CH<sub>2</sub>Cl)**,<sup>[295]</sup> und **L54**.<sup>[296]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1DippSiMe(I)** zeigt im Verhältnis zum Edukt einen doppelten Signalsatz. Zusätzlich wurde ein Signal bei 0.48 ppm gefunden, welches der Methyl-Gruppe am Siliciumatom zugeordnet werden kann. Es befindet sich damit nahe dem entsprechenden Signal von **L8Me(I)** (siehe Tabelle 3.16). Die <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebung liegt in einem ähnlichen Bereich wie alle anderen in Tabelle 3.16 aufgeführten Signale.<sup>[83,295,296]</sup>

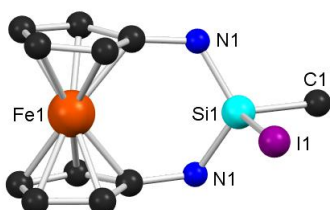
**Tabelle 3.16:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie <sup>29</sup>Si-NMR-Verschiebungen [ppm] von **1DippSiMe(I)** und der in Schema 3.26 gezeigten Verbindungen. a) In der Publikation ist dieses Signal nicht im Einklang mit den Verschiebungen weiterer dort beschriebener Verbindungen. Die Autoren machen allerdings keine ergänzenden Angaben.<sup>[124]</sup>

	Si1-I1	Si1-C1	I1-Si1-C1	$\delta$ <sup>29</sup> Si	
<b>1DippSiMe(I)</b>	2.539	1.862	100.3	-33.8	
<b>L8I(CH<sub>2</sub>Cl)</b>	2.446(1)	1.853(4)	98.7(1)	-38.3	
<b>L54</b>	2.5521(3)	1.9130(11)	107.33(3)		[296]
<b>L5Me(I)</b>				(37.1) <sup>a)</sup>	[124]
<b>L7Me(I)</b>				-31.2	[83]
<b>L8Me(I)</b>				-35.0	[295]

Kristalle von **1DippSiMe(I)** waren für eine Strukturanalyse geeignet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.39 zu sehen. In der Elementarzelle sind zwei



Formeleinheiten enthalten. **1DippSiMe(I)** weist  $C_s$ -Symmetrie auf, die durch die Raumgruppe  $P2_1/m$  vorgegeben ist. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Fe1, Si1 sowie I1 und bildet folglich die Atome N1 und N1' aufeinander ab. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit  $6.52^\circ$  leicht verkippt. Die Si1,N1,N1'-Ebene ist mit  $33.3^\circ$  zu der Fe1,N1,N1'-Ebene abgewinkelt. Das Siliciumatom befindet sich dabei in einer verzerrt pseudotetraedrischen Umgebung.

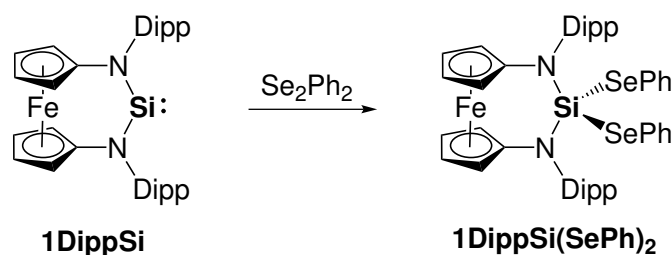


**Abbildung 3.39:** Molekülstruktur von **1DippSiMe(I)** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 1.722, Si1-I1 2.539, Si1-C1 1.862, N1-Si1-N1' 114.0, I1-Si1-C1 100.3. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Dipp-Substituenten und die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Sowohl die Si1-I1- und die Si1-C1-Bindungslängen als auch der I1-Si1-C1-Bindungswinkel der Verbindungen **1DippSiMe(I)** und **L8I(CH<sub>2</sub>Cl)** stimmen gut überein. **L54** weist dagegen nicht nur einen größeren Si1-C1-Abstand, sondern auch einen stumpferen I1-Si1-C1-Bindungswinkel auf. Das könnte bei **L54** allerdings am etwas größeren sterischen Anspruch des am Siliciumatom gebundenen Restes im Verhältnis zu einer Methyl-Gruppe liegen.

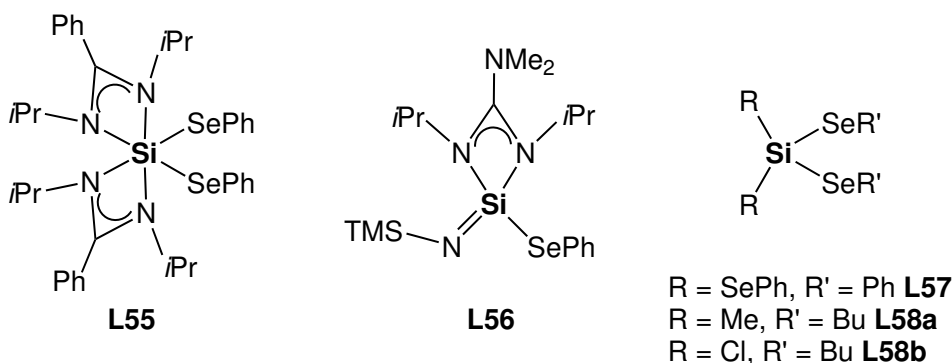
#### 3.4.3.4 Reaktion mit Diphenyldiselenid

Diphenyldiselenid ( $\text{Se}_2\text{Ph}_2$ ) kann als Abfangreagenz zum Beispiel für persistente Tetrylene genutzt werden. So kann indirekt deren Existenz nachgewiesen werden. Mit der  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Sonde erhält man eine zusätzliche Möglichkeit, den Verlauf der Reaktion zu verfolgen. Das persistente Silylen **1MesSi** konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da es eine Halbwertszeit von ca. vier Stunden besitzt. Zum chemischen Nachweis wurde es mit  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  umgesetzt.<sup>[15]</sup> Die Molekülstruktur von **1MesSi(SePh)<sub>2</sub>** soll später zum Vergleich der Bindungslängen sowie -winkel dienen. Das Produkt **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** aus der Umsetzung von **1DippSi** mit  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  wurde ebenfalls kristallin isoliert (siehe Schema 3.27).



**Schema 3.27:** Reaktion zwischen **1DippSi** und  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$ , bei der **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** entsteht.

Die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen nur wenige Signale, und diese ähneln denjenigen des Edukts sowohl in der Anzahl als auch der Multiplizität, wenn die Ph-Gruppen außer Acht gelassen werden. Die Spektren werden daher hier nicht abgebildet. Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren sollen aber kurz diskutiert werden. Die Anzahl an Verbindungen, die Siliciumatome mit den Bindungspartnern  $\text{NR}_2$  ( $\text{R}$  = organischer Rest) sowie  $\text{SePh}$  tragen und von denen sowohl eine Molekülstruktur als auch  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen verfügbar sind, ist sehr begrenzt. Daher wurde für einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel sowie der eben erwähnten chemischen Verschiebungen auf **1MesSi(SePh)<sub>2</sub>** und die in Abbildung 3.40 gezeigten Verbindungen **L55**,<sup>[127]</sup> **L56**,<sup>[297]</sup> **L57**<sup>[298]</sup> und **L58a** bzw. **L58b**<sup>[299]</sup> zurückgegriffen.



**Abbildung 3.40:** Verbindungen **L55**,<sup>[127]</sup> **L56**,<sup>[297]</sup> **L57**<sup>[298]</sup> und **L58a** bzw. **L58b**<sup>[299]</sup> die Si–SeR-Bindungen aufweisen und als Vergleich ausgewählter Bindungen sowie Winkel und NMR-Verschiebungen dienen sollen.

Für **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** wurde eine zu **1MesSi(SePh)<sub>2</sub>** sehr ähnliche  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung detektiert. Alle anderen in der Tabelle 3.17 auf der kommenden Seite aufgeführten Verbindungen erzeugen verglichen mit **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** sehr weit verschobene Signale. Das liegt vermutlich zum einen an der unterschiedlichen Bindigkeit der Siliciumatome und zum anderen an deren Bindungspartnern, die sehr verschiedene elektronische Eigenschaften besitzen. Auch die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebung von **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** stimmt am

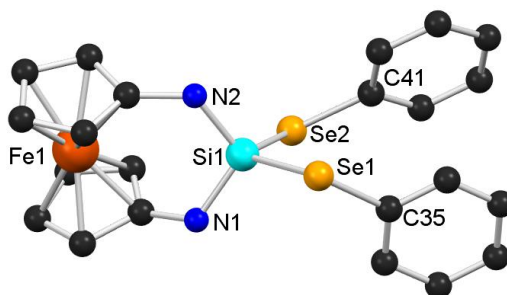
besten mit der des Mes-Derivats überein. Diejenige von **L56** ist aber in einem ähnlichen Bereich zu finden.

**Tabelle 3.17:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] sowie  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] von **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>**, **1MesSi(SePh)<sub>2</sub>** und der in Abbildung 3.40 gezeigten Verbindungen. a) Strukturdaten von **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**; b) Koordinationszahl des Siliciumatoms beträgt 6; c) Zwei unabhängige Moleküle im Festkörper; d) Festkörper-NMR-Messung

	Si-Se	Se1-Si1-Se2	$\delta$ $^{29}\text{Si}$	$\delta$ $^{77}\text{Se}$	
<b>1DippSi(SePh)<sub>2</sub><sup>a)</sup></b>	2.2718(9)	107.56(3)	-29.0	149.3	
	2.2960(8)				
<b>1MesSi(SePh)<sub>2</sub></b>	2.277(1)	111.63(4)	-27.5	143.0	
	2.2914(9)				
<b>L55<sup>b)</sup></b>	2.4470(10)	90.07(3)	-170.0	436.6	[127]
	2.4309(11)				
<b>L56<sup>c)</sup></b>	2.2860(10)		-64.2	132.5	[297]
	2.2944(11)				
<b>L57<sup>d)</sup></b>	2.274		(11.0)		[298]
	2.272				
<b>L58a</b>			18.1	-96	[299]
<b>L58b</b>			-3.1	44	[299]

Kristalle von **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** konnten röntgenkristallographisch untersucht werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.41 auf der nächsten Seite gezeigt. **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit einer Formeleinheit und 0.5 Benzolmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit einem Winkel von  $10.98^\circ$  verkippt und um  $24.98^\circ$  verdreht. Die Si1,N1,N2-Ebene ist im Verhältnis zur Fe1,N1,N2-Ebene um  $26.1^\circ$  abgewinkelt. Mit einem N1-Si1-N2-Bindungswinkel von  $109.5(1)^\circ$  liegt dieser im mittleren Bereich anderer entsprechender Winkel hier vorgestellter Reaktionsprodukte von **1DippSi**. Im Vergleich zum N1-Si1-N2-Winkel von **1MesSi(SePh)<sub>2</sub>** ( $112.4(1)^\circ$ ) ist er etwas spitzer.

Bezüglich der Si–Se-Abstände fällt auf, dass diese bei fast allen in Tabelle 3.17 aufgeführten Verbindungen gut übereinstimmen. Nur die entsprechenden Bindungslängen von **L55** sind etwas länger, was vermutlich der Koordinationszahl von sechs am Siliciumatom geschuldet ist. Daraus resultiert wahrscheinlich auch der Se1-Si1-Se2-Winkel von nur

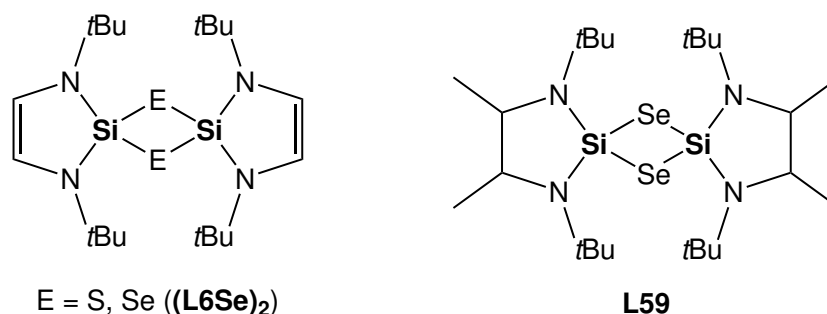


**Abbildung 3.41:** Molekülstruktur von  $1\text{DippSi}(\text{SePh})_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Si1-N1}$  1.745(2),  $\text{Si1-N2}$  1.741(2),  $\text{Si1-Se1}$  2.2718(9),  $\text{Si1-Se2}$  2.2960(8),  $\text{N1-Si1-N2}$  109.5(1),  $\text{Se1-Si1-Se2}$  107.56(3),  $\text{Si1-Se1-C35}$  105.98(7),  $\text{Si1-Se2-C41}$  106.27(7). Alle Wasserstoffatome sowie die Dipp-Substituenten und das Lösemittel wurden für eine bessere Übersichtlichkeit ausgeblendet.

rund  $90^\circ$ , der im Vergleich zu dem von  $1\text{DippSi}(\text{SePh})_2$  mit ca.  $107.6^\circ$  sehr klein ist. Vermutlich wegen der sterisch etwas weniger anspruchsvollen Mes-Gruppen gegenüber Dipp-Substituenten kann bei  $1\text{MesSi}(\text{SePh})_2$  ein noch größerer entsprechender Winkel mit rund  $111.6^\circ$  realisiert werden.

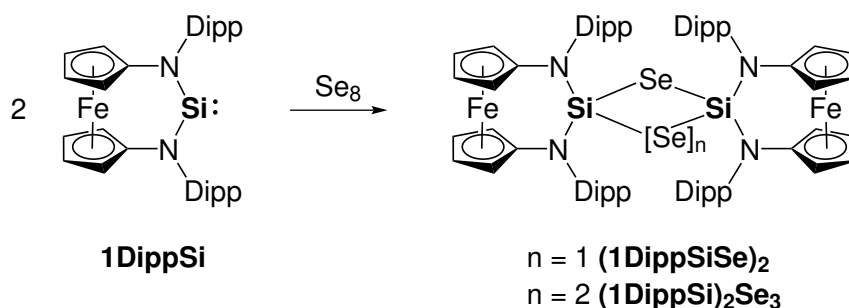
### 3.4.3.5 Reaktionen mit Schwefel & Selen

Dass NHSis mit Chalkogenen reagieren, ist bereits seit der Umsetzung des „West-Silylens“ mit Schwefel bzw. Selen im Jahr 1998 bekannt.<sup>[124]</sup> Die „schweren Silanone“, die dabei entstehen, können zum Teil bei Donor-stabilisierten Systemen isoliert werden.<sup>[126,127,293]</sup> Bei divalenten, zweibindigen Silylenen erfolgt eine Dimerisierung zu Verbindungen mit viergliedrigen  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Ringen (E = S, Se) wie bei  $(\text{L5Se})_2$  und **L59** (siehe Abbildung 3.42).<sup>[82,124,125]</sup>



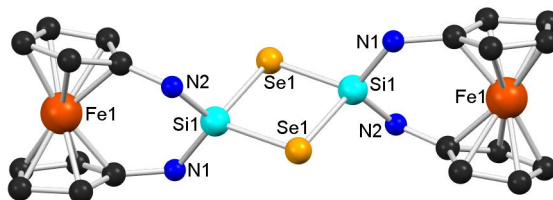
**Abbildung 3.42:** Schwere Silanon-Dimere  $(\text{L5Se})_2$ <sup>[124]</sup> und **L59**<sup>[82]</sup> mit  $\text{Si}_2\text{E}_2$ -Kern.

**1DippSi** wurde sowohl mit Schwefel als auch mit Selen umgesetzt, wobei Reaktionen mit Schwefel ausschließlich in uninterpretierbaren NMR-Spektren resultierten. Mit grauem Selen fand dagegen selbst bei Temperaturen von rund 80°C keine Reaktion statt. Daraufhin wurde mit dem reaktiveren roten Selen weiter gearbeitet. Es stellte sich allerdings heraus, dass bei diesen Reaktionen kein genau definiertes Produkt entsteht, sondern Verbindungen, die zum Teil anstelle eines  $\text{Si}_2\text{Se}_2$ -Kerns mehr als zwei Selenatome tragen (siehe Schema 3.28).



**Schema 3.28:** Reaktion zwischen **1DippSi** und rotem Selen, bei der die Verbindungen  $(\mathbf{1DippSiSe})_2$  und  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$  entstehen.

Die Verbindungen  $(\mathbf{1DippSiSe})_2$  und  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$  konnten nicht in Reinform isoliert werden. Es sind aber einzelne Kristalle der jeweiligen Verbindungen entstanden, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.43 und 3.44 zu sehen.

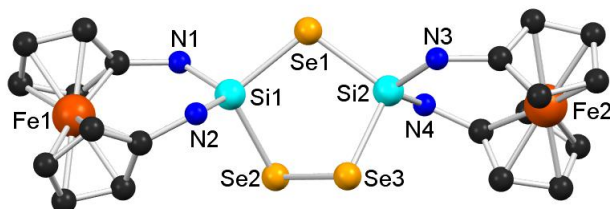


**Abbildung 3.43:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Si1-N1}$  1.73(2),  $\text{Si1-N2}$  1.67(2),  $\text{Si1-Se1}$  2.370(5),  $\text{Si1-Se1}'$  2.290(5),  $\text{N1-Si1-N2}$  107.1(8),  $\text{Se1-Si1-Se1}'$  86.9(2). Das Lösemittel, alle Wasserstoffatome sowie die Dipp-Substituenten werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

$(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  weist  $D_{2h}$ -Symmetrie auf ( $Z = 4$ ), die durch die monokline Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) vorgegeben wird. Die  $C_2$ -Achse verläuft durch die Atome Fe1 und Si1 und bildet gemeinsam mit der dazu senkrechten Spiegelebene die Atome N1, N2 und Se1 auf die jeweiligen Atome N1', N2' und Se1' ab. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind

um  $13.03^\circ$  gegeneinander verkippt und um  $23.38^\circ$  verdreht. Der N1-Si1-N2-Bindungswinkel ist mit  $107.1(8)^\circ$  im Vergleich zu anderen hier vorgestellten Reaktionsprodukten von **1DippSi** eher klein.

$(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit sowie 2.5 Benzolmoleküle. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit ähnlichen Winkeln zueinander verkippt ( $12.40^\circ$ ,  $12.63^\circ$ ) und verdreht ( $18.62^\circ$ ,  $22.87^\circ$ ) wie bei  $(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ . Die N-Si-N-Bindungswinkel von  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3 \cdot 2.5 \text{C}_6\text{H}_6$  sind etwas größer als der entsprechende Winkel von  $(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  und reiht sich damit noch etwas besser in bereits diskutierte N-Si-N-Winkel von **1DippSi** und dessen Reaktionsprodukte ein.



**Abbildung 3.44:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3 \cdot 2.5 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N1 1.754(8), Si1-N2 1.74(1), Si2-N3 1.748(7), Si2-N4 1.746(8), Si1-Se1 2.308(3), Si1-Se2 2.307(2), Si2-Se1 2.297(2), Si2-Se3 2.300(3), Se2-Se3 2.357(1), N1-Si1-N2 109.6(4), N4-Si2-N3 109.2(4), Se1-Si1-Se2 100.4(1), Se3-Si2-Se1 100.7(1), Si1-Se1-Si2 104.2(1), Si2-Se3-Se2 93.29(8), Se3-Se2-Si1 93.36(8). Alle Wasserstoffatome sowie die Dipp-Substituenten werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

$(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$ ,  $(\mathbf{L5Se})_2$  und **L59** weisen sehr ähnliche Si-Se-Bindungslängen auf (siehe Tabelle 3.18). Der Se-Si-Se-Bindungswinkel variiert dagegen stark.  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$  zeigt einen besonders großen derartigen Winkel, da ein fünfgliedriger  $\text{Si}_2\text{Se}_3$ -Ring vorliegt. Der entsprechende Bindungswinkel von  $(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  ist mit Abstand der spitzeste. Werden die Se-Si-Se-Winkel spitzer, so führt das zu größeren Si-Si'-Abständen, was vermutlich bei  $(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$  durch die großen Dipp-Substituenten erzwungen wird. *t*Bu-Gruppen sind zwar ebenfalls sterisch sehr anspruchsvoll, die Siliciumatome von  $(\mathbf{L5Se})_2$  und **L59** sind allerdings in fünfgliedrige Systeme eingebunden, was im Vergleich zu einem sechsgliedrigen Ring aus geometrischen Gründen mehr Platz für die sich gegenüberliegenden *N*-ständigen Substituenten bedeutet.

**Tabelle 3.18:** Übersicht ausgewählter Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von  $(\mathbf{1DippSiSe})_2$ ,  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$ ,  $(\mathbf{L5Se})_2$ ,<sup>[124]</sup>  $\mathbf{L59}$ <sup>[82]</sup>.

	Si-Se	Se-Si-Se	
$(\mathbf{1DippSiSe})_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$	2.370(5), 2.290(5)	86.9(2)	
$(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3 \cdot 2.5 \text{C}_6\text{H}_6$	2.307(2), 2.297(2), 2.300(3), 2.357(1)	100.4(1), 100.7(1)	
$(\mathbf{L5Se})_2$	2.3645(6), 2.2625(6)	95.21(2)	[124]
$\mathbf{L59}$	2.280	97.6	[82]

Da es bisher mit rotem Selen noch nicht möglich war  $(\mathbf{1DippSiSe})_2$  gezielt darzustellen und in Reinform zu isolieren, sollte in zukünftigen Versuchen eine Umsetzung mit dem Reagenz  $\text{Et}_3\text{PSe}$  getestet werden. Dieses ist dafür bekannt, Selen selektiv zu übertragen.<sup>[82]</sup>

#### 3.4.4 Abschließende Bemerkungen - Reaktivität von $\mathbf{1DippSi}$

In diesem Kapitel wurden viele Reaktionen des N-heterocyclischen Silylens  $\mathbf{1DippSi}$  vorgestellt. Unter anderem waren dies oxidative Additionen von H-X-Bindungen unterschiedlicher Natur (vgl. 3.4.1). Zu betonen sind dabei vor allem die ungewöhnliche Reaktivität gegenüber Amminboran und die Aktivierung von Ammoniak. Gerade letzteres ist in der Regel nur ambiphilen und damit sehr reaktiven Vertretern der Tetrylene wie z.B. CAACs vorbehalten.<sup>[13]</sup>

Umsetzungen mit Ketonen führten mit Aceton zu einer oxidativen Addition und sonst zu verschiedenen Cycloadditionsprodukten. Derartige Reaktionen sind bereits bekannt. Sie lieferten analoge Ergebnisse. Bei Umsetzungen von Silylenen mit Benzophenon erfolgt eine [4+1]-Cycloaddition unter Beteiligung eines Phenylrings. Dieser verliert dadurch zunächst seine Aromatizität. Bei Driess und Kira war dies jeweils ein Zwischenprodukt, welches nach einer gewissen Zeit rearomatisierte.<sup>[135,137]</sup> Mit  $\mathbf{1DippSi}$  konnte dagegen die nicht rearomatisierte Stufe als Endprodukt isoliert werden. Eine Reaktion zwischen  $\mathbf{1DippSi}$  und Fluoren-9-on resultierte in dem Siloxiran **C**, welches als kristalliner Feststoff in Reinform erhalten werden konnte. In Lösung war nach einiger Zeit eine interessante Dimerisierung zu beobachten, bei der ein expandiertes  $\pi$ -System entsteht.

Besonders hervorzuheben sind die Reaktionen mit Diphenylketen und Kohlenstoffsuboxid. Zuerst genannte lieferte das Silaallenoxid **E**, welches die beiden interessanten Substanzklassen der Silaallene und der Allenoxide verbindet. Bei der Umsetzung von **1DippSi** mit  $C_3O_2$  entstand die Verbindung **G** mit einem völlig neuem Strukturmotiv, welches kaum mit bekannten Substanzklassen vergleichbar ist.

Schließlich ist noch die definierte Reaktion mit  $CO_2$  zu nennen, bei der die Verbindung  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  mit Orthocarbonat-Einheit isoliert wurde. Selbst das für seine hohe Reaktivität bekannte ADASi **L13** ist inert gegenüber  $CO_2$ .<sup>[102]</sup>

Umsetzungen von **1DippSi** mit  $N_2O$ , MeI,  $Se_2Ph_2$  und  $Se_8$  führten zu Produkten, die analog in der Literatur bereits beschrieben wurden.

Insgesamt ist **1DippSi** ein sehr reaktives NHSi mit ambiphilem Charakter, da es z.B. in der Lage ist, kleine Moleküle wie  $NH_3$  zu aktivieren. Es gehört damit zu den Ausnahmen unter den NHSis. Mit der Isolierung einiger hier genannter Verbindungen wie **C**, **E** und **G** wurden außerdem mögliche Edukte für interessante Folgereaktionen geschaffen. Dies zeigte sich bereits teilweise bei der Umsetzung von **G** zu **H**.

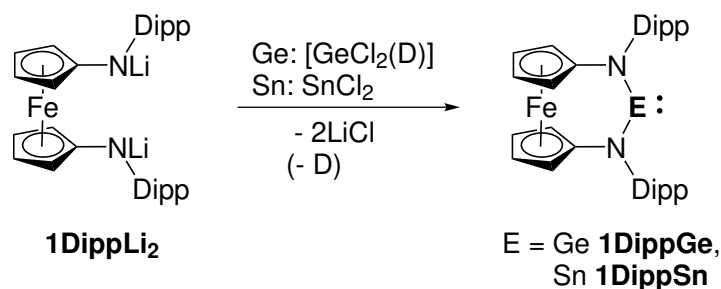
## 3.5 Germylen & Stannylene

### 3.5.1 Synthese

Wie bereits erwähnt, ist die Salzmetathese zur Darstellung von Germylenen sowie Stannylene ausgehend von Diamiden und den entsprechenden Tetrel(II)-Verbindungen bekannt. Diese Methode wurde auch während der praktischen Arbeit dieses Promotionsvorhabens genutzt, weil sie zwei Vorteile gegenüber der Transaminierung hat. Zum einen beträgt die Reaktionszeit anstelle von einigen Tagen nur wenige Stunden, und zum anderen ist die Aufarbeitung in diesem Fall praktikabler. Bei der Transaminierung konnte mit gängigen Aufreinigungsmethoden kein reines Produkt isoliert werden. Bei der Salzmetathese war es dagegen möglich, das Produkt in einem geeigneten Lösemittel vom entstandenen Salz abzufiltrieren. Das Produkt war anschließend ausreichend rein, um es kristallin isolieren zu können. Die Synthesen des Germylens **1DippGe** und des Stannylens **1DippSn** wurden



daher wie in Schema 3.29 durchgeführt. Die genauen Synthesevorschriften sind in den Kapiteln 5.2.3.1 und 5.2.4.1 des experimentellen Teils zu finden.



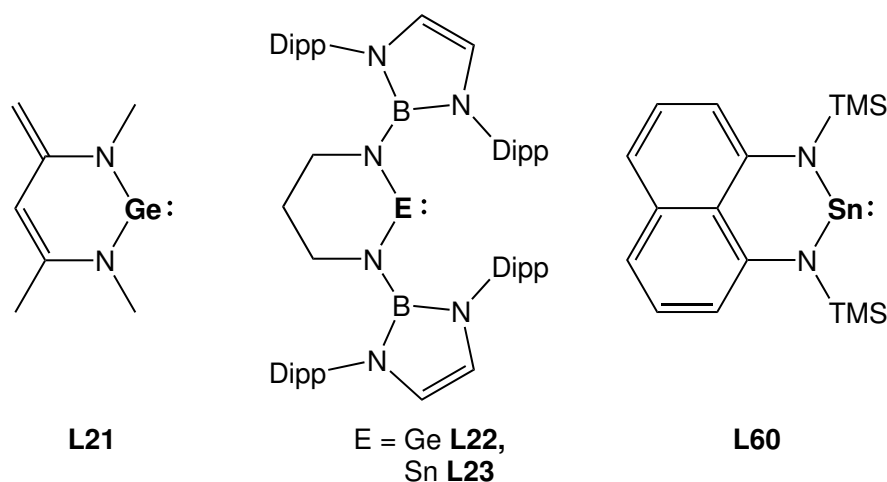
**Schema 3.29:** Salzmetathesereaktion ausgehend von **1DippLi<sub>2</sub>** und  $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  zu den entsprechenden Tetrylenen **1DippGe** sowie **1DippSn**. Dabei entsteht in beiden Reaktionen  $\text{LiCl}$  und im Fall von **1DippGe** außerdem 1,4-Dioxan ( $D = 1,4\text{-Dioxan}$ ).

Die zugehörigen Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.45 zu sehen. Sowohl **1DippGe** als auch **1DippSn** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Von **1DippGe** befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Da die Unterschiede der Bindungslängen und -winkel im Rahmen der Standardabweichung ( $0.000(3) \text{ \AA}$ ,  $0.00(14)^\circ$ ) liegen, wird im Folgenden nur eines der beiden Moleküle diskutiert. Die asymmetrische Einheit von **1DippSn** enthält eine Formeleinheit sowie ein halbes Benzolmolekül. Die Winkelsummen der Stickstoffatome von **1DippGe** und **1DippSn**· $0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  betragen knapp  $360^\circ$ . Die Tetrelatome E erfahren also eine effiziente  $\pi$ -Donorstabilisierung über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome.



**Abbildung 3.45:** Molekülstrukturen von **1DippGe** (links) und **1DippSn**· $0.5 \text{ C}_6\text{H}_6$  (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ]: Links:  $\text{N1-Ge1 } 1.853(3)$ ,  $\text{N2-Ge1 } 1.858(3)$ ,  $\text{N1-Ge1-N2 } 102.79(14)$ ; rechts:  $\text{N1-Sn1 } 2.061(2)$ ,  $\text{N2-Sn1 } 2.069(3)$ ,  $\text{N1-Sn1-N2 } 99.54(9)$ . Das Lösemittel und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Die N-E-N-Bindungswinkel stimmen beinahe exakt mit den entsprechenden Winkeln der Mes-Analoga **1MesE** (E = Ge, Sn) überein.<sup>[14,16]</sup> Sie weisen damit zwar spitzere Winkel als vergleichbare Ferrocen-basierte Verbindungen mit *N*-ständigen Alkyl- bzw. Silylresten auf,<sup>[14,182]</sup> zeigen jedoch deutlich stumpfere Bindungswinkel als bekannte sechsgliedrige Ringsysteme z.B. von Driess (**L21**),<sup>[177]</sup> Aldridge (**L22**, **L23**)<sup>[178]</sup> oder Lappert (**L60**)<sup>[300]</sup> (siehe Abbildung 3.46). Es fällt auf, dass **1DippSn·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** sogar einen ähnlich großen N1-Sn1-N2-Bindungswinkel zeigt wie das siebengliedrige NHSn von Sita (bzw. Zuckerman).<sup>[35,168]</sup> Der N-E-N-Winkel von **1DippSn** ist gegenüber dem von **1DippGe** kleiner. Die gleiche Beobachtung konnte bereits bei anderen untereinander vergleichbaren Germylenen und Stannylene gemacht werden (siehe Abbildung 3.46 und auf der folgenden Seite Tabelle 3.19 für **1MesE**, **1TMSE** und **L22/L23**).



**Abbildung 3.46:** Strukturformeln von **L21**,<sup>[177]</sup> **L22**, **L23**<sup>[178]</sup> und **L60**.<sup>[300]</sup>

Ein Vergleich der in Tabelle 3.19 auf der nächsten Seite aufgeführten <sup>119</sup>Sn-NMR-Verschiebungen zeigt, dass das Signal von **1DippSn** im Verhältnis zu denen von **1TMSSn**, **1TBDMSSn** und **L23** etwas hochfeldverschoben ist. Selbst im Vergleich zur Verbindung **1MesSn**, die wie **1DippSn** *N*-ständige Aryl-Reste besitzt, weicht die Verschiebung um knapp 45 ppm ins hohe Feld ab. Das Signal von **L60** ist dagegen in genau entgegengesetzte Richtung verschoben. Auf die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen **1DippGe** sowie **1DippSn** soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, da die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten sehr ähnlich zu denen von **1DippSi** sind (siehe Kapitel 3.3).

**Tabelle 3.19:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ] ausgewählter NHGes und NHSns. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] der Stannylene sind ebenso in der Tabelle zu finden.

	N-E	N-E-N	$\delta^{119}\text{Sn}$	
<b>1DippGe</b>	1.853(3), 1.858(3)	102.79(14);		
<b>1MesGe</b>	1.844(5), 1.850(6)	103.7(2)		[14,16]
<b>1NpGe</b>	1.854(2), 1.854(2)	106.7(2)		[14]
<b>1TMSGe</b>	1.834(6), 1.852(5)	106.48(9)		[14]
<b>L21</b>	1.865(2), 1.866(2)	95.84(8)		[177]
<b>L22</b>	1.846(1), 1.866(1)	99.8(1)		[178]
<b>1DippSn</b>	2.061(2), 2.069(3)	99.54(9)	358.6	
<b>1MesSn</b>	2.059(3), 2.051(2)	100.6(1)	403.2	[14]
<b>1TMSSn</b>	2.059(6), 2.059(6)	103.1(2)	589	[14]
<b>1TBDMSSn</b>	2.058(2), 2.066(2)	105.09(10)	550	[183]
<b>L23</b>	2.063(4), 2.086(5)	96.8(2)	457-459 (br)	[178]
<b>L60</b>	2.100(5), 2.100(5)	87.3(2)	144	[300]

### 3.5.2 Reaktionen

Während dieser Arbeit zeigte sich, dass die Bandbreite an getesteten Reagenzien, mit denen eine definierte Reaktion zu isolierbaren Produkten stattfindet, bei **1DippGe** und **1DippSn** im Vergleich zu **1DippSi** sehr eingeschränkt ist. Die Aktivierung kleiner Moleküle sollte im Vordergrund stehen, doch weder **1DippGe** noch **1DippSn** reagierten mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$ . Mit  $\text{NH}_3$  wurde eine Umsetzung beobachtet. Es stellte sich jedoch heraus, dass eine Ammonolysereaktion an Stelle der erhofften Insertion stattgefunden haben muss, da ausschließlich das Amin **1DippH<sub>2</sub>** sowie je ein unlöslicher Feststoff (vermutlich ENH) erhalten wurden. Eine analoge Reaktion wurde bereits mit einem Ferrocen-basierten Plumbylen beobachtet.<sup>[301]</sup> In der Hoffnung, das besser lösliche Produkt  $\text{SnNPh}$  zu erhalten, wurde **1DippSn** mit Anilin umgesetzt. Der erhaltene Feststoff erwies sich allerdings als ebenso unlöslich wie derjenige aus der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$ .

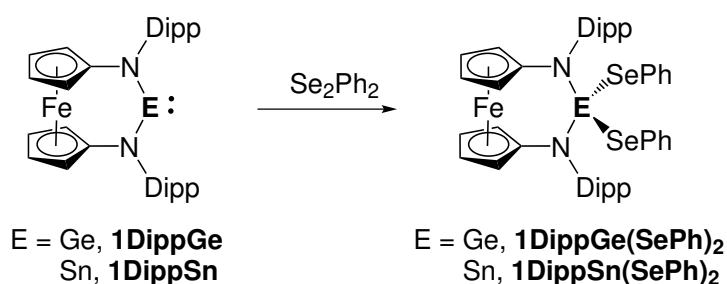
**1DippGe** und **1DippSn** sind gegenüber vielen Verbindungen wie  $\text{MeI}$  oder Butadien-Derivaten inert, obwohl es in der Literatur Beispiele für solche Umsetzungen gibt.<sup>[40,190,196]</sup> Auch bei den für Germylene und Stannylene typischen Umsetzungen mit  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{S}_8$ <sup>[170,182–184,192–195]</sup> konnten weder mit **1DippGe** noch mit **1DippSn** definierte Verbindungen isoliert werden. Mit Wasser wurden nicht die erhofften Produkte oxidativer Additionen einer der O–H-Bindungen erhalten wie mit **1DippSi**, sondern ausschließlich

Produkte einer Hydrolyse. Ebenso wie mit **1DippSi** wurde versucht mit **1DippGe** und Diphenylketen eine neue Substanzklasse zu eröffnen, doch auch nach Rühren über Nacht bei 60° lagen beide Edukte unverändert nebeneinander vor.

Auch wenn **1DippGe** und **1DippSn** gegenüber vielen Substanzen inert sind, konnten Produkte verschiedener oxidativer Additionen mit  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  sowie  $\text{Se}_8$  isoliert werden. In den folgenden zwei Unterkapiteln sollen die Ergebnisse dieser Umsetzungen diskutiert werden.

### 3.5.2.1 Reaktionen mit $\text{Se}_2\text{Ph}_2$

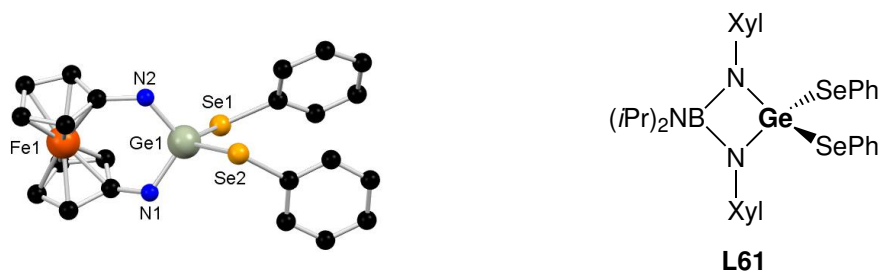
**1DippGe** und **1DippSn** reagieren in Toluol zügig mit  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  nach Schema 3.30.



**Schema 3.30:** Oxidative Addition von Diphenyldiselenid an **1DippGe** bzw. **1DippSn** zu den Verbindungen **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** respektive **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>**.

**1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29). Dabei befinden sich zwei Formeleinheiten von **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** mit einem Benzolmolekül in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 3.47 ist die entsprechende Molekülstruktur gezeigt. Die Bindungslängen und -winkel der beiden **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>**-Moleküle unterscheiden sich nur unwesentlich ( $\Delta\text{\AA}_{max} = 0.008$ ;  $\Delta^\circ_{max} = 0.9$ ). Daher wird im Folgenden nur eines der beiden Moleküle diskutiert. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind im Verhältnis zueinander um ca. 25° verdreht und weisen einen Verkippungswinkel von rund 9° auf. Die Stickstoffatome befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung.

Der N1-Ge-N2-Bindungswinkel entspricht nahezu dem der Verbindung **1MesGe(SePh)<sub>2</sub>**, ist jedoch deutlich kleiner als der analoger Verbindungen mit *N*-ständigen TMS- bzw. *t*Bu-Gruppen.<sup>[182]</sup> Die beiden zuletzt genannten Verbindungen mit den größten N-Ge-N-Winkeln weisen die kleinsten Se-Ge-Se-Winkel auf, wobei die Ferrocen-basierte Verbindung



**Abbildung 3.47:** Links: Molekülstruktur von  $1\text{DippGe}(\text{SePh})_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Die Winkelsummen um die Stickstoffatome betragen nahezu  $360^\circ$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie weitere Winkel [°]:  $\text{Ge1-N1}$  1.842(7),  $\text{Ge1-N2}$  1.847(6),  $\text{Ge1-Se1}$  2.381(1),  $\text{Ge1-Se2}$  2.339(1),  $\text{N1-Ge1-N2}$  107.5(3),  $\text{Se1-Ge1-Se2}$  110.34(4). Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden das Lösemittel, die Wasserstoffatome sowie die Dipp-Reste ausgeblendet. Rechts: Viergliedrige Verbindung **L61** von Dostal.<sup>[40]</sup>

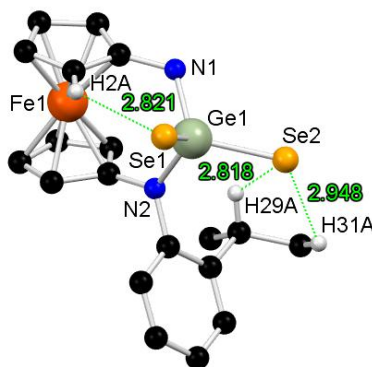
mit *N-t*Bu-Gruppen mit einem entsprechenden Winkel von nur  $95.57(5)^\circ$  der deutlichste Ausreißer in dieser Reihe ist. Dies liegt möglicherweise an den, für diese Verbindung in der Publikation beschriebenen, intramolekularen  $\text{Se} \cdots \text{HC}$ -Wechselwirkungen.<sup>[182]</sup> Die Se-Ge-Se-Winkel von  $1\text{DippGe}(\text{SePh})_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $1\text{MesGe}(\text{SePh})_2$  und **L61** (siehe Abbildung 3.47 rechts) sind sehr ähnlich ( $110.34(4) - 112.22(4)^\circ$ ). Die N-Ge- und Se-Ge-Bindungslängen stimmen gut mit allen entsprechenden Abständen der in Tabelle 3.20 aufgeführten Verbindungen sowie der Summe der jeweiligen Kovalenzradien ( $1.91 \text{ \AA}$ ;  $2.40 \text{ \AA}$ ) überein.<sup>[207]</sup>

**Tabelle 3.20:** Übersicht von Bindungslängen sowie -winkeln ausgewählter  $\text{NHGe}(\text{SePh})_2$ . Zusätzlich sind die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebungen angegeben. a) Daten des Solvats  $1\text{DippGe}(\text{SePh})_2 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ ; b)  $\text{C}_2$  Symmetrie; c) Viergliedriges Ringsystem<sup>[40]</sup>.

	N-Ge	Se-Ge	N-Ge-N	Se-Ge-Se	$\delta$ $^{77}\text{Se}$	
<b>1RGe(SePh)<sub>2</sub></b>						
R = Dipp <sup>a)</sup>	1.842(7)	2.381(1)	107.5(3)	110.34(4)	221	
	1.847(6)	2.339(1)				
R = Mes	1.866(5)	2.3534(9)	106.24(14)	112.22(4)	214	[182]
	1.844(5)	2.3736(8)				
R = <i>t</i> Bu <sup>b)</sup>	1.843(6)	2.3985(9)	114.9(4)	95.57(5)	271	[182]
R = TMS <sup>b)</sup>	1.831(2)	2.3809(3)	115.34(11)	104.562(16)	265	[182]
<b>L61<sup>c)</sup></b>	1.844(7)	2.3385(14)	76.8(3)	111.07(5)	251	[40]
	1.840(8)	2.3402(14)				

Eine Besonderheit tritt wegen der räumlichen Nähe zwischen den Selen- und einzelnen Wasserstoffatomen der Dipp-Substituenten bzw. des 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrats auf

(siehe Abbildung 3.48 gestrichelte Linien). Die Summe der VdW-Radien von Selen und Wasserstoff beträgt  $3.02 \text{ \AA}$ .<sup>[232]</sup> Die intramolekularen Abstände zwischen den Atomen Se1 und H2A sowie zwischen Se2 und H29A bzw. H31A sind im Durchschnitt um  $0.16 \text{ \AA}$  kürzer. Zwar existieren bisher nicht viele Verbindungen mit derartigen C-H-Se-Interaktionen, aber auch Ferrocen-basierte Systeme gehören dazu. Beispielsweise zeigt die Verbindung **1AdGe(SePh)<sub>2</sub>** H-Se-Abstände von nur  $2.70 \text{ \AA}$ .<sup>[182]</sup>

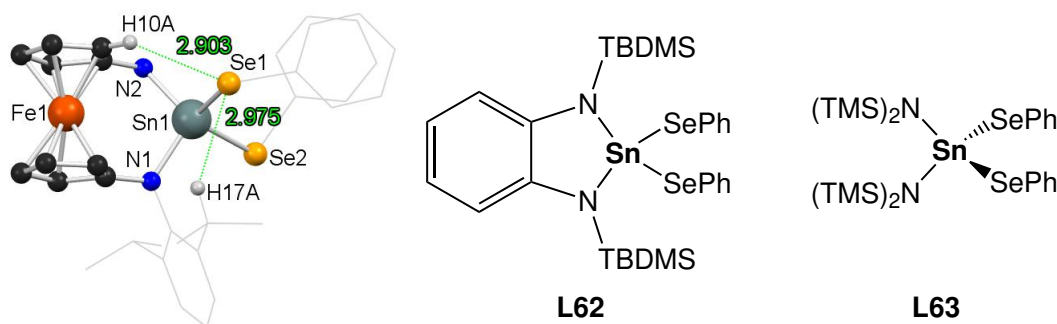


**Abbildung 3.48:** Molekülstruktur von Moleküle **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** mit gekennzeichneten kurzen H-Se-Abständen (gestrichelten Linien). Daran unbeteiligte Wasserstoffatome sowie eine Dipp- und Phenyl-Gruppe sowie das Lösemittel wurden nicht abgebildet.

Um <sup>77</sup>Se-NMR-Daten zu vergleichen, wird auch an dieser Stelle auf die erst kürzlich veröffentlichten Ferrocen-basierten Systeme von Siemeling *et al.*<sup>[182]</sup> und die bereits erwähnte Verbindung **L61** von Dostal<sup>[40]</sup> zurückgegriffen. Im Vergleich zu den <sup>77</sup>Se-NMR-Verschiebungen der eben genannten Verbindungen liegt die entsprechende Verschiebung von **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** eher im hohen Feld.

Die Verbindung **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Die asymmetrische Einheit enthält dabei zwei Formeleinheiten sowie drei Benzolmoleküle. Von den beiden unabhängigen Molekülen soll im Folgenden eines näher diskutiert werden, da sie beide ähnliche Bindungslängen und -winkel aufweisen ( $\Delta A_{max} = 0.003$ ;  $\Delta^\circ_{max} = 1.95$ , abgesehen vom Torsionswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe mit einer Differenz von  $7.9^\circ$ ). Die Stickstoffatome befinden sich in einer trigonal-planaren Umgebung, und die Cyclopentadienyl-Ringe sind kaum gegeneinander verkippt. Letztgenanntes stellt einen Unterschied zum Germanium-Analogen dar und folgt vermutlich teilweise aus der Größe des Tetrelatoms Zinn und den dadurch bedingten längeren Bindungen zu den Stickstoffatomen (siehe Tabelle 3.21 auf Seite 123 und zum Vergleich Tabelle 3.20). Bei **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** können, wie bei **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**,

kurze Abstände zwischen den Selen- und manchen Wasserstoffatomen gefunden werden ( $2.90 \text{ \AA}$  bzw.  $2.98 \text{ \AA}$ ;  $\sum_{vdW(HSe)} = 3.02 \text{ \AA}$ ; siehe Abbildung 3.49 links). Die Sn–N- bzw. Sn–Se-Bindungslängen entsprechen den Erwartungen, da sie in etwa der Summe der Kovalenzradien von  $2.10 \text{ \AA}$  bzw.  $2.59 \text{ \AA}$  entsprechen.<sup>[207]</sup> Sie stehen ebenso in Einklang mit entsprechenden Bindungslängen ähnlicher in Tabelle 3.21 aufgeführter Verbindungen (Strukturformeln von **L62**<sup>[183]</sup> **L63**<sup>[302]</sup> siehe Abbildung 3.49 Mitte und rechts).



**Abbildung 3.49:** Links: Molekülstruktur von **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** mit gekennzeichneten kurzen H–Se-Abständen (gestrichelte Linien). Daran unbeteiligte Wasserstoffatome, ein Dipp-Substituent sowie das Lösemittel wurden nicht abgebildet. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden außerdem die Ph- und die übrige Dipp-Gruppe im Wireframe-Stil abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie weitere Winkel [°]: N2–Sn1 2.036(3), Sn1–N1 2.035(3), Sn1–Se2 2.5025(7), Sn1–Se1 2.5609(8), N2–Sn1–N1 106.0(1), Se1–Sn1–Se2 112.78(2). Mitte und rechts: Strukturformeln der Verbindungen **L62**<sup>[183]</sup> (TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl) und der acyclischen Verbindung **L63** von Pop et al.<sup>[302]</sup>

Der N1–Sn1–N2-Bindungswinkel von **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** unterscheidet sich erwartungsgemäß stark von den entsprechenden Winkeln der fünfgliedrigen Verbindung **L62**<sup>[183]</sup> (siehe Abbildung 3.49 Mitte) und des acyclischen Vertreters **L63** (siehe Abbildung 3.49 rechts). Das Ferrocen-basierte System **1TBDMSSn(SePh)<sub>2</sub>**<sup>[183]</sup> (TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl) ist zwar wie **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>** ein sechsgliedriges N-heterocyclisches System mit Ferrocendiyl-Rückgrat und das Zinnatom besitzt die gleichen Bindungspartner, beachtet werden muss jedoch die Differenz der N–Sn–N-Winkel. Der entsprechende Winkel von **1TBDMSSn(SePh)<sub>2</sub>** ist nämlich um fast 7° größer als bei **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**. Genau entgegengesetzt verhält es sich mit den Se–Sn–Se-Winkeln ( $\Delta^\circ = 8.4$ ). Ein kleinerer Se–E–Se-Winkel geht also auch hier mit größeren N–E–N-Winkeln einher. Dies wurde bereits einige Absätze zuvor für das Germanium-Analogen **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** beschrieben.

**Tabelle 3.21:** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] sowie -winkel [ $^\circ$ ] ausgewählter Vertreter des Typs  $1R\text{Sn}(\text{SePh})_2$  ( $R = \text{Dipp}$ ,  $\text{TBDMS}$ <sup>[183]</sup>) und der Verbindungen **L62**<sup>[183]</sup> sowie **L63**<sup>[302]</sup>. Zusätzlich sind die  $^{77}\text{Se}$ - und die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebungen angegeben. a) Daten des Solvats  $1\text{DippSn}(\text{SePh})_2 \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$ ; b) fünfgliedrige Verbindung; c) acyclische Verbindung.<sup>[302]</sup>

	N-Sn	Se-Sn	N-Sn-N	Se-Sn-Se	$\delta$ $^{119}\text{Sn}$	$\delta$ $^{77}\text{Se}$	
<b>1DippSn-</b> <b>(SePh)<sub>2</sub></b> <sup>a)</sup>	2.035(3),	2.5609(8),	106.0(1)	112.78(2)	-257.5	151	
	2.036(3)	2.5025(7)					
<b>1TBDMS-</b> <b>Sn(SePh)<sub>2</sub></b>	2.048(2),	2.5414(3),	112.82(6)	104.366(10)	-140	222	[183]
	2.043(2)	2.5423(3)					
<b>L62</b> <sup>b)</sup>	2.037(2),	2.5218(3),	86.58(9)	106.451(11)	-81	206	[183]
	2.027(2)	2.5179(3)					
<b>L63</b> <sup>c)</sup>	2.052(2)	2.5523(4)	114.21(12)	107.36(2)	-183	206	[302]

Sowohl die  $^{119}\text{Sn}$ - als auch die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Verschiebung von **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>** sind im Vergleich zu den entsprechenden Verschiebungen der in Tabelle 3.21 aufgeführten Verbindungen ins hohe Feld verschoben.

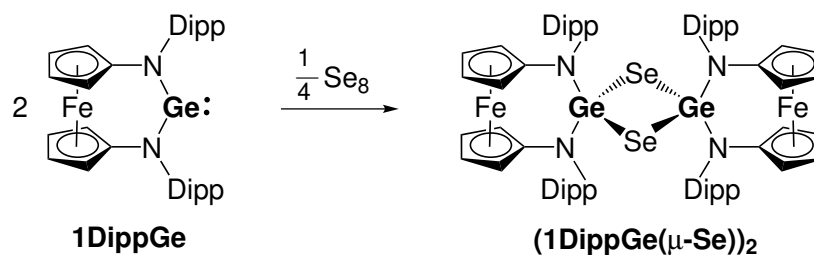
### 3.5.2.2 Reaktionen mit Selen

Die oxidative Addition von grauem Selen konnte weder an **1DippGe** noch an **1DippSn** festgestellt werden. Diese Beobachtung war unabhängig davon, wie lange die jeweiligen Substanzen gemeinsam gerührt wurden (bis zu einer Woche), in welchem Verhältnis sie zueinander vorlagen (bis zu einem Überschuss des Selen von 500 %) oder bei welcher Temperatur die Reaktion durchgeführt wurde (RT bis 80 °C).

Daraufhin wurde auf das reaktivere rote Selen ( $\text{Se}_8$ ) zurückgegriffen. Mit **1DippGe** und **1DippSn** wurden dabei unterschiedliche Reaktionen beobachtet. Während der Umsetzung des Selen mit **1DippSn** fiel ein unlöslicher orangefarbener Feststoff aus, der im Ergebnis einer massenspektrometrischen Untersuchung weder das Produkt noch Zerfallsprodukte davon zeigte. In Lösung verblieb ausschließlich nicht umgesetztes Edukt. Im Fall der Reaktion zwischen **1DippGe** und  $\text{Se}_8$  konnte dagegen das erwartete Produkt (**1DippGe( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>**)<sub>2</sub> isoliert werden (siehe Schema 3.31).

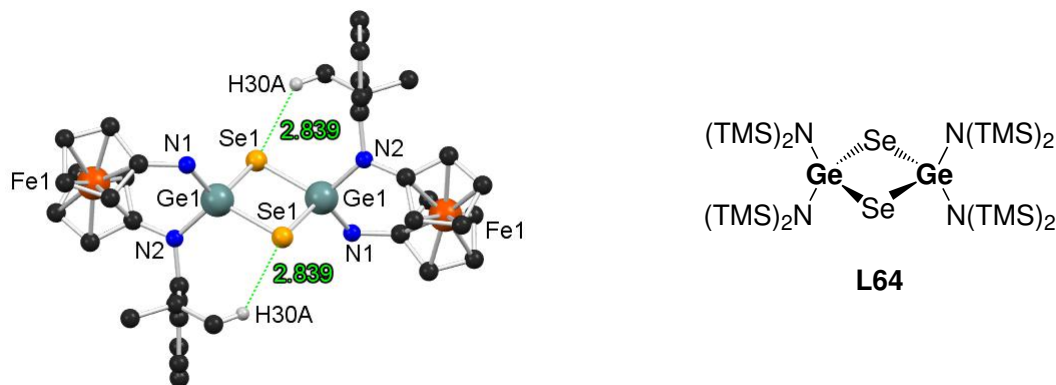
Die Molekülstruktur von (**1DippGe( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>**)<sub>2</sub>·3  $\text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall ist in Abbildung 3.50 links zu sehen. (**1DippGe( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>**)<sub>2</sub>·3  $\text{C}_6\text{H}_6$  zeigt  $D_{2h}$ -Symmetrie, die durch die monokline Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) vorgegeben ist. Die  $C_2$ -Achse verläuft durch die Atome





**Schema 3.31:** Oxidative Addition von Selen an **1DippGe** zu  $(1DippGe(\mu-Se))_2$ .

Fe1 und Ge1, sodass die Atome N1, N2, Se1 jeweils auf die entsprechenden Atome N1', N2' und Se1' abgebildet werden. Zusätzlich zu einer halben Formeleinheit enthält die asymmetrische Einheit 1.5 Benzolmoleküle. Die Winkelsummen der Stickstoffatome betragen  $360^\circ$ , und die Cyclopentadienyl-Ringe sind mit  $31.1(3)^\circ$  gegeneinander verdreht. Es kann als Dimer des Typs  $[(RN)_2Ge(\mu-Se)]_2$  angesehen werden, welches eine rautenförmige  $Ge_2Se_2$ -Einheit enthält. Die zwei Selenatome verbrücken dabei die beiden Germaniumeinheiten.  $(1DippGe(\mu-Se))_2 \cdot 3 C_6H_6$  ist in allen gängigen deuterierten Lösemitteln unlöslich, sodass keine NMR-Daten zur Verfügung stehen. Bei der Reaktion fällt das Produkt allerdings als kristalliner Feststoff aus, sodass es strukturell charakterisiert wurde und mit ähnlichen Verbindungen verglichen werden kann (siehe Tabelle 3.22).



**Abbildung 3.50:** Links: Molekülstruktur von  $(1DippGe(\mu-Se))_2 \cdot 3 C_6H_6$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-N1 1.856(3); Ge1-N2 1.857(3); Ge1-Se1 2.3564(6); Ge1-Se1' 2.4091(7); N1-Ge1-N2 106.2(1); Se1-Ge1-Se1' 94.09(2). Der Übersichtlichkeit halber sind alle nicht an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome, das Lösemittel sowie Dipp-Reste ausgeblendet. Kurze Se-H-Abstände sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Rechts: Additionsprodukt **L64** der Reaktion des acyclischen Germylens  $Ge[N(TMS)_2]_2$  von Lappert<sup>[186]</sup> mit Selen.<sup>[303]</sup>

Mit einem Verkippungswinkel von  $10.84^\circ$  sind die Cyclopentadienyl-Ringe im Vergleich zum Edukt **1DippGe** und zu anderen Vertretern des Typs **1RGe( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>** (mit R = Mes, <sup>2</sup>Ad, Pr\*) etwas mehr verkippt. Der N1-Ge1-N2-Bindungswinkel ist nahezu identisch zu dem der Verbindung mit R = Pr\*. Mit *N*-ständigen Mes- sowie <sup>2</sup>Ad-Substituenten sind die entsprechenden Winkel allerdings größer. **1<sup>2</sup>AdGe( $\mu$ -Se)<sub>2</sub>** zeigt sogar einen vergleichbar großen N-Ge-N-Winkel wie die acyclische Verbindung **L64**.<sup>[303]</sup> Der Se-Ge-Se-Winkel von **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>·3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** kann im Vergleich zu den anderen in Tabelle 3.22 aufgeführten Werten im mittleren Bereich eingeordnet werden.

**Tabelle 3.22:** Übersicht von Bindungslängen sowie -winkeln ausgewählter Verbindungen im Vergleich zu **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>**. a) Daten des Solvats **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>·3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**; C<sub>i</sub> Symmetrie b) acyclische Verbindung.

	N-Ge	Se-Ge	N-Ge-N	Se-Ge-Se	
<b>(1RGe(<math>\mu</math>-Se))<sub>2</sub></b>					
R = Dipp <sup>a)</sup>	1.856(3)	2.3564(6)	106.21(1)	94.09(2)	
	1.857(3)	2.4091(7)			
R = Mes <sup>a)</sup>	1.837(2)	2.3362(4)	108.41(10)	96.369(14)	[182]
	1.836(2)	2.4100(4)			
R = Pr* <sup>a)</sup>	1.873(4)	2.3764(6)	106.93(16)	91.31(2)	[182]
	1.875(4)	2.4132(6)			
R = Ad <sup>a)</sup>	1.847(5)	2.3536(7)	111.1(2)	95.48(2)	[182]
	1.875(5)	2.3895(7)			
<b>L64<sup>b)</sup></b>	1.8516(19)	2.3678(4)	111.21(13),	94.44(2),	[303]
	1.857(2)	2.3766(4)	114.25(13)	93.98(2)	

Die N–Ge-Bindungslängen sind im erwarteten Bereich, da sie knapp unter der Summe der jeweiligen Kovalenzradien von 1.91 Å liegen.<sup>[207]</sup> Entsprechende Verbindungen mit *N*-ständigen <sup>2</sup>Ad- oder Pr\*-Resten weisen zwar um etwa 0.019 Å längere Abstände für diese Bindungen auf, die acyclische Verbindung **L64** zeigt dagegen nahezu identische N–Ge-Bindungslängen. Eine der beiden Se–Ge-Bindungen erscheint mit 2.4091(5) Å recht lang, da die Summe der Kovalenzradien nur 2.40 Å beträgt. Dies ist möglicherweise den sperrigen Dipp-Resten geschuldet.

Ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>·0.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**, ist ebenso bei **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>·3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** ein kurzer Se–H-Abstand zu finden (2.839 Å siehe Abbildung 3.50 gestrichelte Linien). Bei **(1MesGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>** sind im Gegensatz zum Dipp-Analogon zusätzlich kurze intermolekulare Se–H-Abstände vorhanden, was vermutlich durch die sperrigen Dipp-Reste bei **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>·3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** verhindert wird.

### 3.5.3 Abschließende Bemerkungen - Germylen & Stannylen

In dem Kapitel über Germylene und Stannylene wurde über die Synthese der neuen Ferrocen-basierten Tetrylene **1DippGe** und **1DippSn** berichtet. Beide Verbindungen konnten kristallin isoliert und jeweils auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Reagenzien hin untersucht werden. Gerade im Hinblick auf die Aktivierung kleiner Moleküle musste bei beiden Tetrylene meist Inertheit festgestellt werden. Mit Ammoniak fand dagegen in beiden Fällen eine Reaktion im Sinne einer Ammonolyse statt.

Oxidative Additionen von Chalkogenen oder deren Verbindungen an NHGes sowie NHSns sind in der Literatur bekannt.  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  und  $\text{Se}_8$  addierten oxidativ in analoger Weise an **1DippGe** und resultierten in **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** und **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>**. Beide Verbindungen wurden in Reinform kristallin isoliert. **1DippSn** reagierte ebenfalls mit rotem Selen. Massenspektrometrische Untersuchungen des entstandenen, unlöslichen Feststoffes verhalfen allerdings nicht zur Aufklärung des Produktes. Eine Umsetzung von **1DippSn** mit  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  führte zur erwarteten Verbindung **1DippSn(SePh)<sub>2</sub>**.

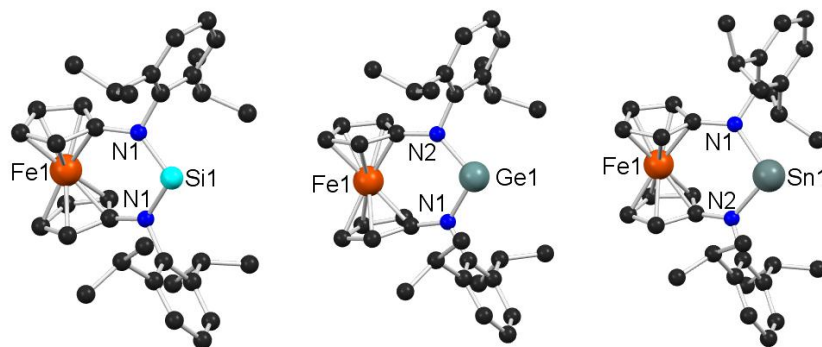
Insgesamt sind sowohl das Germylen als auch das Stannylen inert gegenüber den meisten getesteten Substanzen. Teilweise führen Reaktionen zu undefinierten Produktgemischen und in den zuletzt diskutierten oxidativen Additionen reagieren sie analog zur Literatur. Im Vergleich zum analogen Silylen **1DippSi** sind sie also deutlich weniger reaktiv.

## 4 Zusammenfassung

N-heterocyclische Carbene sind mittlerweile gut erforscht und zeigen eine verlässliche, aber eher moderate Reaktivität.<sup>[6,9,10]</sup> Insbesondere der elektrophile Charakter ist durch die Stickstoffatome in  $\alpha$ -Position zum Carben-Kohlenstoffatom gehemmt, sodass NHCs z.B. gegenüber kleinen Molekülen mit starken kovalenten Bindungen wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CO}$  inert sind.<sup>[13]</sup> Im Jahr 2010 konnten allerdings Siemeling *et al.* erstmals zeigen, dass ein 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat dieses Verhalten dramatisch ändert. Für Ferrocenbasierte Carbene des Typs  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{NNp}\}_2\text{C}]$  (**1NpC**) bzw. mit zusätzlichen *t*Bu-Gruppen im Rückgrat (*rac*- $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-}t\text{BuC}_5\text{H}_3)\text{NNp}\}_2\text{C}]$ , **1Np'C**) wurde eine gesteigerte Elektrophilie und damit einhergehende Reaktivität besonders gegenüber den genannten kleinen Molekülen beobachtet.<sup>[11,12]</sup> Ob diese neuen Eigenschaften auch auf schwere Analoga desselben Typs übertragbar sind, galt es zu prüfen. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese und Charakterisierung der Tetrylene **1RE** (E = Si, Ge, Sn) sowie die Einordnung ihrer Reaktivität im Vergleich zu entsprechenden, in der Literatur bekannten NHTs mit besonderem Schwerpunkt auf Silylenen. Frühere Versuche der Arbeitsgruppe Siemeling, ein entsprechendes Silylen mit Np-Substituenten darzustellen, scheiterten. N-ständige Aryl-Gruppen (Mes) erwiesen sich dagegen bereits im Rahmen der eigenen Masterarbeit als vielversprechend, waren allerdings noch nicht sterisch anspruchsvoll genug, um ein Silylen zu isolieren. Daher wurden für dieses Promotionsvorhaben Dipp-Substituenten gewählt.

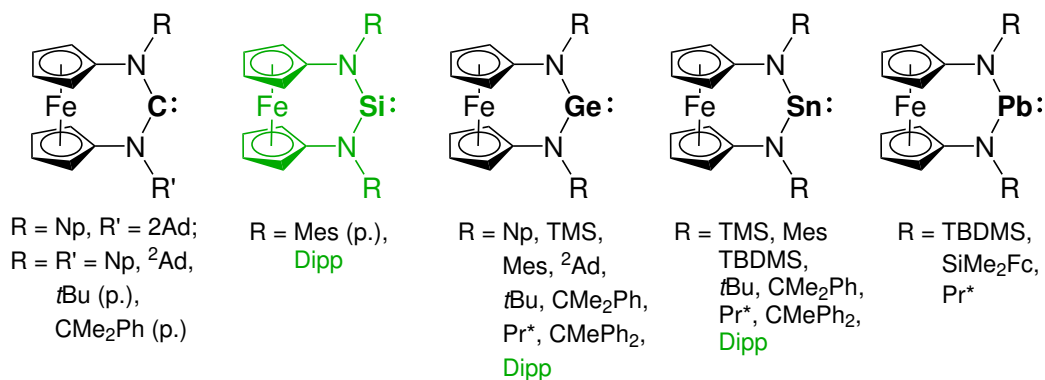
Die genannten Tetrylene wurden via Salzmetathese ausgehend vom Diamid **1DippLi**<sub>2</sub> und einer der entsprechenden Tetrel(II)-Verbindung  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ ,  $[\text{GeCl}_2(1,4\text{-Dioxan})]$  bzw.  $\text{SnCl}_2$  dargestellt. In den Fällen von E = Ge, Sn ist diese Methode etabliert<sup>[30]</sup> und verlief geradlinig. Für Silylene ist diese Vorgehensweise bisher nur für einzelne Vertreter wie das acyclische Diaminosilylen **L13** von Aldridge und Jones<sup>[102]</sup> sowie für intramolekular Donor-stabilisierte Silylene von Driess *et al.*<sup>[108,109]</sup> beschrieben. Aldridge und Jones verwendeten dabei den auch in dieser Arbeit genutzten Precursor  $[\text{SiCl}_2(\text{IPr})]$ , während Driess und Mitarbeiter jeweils von einem Donor-stabilisierten Silylen (**L9**) als  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Quelle ausgingen. Diese Salzmetathesereaktionen wurden unter milden Bedingungen durchgeführt. Für die Darstellung von **1DippSi** traf dies ebenfalls zu. Während allerdings die neben dem entsprechenden Silylen entstandenen Produkte der in der Literatur beschriebenen Synthesen leicht abgetrennt werden konnten, gestaltete sich die Aufarbeitung des **1DippSi**-Reaktionsgemischs dagegen schwierig. Vor allem das sehr ähnliche

Löslichkeitsverhalten von **1DippSi** und dem bei der Synthese frei werdenden Carben IPr verhinderte eine simple Aufreinigung z.B. durch Umkristallisation. Mit Hilfe von  $\text{ZnCl}_2$  gelang es aber schließlich den entsprechenden Carben-Komplex in *n*-Hexan zu fällen und so von **1DippSi** zu trennen. Sowohl **1DippSi** als auch die beiden schweren Analoga konnten kristallin isoliert werden (siehe Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** Molekülstrukturen von **1DippE** ( $E = \text{Si}, \text{Ge}$ ) und **1DippSn**· $\text{C}_6\text{H}_6$  im Kristall. Wasserstoffatome sowie Lösemittelmoleküle wurden ausgeblendet.

Mit der Darstellung der genannten drei Verbindungen des Typs **1DippE** konnte zum einen die zu Beginn der vorliegenden Arbeit beschriebene Lücke der Reihe Ferrocen-basierter Tetrylene mit **1DippSi** geschlossen und zum anderen die Anzahl der entsprechenden NHGes sowie NHSns erweitert werden (siehe Abbildung 4.2).

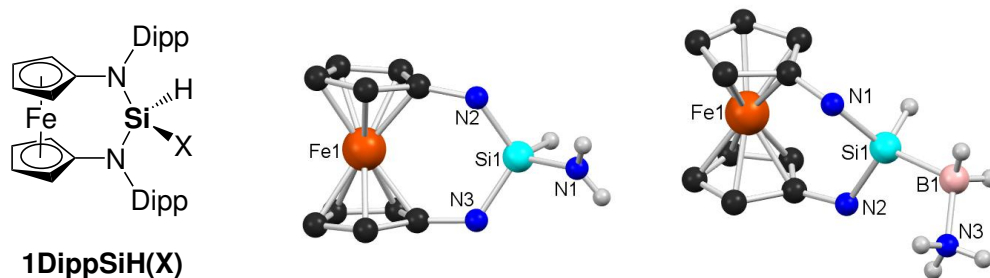


**Abbildung 4.2:** NHTs des Typs **1RE**, die zum Zeitpunkt der Abgabe der vorliegenden Arbeit bekannt sind. In grün sind die in dieser Arbeit isolierten Verbindungen gekennzeichnet. Pr\* = 1,1,2,2-Tetramethylpropyl, p. = persistent.<sup>[47,304]</sup>

Reaktivitätsuntersuchungen an **1DippGe** und **1DippSn** in Bezug auf die Aktivierung kleiner Moleküle zeigten, dass zwar Umsetzungen mit Ammoniak stattfinden, diese aber unter vollständiger Ammonolyse ablaufen. Außerdem sind sie nicht wie die leichteren Carbenanaloga dazu in der Lage CO zu aktivieren.

Gegenüber Reagenzien wie grauem Selen, MeI oder 1,4-Diphenyl-1,3-butadien sind sie ebenfalls inert, obwohl in der Literatur für NHGes bzw. NHSns Beispiele solcher Reaktionen existieren.<sup>[40,170,182–184,190,192–195]</sup> Mit Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> konnten allerdings analog zur Literatur die erwarteten Produkte **1DippE(SePh)<sub>2</sub>** kristallin erhalten werden. Umsetzungen mit Chalkogenen wurden ebenfalls beobachtet, resultierten aber bis auf eine Ausnahme (**(1DippGe(μ-Se))<sub>2</sub>**) in undefinierten Produktgemischen.

Umso erstaunlicher ist unter diesen Gesichtspunkten die ausgeprägte Reaktivität von **1DippSi**. Beispielsweise werden unterschiedliche Verbindungen des Typs HX (X = OH, NH<sub>2</sub>, BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>, PHFc) oxidativ an **1DippSi** addiert und ergeben die Verbindungen **1DippSiH(X)** (siehe Abbildung 4.3 links). Dabei werden zum Teil starke σ-Bindungen gebrochen. Produkte dieser Umsetzungen konnten ausnahmslos als kristalline Feststoffe isoliert werden (siehe beispielhaft für X = NH<sub>2</sub>, BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> Abbildung 4.3 Mitte und rechts).



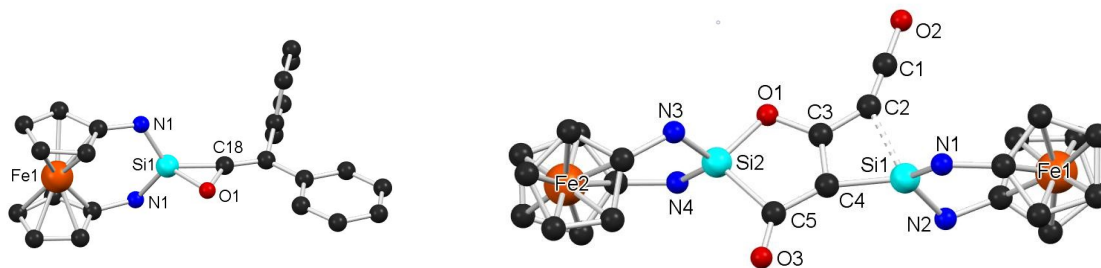
**Abbildung 4.3:** Links: Allgemeine Strukturformel der Verbindungen des Typs **1DippSiH(X)** (X = OH, NH<sub>2</sub>, BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>, PHFc). Mitte und rechts: Molekülstrukturen von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** und **1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** im Kristall. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Dipp-Substituenten, Lösemittelmoleküle sowie alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Besonders dabei hervorzuheben sind die Umsetzungen mit NH<sub>3</sub> sowie NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>. Neben dem „Driess-Silylen“ **L8** ist bislang kein weiteres in freier Form isoliertes NHSi dazu in der Lage Ammoniak zu aktivieren.<sup>[142]</sup> Auch für Übergangsmetallverbindungen ist das eine besondere Herausforderung.<sup>[149]</sup> In der Regel wird daher die Möglichkeit, eine entsprechende N–H-Bindung zu brechen, nur Verbindungen mit ausgeprägter Ambiphilie zugesprochen.<sup>[13]</sup> Die Synthese von **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)** deutet damit auf eine gesteigerte Elektrophilie von **1DippSi** gegenüber nicht-Ferrocen-basierten NHSis hin. Die Reaktion von **1DippSi** mit Amminboran ist insofern ungewöhnlich, als dass dieses Addukt in Zusammenhang mit anderen Tetrylenen als formaler H<sub>2</sub>-Überträger fungiert.<sup>[142,235]</sup> Das

erwartete Produkt **1DippSiH<sub>2</sub>** einer solchen Umsetzung von NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> mit **1DippSi** wurde allerdings nicht beobachtet, sondern das Produkt einer formalen B–H-Insertion (**1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)**). Die experimentellen Befunde der Reaktionen mit NH<sub>3</sub> sowie dem Boran-Addukt werden durch DFT-Rechnungen der Arbeitsgruppe Holthausen gestützt.<sup>[20]</sup>

**1DippSi** wurde neben den eben genannten HX-Reagenzien auch mit Carbonylverbindungen umgesetzt. Die Reaktionen mit den Ketonen Aceton, Pentan-3-on, Benzophenon, Fluoren-9-on und Benzil lieferten analog zur Literatur mit enolisierbaren Vertretern Silane des Typs **1DippSiHOR** (R = organischer Rest) und mit nicht-enolisierbaren Ketonen formale [2+1]- bzw. [4+1]-Cycloadditionsprodukte. Gerade die dabei entstandenen Siloxirane mit dreigliedrigen Ringen könnten aufgrund der vorherrschenden Ringspannung für Folgechemie interessant sein.<sup>[31,260–262]</sup>

Umsetzungen zwischen NHSis und Ketonen sind bisher nicht bekannt und lieferten daher während dieses Promotionsvorhabens bemerkenswerte sowie beispiellose Ergebnisse. Bei der [2+1]-Cycloaddition mit Diphenylketen wurde das Silaallenoxid **E** in kristalliner Form isoliert und vereint erstmals die reaktiven Klassen der Silaallene<sup>[269,270]</sup> und der Allenoxide<sup>[271–273]</sup> in einer Verbindung (siehe Abbildung 4.4 links). Das Produkt der Reaktion mit Kohlenstoffsuboxid (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) weist dagegen mit einer C<sub>5</sub>O<sub>3</sub>-Einheit ein Strukturmotiv auf, für das kaum vergleichbare Verbindungen gefunden werden konnten (siehe Abbildung 4.4 rechts). Es gibt eine Titan-Verbindung mit einer ähnlichen C<sub>5</sub>O<sub>3</sub>-Einheit,<sup>[277]</sup> für Silicium-Vertreter ist sie aber bis dato einmalig.

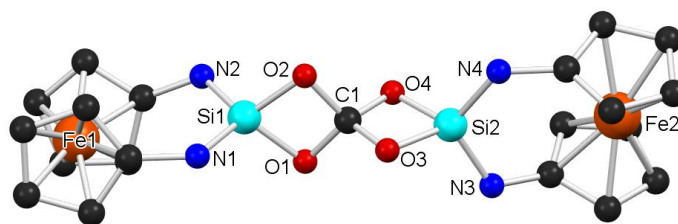


**Abbildung 4.4:** Molekülstrukturen von **E** (links) und **G·1.5 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** (rechts) im Kristall. Dipp-Substituenten, Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht ausgeblendet.

Die Verbindung **G** hat sich bereits während dieser Arbeit als interessanter Vertreter für potenzielle Folgechemie erwiesen. Wegen der Packung der Moleküle im Kristall ist

nämlich das Hineindiffundieren von  $\text{H}_2\text{O}$  möglich, ohne dass die kristalline Struktur verloren geht. Dabei findet eine Ringöffnungsreaktion statt (Si1–C2-Bindungsbruch). Es wird angenommen, dass Ähnliches auch mit anderen kleinen Molekülen wie  $\text{NH}_3$  oder Acetylen durchführbar ist.

Schließlich soll an dieser Stelle noch einmal die Umsetzung zwischen **1DippSi** und  $\text{CO}_2$  angesprochen werden. Dass das Silylen eine Reaktion mit  $\text{CO}_2$  eingehen würde, deutete sich bereits bei Aufarbeitungsversuchen zu Beginn der vorliegenden Arbeit an. Es war damals nicht möglich, durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in das Reaktionsgemisch aus **1DippSi** und IPr das Carben zu entfernen, da **1DippSi** nicht unverändert aus dieser Umsetzung hervorging. Was bei der Aufarbeitung des Silylens zunächst störte, erwies sich als interessante Umsetzung mit reinem **1DippSi**, bei der  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  entsteht. Es gibt insgesamt nur sehr wenige  $\text{Si}^{\text{II}}$ -Vertreter, die eine Reaktion mit  $\text{CO}_2$  eingehen. Dazu zählt kein einziges in freier Form isolierbares NHSi. Sogar das „Driess-Silylen“ **L8** und das ADASi **L13** sind inert gegenüber  $\text{CO}_2$ , obwohl sie wiederum dafür bekannt sind Ammoniak zu aktivieren.<sup>[102,142]</sup>



**Abbildung 4.5:** Molekülstruktur von  $(\mathbf{1DippSiO}_2)_2\mathbf{C}$  im Kristall. Dipp-Substituenten und Wasserstoffatome sind für eine bessere Übersicht nicht gezeigt.

Neben diesen zum Teil ungewöhnlichen Ergebnissen konnte durch Umsetzungen des Silylens mit  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$ , MeI bzw.  $\text{Se}_8$  verdeutlicht werden, dass **1DippSi** auch ein NHSi-typisches Verhalten aufweisen kann, da die zur Literatur analogen Verbindungen  $(\mathbf{1DippSiO})_2$ ,  $\mathbf{1DippSi}(\text{SePh})_2$ ,  $\mathbf{1DippSiMeI}$  und  $(\mathbf{1DippSiSe})_2$  bzw.  $(\mathbf{1DippSi})_2\text{Se}_3$  erhalten wurden.

Abschließend kann gesagt werden, dass **1DippSi** die Erwartungen einer im Verhältnis zu anderen NHSis gesteigerten Reaktivität erfüllt und auch noch nach der vorliegenden Arbeit Raum für weitere spannende Untersuchungen lässt.



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

#### 5.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, mittels der Schlenk-Technik in Stickstoff- bzw. Argonschutzatmosphäre (jeweils 5.0er Qualität) in zuvor im Vakuum ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Dabei erfolgten alle Substanzzugaben und -entnahmen im Stickstoffgegenstrom. Besonders empfindliche Reaktionen wurden in einer von zwei Gloveboxen durchgeführt und sehr empfindliche Substanzen wurden dort gelagert (UniLab 2000 der Firma M. Braun (Garching/Deutschland) bzw. GS MEGA der Firma GS (Malsch/Deutschland)), beide mit integrierter Gasreinigung (Argon 5.0)). Die genutzten Lösemittel wurden von kommerziellen Anbietern erworben und mit Standardmethoden gereinigt, getrocknet und über Molekularsieb (3 oder 4 Å) und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Für NMR-Messungen wurden die Lösemittel Benzol-d<sub>6</sub>, Toluol-d<sub>8</sub> und THF-d<sub>8</sub> verwendet. Bis zur Nutzung wurden diese in den oben genannten Gloveboxen ggf. über Molekularsieb gelagert. Wenn auf den folgenden Seiten vom Entfernen eines Lösemittels im Vakuum oder mit Unterdruck gesprochen wird, handelt es sich um ein Ölpumpenvakuum von ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar.

#### 5.1.2 NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden an einem Varian MR-400 (interner Standard: Deutერიertes Lösemittel bezogen auf Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ≡ 0; Messfrequenz für <sup>1</sup>H: 400 MHz und für <sup>13</sup>C: 101 MHz) aufgenommen. <sup>29</sup>Si-, <sup>77</sup>Se- und <sup>119</sup>Sn-Spektren wurden mit einem Varian MR-500 (Messfrequenz für <sup>29</sup>Si: 99.3 MHz; <sup>31</sup>P: 202.3 MHz; <sup>77</sup>Se: 95.3 MHz und <sup>119</sup>Sn: 186.4 MHz) aufgezeichnet. Als Nullstandards dienen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (<sup>29</sup>Si), Se(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (<sup>77</sup>Se) und Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (<sup>119</sup>Sn). Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur in deutერიertem Benzol durchgeführt. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben. Dabei wurden alle Heterokerne, wenn nicht anders beschrieben, Protonen-Breitband-entkoppelt gemessen. Zur Auswertung und Abbildung diente das

Programm MestReNova 6.2.1. Die angegebenen Multiplizitäten sind mit s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett) und m (Multiplett) abgekürzt und zum Teil werden die Signale als br. (breites Signal) beschrieben.

### 5.1.3 Massenspektrometrie

ESI bzw. APCI Messungen wurden an einem micrOTOF-Spektrometer der Firma Bruker Daltonics (Bremen/Deutschland) durchgeführt. Die Messkalibrierung fand direkt vor der Messung an Natriumformiat-Clustern bzw. ESI-Tune-Mix-Standards der Firma Agilent (Waldbronn/Deutschland) statt. MALDI-Messungen wurden mit Hilfe eines Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm an einem Ultraflex-Spektrometer der Firma Bruker Daltonics (Bremen/Deutschland) durchgeführt. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2E)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) verwendet. Die Datenerfassung und Analyse erfolgte mit dem Programm Compass Version 1.1.

### 5.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (CHN) wurden an einem Elementaranalysator des Typs Euro EA-CHNS der Firma HEKAtech (Wegberg/Deutschland) durchgeführt. Die Aufnahme und Auswertung erfolgte mit dem Programm Callidus<sup>TM</sup> Version 5.1 (Microsoft Windows XP).

### 5.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Alle RÖNTGENkristallstrukturanalysen wurden entweder auf einem StadiVari Diffraktometer der Firma Stoe & Cie (Darmstadt/Deutschland) mit einem Vierkreisgoniometer und einem Dectris 200K Detektor (Nummerierung beginnend mit „sv“) oder auf einem IPDS2 Diffraktometer der selben Firma mit einem Zweikreisgoniometer und einem Flächendetektor (Nummerierung beginnend mit „i“) durchgeführt. Als RÖNTGENquelle diente Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die erhaltenen Datensätze jeweils eines Kristalls wurden mit dem Programm X red 2012 Version 1.58 (Microsoft Windows 7) der Firma Stoe & Cie

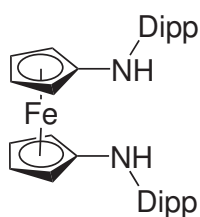
(Darmstadt/Deutschland) sowohl Absorptions- als auch LORENTZ- und Polarisationskorrekturen unterzogen. Das Startmodell wurde über direkte Methoden mit dem Programm SIR 2008 (Microsoft Windows 7) ermittelt und anschließend mit dem Programm SHELXL 2014/7 (Microsoft Windows 7) gegen  $F^2$  mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome sind in ihren berechneten Positionen mit dem 1.2-fachen isotropen Auslenkungsparametern ihrer Bindungspartner in das Modell integriert. Alle Heteroatome wurden mittels Differenz-FOURIERanalysen lokalisiert und mit anisotropen Auslenkungsparametern in das Modell eingefasst. Dem Anhang dieser Arbeit sind alle Messparameter und Atomkoordinaten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen beige-fügt, die noch nicht publiziert sind. Alle abgebildeten Molekülstrukturen sind mit dem Programm Mercury 4.3.0 erstellt worden.

## 5.2 Synthesevorschriften

Die Verbindungen **1DippH<sub>2</sub>**, **1DippLi<sub>2</sub>**, **1DippGe**, **1DippGe(SePh)<sub>2</sub>** und **(1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub>** sind bereit in wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht worden<sup>[182,206]</sup> und werden daher unter Angabe der zugehörigen Literaturstelle aufgeführt.

### 5.2.1 Ausgangsverbindungen

#### 5.2.1.1 1DippH<sub>2</sub><sup>[206]</sup>



$$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{FeN}_2$$
$$M = 536.57 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Eine Mischung von 320.0 mg (0.35 mmol, 7.6 mol%) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und 300.0 mg (0.54 mmol, 11.7 mol%) Dppf wurden in einem 300 ml Young-Gefäß vorgelegt, in 20 ml Toluol sus-

pendiert und 5 Minuten gerührt. Daraufhin wurde eine weitere Suspension aus 1.00 g (4.6 mmol, 1 Äq.) **L24** und 1.11 g (11.1 mmol, 2.4 Äq.) Natrium-*tert*-butanolat in 60 ml Toluol sowie 3.33 g (13.8 mmol, 3 Äq.) 2-Brom-1,3-diisopropylbenzol hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 98°C (Ölbad) 66 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml entgastes Wasser hinzugegeben. Danach wurde mit Toluol extrahiert (3 x 50 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und 10 g Florisil<sup>®</sup> hinzugefügt, bevor das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt wurde. Das an Florisil adsorbierte Produkt wurde säulenchromatographisch an Florisil<sup>®</sup> gereinigt (Hexan/Et<sub>2</sub>O = 20 : 1). Überschüssiges 2-Brom-1,3-diisopropylbenzol wurde bei 75°C unter vermindertem Druck in einen 50 ml Schlenk-Kolben umkondensiert. Dabei verblieb das Produkt als orangefarbener Feststoff im ursprünglichen Kolben. Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Toluol erhalten werden.

## NMR

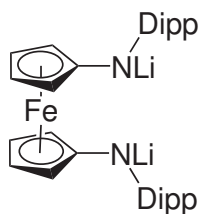
<sup>1</sup>H δ = 7.12 (6H, s, CH-Ar); 4.16 (2H, s, NH); 3.88, 3.83 (2 x 4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.49 (4H, sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH-*i*Pr); 1.18 (24H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)  
<sup>13</sup>C δ = 144.5, 139.7 (2 x C<sub>quart</sub>-Ar); 125.7, 124.0 (2 x CH-Ar); 110.0 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 64.8, 60.3 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.3 (CH-*i*Pr); 24.1 (CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

## Elementaranalyse

ber. C = 76.11 H = 8.27 N = 5.22  
 gem. C = 75.26 H = 8.23 N = 5.12

## Massenspektrometrie

ESI+  $m/z$  (%) = 536.2849 (100) [M]<sup>+</sup>

5.2.1.2 1DippLi<sub>2</sub><sup>[206]</sup>

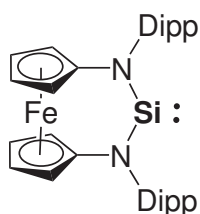
$$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{FeLi}_2\text{N}_2$$

$$M = 548.44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Zu einer auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.02 g (1.9 mmol, 1 Äq.) **1DippH<sub>2</sub>** in 15 ml *n*-Hexan wurden 2.60 ml (1.59 M in *n*-Hexan, 4.13 mmol, 2.2 Äq.) *n*-BuLi zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde einmal geschwenkt und daraufhin auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 15 Minuten bei dieser Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit fiel ein feines orangefarbenes Pulver aus. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und das Lösemittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Feststoff wurde schließlich mit *n*-Hexan gewaschen (3 x 5 ml) und erneut unter vermindertem Druck getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.71 g (1.3 mmol, 68 %)

## 5.2.2 Silicium

### 5.2.2.1 1DippSi<sup>[20]</sup>



$$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{FeN}_2\text{Si}$$

$$M = 562.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

200.0 mg (0.365 mmol, 1 Äq.) **1DippLi<sub>2</sub>** wurden in einem 250 ml Schlenk-Kolben vorgelegt, in 10 ml *n*-Hexan sowie 15 ml Toluol suspendiert und auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. 177.8 mg (0.365 mmol, 1 Äq.) SiCl<sub>2</sub>(IPr) wurden separat in einem Schnappdeckelglas in 4 ml Toluol suspendiert, ebenso gekühlt und dann zügig zu der zuvor hergestellten Suspension getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 4 h bei RT gerührt wurde, wurden 3 ml Et<sub>2</sub>O sowie 49.6 mg (0.36 mmol, 1 Äq.) ZnCl<sub>2</sub> hinzugegeben und daraufhin weitere 12 h gerührt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Es wurde mit *n*-Hexan extrahiert (5 x 15 ml), und die vereinigten organischen Phasen wurden auf ca. 5 ml eingengt. Das Produkt fiel nach kurzer Zeit (10-20 min.) bei RT als gelber kristalliner Feststoff aus. Die Mutterlauge konnte in einen neuen Kolben überführt und erneut für eine Kristallisation verwendet werden, sodass eine Ausbeute von insgesamt 86.7 mg (0.154 mmol, 42 %) erreicht wurde.

## NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.14 - 7.09$  (6H, m, CH-Dipp); 4.49 – 4.48 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.04 (4H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, CH-*i*Pr); 3.90 – 3.89 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 1.41, 1.31 (2 x 12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

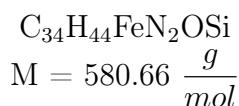
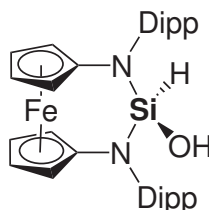
$^{13}\text{C}$   $\delta = 148.6$  (CCH-Dipp); 140.8 (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp); 128.0 (*p*-CH-Dipp); 124.5 (*m*-CH-Dipp); 106.6 (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 67.9, 67.8 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.8 (CH-*i*Pr); 25.9, 24.3 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

$^{29}\text{Si}$   $\delta = 115.6$

## Elementaranalyse

ber. C = 72.58 H = 7.52 N = 4.98

gem. C = 71.96 H = 7.62 N = 4.73

5.2.2.2 1DippSiH(OH)<sup>[20]</sup>

Es wurden 150.0 mg (1.44 mmol) Malonsäure sowie 1.50 g (5.3 mmol) Phosphorpentoxid (berechnet für P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) in einem 100 ml Kolben vorgelegt und mindestens eine viertel Stunde evakuiert (Ölpumpenvakuum). Die beiden Feststoffe wurden daraufhin auf 140 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt und alle gasförmigen Produkte für 5 - 10 Minuten in ein 50 ml Young-Gefäß mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einkondensiert. Das Kondensat wurde bei zur Schlenk-Line geöffneter Apparatur sehr langsam innerhalb von ca. 4 h bis auf RT erwärmt. Währenddessen wurden in einem 100 ml Schlenk-Kolben 30.0 mg (0.053 mmol) **1DippSi** vorgelegt, in 10 ml Toluol gelöst und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Das

nach Erwärmen im Young-Gefäß verbleibende Gas wurde in den mit gefrorener Silylen-Lösung befüllten Schlenk-Kolben umkondensiert. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt und nach 20 Minuten Reaktionszeit vollständig getrocknet. Durch langsames Abdampfen einer Benzol-Lösung des Produktes konnte die Verbindung **1DippSiH(OH)** als kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 18.0 mg (0.031 mmol, 58 %) erhalten werden.

### NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.13 - 7.08$  (6H, m, CH-Dipp); 5.27 (1H, s, SiH); 4.59 – 4.58 (2H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.53 – 4.51 (2H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.13, 4.03 (2 x 2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr); 3.91 – 3.90 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 1.56 (1H, s, OH); 1.40 – 1.37, 1.32 – 1.28 (2 x 12H, m, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

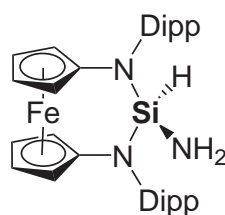
$^{13}\text{C}$   $\delta = 149.8, 148.7$  (2 x  $\underline{\text{C}}\text{CH-Dipp}$ ); 140.7 (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp); 127.5 (*p*-CH-Dipp); 124.9, 124.7 (2 x *m*-CH-Dipp); 101.4 (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 69.9, 68.0, 67.8, 67.5 (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.6, 28.4, 25.9, 25.8 (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr); 25.4, 25.4 (CH-*i*Pr)

$^{29}\text{Si}$   $\delta = -45.7$

### Elementaranalyse

ber. C = 70.33 H = 7.64 N = 4.82  
gem. C = 70.22 H = 7.44 N = 4.40

#### 5.2.2.3 1DippSiH(NH<sub>2</sub>)<sup>[20]</sup>



$$\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{FeN}_3\text{Si}$$

$$M = 579.67 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 17.0 mg (0.030 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nachdem 1.0 ml (0.04 mmol,

1.3 Äq.) NH<sub>3</sub> einkondensiert wurden, wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Durch langsames, fast vollständiges Verdampfen des Lösemittels konnte **1DippSiH(NH<sub>2</sub>)** in einer Ausbeute von 12.0 mg (0.021 mmol, 70 %) als kristalliner Feststoff erhalten werden.

### NMR

<sup>1</sup>H δ = 7.16 (2H, s, br, *p*-CH-Dipp); 7.13 – 7.12, 7.10 – 7.08 (2 x 2H, m, *m*-CH-Dipp); 5.76 (1H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.5 Hz, SiH); 4.58 – 4.57, 4.50 – 4.49 (2 x 2H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.17 – 4.0 (4H, m, CH-*i*Pr); 3.93 – 3.92, 3.90 – 3.89 (2 x 2H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 1.38 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr); 1.36 – 1.33 (12H, m, CH<sub>3</sub>-*i*Pr); 1.26 (6H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr); 0.37 (2H, s, br, NH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C δ = 148.9, 148.7 (2 x CCH-Dipp); 142.6 (C<sub>ipso</sub>-Dipp); 128.4, 127.1 (2 x *p*-CH-Dipp); 125.0, 124.5 (2 x *m*-CH-Dipp); 101.0 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 71.0, 67.8, 67.4, 66.3 (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.8, 28.1 (2 x CH-*i*Pr); 26.1, 26.0, 25.9, 25.0 (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>29</sup>Si δ = -42.4

### Elementaranalyse

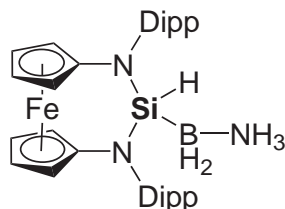
ber. C = 70.45 H = 7.82 N = 7.25

gem. C = 70.33 H = 7.95 N = 7.01

### Massenspektrometrie

APCI: *m/z* (%) = 580.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>

#### 5.2.2.4 1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>[20]</sup>



$$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{BFeN}_3\text{Si}$$

$$M = 593.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



Es wurden 20.0 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem 100 ml Schlenk-Kolben vorgelegt, in 5 ml Toluol gelöst und daraufhin 1.1 mg (0.036 mmol, 1 Äq.)  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT 12 h gerührt und dann vollständig im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in ca. 1 ml Benzol aufgenommen. Durch langsames Abdampfen (bis auf ca. 0.1 ml) konnten Kristalle des Produktes in einer Ausbeute von 11.8 mg (0.020 mmol, 55 %) erhalten werden.

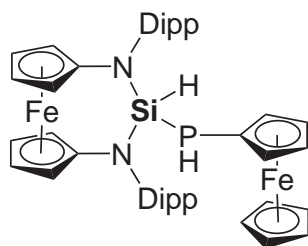
### NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.13 - 7.11$  (2H, m, *m*-CH-Dipp);  $7.07 - 7.04$  (2H, m, *p*-CH-Dipp);  $7.01 - 6.01$  (2H, m, *m*-CH-Dipp);  $6.28$  (1H, s, br, SiH);  $4.84 - 4.82, 4.64 - 4.63$  (2 x 2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $4.37, 4.24$  (2 x 2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr);  $4.04 - 4.03, 3.95 - 3.94$  (2 x 2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $1.55, 1.45, 1.32, 1.23$  (4 x 6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ -*i*Pr);  $0.89$  (3H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{NH}_3$ )
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 149.5, 148.9$  (2 x  $\underline{\text{C}}$ CH-Dipp);  $144.7$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Dipp);  $125.8$  (*p*-CH-Dipp);  $124.1, 123.9$  (2 x *m*-CH-Dipp);  $105.2$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $71.5, 66.9, 65.9, 64.8$  (4 x CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $28.2, 27.6$  (2 x CH-*i*Pr);  $26.4, 25.6, 25.3, 25.2$  (4 x  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)
- $^{11}\text{B}$   $\delta = 23.2$

### Elementaranalyse

ber.	C = 68.81	H = 8.15	N = 7.08
gem.	C = 68.86	H = 8.33	N = 6.24

#### 5.2.2.5 1DippSiH(PHFc)<sup>[20]</sup>



$$\text{C}_{44}\text{H}_{53}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{PSi}$$

$$M = 780.65 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 30.0 mg (0.053 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem 100 ml Schlenk-Kolben vorgelegt und in 4 ml Toluol gelöst. Dazu wurde eine Suspension aus 11.6 mg (0.053 mmol, 1 Äq.) Ferrocenylphosphan in 4 ml *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h gerührt und daraufhin vollständig im Vakuum getrocknet. **1DippSiH(PHFc)** wurde in ca. 1.5 ml Benzol aufgenommen und durch langsames Eindampfen bis fast zur Trockene in einer Ausbeute von 27.3 mg (0.035 mmol, 66 %) kristallisiert.

### NMR

<sup>1</sup>H  $\delta$  = 7.24 – 7.23 (1H, m, *m*-CH-Dipp); 7.15 (2H, s, br, *p*-CH-Dipp); 7.12 – 7.10 (2H, m, *m*-CH-Dipp); 6.99 – 6.97 (1H, m, *m*-CH-Dipp); 6.49 (1H, d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 11.9 Hz, SiH); 4.65 (2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.60 – 4.59, 4.58 – 4.57 (2 x 1H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.28, 4.20, 4.04 (3 x 1H, sept, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH-*i*Pr); 3.92 – 3.88 (6H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.80 (1H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.74 (1H, sept, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH-*i*Pr); 3.70 (5H, s, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.08 (1H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 2.80 (1H, d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 211 Hz, PH); 1.81, 1.70, 1.49, 1.44, 1.42, 1.22, 1.08, 0.94 (8 x 3H, d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>13</sup>C  $\delta$  = 149.8, 149.3, 148.9, 148.6 (4 x CCH-Dipp); 142.6, 141.7 (2 x C<sub>*ipso*</sub>-Dipp); 127.6, 127.3 (2 x *p*-CH-Dipp); 125.4, 125.1, 124.9, 124.6 (4 x *m*-CH-Dipp); 102.5, 102.4 (2 x C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 75.7 (d, *J*<sub>PC</sub> = 34.7 Hz, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 74.0 (d, *J*<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 72.0, 71.4 (2 CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 70.7 (d, *J*<sub>PC</sub> = 8.2 Hz, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 70.0 (CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 69.6 (Cp); 67.8 (d, *J*<sub>PC</sub> = 13.5 Hz, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 67.3 (d, *J*<sub>PC</sub> = 8.2 Hz, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 66.5 (d, *J*<sub>PC</sub> = 10.8 Hz, C<sub>*ipso*</sub>-Fc); 65.7, 65.1 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.9, 28.9, 28.3 (3 x CH-*i*Pr); 28.5 (d, *J*<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, CH-*i*Pr); 27.1, 26.6, 26.2, 25.5, 25.5, 24.7 (6 x CH-*i*Pr); 26.4 (d, *J*<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, CH-*i*Pr); 25.6 (d, *J*<sub>PC</sub> = 10.9 Hz, CH-*i*Pr)

<sup>29</sup>Si <sup>1</sup>H-gekoppelt  $\delta$  = -18.6 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>SiH</sub>=235 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>PSi</sub>=11 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>SiH</sub>=5 Hz)

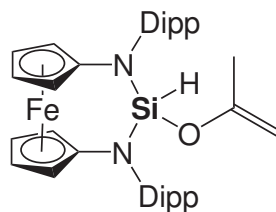
<sup>31</sup>P  $\delta$  = -159.2

### Elementaranalyse

ber. C = 67.70 H = 6.84 N = 3.59

gem. C = 67.14 H = 6.94 N = 3.66

## 5.2.2.6 A (Aceton)



$$\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{FeN}_2\text{OSi}$$

$$M = 620.72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

In 2 ml *n*-Hexan wurden 25.0 mg (0.044 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem Schnappdeckelglas gelöst und ein Tropfen (deutlicher Überschuss) Aceton zugegeben. Nachdem das Gemisch 24 h gerührt wurde, konnten durch nahezu vollständiges Abdampfen des Lösemittels 16.8 mg (0.027 mmol, 61 %) des Produktes in kristalliner Form erhalten werden.

## NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.15 - 7.11$  (4H, m, *m*-CH-Dipp);  $7.06 - 7.03$  (2H, m, *p*-CH-Dipp);  $5.47$  (1H, s, SiH);  $4.62, 4.55$  (2 x 2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $4.19, 3.97$  (2 x 2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr);  $3.92$  (4H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $3.75, 3.12$  (2 x 1H, s, CH<sub>2</sub>);  $1.49$  (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $1.39 - 1.36$  (12H, m, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)  $1.22$  (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $0.99$  (3H, s, Me)

$^{13}\text{C}$   $\delta = 154.4$  (CCH<sub>2</sub>);  $149.9, 148.8$  (2 x CCH-Dipp);  $140.5$  (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp);  $127.6$  (*p*-CH-Dipp);  $124.8, 124.7$  (2 x *m*-CH-Dipp);  $100.3$  (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $94.6$  (CH<sub>2</sub>);  $70.9, 68.0, 67.6, 67.1$  (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $28.7, 28.6$  (2 x CH-*i*Pr);  $26.2, 25.7, 25.2, 25.2$  (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $21.5$  (OC)

$^{29}\text{Si}$   $\delta = -48.7$

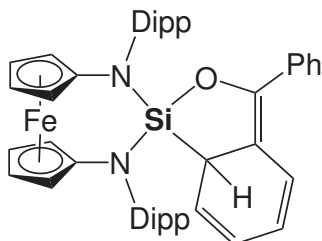
## Elementaranalyse

ber. C = 71.59 H = 7.79 N = 4.51  
gem. C = 71.33 H = 7.74 N = 4.40

## Massenspektrometrie

APCI  $m/z$  (%) = 621.30 (100) [M + H]<sup>+</sup>

## 5.2.2.7 B (Benzophenon)



$$\text{C}_{47}\text{H}_{52}\text{FeN}_2\text{OSi}$$

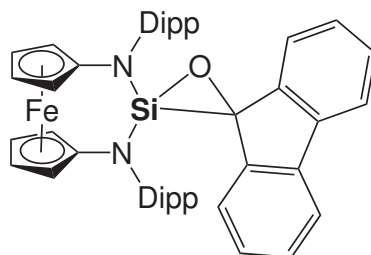
$$M = 744.88 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 10.0 mg (0.018 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** mit 3.2 mg (0.02 mmol, 1 Äq.) Benzophenon in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.8 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach einer halben Stunde war die Reaktion abgeschlossen. Sowohl durch Abdampfen der Lösung als auch durch Trocknen im Vakuum entstand ein wachsartiges Produkt.

## NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.20 - 7.15$  (4H, m, CH-Ph);  $7.13 - 6.99$  (6H, m, CH-Dipp; 2H, m, CH-Ph);  $6.45 - 6.43$ ,  $5.75 - 5.71$ ,  $5.58 - 5.53$ ,  $5.45 - 5.41$  (4 x 1H, m, SiCH-CH=CH-CH=CH);  $4.97 - 4.96$ ,  $4.91 - 4.90$ ,  $4.60 - 4.59$ ,  $4.58 - 4.56$  (4 x 1H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ )  $4.30$ ,  $4.16$ ,  $4.15$ ,  $4.05$  (4 x 1H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH-*i*Pr);  $4.01 - 3.99$ ,  $3.96 - 3.94$  (2 x 1H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $3.94 - 3.92$  (2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $3.23$  (1H, s, br, SiCH);  $1.49$ ,  $1.40$ ,  $1.36$ ,  $1.31$ ,  $1.21$ ,  $1.20$ ,  $1.19$ ,  $1.17$  (8 x 3H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 150.0$ ,  $149.5$ ,  $148.0$ ,  $147.7$  (4 x CCH-Dipp);  $149.2$  (SiCHC);  $142.2$ ,  $141.8$  (2 x  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Dipp);  $134.9$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Ph);  $128.6$ ,  $128.0$ ,  $127.5$  (3 x CH-Ph);  $128.3$ ,  $125.8$ ,  $125.0$ ,  $124.9$ ,  $124.4$  (5 x CH-Dipp);  $124.0$ ,  $123.9$ ,  $123.7$ ,  $122.7$  (SiCH-CH=CH-CH=CH);  $114.9$  (OC);  $101.2$ ,  $99.8$  (2 x  $\text{C}_{\text{ipso}}$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $70.6$ ,  $68.9$ ,  $68.8$ ,  $68.4$ ,  $68.2$ ,  $67.9$ ,  $67.7$  (7 x CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $28.6$ ,  $28.5$ ,  $28.2$ ,  $28.2$  (4 x CH-*i*Pr);  $27.4$ ,  $27.3$  (2 x  $\text{CH}_3$ -*i*Pr);  $27.0$  (SiCH);  $26.5$ ,  $25.9$ ,  $25.7$ ,  $25.6$ ,  $24.5$  (5 x  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)
- $^{29}\text{Si}$   $\delta = -19.9$

## 5.2.2.8 C (Fluoren-9-on)



$$\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{FeN}_2\text{OSi}$$

$$M = 742.84 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 20.0 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.8 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Sobald 6.4 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) Fluoren-9-on zugegeben wurden, verfärbte sich die gelbe Lösung innerhalb einer halben Minute dunkelorange. Nach weiteren 10 Minuten fiel das Produkt in feinen Nadeln kristallin aus. Das Gemisch wurde zentrifugiert und der Überstand verworfen. Die gelben Kristalle wurden mit wenig *n*-Hexan gewaschen (4 x 0,2 ml) und durch Abdampfen des verbleibenden Lösemittels getrocknet. **C** wurde in einer Ausbeute von 19.8 mg (0.027 mmol, 75 %) isoliert.

## NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.37 - 7.36$  (2H, m, CH-Dipp);  $7.20 - 7.12$  (2H, m, CH-Dipp; 2H, m, CH-Ar);  $6.96 - 6.92$ ,  $6.86 - 6.84$  (2 x 2H, m, CH-Ar);  $6.61 - 6.57$  (2H, m, CH-Dipp);  $6.24 - 6.22$  (2H, m, CH-Dipp);  $4.61 - 4.60$ ,  $4.21 - 4.20$  (2 x 2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $4.09$  (2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH-*i*Pr);  $3.87 - 3.85$  (2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $3.79 - 3.72$  (2H, m, CH-*i*Pr; 2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $1.66$ ,  $1.19$ ,  $1.12$ ,  $0.77$  (4 x 6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)

$^{13}\text{C}$   $\delta =$  CO nicht detektiert;  $147.9$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Dipp);  $147.3$ ,  $146.5$  (2 x  $\underline{\text{C}}\text{CH}$ -Dipp);  $143.1$ ,  $139.4$  (2 x  $\text{C}_{\text{quart}}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{CO}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{CCO}$ );  $126.3$ ,  $125.9$ ,  $125.5$  (3 x CH-Ar);  $125.2$  (CH-Dipp);  $124.0$  (CH-Ar);  $119.4$  (CH-Dipp);  $103.0$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ - $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $68.9$ ,  $68.9$ ,  $67.9$ ,  $67.3$  (4 x CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $29.5$  (CH-*i*Pr);  $27.0$ ,  $26.1$ ,  $24.8$ ,  $22.8$  (4 x  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)

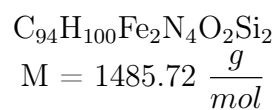
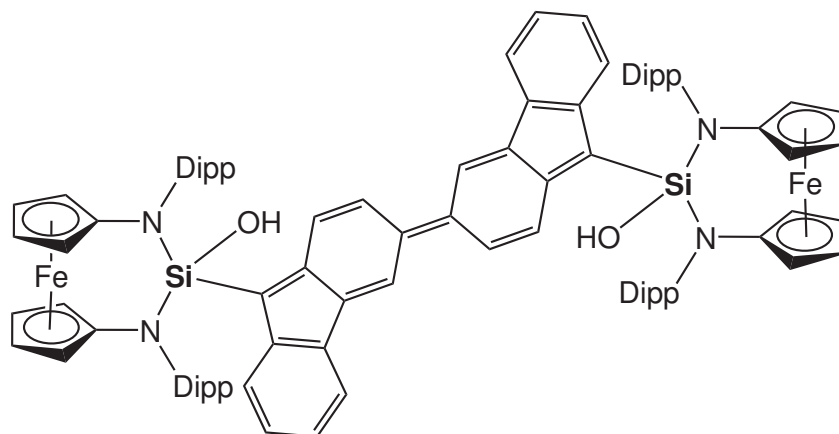
$^{29}\text{Si}$   $\delta = -62.1$

## Elementaranalyse

ber. C = 75.99 H = 6.78 N = 3.77

gem. C = 76.10 H = 6.99 N = 3.41

## 5.2.2.9 C\_Dimer (Fluoren-9-on)



19.8 mg (0.027 mmol) von **C** wurden in 0.8 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach sechs Tagen war die Dimerisierung vollständig und durch langsames Abdampfen des Lösemittels konnten Kristalle von **C\_Dimer** mit einer Ausbeute von 8.6 mg (0.0058 mmol, 43 %) isoliert werden.

## NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.27 - 7.25, 7.04 - 7.00, 6.76 - 6.69$  (3 x 4H, m, CH-Ar); 7.09 - 7.07 (6H, m, CH-Ar); 6.98 - 6.95 (2H, m, CH-Ar); 5.62, 5.60, 5.44 (3 x 2H, s, CH); 4.53 - 4.52, 4.43 - 4.42, 3.90 - 3.88, 3.86 - 3.85 (4 x 4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.14, 3.99 (2 x 4H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr); 1.35, 1.20, 1.16, 1.11 (4 x 12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

$^{13}\text{C}$   $\delta = 149.3, 149.0, 144.5, 142.8, 139.9$  (5 x C<sub>quart</sub>; 127.2, 125.9, 125.7 (3 x CH-Ar); 125.4, 119.3 (2 x CH-Dipp); 101.4 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 76.8 (CH); 70.4, 67.9, 67.8, 66.4 (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.5, 28.3 (2 x CH-*i*Pr); 26.2, 25.6, 25.2, 25.0 (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

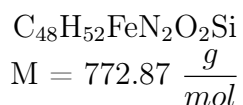
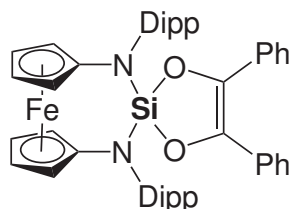
$^{29}\text{Si}$   $\delta = -65.6$

## Elementaranalyse

ber. C = 75.99 H = 6.78 N = 3.77

gem. C = 76.21 H = 6.93 N = 3.35

## 5.2.2.10 D (Benzil)



Es wurden 20.0 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und mit 7.5 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) Benzil versetzt. Bereits nach 5 Minuten war die Reaktion abgeschlossen. Kristalle des Produkts konnten durch langsames, fast vollständiges Abdampfen des Lösemittels in einer Ausbeute von 19.3 mg (0.025 mmol, 69 %) erhalten werden.

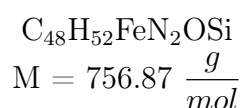
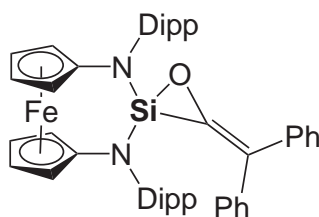
## NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.16 - 7.14$  (4H, m, br, CH-Ph); 7.08 – 7.03 (6H, m, CH-Dipp), 6.94 – 6.91 (4H, m, CH-Ph); 6.88 – 6.84 (2H, m, CH-Ph); 4.66 (4H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.19 (4H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr); 3.92 (4H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 1.38, 1.31 (2 x 12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 149.0$  (CCH-Dipp); 139.8 (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp); 138.4 (C<sub>*ipso*</sub>-Ph); 133.3 (CO); 128.6, 128.5, 127.6 (3 x CH-Ph); 127.7, 124.7 (2 x CH-Dipp); 99.8 (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.3, 69.1 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.6 (CH-*i*Pr); 26.4, 25.6 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{29}\text{Si}$   $\delta = -46.9$

## Elementaranalyse

ber.	C = 74.59	H = 6.78	N = 3.62
gem.	C = 74.27	H = 6.76	N = 3.58

## 5.2.2.11 E (Diphenylketen)



Zu einer Lösung von 9.0 mg (0.05 mmol, 1 Äq.) Diphenylketen in 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in einem NMR-Röhrchen wurden 26.1 mg (0.046 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** gegeben. Nach 24 h waren gelbe Kristalle ausgefallen, die nach Abdekantieren des Lösemittels im Vakuum getrocknet wurden. Das Produkt wurde dabei in einer Ausbeute von 22.4 mg (0.030 mmol, 64 %) isoliert.



## NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.20 - 7.18$  (2H, m, CH-Ph);  $7.12 - 7.01$  (6H, m, CH-Dipp; 5H, m, CH-Ph);  $6.95 - 6.92$  (1H, m, CH-Ph);  $6.88 - 6.85$  (2H, m, CH-Ph)  $4.6 - 4.64$ ,  $4.57 - 4.56$  (2 x 2H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $4.08 - 3.91$  (4H, m, CH-*i*Pr);  $3.87 - 3.86$  (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $1.45$ ,  $1.28$ ,  $1.25$ ,  $1.04$  (4 x 6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 160.3$  (CO);  $148.8$ ,  $148.1$  (2 x  $\underline{\text{C}}\text{CH-Dipp}$ );  $140.4$  (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $139.2$  (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp);  $138.2$  (C<sub>*ipso*</sub>-Ph);  $130.1$ ,  $129.1$ ,  $128.6$  (3 x CH-Ph);  $128.2$  (*p*-CH-Dipp);  $128.1$  (C<sub>*ipso*</sub>-Ph);  $127.9$  (*p*-CH-Dipp);  $126.5$ ,  $126.4$  (2 x CH-Ph);  $125.1$ ,  $124.7$  (2 x *m*-CH-Dipp);  $124.4$  (CH-Ph);  $98.9$  (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $69.2$ ,  $69.1$ ,  $68.6$ ,  $68.5$  (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $28.9$ ,  $28.7$  (CH-*i*Pr);  $26.0$ ,  $25.8$ ,  $25.2$ ,  $25.1$  (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{29}\text{Si}$   $\delta = -64.8$

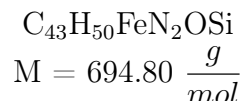
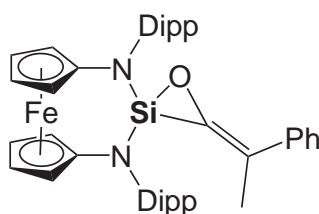
## Elementaranalyse

ber. C = 76.17 H = 6.92 N = 3.70  
 gem. C = 75.66 H = 6.84 N = 3.62

## Massenspektrometrie

APCI  $m/z$  (%) = 775.34 (100) [M + H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>

## 5.2.2.12 F (Methylphenylketen)



Es wurden 20.0 mg (0.036 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem 50 ml Schlenk-Kolben vorgelegt. Dazu wurden 2.0 ml (ca. 0.07 mmol, 2 Äq.) einer frisch dargestellten Methylphenylketen-

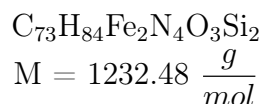
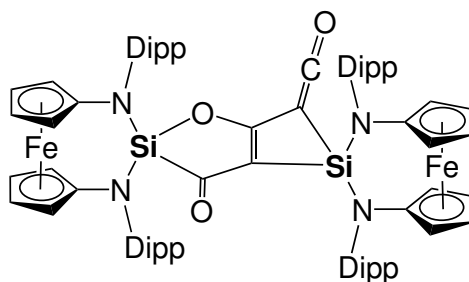
Lösung<sup>[60]</sup> ( $\sim 0.036$  M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) getropft. Nach 10 Minuten wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt und der so entstandene Feststoff ohne weitere Aufarbeitung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen.

### NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.54 - 7.52$  (2H, m, CH-Ph);  $7.13 - 7.12$  (1H, m, CH-Ph);  $7.07 - 7.04$  (2H, m, CH-Ph);  $7.02 - 6.98$  (6H, m, CH-Dipp);  $4.59, 4.52$  (2 x 2H, s, br, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $4.04, 3.94$  (2 x 2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, CH-*i*Pr);  $3.88, 3.86$  (2 x 2H, m, CH- $\text{C}_5\text{H}_4$ );  $1.92$  (3H, s, Me)  $1.51, 1.42, 1.32, 1.28$  (4 x 6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ -*i*Pr)

$^{29}\text{Si}$   $\delta = -65.5$

#### 5.2.2.13 G (Kohlenstoffsuboxid)



Die Synthese des Kohlenstoffsuboxids, die für diese Synthese genutzt wurde, ist angelehnt an eine Vorschrift von Cloke *et al.*<sup>[277]</sup> Dabei wurden 200.0 mg (1.92 mmol) Malonsäure sowie 2.00 g (7.0 mmol) Phosphorpentoxid (berechnet für  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) mit ca. 4 g Sand in einem 100 ml Kolben vorgelegt und mindestens eine halbe Stunde im Ölpumpenvakuum evakuiert. Die Feststoffe wurden daraufhin 1 Stunde auf  $120^\circ\text{C}$ , 2 Stunden auf  $130^\circ\text{C}$  und eine weitere Stunde auf  $140^\circ\text{C}$  (Ölbadtemperatur) erhitzt und alle entstehenden gasförmigen Produkte in einem 300 ml Young-Gefäß mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einkondensiert. Das Kondensat wurde durch eine mit  $\text{CaO}$  bestückte Fritte in ein 100 ml Young-Gefäß umkondensiert. Bei  $-110^\circ\text{C}$  wurde durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums von ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar das entstandene  $\text{CO}_2$  innerhalb von 20 Minuten entfernt. In einem

weiteren 100 ml Young-Gefäß wurden parallel dazu 50.0 mg (0.089 mmol) **1DippSi** in 7 ml Toluol gelöst und mittels flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Kohlenstoffsuboxid wurde in das Young-Gefäß mit **1DippSi** umkondensiert, das Gefäß wurde verschlossen und bis auf RT erwärmt. Nach 45 Minuten verfärbte sich die Lösung von hellgelb zu braun, woraufhin das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus Benzol in einer Ausbeute von 12.0 mg (0.010 mmol, 22 %) erhalten werden.

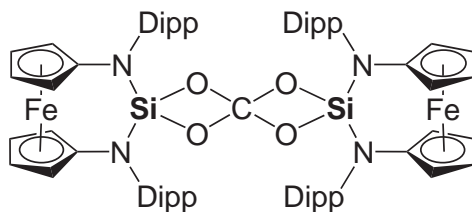
### NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.05 - 7.00$  (8H, m, CH-Dipp); 6.80 - 6.78 (4H, m, CH-Dipp); 4.64, 4.26, 3.76, 3.72 (4 x 2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.22 (4H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.70 - 3.68 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.10, 4.07, 3.64, 3.52 (4 x 2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH-*i*Pr); 1.70, 1.61, 1.46, 1.39, 1.06, 0.96, 0.49, 0.30 (8 x 6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 212.7, 187.4, 174.3, 148.9, 148.5, 147.0, 146.8, 142.2, 139.7$  (9 x C<sub>quart</sub>); 125.7, 125.6, 125.4, 124.9 (4 x CH-Dipp); 101.3, 100.9 (2 x C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 70.4, 70.2, 68.8, 68.7, 68.5, 67.9, 66.8, 64.8 (8 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.7, 28.7, 28.7, 28.0 (4 x CH-*i*Pr); 27.3, 27.0, 26.3, 26.0, 25.7, 25.6, 25.6, 25.2 (8 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- $^{29}\text{Si}$   $\delta = -46.7, -59.7$

### Elementaranalyse

ber.	C = 71.09	H = 6.86	N = 4.54
gem.	C = 70.13	H = 7.02	N = 3.65

#### 5.2.2.14 (1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>[20]</sup>



$$\text{C}_{70}\text{H}_{84}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$$

$$M = 1202.29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 11.0 mg (0.020 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach der Einkondensation von 1.7 ml (0.07 mmol, 3.5 Äq.) CO<sub>2</sub> wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Durch langsames, nahezu vollständiges Verdampfen des Lösemittels wurden Kristalle von (**1DippSiO**)<sub>2</sub>C mit einer Ausbeute von 6.0 mg (0.005 mmol, 25 %) erhalten.

### NMR

<sup>1</sup>H δ = 7.14 – 7.11 (4H, m, *p*-CH-Dipp); 7.06 – 7.04 (8H, m, *m*-CH-Dipp); 4.33, 3.70 (2 x 8H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.70 (8H, sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH-*i*Pr); 1.25, 1.11 (2 x 24H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>13</sup>C δ = 147.8 (C̄CH-Dipp); 139.5 (C<sub>ipso</sub>-Dipp); 128.4 (CH-Dipp); 127.6 (CO<sub>4</sub>); 125.1 (CH-Dipp); 100.4 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 68.2, 68.1 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 28.7 (CH-*i*Pr); 26.0, 25.3 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

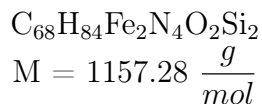
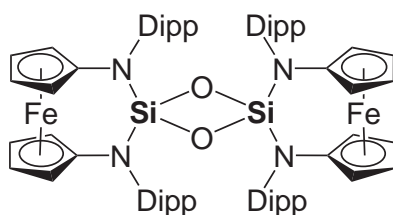
<sup>29</sup>Si δ = -57.9

### Elementaranalyse

ber. C = 68.99 H = 7.05 N = 4.66

gem. C = 68.37 H = 7.06 N = 4.23

#### 5.2.2.15 (**1DippSiO**)<sub>2</sub><sup>[20]</sup>



Es wurden 13.0 mg (0.023 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nachdem 1.7 ml (0.07 mmol,

3.5 Äq.) N<sub>2</sub>O einkondensiert wurden, wurde das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Durch langsames, fast vollständiges Verdampfen des Lösemittels konnten Kristalle von (**1DippSiO**)<sub>2</sub> in einer Ausbeute von 5.8 mg (0.005 mmol, 25 %) erhalten werden.

### NMR

<sup>1</sup>H δ = 7.16 – 7.14 (4H, m, *m*-CH-Dipp); 7.02 – 7.00 (4H, m, *p*-CH-Dipp); 6.85 – 6.83 (4H, m, *m*-CH-Dipp); 4.32 (4H, s, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.23 (4H, sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH-*i*Pr); 3.77, 3.65, 3.53 (3 x 4H, s, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 3.16 (4H, sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH-*i*Pr) 1.80, 1.64 (2 x 12H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr); 1.55, 0.34 (2 x 12H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>13</sup>C δ = 148.3, 145.8 (2 x CCH-Dipp); 145.2 (C<sub>*ip*so</sub>-Dipp); 127.2 (*p*-CH-Dipp); 126.8, 125.5 (2 x *m*-CH-Dipp); 108.0 (C<sub>*ip*so</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 71.3, 68.0, 67.6, 64.5 (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 29.2, 29.0 (2 x CH-*i*Pr); 27.1, 27.1, 26.2, 25.4 (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

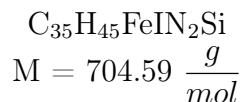
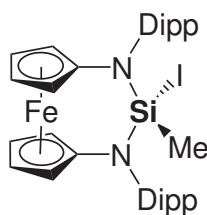
<sup>29</sup>Si δ = -58.6

### Elementaranalyse

ber. C = 70.57 H = 7.32 N = 4.84

gem. C = 70.67 H = 7.47 N = 4.61

#### 5.2.2.16 1DippSiMeI



Es wurden 8.0 mg (0.014 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.4 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst. Dazu wurden 0.3 ml (0.03 mmol, 0.1 M in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) MeI-Lösung

getropft. Durch langsames, fast vollständiges Abdampfen des Lösemittels konnten 6.0 mg (0.009 mmol, 61 %) des Produktes in kristalliner Form isoliert werden.

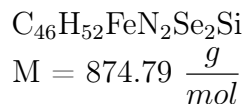
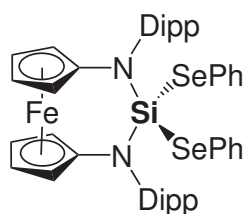
### NMR

- $^1\text{H}$   $\delta = 7.12 - 7.10$  (4H, m, *m*-CH-Dipp);  $7.07 - 7.04$  (2H, m, *p*-CH-Dipp);  $5.19$  (2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $4.64$  (2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH-*i*Pr);  $4.40, 3.94$  (2 x 2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $3.83$  (2H, sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH-*i*Pr);  $3.79$  (2H, s, br, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $1.52$  (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $1.31$  (12H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $1.13$  (6H, d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $0.48$  (3H, s, CH<sub>3</sub>-Me)
- $^{13}\text{C}$   $\delta = 150.5, 147.3$  (2 x quart.-C-Dipp);  $126.6$  (*m*-CH-Dipp);  $124.9$  (*p*-CH-Dipp);  $100.7$  (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $71.3, 68.5, 67.7, 66.6$  (4 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>);  $29.2, 28.4$  (2 x CH-*i*Pr);  $27.1, 26.7, 26.4, 26.1$  (4 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr);  $8.3$  (CH<sub>3</sub>-Me)
- $^{29}\text{Si}$   $\delta = -33.8$

### Elementaranalyse

ber.	C = 59.66	H = 6.44	N = 3.98
gem.	C = 59.68	H = 6.42	N = 4.02

#### 5.2.2.17 1DippSi(SePh)<sub>2</sub><sup>[20]</sup>



Es wurden 33.8 mg (0.060 mmol, 1 Äq.) **1DippSi** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt, in 0.7 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst und 18.7 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und daraufhin das Lösemittel vollständig entfernt. Spuren von überschüssigem Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> konnten mittels Vakuumsublimation bei

bis zu 105 °C entfernt werden. **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** wurde in einer Ausbeute von 26.2 mg (0.030 mmol, 50 %) als Feststoff isoliert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1DippSi(SePh)<sub>2</sub>** konnten durch langsames, fast vollständiges Abdampfen aus Benzol erhalten werden.

### NMR

<sup>1</sup>H δ = 7.16 (6H, s, br, CH-Dipp); 6.98 – 6.94 (4H, m, *o*-CH-Ph); 6.83 – 6.79 (2H, m, *p*-CH-Ph); 6.74 – 6.69 (4H, m, *m*-CH-Ph); 4.74 – 4.72 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 4.18 (4H, sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH-*i*Pr); 3.90 – 3.88 (4H, m, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 1.48, 1.26 (2 x 12H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>13</sup>C δ = 149.1 (CCH-Dipp); 142.6 (C<sub>ipso</sub>-Dipp); 135.6 (*o*-CH-Ph); 131.7 (C<sub>ipso</sub>-Ph); 128.7 (*m*-CH-Ph); 127.9 (CH-Dipp); 126.8 (*p*-CH-Ph); 125.7 (CH-Dipp); 101.3 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 69.5, 68.2 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 29.1 (CH-*i*Pr); 27.4, 25.5 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

<sup>29</sup>Si δ = -29.0

<sup>77</sup>Se δ = 149

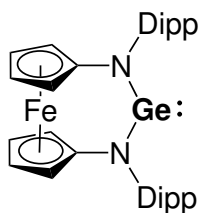
### Elementaranalyse

ber. C = 63.16 H = 5.99 N = 3.29

gem. C = 63.20 H = 6.14 N = 2.99

## 5.2.3 Germanium

### 5.2.3.1 1DippGe<sup>[182]</sup>



$$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{FeGeN}_2$$

$$M = 607.20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 300.0 mg (0.547 mmol, 1 Äq.) **1DippLi<sub>2</sub>** in einem 250 ml Schlenk-Kolben in 30 ml *n*-Hexan mit 3 ml Toluol suspendiert. 126.7 mg (0.547 mmol, 1 Äq.) GeCl<sub>2</sub>(1,4-Dioxan) wurden in 4 ml Toluol ebenfalls suspendiert und langsam zu der ersten Suspension gegeben. Die Reaktionslösung wurde 4.5 h gerührt und daraufhin das Lösemittel vollständig im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde anschließend in ca. 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung durch Celite<sup>®</sup> filtriert. Durch langsames Einengen bis auf ca. 4 ml wurde das Produkt als orangefarbener, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 209.3 mg (0.34 mmol, 63 %) erhalten.

### NMR

<sup>1</sup>H δ = 7.13-7.10 (m, 6H, CH-Dipp), 4.46-4.45 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.06 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, CH-*i*Pr), 3.90-3.89 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.35, 1.29 (2 x d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 x 12H, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

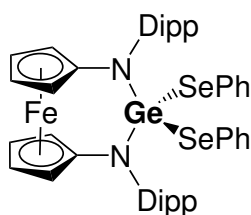
<sup>13</sup>C δ = 148.4 (CCH-Dipp), 141.9 (C<sub>ipso</sub>-Dipp), 127.4, 124.4 (2 x CH-Dipp), 110.3 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 67.7, 67.3 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 28.5 (CH-*i*Pr), 26.3, 24.4 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

### Elementaranalyse

ber. C = 67.25 H = 6.97 N = 4.61

gem. C = 66.04 H = 6.97 N = 4.48

#### 5.2.3.2 1DippGe(SePh)<sub>2</sub><sup>[182]</sup>



$$\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{FeGeN}_2\text{Se}_2$$

$$M = 919.32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Es wurden 60.0 mg (0.10 mmol, 1 Äq.) **1DippGe** in einem 50 ml Schlenk-Kolben in 10 ml Toluol gelöst und 30.8 mg (0.099 mmol, 1 Äq.) Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> hinzugegeben. Nach einigen Malen



Schwenken wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene Feststoff in *n*-Hexan aufgenommen. Durch langsames Einengen fiel das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff aus. Der Überstand wurde abdekantiert und die Kristalle unter vermindertem Druck vollständig getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 57.9 mg (0.063 mmol, 63 %) erzielt.

### NMR

$^1\text{H}$   $\delta = 7.20$  (s, br, 6H, CH-Dipp), 6.95-6.94, 6.72-6.70 (2 x m, 4H, CH-Ph), 6.83-6.81 (m, 2H, *p*-CH-Ph), 4.64-4.63 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.20 (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 4H, CH-*i*Pr), 3.86-3.85 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.48, 1.28 (2 x d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

$^{13}\text{C}$   $\delta = 149.7$  (CCH-Dipp), 143.7 (C<sub>*ipso*</sub>-Dipp), 136.5, 128.9 (2 x *o,m*-CH-Ph), 127.7 (C<sub>*ipso*</sub>-Ph), 127.3 (*p*-CH-Ph), 126.5, 125.5 (2 x *m,p*-CH-Dipp), 103.5 (C<sub>*ipso*</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.7, 67.8 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 28.9 (CH-*i*Pr), 27.4, 25.6 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)

$^{77}\text{Se}$   $\delta = 221$

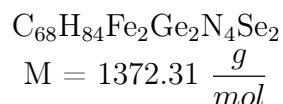
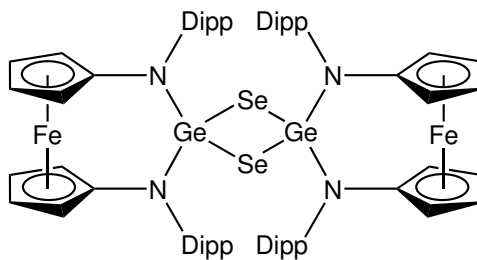
### Elementaranalyse

ber. C = 60.10 H = 5.70 N = 3.05

gem. C = 59.95 H = 5.75 N = 2.75

### Massenspektrometrie

MS/MALDI(+):  $m/z$  (%) = 920.6 (100) [M]<sup>+</sup>

5.2.3.3 (1DippGe( $\mu$ -Se))<sub>2</sub><sup>[182]</sup>

Es wurden 36.0 mg (0.060 mmol, 1 Äq.) **1DippGe** in einem 100 ml Schlenk-Kolben in 10 ml Toluol gelöst. Dazu wurden 4.7 mg (0.06 mmol, 1 Äq.) rotes Selen gegeben. Das Gemisch wurde eine Woche stehen gelassen, sodass sich ein orangefarbener Feststoff bildete und sich verbliebenes graues Selen absetzte. Die Feststoffe wurden einmal mit 7 ml *n*-Hexan gewaschen. Daraufhin konnte das orangefarbene Produkt zwei Mal mit je 1.5 ml *n*-Hexan aufgeschlemmt werden und so vom Selen mit dem Lösemittel abdekantiert werden. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck vollständig entfernt und so eine Ausbeute von 7.0 mg (0.0051 mmol, 17 %) erhalten. Kristalle konnten in einem im NMR-Maßstab durchgeführten Experiment aus Benzol erhalten werden.

**Elementaranalyse**

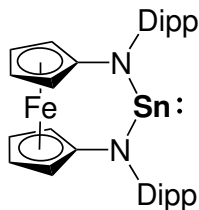
ber. C = 59.51 H = 6.17 N = 4.08  
 gem. C = 60.18 H = 6.44 N = 3.86

**Massenspektrometrie**

MS/MALDI(+):  $m/z$  (%) = 1331.9 (100) [M - *i*Pr]<sup>+</sup>

## 5.2.4 Zinn

## 5.2.4.1 1DippSn



$$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{FeN}_2\text{Sn}$$

$$M = 653.28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

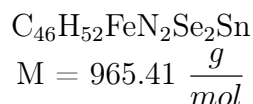
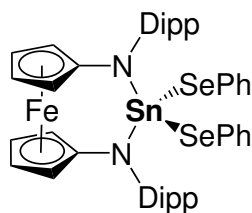
Es wurden 300.0 mg (0.547 mmol, 1 Äq.) **1DippLi<sub>2</sub>** in einem 250 ml Schlenk-Kolben in 30 ml Toluol unter Zusatz von 5 Tropfen THF suspendiert. 103.7 mg (0.547 mmol, 1 Äq.) SnCl<sub>2</sub> wurden in 4 ml Toluol ebenfalls suspendiert und langsam unter Schwenken zu der ersten Suspension gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3.5 h gerührt und daraufhin das Lösemittel im Vakuum vollständig entfernt. Der so entstandene Feststoff wurde anschließend in ca. 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Lösung durch Celite<sup>®</sup> filtriert. Durch langsames Einengen des Filtrats wurde das Produkt als orangefarbener, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 230.0 mg (0.352 mmol, 64 %) erhalten.

## NMR

- <sup>1</sup>H δ = 7.19 (s, 6H, CH-Ph), 4.40-4.38 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.19 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, CH-*i*Pr), 3.90-3.89 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.34, 1.29 (2 x d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 2 x 12H, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- <sup>13</sup>C δ = 148.0 (CCH-Dipp), 143.9 (C<sub>ipso</sub>-Dipp), 126.5, 124.4 (2 x CH-Dipp), 113.2 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 67.7, 67.3 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 28.3 (CH-*i*Pr), 26.8, 24.8 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- <sup>119</sup>Sn δ = 359

## Elementaranalyse

ber.	C = 62.51	H = 6.48	N = 4.29
gem.	C = 62.24	H = 6.52	N = 4.04

5.2.4.2 1DippSn(SePh)<sub>2</sub>

Es wurden 70.0 mg (0.107 mmol, 1 Äq.) **1DippSn** in einem 50 ml Schlenk-Kolben in 10 ml Toluol gelöst und 33.4 mg (0.107 mmol, 1 Äq.) Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> hinzugegeben. Nach einigen Malen Schwenken wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Spuren von nicht umgesetztem Se<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> konnten bei 60°C durch Vakuumsublimation entfernt werden. Der übrige Feststoff wurde in ca. 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Durch langsames Einengen dieser Lösung im Vakuum fiel das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff aus. Der Überstand wurde abdekantiert und die Kristalle unter vermindertem Druck vollständig getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 64.1 mg (0.066 mmol, 62 %) erzielt.

**NMR**

- <sup>1</sup>H δ = 7.17 (s, br, 6H, CH-Dipp), 7.03-7.01, 6.82-6.79 (2 x m, 4H, CH-Ph), 6.72-6.68 (m, 2H, *p*-CH-Ph), 4.59-4.58 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.24 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH-*i*Pr), 3.79-3.78 (m, 4H, CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.46, 1.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- <sup>13</sup>C δ = 149.1 (CCH-Dipp), 145.6 (C<sub>ipso</sub>-Dipp), 137.0, 129.3 (2 x *o,m*-CH-Ph), 128.6 (C<sub>ipso</sub>-Ph), 127.5 (*p*-CH-Ph), 127.1, 125.1 (2 x *m,p*-CH-Dipp), 107.4 (C<sub>ipso</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 69.8, 67.0 (2 x CH-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 28.6 (CH-*i*Pr), 26.9, 25.8 (2 x CH<sub>3</sub>-*i*Pr)
- <sup>119</sup>Sn δ = -258
- <sup>77</sup>Se δ = 151

**Elementaranalyse**

ber.	C = 57.23	H = 5.43	N = 2.90
gem.	C = 57.21	H = 5.60	N = 2.72

**Massenspektrometrie**

MS/MALDI(+):  $m/z$  (%) = 654.5 (100) [**1DippSn** + H]<sup>+</sup>; 966.0 (48) [M]<sup>+</sup>

---

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] R. West, P. P. Gaspar in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), The Chemistry of Functional Groups, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **1998**, Kap. 43, S. 2485ff, 2558.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin ; New York, **2007**, S. 862ff, 918, 930ff, 1002ff.
- [3] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 10. Aufl., De Gruyter, Berlin; New York, **2010**, S. 245, 276ff.
- [4] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., (Hrsg.: E. Riedel, H.-J. Meyer), De Gruyter, Berlin, Boston, **2012**, S. 80ff, 686, 712.
- [5] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [6] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [7] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 354–396.
- [8] M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 704–714.
- [9] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172.
- [10] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [11] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 697–704.
- [12] A. R. Petrov, A. Derheim, J. Oetzel, M. Leibold, C. Bruhn, S. Scheerer, S. Oßwald, R. F. Winter, U. Siemeling, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6657–6670.
- [13] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389–399.
- [14] J. Oetzel, N. Weyer, C. Bruhn, M. Leibold, B. Gerke, R. Pöttgen, M. Maier, R. F. Winter, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1187–1199.
- [15] N. Weyer, Masterarbeit, Synthese und Charakterisierung eines Silylens sowie schwerer Homologer mit 1,1'-Ferrocendiyl-Rückgrat, Universität Kassel, **2016**.
- [16] F. Walz, E. Moos, D. Garnier, R. Köppe, C. E. Anson, F. Breher, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1173–1186.
- [17] R. Guthardt, J. Oetzel, J. I. Schweizer, C. Bruhn, R. Langer, M. Maurer, J. Vícha, P. Shestakova, M. C. Holthausen, U. Siemeling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1387–1391.
- [18] J. Oetzel, Dissertation, Ferrocen-basierte N-heterocyclische Tetrylene, Universität Kassel, **2015**.
- [19] J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 935–944.

- 
- [20] U. Siemeling, N. Weyer, M. Heinz, J. Schweizer, C. Bruhn, M. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, DOI 10.1002/anie.202011691.
- [21] U. Siemeling, C. Färber, C. Bruhn, *Chem. Commun.* **2009**, 98–100.
- [22] U. Siemeling, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, P. Mücke, R. F. Winter, B. Sarkar, M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4607–4612.
- [23] S. Rittinghaus, C. Färber, C. Bruhn, U. Siemeling, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3508–3520.
- [24] <https://www.wolfenthal.de/verstehen> (Zugriff am 6.4.2020).
- [25] A. Yakushev, J. M. Gates, A. Türlér, M. Schädel, C. E. Düllmann, D. Ackermann, L.-L. Andersson, M. Block, W. Bröchle, J. Dvorak, K. Eberhardt, H. G. Essel, J. Even, U. Forsberg, A. Gorshkov, R. Graeger, K. E. Gregorich, W. Hartmann, R.-D. Herzberg, F. P. Heßberger, D. Hild, A. Hübner, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J. V. Kratz, J. Krier, N. Kurz, B. Lommel, L. J. Niewisch, H. Nitsche, J. P. Omtvedt, E. Parr, Z. Qin, D. Rudolph, J. Runke, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, P. Thörle-Pospiech, J. Uusitalo, M. Wegrzecki, N. Wiehl, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1624–1629.
- [26] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962–4963.
- [27] K. C. Mondal, H. W. Roesky, M. C. Schwarzer, G. Frenking, I. Tkach, H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer, B. Niepötter, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1801–1805.
- [28] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, S. 148f, 156ff, 458.
- [29] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie*, 6. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 13, 332.
- [30] A. V. Zabula, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5165–5179.
- [31] M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 828–856.
- [32] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667–3679.
- [33] M. Kira, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2012**, *88*, 167–191.
- [34] H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3672–3681.
- [35] J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettingner, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 5729–5732.
- [36] S.-J. Kim, Y.-J. Lee, S. H. Kim, J. Ko, S. Cho, S. O. Kang, *Organometallics* **2002**, *21*, 5358–5365.
- [37] S. M. Mansell, C. A. Russell, D. F. Wass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11367–11375.
- [38] T. J. Boyle, L. J. Tribby, L. A. M. Ottley, S. M. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5550–5560.

- 
- [39] J. Vrána, S. Ketkov, R. Jambor, A. Růžička, A. Lyčka, L. Dostál, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10343–10354.
- [40] J. Böserle, M. Alonso, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19377–19388.
- [41] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785–788.
- [42] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6812–6822.
- [43] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466.
- [44] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [45] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–622.
- [46] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [47] R. Guthardt, (persönliche Mitteilung), Dissertation in Vorbereitung, **2020**.
- [48] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [49] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 370–374.
- [50] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6047–6048.
- [51] G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6040–6046.
- [52] C. Goedecke, M. Leibold, U. Siemeling, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3557–3569.
- [53] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437.
- [54] J. Monot, M. M. Brahmi, S.-H. Ueng, C. Robert, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, M. Malacria, L. Fensterbank, E. Lacôte, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4914–4917.
- [55] A. G. Tskhovrebov, E. Solari, M. D. Wodrich, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 232–234.
- [56] A. G. Tskhovrebov, B. Vuichoud, E. Solari, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9486–9492.
- [57] L. Delaude, A. Demonceau, J. Wouters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1882–1891.
- [58] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [59] Y.-G. Lee, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1027–1032.
- [60] B. Maji, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11163–11167.
- [61] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 427–433.
- [62] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.



- 
- [63] V. Y. Lee, A. Sekiguchi in *Organometallic Compounds of Low-Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, **2010**, Kap. 4, S. 139ff, 155ff.
- [64] N. J. Hill, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4165–4183.
- [65] S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457–492.
- [66] Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511.
- [67] S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682.
- [68] R. Schwarz, G. Pietsoh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 249–256.
- [69] R. K. Asundi, M. Karim, R. Samuel, *Proc. Phys. Soc.* **1938**, *50*, 581–598.
- [70] O. M. Nefedov, M. N. Manakov, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1021–1038.
- [71] W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1969**, *8*, 469–477.
- [72] M. A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7228–7229.
- [73] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 25–38.
- [74] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [75] H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1990**, *29*, 295–296.
- [76] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, K. Pröpper, B. Dittrich, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5374–5378.
- [77] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691–2692.
- [78] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479–9480.
- [79] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802–3805.
- [80] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics* **2009**, *28*, 378–381.
- [81] L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.* **2009**, 5444–5446.
- [82] P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 398–408.
- [83] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931–1932.
- [84] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *Chem. – A Eur. J.* **1998**, *4*, 541–545.
- [85] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1383–1386.

- 
- [86] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [87] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 1748–1767.
- [88] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. - Asian J.* **2009**, *4*, 1323–1328.
- [89] J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, D. Polo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 10–22.
- [90] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948–3950.
- [91] C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049–12054.
- [92] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Organometallics* **2012**, *31*, 4588–4592.
- [93] K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7020–7023.
- [94] F. M. Mück, K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5821–5825.
- [95] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5687–5690.
- [96] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1986**, 1551–1556.
- [97] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1976**, 2268–2274.
- [98] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722–9723.
- [99] T. Kosai, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15554–15558.
- [100] A. V. Protchenko, K. H. Birj Kumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6500–6503.
- [101] A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, M. P. Blake, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 568–571.
- [102] T. J. Hadlington, J. A. B. Abdalla, R. Tirfoin, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1717–1720.
- [103] M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *Heteroat. Chem.* **1994**, *5*, 305–312.
- [104] M. Haaf, T. A. Schmedake, B. J. Paradise, R. West, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1526–1533.
- [105] H. Cui, Y. Shao, X. Li, L. Kong, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 5191–5195.
- [106] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1123–1126.

- 
- [107] H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 57–62.
- [108] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6167–6171.
- [109] W. Wang, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3691–3694.
- [110] P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, J. Y. Corey, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 329–336.
- [111] N. N. Zemlyanskii, I. V. Borisova, M. S. Nechaev, V. N. Khrustalev, V. V. Lunin, M. Y. Antipin, Y. A. Ustynyuk, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 980–1006.
- [112] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427–5428.
- [113] P. S. Skell, E. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1442–1443.
- [114] H. Sakurai, T. Kobayashi, Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C43–C47.
- [115] T.-Y. Y. Gu, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1641–1644.
- [116] H. Dilanjan Soysa, H. Okinoshima, W. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, C17–C20.
- [117] T.-y. Yang Gu, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 7–11.
- [118] S.-H. Wu, F. E. I. Xiao, Y. A. N. Li, M. Attil, J. R. Jones, *Sci. China Ser. B* **1990**, *33*, 129–137.
- [119] D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1281–1288.
- [120] Y. Wang, J. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2567–2575.
- [121] R. T. Conlin, J. C. Netto-Ferreira, S. Zhang, J. C. Scaiano, *Organometallics* **1990**, *9*, 1332–1334.
- [122] P. Boudjouk, E. Black, R. Kumarathasan, *Organometallics* **1991**, *10*, 2095–2096.
- [123] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211–220.
- [124] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12714–12719.
- [125] A. Mitra, J. P. Wojcik, D. Lecoanet, T. Müller, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4069–4072.
- [126] S. Yao, Y. Xiong, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1281–1288.
- [127] K. Junold, M. Nutz, J. A. Baus, C. Burschka, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9319–9329.
- [128] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33–34.
- [129] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15890–15892.

- 
- [130] B. Blom, M. Stoelzel, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 40–62.
- [131] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. - Asian J.* **2010**, *5*, 322–327.
- [132] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7562–7563.
- [133] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.* **1996**, 2657–2658.
- [134] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Heteroat. Chem.* **2011**, *22*, 432–437.
- [135] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5545–5551.
- [136] S. Ishida, K. Uchida, T. Iwamoto, *Heteroat. Chem.* **2014**, *25*, 348–353.
- [137] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2010**, *29*, 5526–5534.
- [138] R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3952–3955.
- [139] X. Cai, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Slootweg, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 150–156.
- [140] C. Präsang, M. Stoelzel, S. Inoue, A. Meltzer, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10002–10005.
- [141] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162.
- [142] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600–4601.
- [143] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608–3680.
- [144] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [145] S. Yadav, S. Saha, S. S. Sen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 486–501.
- [146] C. Weetman, S. Inoue, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4213–4228.
- [147] M. Driess, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 525–526.
- [148] G. B. Kauffman in *Coordination Chemistry*, (Hrsg.: G. B. Kauffman), **1994**, Kap. 1, S. 2–33.
- [149] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080–1082.
- [150] M. E. Alberto, N. Russo, E. Sicilia, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7835–7846.
- [151] A. V. Protchenko, J. I. Bates, L. M. A. Saleh, M. P. Blake, A. D. Schwarz, E. L. Kolychev, A. L. Thompson, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4555–4564.
- [152] A. C. Filippou, B. Baars, O. Chernov, Y. N. Lebedev, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 565–570.
- [153] A. V. Protchenko, P. Vasko, D. C. H. Do, J. Hicks, M. Á. Fuentes, C. Jones, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1808–1812.
- [154] M. Tacke, C. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 865–868.

- 
- [155] Y. Wang, A. Kostenko, T. J. Hadlington, M.-P. Luecke, S. Yao, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 626–634.
- [156] P. Jutzi, D. Eikenberg, A. Möhrke, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 753–759.
- [157] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- [158] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388–2410.
- [159] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [160] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144–2163.
- [161] H. Schulz, *Appl. Catal. A* **1999**, *186*, 3–12.
- [162] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744.
- [163] G. Tan, B. Blom, D. Gallego, E. Irran, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9400–9408.
- [164] X. Liu, X.-Q. Xiao, Z. Xu, X. Yang, Z. Li, Z. Dong, C. Yan, G. Lai, M. Kira, *Organometallics* **2014**, *33*, 5434–5439.
- [165] D. Wendel, A. Porzelt, F. A. D. Herz, D. Sarkar, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8134–8137.
- [166] M.-P. Luecke, E. Pens, S. Yao, M. Driess, *Chem. – A Eur. J.* **2020**, *26*, 4500–4504.
- [167] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1375–1381.
- [168] C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7160–7162.
- [169] M. Veith, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1975**, *14*, 263–264.
- [170] S. M. I. Al-Rafia, P. A. Lummis, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9709–9717.
- [171] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485–1488.
- [172] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1888–1891.
- [173] A. Meller, C.-P. Gräbe, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2020–2029.
- [174] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1922–1928.
- [175] J. Heinicke, A. Oprea, *Heteroat. Chem.* **1998**, *9*, 439–444.
- [176] A. V. Zabula, A. Y. Rogachev, R. West, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16652–16656.
- [177] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4349–4352.
- [178] L. Kristinsdóttir, N. L. Oldroyd, R. Grabner, A. W. Knights, A. Heilmann, A. V. Protchenko, H. Niu, E. L. Kolychev, J. Campos, J. Hicks, K. E. Christensen, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11951–11960.

- 
- [179] H. Aarii, T. Amari, J. Kobayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6738–6741.
- [180] B. Wrackmeyer, W. Milius, H. E. Maisel, H. Vollrath, M. Herberhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1169–1174.
- [181] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2331–2340.
- [182] N. Weyer, R. Guthardt, B. A. Correia Bicho, J. Oetzel, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 188–197.
- [183] R. Guthardt, D. Bachmann, C. Bruhn, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, DOI 10.1002/zaac.201900335.
- [184] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11162–11167.
- [185] K. Horchler, C. Stader, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *117*, L39–L40.
- [186] D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895–896.
- [187] R. D. Sweeder, K. A. Miller, F. A. Edwards, J. Wang, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **2003**, *22*, 5054–5062.
- [188] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 311–334.
- [189] M. Schriewer, W. P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 897–901.
- [190] M. Veith, M. Grosser, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 89–102.
- [191] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245–252.
- [192] D. Yang, J. Guo, H. Wu, Y. Ding, W. Zheng, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2187–2194.
- [193] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 208–216.
- [194] M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1264–1270.
- [195] S. K. Liew, S. M. I. Al-Rafia, J. T. Goettel, P. A. Lummis, S. M. McDonald, L. J. Miedema, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5471–5480.
- [196] M. Veith, A. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 295–301.
- [197] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798–800.
- [198] W. Wang, S. Inoue, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2011**, *30*, 6490–6494.
- [199] Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272–16282.
- [200] X. Wang, Z. Zhu, Y. Peng, H. Lei, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6912–6913.
- [201] M. W. Lui, C. Merten, M. J. Ferguson, R. McDonald, Y. Xu, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2040–2049.

- 
- [202] U. Siemeling, T.-C. Auch, O. Kuhnert, M. Malaun, H. Kopacka, B. Bildstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1334–1336.
- [203] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978–3982.
- [204] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946–5954.
- [205] U. Siemeling, T.-C. Auch, S. Tomm, H. Fink, C. Bruhn, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2007**, *26*, 1112–1115.
- [206] B. A. Correia Bicho, C. Bruhn, R. Guthardt, N. Weyer, U. Siemeling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1329–1336.
- [207] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [208] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, C. Schulzke, M. Granitzka, *Organometallics* **2010**, *29*, 6329–6333.
- [209] L. Delaude, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1681–1699.
- [210] N. Kuhn, E. Niquet, M. Steimann, I. Walker, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1181–1187.
- [211] U. Siemeling, H. Memczak, C. Bruhn, F. Vogel, F. Träger, J. E. Baio, T. Weidner, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2986–2994.
- [212] J. T. Price, N. D. Jones, P. J. Ragogna, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6776–6783.
- [213] P. A. Deck, C. L. Beswick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1772–1784.
- [214] V. Jurkauskas, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2417–2420.
- [215] H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1157–1160.
- [216] A. Doddi, C. Gemel, R. W. Seidel, M. Winter, R. A. Fischer, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1103–1108.
- [217] A. N. Paesch, A.-K. Kreyenschmidt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7000–7009.
- [218] M. R. Ringenberg, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2396–2406.
- [219] S. A. Kulkarni, A. K. Srivastava, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2836–2842.
- [220] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10138–10147.
- [221] D. A. Dixon, M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5129–5135.
- [222] M. H. Matus, D. J. Grant, M. T. Nguyen, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16553–16560.
- [223] O. Diels, G. Meyerheim, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 355–363.
- [224] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 822–823.

- 
- [225] M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1986**, *5*, 531–538.
- [226] C. Krempner, K. Martens, H. Reinke, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5799–5803.
- [227] M. Bolte, B. Urschel, T. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o1235–o1236.
- [228] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11450–11458.
- [229] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 054107–1–054107–19.
- [230] E. Wigner, *Phys. Rev.* **1932**, *40*, 749–759.
- [231] J. Hoover, *Science* **2016**, *354*, 707–708.
- [232] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [233] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4648–4653.
- [234] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 242–253.
- [235] M. Stoelzel, C. Präsang, S. Inoue, S. Enthaler, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 399–403.
- [236] H. Arp, C. Marschner, J. Baumgartner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9270.
- [237] H. Cui, M. Wu, P. Teng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4123–4127.
- [238] S. Khoo, Y.-L. Shan, M.-C. Yang, Y. Li, M.-D. Su, C.-W. So, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5879–5887.
- [239] T. Kajiwara, N. Takeda, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2004**, *23*, 4723–4734.
- [240] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [241] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [242] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [243] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [244] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12955–12962.
- [245] J. Guang, R. Duwald, J. Maddaluno, H. Oulyadi, S. Lakhdar, A.-C. Gaumont, A. Harrison-Marchand, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6717–6721.
- [246] S. Pandey, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2456–2465.
- [247] T. D. Coyle, H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2989–2994.
- [248] C. Marquardt, O. Hegen, A. Vogel, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 360–363.
- [249] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908.



- 
- [250] J. Schraml, Nguyen-Duc-Chuy, V. Chvalovský, M. Mägi, E. Lippmaa, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C5–C7.
- [251] M. L. Filleux-Blanchard, N. D. An, *Org. Magn. Reson.* **1979**, *12*, 12–16.
- [252] J. Pikies, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 219–224.
- [253] J.-P. Kintzinger, H. Marsmann, *NMR 17, Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritt*, (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, Heidelberg, **1981**, S. 151ff.
- [254] Y. Li, B. Ma, C. Cui, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14085–14091.
- [255] S. Ishida, K. Uchida, T. Onodera, H. Oikawa, M. Kira, T. Iwamoto, *Organometallics* **2012**, *31*, 5983–5985.
- [256] S. S. Sen, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 2343–2347.
- [257] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 3853–3858.
- [258] M. Hans, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9668–9676.
- [259] M. Hans, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10870–10877.
- [260] R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **1959**, *59*, 737–799.
- [261] W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, K. Ueno, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5323–5326.
- [262] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8255–8258.
- [263] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, P. Dietrich, K. Schwetlick, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**, S. 302ff.
- [264] M. Lang, F. Holzmeier, I. Fischer, P. Hemberger, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5260–5268.
- [265] H. Staudinger, R. Endle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 1437–1442.
- [266] (a) M. S. Baird, I. R. Dunkin, N. Hacker, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5190–5195; (b) W. W. Sander, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 121–126; (c) J. R. Ammann, R. Subramanian, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7592–7594; (d) P. Visser, R. Zuhse, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12598–12602; (e) W. Sander, R. Hübner, E. Kraka, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4567–4579.

- 
- [267] (a) C. Rüchardt, G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1840–1848; (b) K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608; (c) L. S. Hegedus, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 299–305; (d) L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105–4128; (e) K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187–198.
- [268] D. B. Grotjahn, G. A. Bikzhanova, L. S. B. Collins, T. Concolino, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5222–5223.
- [269] B. Eichler, R. West in *Adv. Organomet. Chem. Bd. 46*, Academic Press, **2000**, Kap. 1, S. 1–46.
- [270] J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, *Organometallics* **2007**, *26*, 1542–1559.
- [271] B. Ong, T. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3257–3260.
- [272] T. H. Chan, B. S. Ong, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2994–3001.
- [273] M. D. Clay, J. Durber, N. P. Schepp, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3883–3886.
- [274] H. Saso, W. Ando, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1929–1940.
- [275] T. Yamamoto, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 1996–1997.
- [276] O. Diels, B. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 689–697.
- [277] N. Tsoureas, J. C. Green, F. G. N. Cloke, H. Puschmann, S. M. Roe, G. Tizzard, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5008–5014.
- [278] D. Wendel, T. Szilvási, D. Henschel, P. J. Altmann, C. Jandl, S. Inoue, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14575–14579.
- [279] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101–1–194101–18.
- [280] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [281] J. Frey, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5169–5181.
- [282] C. Spanka, E. Schaumann in *Science of Synthesis, Compounds with Four and Three Carbon Heteroatom Bonds: Ketenes and Derivatives*, (Hrsg.: R. L. Danheiser), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2006**, Kap. 17, S. 735ff.
- [283] S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7268–7269.
- [284] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4302–4311.
- [285] F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc. Trans.* **1901**, *79*, 449–459.
- [286] R. Robison, F. S. Kipping, *J. Chem. Soc. Trans.* **1908**, *93*, 439–456.
- [287] R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9425–9428.
- [288] D. Gau, R. Rodriguez, T. Kato, N. Saffon-Merceron, A. de Cózar, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1092–1096.
- [289] C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6176–6177.
- [290] A. Jana, R. Azhakar, S. P. Sarish, P. P. Samuel, H. W. Roesky, C. Schulzke, D. Koley, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5006–5013.

- 
- [291] R. Azhakar, R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, H. Wolf, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4561–4563.
- [292] R. Azhakar, K. Pröpper, B. Dittrich, H. W. Roesky, *Organometallics* **2012**, *31*, 7586–7590.
- [293] F. M. Mück, D. Kloß, J. A. Baus, C. Burschka, R. Bertermann, J. Poater, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 14011–14021.
- [294] Z. Mo, T. Szilvási, Y.-P. Zhou, S. Yao, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3699–3702.
- [295] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 1927–1933.
- [296] R. H. Walker, K. A. Miller, S. L. Scott, Z. T. Cygan, J. M. Bartolin, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, *Organometallics* **2009**, *28*, 2744–2755.
- [297] F. M. Mück, A. Ulmer, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1860–1864.
- [298] R. K. Shibao, N. L. Keder, H. Eckert, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4163–4166.
- [299] U. Herzog, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 379–388.
- [300] A. G. Avent, C. Drost, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2090–2096.
- [301] R. Guthardt, C. Bruhn, C. Färber, U. Siemeling, *Organometallics* **2020**, DOI 10.1021/acs.organomet.0c00196.
- [302] A. Pop, L. Wang, V. Dorcet, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, A. Silvestru, Y. Sarazin, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16459–16474.
- [303] G. L. Wegner, A. Jockisch, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 347–351.
- [304] B. A. Correia Bicho, persönliche Mitteilung, **2020**.

## 7 Anhang

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Röntgeneinkristallstrukturanalysen (Messparameter sowie Atomkoordinaten) der noch nicht publizierten Verbindungen der vorliegenden Arbeit zu finden.

### 7.1 Siliciumverbindungen

#### 1DippSiS<sub>2</sub>C(IPr)

**Tabelle 7.1:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	<b>i2792</b>
Formula	C <sub>139</sub> H <sub>171</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.272
$\mu/mm^{-1}$	0.394
Formula Weight	2249.95
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.26×0.13×0.08
$T/K$	100(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	$P - 1$
$a/\text{Å}$	13.2090(13)
$b/\text{Å}$	19.7287(19)
$c/\text{Å}$	23.238(2)
$\alpha/^\circ$	96.598(8)
$\beta/^\circ$	92.717(8)
$\gamma/^\circ$	101.636(8)
$V/\text{Å}^3$	5876.4(10)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.062
$\Theta_{max}/^\circ$	25.500
Measured Refl.	41066
Independent Refl.	21799
Reflections with n/a (page_d, threshold)	17402
$R_{int}$	0.0811
Parameters	1404
Restraints	0
Largest Peak	1.042
Deepest Hole	-0.986
GooF	1.024
$wR_2$ (all data)	0.1717
$wR_2$	0.1505
$R_1$ (all data)	0.0749
$R_1$	0.0570

**Tabelle 7.2:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **i2792**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	5857(2)	2925.4(15)	5222.2(13)	18.4(6)
C2	6082(2)	3162.6(16)	4680.1(13)	22.7(6)
C3	7160(2)	3344.2(16)	4665.4(14)	23.3(7)
C4	7615(2)	3224.3(16)	5186.4(14)	23.0(6)
C5	6810(2)	2955.4(15)	5531.5(13)	19.4(6)
C6	5868(2)	4289.8(15)	5958.0(13)	18.3(6)
C7	5576(2)	4489.7(16)	5424.3(14)	23.2(6)
C8	6483(2)	4870.4(17)	5213.8(15)	26.7(7)
C9	7312(3)	4916.3(16)	5622.9(14)	24.4(7)
C10	6937(2)	4552.4(16)	6080.9(14)	22.4(6)
C11	4276(2)	2043.9(16)	5161.3(13)	20.7(6)
C12	4416(2)	1446.5(16)	5402.6(14)	23.5(7)
C13	3852(3)	811.6(17)	5158.3(15)	29.0(7)
C14	3155(3)	746.3(18)	4698.1(15)	31.4(8)
C15	3037(3)	1328.8(18)	4459.6(15)	28.8(7)
C16	3595(2)	1983.1(16)	4676.3(13)	21.4(6)
C17	5195(3)	1477.2(16)	5897.9(14)	24.7(7)
C18	4754(3)	1083.3(18)	6380.2(15)	30.3(7)
C19	6123(3)	1195.8(19)	5678.3(16)	32.3(8)
C20	3504(2)	2579.4(17)	4339.6(14)	23.5(6)
C21	2407(3)	2676.2(19)	4243.7(16)	31.5(8)
C22	3949(3)	2453(2)	3756.4(15)	32.6(8)
C23	5320(2)	4108.7(16)	6896.8(13)	20.1(6)
C24	4999(2)	4726.1(16)	7078.5(14)	22.9(6)
C25	5207(2)	5012.7(18)	7646.1(14)	27.6(7)
C26	5699(3)	4700.5(18)	8037.0(14)	30.1(7)
C27	5975(3)	4086.1(18)	7860.0(14)	27.8(7)
C28	5800(2)	3777.3(17)	7294.0(14)	23.6(6)
C29	4442(3)	5088.8(17)	6675.4(15)	28.2(7)
C30	5122(3)	5761.7(18)	6549.0(18)	40.4(9)
C31	3438(3)	5225(2)	6916.1(18)	46.3(10)
C32	6132(3)	3099.3(17)	7130.3(14)	25.0(7)
C33	5698(3)	2564.1(18)	7519.8(16)	33.8(8)
C34	7299(3)	3203.1(19)	7143.5(16)	32.1(8)
C35	2436(2)	2871.0(15)	6275.5(13)	19.6(6)
C36	1493(2)	2759.1(15)	6474.8(13)	19.3(6)
C37	-180(2)	2808.3(18)	6639.3(14)	27.4(7)
C38	149(2)	2452.5(18)	7031.9(14)	26.5(7)
C39	428(2)	3135.1(16)	5709.2(13)	20.8(6)
C40	116(2)	2576.3(17)	5277.2(14)	23.5(7)
C41	-73(2)	2718.1(18)	4724.1(14)	26.3(7)
C42	36(2)	3389.9(18)	4604.2(14)	26.4(7)
C43	320(2)	3933.1(17)	5038.2(13)	23.4(7)
C44	515(2)	3821.9(16)	5598.7(13)	20.1(6)
C45	-41(3)	1829.1(17)	5402.7(16)	28.6(7)
C46	-1160(3)	1469(2)	5268(2)	52.8(11)
C47	684(3)	1450(2)	5071.6(17)	40.7(9)
C48	764(2)	4416.9(16)	6075.0(13)	22.1(6)
C49	1366(3)	5076.9(17)	5881.1(15)	29.5(7)

C50	-224(3)	4559(2)	6328.1(17)	36.8(8)
C51	1757(2)	2048.8(17)	7271.8(14)	23.5(7)
C52	1848(2)	1375.9(17)	7063.5(15)	26.2(7)
C53	2461(3)	1056.7(18)	7396.5(16)	31.8(8)
C54	2946(3)	1393(2)	7906.1(16)	34.0(8)
C55	2843(3)	2053.1(19)	8107.8(15)	30.9(8)
C56	2239(3)	2393.7(18)	7788.6(14)	26.7(7)
C57	1309(3)	1018.2(18)	6495.5(15)	29.5(7)
C58	170(3)	738.3(19)	6561.3(18)	35.8(8)
C59	1796(3)	445.2(19)	6216.2(18)	37.6(8)
C60	2158(3)	3129.9(18)	8000.1(14)	28.9(7)
C61	3169(4)	3631(2)	7978(2)	64.6(15)
C62	1810(4)	3192(2)	8604(2)	61.9(14)
C63	10293(2)	8231.8(17)	10 717.1(14)	25.3(7)
C64	9541(3)	8640(2)	10 843.8(17)	39.0(9)
C65	9743(3)	8956(2)	11 415.2(19)	49.3(12)
C66	10605(4)	8762(2)	11 648.4(16)	44.2(10)
C67	10959(3)	8306.3(18)	11 223.8(14)	32.6(8)
C68	11916(2)	9335.2(16)	10 294.0(13)	21.8(6)
C69	11138(3)	9722.1(18)	10 229.3(15)	30.6(8)
C70	11202(3)	10 208.4(19)	10 728.2(16)	36.7(8)
C71	12033(3)	10 133.7(17)	11 096.8(15)	28.9(7)
C72	12472(2)	9599.5(16)	10 829.7(14)	23.8(7)
C73	9680(2)	7149.3(15)	10 099.1(13)	20.5(6)
C74	8656(2)	7057.0(16)	9875.1(13)	22.5(6)
C75	8053(3)	6393.3(17)	9799.9(14)	27.2(7)
C76	8436(3)	5833.6(17)	9937.0(15)	29.9(7)
C77	9424(3)	5930.1(17)	10 168.4(15)	29.7(7)
C78	10065(2)	6582.5(16)	10 263.1(14)	24.3(7)
C79	8149(2)	7644.0(17)	9734.0(14)	25.4(7)
C80	7329(3)	7740.0(18)	10 157.1(16)	30.6(7)
C81	7664(3)	7532.0(19)	9124.9(15)	32.1(8)
C82	11109(3)	6663.3(18)	10 568.0(16)	31.6(8)
C83	11004(3)	6616(2)	11 210.5(17)	45.7(10)
C84	11717(3)	6134(2)	10 321(2)	44.7(10)
C85	13122(2)	8899.3(15)	9712.5(13)	18.3(6)
C86	13877(2)	8575.5(16)	9925.3(13)	21.2(6)
C87	14879(2)	8779.2(16)	9775.9(14)	24.1(7)
C88	15155(3)	9301.3(17)	9439.2(14)	26.5(7)
C89	14402(2)	9600.0(16)	9218.6(14)	24.0(7)
C90	13385(2)	9402.3(15)	9340.0(13)	20.1(6)
C91	13657(3)	8004.8(17)	10 308.5(15)	28.1(7)
C92	13987(3)	7350.6(18)	10 049.4(18)	34.8(8)
C93	14193(4)	8241(2)	10 907.4(16)	45.4(10)
C94	12580(2)	9721.8(16)	9056.9(13)	22.4(6)
C95	12761(3)	10 496.6(17)	9248.7(16)	30.1(7)
C96	12563(3)	9568.5(18)	8403.7(14)	29.5(7)
C97	10957(2)	7505.0(16)	8570.8(13)	22.3(6)
C98	10917(2)	7232.0(15)	8020.3(13)	20.7(6)
C99	10526(3)	7003.8(17)	7052.8(14)	28.7(7)
C100	11266(3)	6681.1(17)	7171.2(14)	27.9(7)
C101	9243(2)	7457.2(17)	7618.0(13)	22.7(6)
C102	8462(3)	6896.3(18)	7686.9(14)	29.1(7)

C103	7464(3)	7004(2)	7703.1(15)	33.8(8)
C104	7258(3)	7651(2)	7660.3(15)	35.8(8)
C105	8041(3)	8199.3(19)	7586.0(14)	30.0(7)
C106	9052(2)	8111.5(17)	7555.5(13)	23.5(6)
C107	8669(3)	6183.6(18)	7737.8(15)	33.9(8)
C108	8396(4)	5965(2)	8325.3(18)	55.1(12)
C109	8091(3)	5650(2)	7256.6(17)	42.2(9)
C110	9887(3)	8695.6(17)	7419.3(14)	25.5(7)
C111	9846(3)	9391.2(17)	7745.4(15)	30.1(7)
C112	9825(3)	8731.5(18)	6769.8(14)	31.2(7)
C113	12335(3)	6561.6(17)	8035.9(13)	25.8(7)
C114	13326(3)	6960.2(17)	8056.2(14)	25.7(7)
C115	14118(3)	6733.7(19)	8332.4(15)	31.6(8)
C116	13912(3)	6130.2(19)	8582.5(15)	34.4(8)
C117	12932(3)	5734.5(19)	8548.0(16)	37.4(9)
C118	12122(3)	5936.7(18)	8272.2(15)	31.0(8)
C119	13560(3)	7618.8(17)	7773.3(14)	27.1(7)
C120	14224(3)	8213.3(18)	8173.2(16)	36.2(8)
C121	14068(3)	7495.3(18)	7211.1(15)	32.4(8)
C122	11050(3)	5492(2)	8222.2(18)	39.6(9)
C123	10685(4)	5339(2)	8806(2)	67.1(16)
C124	10984(4)	4827(3)	7830(2)	59.9(13)
C125	5764(3)	4641(2)	10 092.5(18)	41.9(9)
C126	5800(3)	5271(2)	10 404.2(19)	46.1(10)
C127	5030(3)	5633(2)	10 314.3(18)	42.4(9)
C128	5969(2)	1262.4(16)	4035.9(10)	52.9(12)
C129	6957(2)	1676.2(13)	4049.4(10)	57.2(14)
C130	7583.6(16)	1576.9(12)	3596.4(12)	49.5(11)
C131	7221.8(17)	1063.7(14)	3129.9(10)	38.3(9)
C132	6233.4(18)	649.9(12)	3116.4(10)	40.3(9)
C133	5606.9(16)	749.2(13)	3569.4(12)	46.4(11)
C134	2508(2)	-366.5(17)	3088.3(12)	55.1(12)
C135	2937(2)	305.7(14)	2979.2(12)	54.9(12)
C136	3598(2)	406.5(14)	2534.5(13)	60.4(13)
C137	3830(2)	-165(2)	2198.8(11)	63.5(15)
C138	3400(3)	-837.1(16)	2307.9(12)	72.5(18)
C139	2739(3)	-937.9(13)	2752.6(14)	71.9(16)
Fe1	6648.8(3)	3900.6(2)	5339.5(2)	17.89(11)
Fe2	10978.3(3)	9220.7(2)	10 933.0(2)	22.90(12)
N1	4843.8(18)	2716.7(12)	5421.1(10)	16.7(5)
N2	5213.9(19)	3850.3(13)	6294.2(11)	18.7(5)
N3	631.4(19)	3011.8(14)	6287.5(11)	20.7(5)
N4	1157.2(19)	2394.3(14)	6933.2(11)	22.2(5)
N5	10354.8(19)	7827.4(13)	10 179.7(11)	19.5(5)
N6	12097.2(19)	8766.2(13)	9911.9(11)	18.7(5)
N7	10283(2)	7356.8(13)	7564.5(11)	21.9(5)
N8	11511(2)	6792.8(13)	7760.4(11)	23.3(6)
S1	2848.2(6)	3389.2(4)	5723.4(3)	20.78(16)
S2	3505.2(6)	2556.0(4)	6543.6(3)	20.29(16)
S3	10288.2(6)	8144.8(4)	8856.5(3)	21.88(17)
S4	11726.6(6)	7305.0(4)	9150.9(3)	20.60(16)
Si1	4310.6(6)	3161.9(4)	5959.2(3)	16.38(17)
Si2	11130.0(6)	8079.0(4)	9642.8(3)	17.46(17)

## 1DippSiCl(CuIPr)

**Tabelle 7.3:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	<b>i2881</b>
Formula	C <sub>68</sub> H <sub>86</sub> ClCuFeN <sub>4</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.264
$\mu/mm^{-1}$	0.704
Formula Weight	1142.33
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.19×0.16×0.07
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	11.3726(3)
$b/\text{Å}$	22.6890(5)
$c/\text{Å}$	23.2859(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	92.249(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	6003.9(3)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.254
$\Theta_{max}/^\circ$	25.500
Measured Refl.	24598
Independent Refl.	11146
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	9151
$R_{int}$	0.0210
Parameters	718
Restraints	2
Largest Peak	0.427
Deepest Hole	-0.403
Goof	1.024
$wR_2$ (all data)	0.0941
$wR_2$	0.0826
$R_1$ (all data)	0.0522
$R_1$	0.0376

**Tabelle 7.4:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **i2881**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	6713(2)	1090.7(10)	6432.0(10)	23.8(5)
C2	7630(2)	942.8(12)	6053.8(11)	29.5(5)
C3	7438(2)	352.7(12)	5864.8(11)	33.6(6)
C4	6439(3)	129.6(11)	6131.7(11)	33.2(6)
C5	5990(2)	579.8(11)	6485.1(10)	28.3(5)
C6	5235(2)	1642.0(10)	5447.2(10)	25.1(5)
C7	6037(3)	1466.8(11)	5022.8(10)	31.3(6)



C8	5668(3)	910.7(11)	4799.2(11)	34.2(6)
C9	4644(2)	738.3(11)	5079.9(11)	34.5(6)
C10	4370(2)	1187.4(11)	5477.8(11)	30.5(6)
C11	6742(2)	1540.2(10)	7335.9(10)	22.7(5)
C12	5809(2)	1437.8(11)	7699.7(10)	26.5(5)
C13	6076(2)	1234.3(12)	8256.3(11)	33.9(6)
C14	7218(3)	1139.1(12)	8448.6(11)	36.2(6)
C15	8128(2)	1272.1(12)	8099.2(11)	32.6(6)
C16	7917(2)	1481.8(10)	7544.9(10)	26.3(5)
C17	4528(2)	1550.7(12)	7528.1(11)	30.6(6)
C18	4073(3)	2058.8(14)	7887.7(14)	45.9(7)
C19	3739(3)	1011.6(13)	7596.2(15)	45.4(7)
C20	8948(2)	1669.0(11)	7193.0(12)	31.2(6)
C21	9973(3)	1240.0(17)	7222.8(19)	71.3(12)
C22	9360(3)	2281.5(14)	7370.4(14)	51.4(8)
C23	4482(2)	2618.1(11)	5532.5(11)	32.5(6)
C24	3321(3)	2666.3(14)	5717.2(11)	42.3(7)
C25	2573(4)	3085.0(18)	5456.1(13)	67.3(12)
C26	2948(4)	3440.8(19)	5027.2(14)	83.8(16)
C27	4070(4)	3391.0(15)	4844.3(13)	63.5(11)
C28	4859(3)	2981.2(12)	5085.9(11)	39.9(7)
C29	2829(3)	2285.8(15)	6179.3(12)	44.3(7)
C30	2517(3)	2647.3(16)	6703.6(13)	51.6(8)
C31	1739(3)	1944(2)	5951.6(15)	71.3(12)
C32	6070(3)	2952.4(12)	4846.0(12)	41.0(7)
C33	6755(4)	3517.7(15)	4982.3(17)	78.0(14)
C34	6003(3)	2833.7(14)	4199.5(11)	44.0(7)
C35	5774(2)	3807.6(10)	7422.6(10)	22.1(5)
C36	6319(2)	4735.8(11)	7683.4(10)	27.3(5)
C37	5899(2)	4475.9(10)	8148.9(10)	27.3(5)
C38	6450(2)	4492.0(10)	6659.1(10)	22.7(5)
C39	5512(2)	4738.7(10)	6334.6(10)	23.9(5)
C40	5751(2)	4939.2(11)	5787.4(10)	26.6(5)
C41	6866(2)	4897.4(11)	5582.3(11)	29.1(5)
C42	7776(2)	4652.7(11)	5913.8(11)	28.8(5)
C43	7588(2)	4441.5(10)	6462.7(10)	24.8(5)
C44	4281(2)	4774.2(13)	6556.7(11)	32.8(6)
C45	3652(2)	5346.3(14)	6387.0(13)	41.0(7)
C46	3564(2)	4244.0(14)	6348.0(14)	44.8(7)
C47	8590(2)	4187.6(12)	6837.4(11)	31.7(6)
C48	9291(3)	4682.4(16)	7129.8(16)	62.1(11)
C49	9409(2)	3799.2(12)	6504.8(12)	34.9(6)
C50	5046(2)	3524.6(10)	8397.3(10)	24.9(5)
C51	3816(2)	3505.3(11)	8421.5(10)	28.3(5)
C52	3363(2)	3197.4(12)	8879.4(11)	34.2(6)
C53	4093(3)	2919.1(13)	9282.1(12)	37.2(6)
C54	5299(2)	2932.0(12)	9234.4(11)	33.9(6)
C55	5805(2)	3241.3(11)	8788.7(11)	28.5(5)
C56	3010(2)	3793.9(13)	7971.2(12)	37.1(6)
C57	2825(3)	4449.5(14)	8087.4(15)	52.4(8)
C58	1810(3)	3491.5(15)	7904.2(14)	46.9(8)
C59	7132(2)	3254.3(12)	8742.3(11)	32.9(6)
C60	7582(3)	2651.5(18)	8605(2)	82.4(15)

C61	7751(3)	3478.5(18)	9279.6(14)	57.5(9)
C62	10196(5)	597.4(18)	5053(2)	76.7(13)
C63	9405(5)	392.0(18)	4655(2)	79.5(14)
C65	9236(2)	5375.0(14)	4704.8(12)	38.9(7)
C66	9251(2)	4778.0(15)	4574.5(12)	41.3(7)
C67	10014(3)	4398.2(16)	4867.8(13)	40.4(7)
C68	9947(5)	3697(3)	4748(3)	40.7(14)
Cl1	7883.3(6)	2465.4(3)	5969.3(3)	32.01(14)
Cu1	5821.7(3)	3094.2(2)	6955.4(2)	23.01(8)
Fe1	6008.0(3)	870.9(2)	5664.1(2)	23.94(9)
Si1	6212.4(6)	2307.4(3)	6382.7(3)	22.77(14)
N1	6509.6(17)	1633.0(8)	6722.8(8)	21.9(4)
N2	5258.3(18)	2169.7(8)	5785.7(8)	24.6(4)
N3	6228.5(17)	4329.6(8)	7243.2(8)	22.8(4)
N4	5559.8(17)	3913.5(8)	7983.4(8)	23.3(4)
C64	9200(4)	-209.0(18)	4600(2)	73.3(12)
C69	8421(7)	-417(4)	4228(4)	68(3)

## 1DippSi

**Tabelle 7.5:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0442
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> FeN <sub>2</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.259
$\mu/mm^{-1}$	0.574
Formula Weight	562.63
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.22×0.15×0.09
$T/K$	100(2)
Crystal System	orthorhombic
Flack Parameter	0.391(18)
Space Group	$P2_12_12$
$a/\text{Å}$	12.9226(4)
$b/\text{Å}$	13.4373(3)
$c/\text{Å}$	17.0921(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	2967.96(14)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.928
$\Theta_{max}/^\circ$	27.998
Measured Refl.	43943
Independent Refl.	7175
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	5736
$R_{int}$	0.0565

Parameters	354
Restraints	0
Largest Peak	0.513
Deepest Hole	-0.338
GooF	1.023
$wR_2$ (all data)	0.0939
$wR_2$	0.0872
$R_1$ (all data)	0.0572
$R_1$	0.0393

**Tabelle 7.6:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *sv0442*.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ang <sup>2</sup> ]
C1	9119(2)	5755(2)	7815.4(18)	20.9(6)
C2	9797(3)	6422(2)	8225.8(18)	25.6(7)
C3	9573(3)	6345(3)	9039.8(19)	31.1(8)
C4	8760(3)	5645(3)	9134(2)	31.0(8)
C5	8475(2)	5289(2)	8379.5(18)	25.6(7)
C6	8189(2)	5885(2)	6576.0(17)	18.7(6)
C7	8051(2)	6896(2)	6377.5(18)	20.7(6)
C8	7185(3)	7152(2)	5937.5(18)	24.2(7)
C9	6488(3)	6447(2)	5691(2)	27.5(7)
C10	6625(3)	5460(2)	5892.6(18)	25.6(7)
C11	7470(2)	5162(2)	6345.1(16)	21.0(6)
C12	8801(2)	7692(2)	6654.4(19)	24.3(7)
C13	9063(3)	8456(2)	6017(2)	33.5(8)
C14	8369(3)	8215(2)	7379(2)	29.2(7)
C15	7559(2)	4074(2)	6584.7(19)	22.5(6)
C16	7773(3)	3402(3)	5875(2)	33.0(8)
C17	6578(3)	3727(2)	7004(2)	32.5(8)
C18	4316(2)	9068(2)	7082.7(18)	19.4(6)
C19	4995(3)	8524(2)	6588.2(16)	22.5(6)
C20	4678(2)	8667(2)	5796.7(19)	24.7(7)
C21	3784(3)	9279(2)	5803.9(19)	25.6(7)
C22	3548(2)	9523(2)	6590.2(18)	22.1(6)
C23	3936(2)	8325(2)	8354.7(17)	18.4(6)
C24	2869(2)	8352(2)	8531.8(17)	20.3(6)
C25	2444(2)	7566(2)	8949.5(18)	23.2(6)
C26	3048(3)	6785(2)	9205.2(19)	25.7(7)
C27	4093(3)	6775(2)	9042.3(17)	24.7(7)
C28	4557(2)	7530(2)	8601.2(17)	20.0(6)
C29	2178(2)	9218(2)	8292.7(19)	22.6(7)
C30	1344(3)	8890(2)	7720(2)	39.6(10)
C31	1695(3)	9728(3)	9006(2)	46.4(11)
C32	5715(2)	7462(2)	8420.4(18)	22.7(7)
C33	6360(3)	7548(3)	9175(2)	32.4(8)
C34	5970(3)	6492(2)	7987(2)	28.4(7)
Fe1	10000	5000	8573.9(3)	19.54(14)
Fe2	5000	10000	6332.7(3)	17.62(14)
N1	9113.8(19)	5575.7(17)	6991.4(14)	18.7(5)
N2	4397.1(18)	9143.7(16)	7917.2(14)	17.8(5)
Si1	10000	5000	6377.7(6)	19.7(2)

Si2                      5000                      10000                      8524.2(6)                      19.9(2)

## 1DippSiH(OH)

**Tabelle 7.7:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	i2855
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> FeN <sub>2</sub> OSi
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.304
$\mu/mm^{-1}$	0.580
Formula Weight	580.65
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.18×0.15×0.01
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
a/Å	14.7950(5)
b/Å	9.9505(4)
c/Å	20.9936(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	106.856(2)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å <sup>3</sup>	2957.84(19)
Z	4
Z'	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.500
$\Theta_{max}/^\circ$	25.661
Measured Refl.	13419
Independent Refl.	5557
Reflections with n/a (page_d, threshold)	4892
$R_{int}$	0.0208
Parameters	366
Restraints	0
Largest Peak	0.801
Deepest Hole	-0.303
Goof	1.046
$wR_2$ (all data)	0.0876
$wR_2$	0.0788
$R_1$ (all data)	0.0404
$R_1$	0.0330

**Tabelle 7.8:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for i2855.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	6185.3(13)	2959(2)	3322.1(9)	19.2(4)
C2	6101.4(14)	1648(2)	3030.9(10)	23.2(4)

C3	6614.6(15)	1633(3)	2552.0(10)	29.4(5)
C4	7014.1(16)	2921(3)	2541.9(10)	30.3(5)
C5	6746.1(15)	3748(2)	3010.3(10)	25.5(5)
C6	8014.2(13)	2420(2)	4461.1(9)	17.0(4)
C7	8679.0(14)	2819(2)	4120.7(10)	21.5(4)
C8	8883.4(14)	1679(2)	3781.9(11)	25.3(5)
C9	8351.7(15)	577(2)	3907.7(10)	25.6(5)
C10	7821.3(15)	1029(2)	4334.1(10)	22.3(4)
C11	4824.1(13)	3762(2)	3658.2(9)	16.1(4)
C12	4572.3(14)	5104(2)	3489.1(9)	18.4(4)
C13	3620.2(15)	5463(2)	3332.6(10)	21.9(4)
C14	2934.5(14)	4539(2)	3355.6(10)	24.6(5)
C15	3188.2(14)	3228(2)	3519.8(10)	22.0(4)
C16	4125.9(14)	2804(2)	3665.5(9)	18.7(4)
C17	5284.4(15)	6179(2)	3467.0(10)	22.7(4)
C18	5171.7(18)	6617(3)	2750.9(12)	34.2(5)
C19	5206.7(17)	7370(2)	3909.3(13)	33.7(5)
C20	4328.1(14)	1318(2)	3785.8(10)	19.6(4)
C21	3971.4(15)	756(2)	4347.6(10)	24.5(4)
C22	3880.7(15)	559(2)	3134.9(10)	24.3(4)
C23	8260.8(13)	3941(2)	5392.0(9)	15.3(4)
C24	8496.4(13)	5296(2)	5355.3(9)	16.9(4)
C25	9126.2(14)	5890(2)	5914.7(10)	19.6(4)
C26	9544.3(14)	5148(2)	6478.2(10)	20.5(4)
C27	9332.0(13)	3800(2)	6495.5(10)	19.0(4)
C28	8680.1(13)	3177(2)	5966.0(9)	16.2(4)
C29	8141.5(14)	6141(2)	4730.6(10)	20.6(4)
C30	7581.6(16)	7353(2)	4849.1(12)	28.8(5)
C31	8962.5(16)	6604(2)	4474.7(11)	26.5(5)
C32	8473.1(14)	1692(2)	6022.3(10)	19.0(4)
C33	9302.2(15)	836(2)	5958.2(11)	24.9(4)
C34	8255.3(16)	1364(2)	6673.8(10)	26.3(5)
Fe1	7464.8(2)	2113.1(3)	3477.6(2)	16.15(9)
N1	5813.3(11)	3384.7(16)	3845.5(8)	15.7(3)
N2	7599.7(11)	3299.6(16)	4827.5(8)	15.5(3)
O1	6126.3(11)	4766.1(16)	4993.7(8)	28.6(3)
Si1	6396.5(4)	3400.2(6)	4683.2(3)	17.32(13)

1DippSiH(NH<sub>2</sub>)

Tabelle 7.9: Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0697
Formula	C <sub>40</sub> H <sub>51</sub> FeN <sub>3</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.263
$\mu/mm^{-1}$	0.503
Formula Weight	657.77
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.53×0.32×0.21
T/K	100(2)

Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a/\text{\AA}$	9.9324(7)
$b/\text{\AA}$	11.8878(8)
$c/\text{\AA}$	15.0050(8)
$\alpha/^\circ$	93.880(5)
$\beta/^\circ$	96.851(5)
$\gamma/^\circ$	99.294(5)
$V/\text{\AA}^3$	1729.12(19)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Radiation type	Mo $K_\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.743
$\Theta_{max}/^\circ$	25.993
Measured Refl.	11494
Independent Refl.	6740
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	5470
$R_{int}$	0.0420
Parameters	417
Restraints	2
Largest Peak	1.506
Deepest Hole	-0.826
GooF	1.073
$wR_2$ (all data)	0.1725
$wR_2$	0.1600
$R_1$ (all data)	0.0800
$R_1$	0.0625

**Tabelle 7.10:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **sv0697**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	4973(4)	1374(3)	3031(2)	22.9(8)
C2	6171(4)	1115(4)	2675(3)	31.5(9)
C3	5813(5)	50(4)	2149(3)	35.2(10)
C4	4404(5)	-360(3)	2171(3)	37.6(11)
C5	3875(5)	440(3)	2720(3)	32.1(9)
C6	4116(4)	2724(3)	1408(2)	26.9(8)
C7	5311(5)	2558(4)	999(3)	38.6(11)
C8	4953(7)	1556(4)	392(3)	51.1(15)
C9	3561(7)	1095(4)	412(3)	54.4(15)
C10	3030(5)	1822(4)	1027(3)	41.6(11)
C11	5377(4)	2443(3)	4521(2)	18.2(7)
C12	4496(4)	1958(3)	5116(2)	18.8(7)
C13	4993(4)	2051(3)	6036(2)	22.0(7)
C14	6315(4)	2602(3)	6359(2)	23.8(8)
C15	7166(4)	3053(3)	5762(2)	22.6(7)
C16	6722(4)	2982(3)	4838(2)	18.7(7)
C17	3040(4)	1317(3)	4814(2)	20.8(7)
C18	1979(4)	1845(3)	5288(3)	29.4(8)
C19	2929(4)	51(3)	4969(3)	29.2(8)
C20	7737(4)	3478(3)	4221(2)	22.8(7)

C21	8980(4)	2865(3)	4298(3)	26.7(8)
C22	8174(4)	4768(3)	4437(3)	29.9(8)
C23	3681(4)	4658(3)	1725(2)	20.7(7)
C24	4748(4)	5547(3)	1583(2)	21.1(7)
C25	4396(4)	6534(3)	1238(2)	24.4(8)
C26	3037(4)	6662(3)	1042(2)	24.7(8)
C27	1999(4)	5792(3)	1197(2)	24.9(8)
C28	2302(4)	4784(3)	1534(2)	22.0(7)
C29	6266(4)	5469(3)	1774(2)	24.3(8)
C30	6942(4)	5523(3)	905(3)	29.2(8)
C31	7030(4)	6415(4)	2483(3)	30.5(9)
C32	1090(4)	3873(3)	1666(2)	24.9(8)
C33	214(4)	4332(4)	2336(3)	35.2(9)
C34	198(4)	3440(4)	769(3)	32.4(9)
C35	-347(5)	603(5)	2234(4)	50.5(12)
C36	-363(7)	117(6)	1384(4)	73.6(19)
C37	-59(9)	-938(6)	1240(4)	92(3)
C38	263(7)	-1552(5)	1958(5)	66.4(18)
C39	264(5)	-1092(4)	2823(4)	45.6(11)
C40	-48(5)	-23(4)	2950(3)	44.3(11)
Fe1	4639.1(5)	1201.1(4)	1672.6(3)	20.21(16)
N1	4343(5)	4636(3)	3852(2)	42.8(10)
N2	4880(3)	2395(2)	3561.7(19)	18.2(6)
N3	4034(3)	3612(2)	2074.7(19)	20.6(6)
Si1	3909.9(13)	3388.8(10)	3191.7(7)	30.7(3)

1DippSiH(BH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)

Tabelle 7.11: Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0749
Formula	C <sub>40</sub> H <sub>54</sub> BFeN <sub>3</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.233
$\mu/mm^{-1}$	0.482
Formula Weight	671.61
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.26×0.22×0.21
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	9.8394(2)
$b/\text{Å}$	29.5924(7)
$c/\text{Å}$	12.7890(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	103.655(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	3618.54(14)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073

Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.777
$\Theta_{max}/^\circ$	26.000
Measured Refl.	27029
Independent Refl.	7107
Reflections with n/a (page_d, threshold)	6282
$R_{int}$	0.0204
Parameters	427
Restraints	0
Largest Peak	0.497
Deepest Hole	-0.313
GooF	1.061
$wR_2$ (all data)	0.0919
$wR_2$	0.0850
$R_1$ (all data)	0.0404
$R_1$	0.0338

**Tabelle 7.12:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **sv0749**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ang $^2$ ]
C1	5429.1(18)	5995.5(6)	1451.5(13)	18.3(3)
C2	4406.6(19)	6266.0(6)	738.2(13)	22.1(4)
C3	5093(2)	6513.6(6)	62.4(14)	25.6(4)
C4	6534.5(19)	6393.2(6)	329.4(14)	23.6(4)
C5	6748.4(18)	6073.7(6)	1184.4(14)	20.1(3)
C6	5719.1(17)	6775.9(5)	3162.2(13)	17.3(3)
C7	4964.8(18)	7103.2(6)	2417.8(14)	21.4(4)
C8	5930.7(19)	7334.3(6)	1939.7(15)	23.3(4)
C9	7290.0(19)	7154.6(6)	2372.4(14)	23.1(4)
C10	7164.3(18)	6810.9(6)	3126.4(14)	19.8(3)
C11	5495.1(17)	5254.7(6)	2296.1(13)	16.5(3)
C12	4436.8(17)	4954.9(6)	1767.0(13)	17.7(3)
C13	4750.2(18)	4495.1(6)	1737.1(13)	20.9(3)
C14	6072.5(19)	4331.1(6)	2207.3(14)	23.7(4)
C15	7106.1(18)	4627.0(6)	2725.5(14)	22.5(4)
C16	6843.9(17)	5090.8(6)	2777.7(13)	19.2(3)
C17	2999.5(17)	5124.8(6)	1177.9(13)	19.6(3)
C18	2869(2)	5104.8(7)	-34.2(14)	29.3(4)
C19	1805.3(19)	4862.2(7)	1470.0(16)	30.2(4)
C20	8014.7(17)	5401.7(6)	3351.7(14)	21.0(4)
C21	8326(2)	5326.2(7)	4568.6(15)	26.7(4)
C22	9346.9(18)	5340.2(7)	2941.4(15)	26.8(4)
C23	4922.0(17)	6620.1(5)	4800.8(13)	17.0(3)
C24	3619.0(18)	6806.3(6)	4855.9(14)	20.1(3)
C25	3395.5(19)	6921.6(6)	5861.8(15)	24.3(4)
C26	4420(2)	6865.8(6)	6793.2(14)	25.1(4)
C27	5714.6(19)	6698.4(6)	6735.0(14)	23.3(4)
C28	5989.8(18)	6574.5(5)	5753.3(14)	19.3(3)
C29	2454.0(18)	6907.6(6)	3871.9(14)	22.9(4)
C30	2243(2)	7421.5(7)	3735.8(17)	33.3(4)
C31	1076(2)	6678.7(8)	3917.8(17)	33.1(4)
C32	7457.9(18)	6408.7(6)	5750.4(14)	21.2(4)



C33	8462(2)	6814.0(7)	5883.6(16)	28.7(4)
C34	8022(2)	6065.1(7)	6639.7(15)	28.4(4)
C35	6203(3)	7962.0(8)	4439(2)	49.4(6)
C36	6194(2)	8339.0(8)	3808.1(18)	41.7(5)
C37	5795(2)	8750.9(8)	4137.1(18)	38.8(5)
C38	5406(2)	8792.0(9)	5092.0(19)	43.4(6)
C39	5404(3)	8413.8(11)	5725(2)	52.9(7)
C40	5801(3)	7996.8(9)	5398(2)	55.5(7)
B1	3661(2)	5560.0(7)	4245.6(16)	22.7(4)
Fe1	5957.8(2)	6655.2(2)	1647.8(2)	16.64(8)
N1	5201.3(14)	5731.4(5)	2330.1(11)	16.6(3)
N2	5152.7(14)	6457.2(5)	3785.6(11)	16.2(3)
N3	4674.5(17)	5542.7(5)	5424.6(12)	26.9(3)
Si1	4237.2(5)	5973.1(2)	3182.2(4)	16.48(11)

## 1DippSiH(PHFc)

Tabelle 7.13: Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	i2973
Formula	C <sub>44</sub> H <sub>53</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> PSi
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.346
$\mu/mm^{-1}$	0.860
Formula Weight	780.64
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.13×0.06×0.05
$T/K$	100(2)
Crystal System	orthorhombic
Flack Parameter	0.002(15)
Space Group	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	21.6987(6)
$b/\text{\AA}$	10.6299(3)
$c/\text{\AA}$	16.7015(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	3852.3(2)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.539
$\Theta_{max}/^\circ$	25.989
Measured Refl.	12751
Independent Refl.	7550
Reflections with n/a (page_d, threshold)	6119
$R_{int}$	0.0443
Parameters	465
Restraints	1
Largest Peak	1.140

Deepest Hole	-1.347
GooF	1.116
$wR_2$ (all data)	0.1561
$wR_2$	0.1152
$R_1$ (all data)	0.0843
$R_1$	0.0538

**Tabelle 7.14:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **i2973**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	6610(4)	1150(8)	5621(5)	25.2(19)
C2	6698(4)	418(9)	4931(7)	36(2)
C3	6360(4)	-726(9)	5020(8)	43(3)
C4	6078(5)	-703(10)	5761(7)	39(2)
C5	6226(4)	447(9)	6147(6)	34(2)
C6	5447(4)	2502(9)	5014(6)	26.1(18)
C7	5535(5)	2008(10)	4237(7)	41(3)
C8	5197(5)	886(10)	4170(6)	40(2)
C9	4873(4)	702(9)	4888(7)	37(2)
C10	5020(4)	1719(8)	5403(6)	28(2)
C11	7458(4)	2389(8)	6138(5)	20.9(17)
C12	7987(4)	2342(8)	5649(5)	21.3(17)
C13	8565(4)	2320(8)	6004(5)	24.1(18)
C14	8627(4)	2328(9)	6840(5)	26.4(19)
C15	8109(4)	2364(8)	7307(6)	27.1(19)
C16	7517(4)	2428(8)	6981(5)	21.3(17)
C17	7961(4)	2310(8)	4752(5)	23.4(17)
C18	8254(4)	1105(9)	4432(6)	32(2)
C19	8248(4)	3473(9)	4369(6)	32(2)
C20	6981(4)	2538(8)	7545(5)	24.7(19)
C21	7050(5)	3683(9)	8106(6)	34(2)
C22	6917(4)	1355(9)	8068(6)	31(2)
C23	5347(4)	4692(8)	5464(5)	22.0(18)
C24	5244(4)	5510(8)	4829(5)	23.3(19)
C25	4915(4)	6620(8)	4959(6)	33(2)
C26	4683(5)	6887(9)	5715(6)	33(2)
C27	4773(4)	6062(9)	6326(6)	31(2)
C28	5098(4)	4941(8)	6231(5)	25.0(19)
C29	5489(4)	5251(9)	3989(6)	28(2)
C30	4979(5)	5133(11)	3387(6)	45(3)
C31	5953(5)	6236(10)	3726(6)	43(3)
C32	5163(4)	4063(9)	6939(5)	28(2)
C33	5440(5)	4681(10)	7661(6)	36(2)
C34	4526(4)	3500(9)	7154(6)	33(2)
C35	7507(4)	5867(9)	5869(5)	25.3(19)
C36	7668(5)	6838(10)	5324(6)	34(2)
C37	8320(5)	7004(10)	5358(7)	40(3)
C38	8557(5)	6101(10)	5896(7)	41(3)
C39	8058(4)	5399(8)	6209(6)	31(2)
C40	7389(5)	7966(10)	7304(6)	40(3)
C41	7586(5)	8937(9)	6775(7)	43(3)
C42	8225(5)	9009(9)	6826(7)	42(3)

C43	8433(5)	8107(10)	7368(6)	41(3)
C44	7917(5)	7470(11)	7676(7)	50(3)
Fe1	5795.1(6)	789.9(12)	5099.4(8)	24.9(3)
Fe2	7965.9(6)	7261.1(12)	6460.4(8)	26.2(3)
N1	6849(3)	2378(7)	5791(4)	21.8(15)
N2	5735(3)	3593(6)	5353(4)	21.3(15)
P1	6731.6(11)	5394(2)	6156.5(17)	32.1(6)
Si1	6525.9(11)	3719(2)	5373.3(15)	23.1(5)

## A (Aceton)

Tabelle 7.15: Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0750
Formula	C <sub>37</sub> H <sub>48</sub> FeN <sub>2</sub> OSi
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.260
$\mu/mm^{-1}$	0.529
Formula Weight	620.71
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.22×0.20×0.03
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>C2/c</i>
$a/\text{Å}$	35.2084(15)
$b/\text{Å}$	11.2249(4)
$c/\text{Å}$	17.4082(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	107.998(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	6543.3(5)
$Z$	8
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.913
$\Theta_{max}/^\circ$	25.999
Measured Refl.	13729
Independent Refl.	6338
Reflections with n/a (page_d, threshold)	4946
$R_{int}$	0.0231
Parameters	397
Restraints	0
Largest Peak	1.850
Deepest Hole	-1.070
GooF	1.020
$wR_2$ (all data)	0.1184
$wR_2$	0.1078
$R_1$ (all data)	0.0665
$R_1$	0.0469

**Table 7.16:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **sv0750**.  $U_{eq}$  is defined as  $1/3$  of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	3641.1(8)	1205(2)	4037.1(15)	16.7(5)
C2	3708.4(8)	705(2)	3336.0(16)	20.6(6)
C3	3373.0(8)	-10(2)	2934.5(17)	23.9(6)
C4	3097.1(8)	38(2)	3375.6(17)	23.3(6)
C5	3264.5(8)	768(2)	4067.7(16)	20.1(6)
C6	3167.0(8)	3466(2)	3251.0(15)	16.0(5)
C7	3340.6(9)	3292(2)	2614.9(15)	20.8(6)
C8	3058.0(9)	2658(3)	1979.2(16)	25.9(7)
C9	2711.9(9)	2457(3)	2206.5(16)	25.6(6)
C10	2774.9(8)	2954(2)	2987.0(16)	20.4(6)
C11	4301.9(8)	1686(2)	4970.7(15)	16.9(5)
C12	4389.0(8)	1003(2)	5681.8(16)	20.5(6)
C13	4786.1(8)	713(3)	6075.0(16)	23.2(6)
C14	5088.2(9)	1075(3)	5782.4(17)	26.1(6)
C15	4998.4(8)	1739(3)	5080.9(17)	23.7(6)
C16	4606.2(8)	2058(2)	4661.3(16)	18.6(6)
C17	4066.4(9)	583(3)	6030.5(17)	26.4(6)
C18	4146.3(11)	1034(3)	6894.8(19)	39.5(8)
C19	4028.8(11)	-772(3)	5994(2)	41.2(8)
C20	4524.7(9)	2807(3)	3897.0(17)	23.7(6)
C21	4678.6(9)	2203(3)	3263.7(18)	29.9(7)
C22	4706.9(10)	4049(3)	4089(2)	35.8(8)
C23	3238.1(8)	5174(2)	4183.8(14)	14.8(5)
C24	2951.5(8)	5318(2)	4588.2(15)	15.9(5)
C25	2880.3(8)	6462(2)	4820.0(15)	20.4(6)
C26	3076.7(8)	7439(2)	4651.6(16)	21.8(6)
C27	3348.6(8)	7299(2)	4231.0(16)	20.0(6)
C28	3436.3(8)	6172(2)	3992.7(15)	17.4(5)
C29	2710.9(8)	4290(2)	4758.1(16)	18.7(6)
C30	2271.7(8)	4412(3)	4241.6(17)	23.9(6)
C31	2747.1(9)	4195(3)	5655.8(17)	25.9(6)
C32	3728.7(9)	6053(3)	3514.3(17)	23.1(6)
C33	4099.9(9)	6826(3)	3853(2)	35.1(8)
C34	3514.6(11)	6365(3)	2629.0(18)	33.5(7)
C35	4203.2(10)	4649(3)	6017.3(18)	33.7(8)
C36	4521.7(12)	4127(4)	6522(2)	42.2(9)
C37	3989.7(11)	5686(3)	6193(2)	43.8(9)
Fe1	3202.3(2)	1714.9(3)	3038.4(2)	15.31(11)
N1	3892.6(6)	2044(2)	4566.6(12)	16.2(5)
N2	3358.9(6)	3989.9(19)	4022.9(12)	14.4(4)
O1	4066.2(6)	4247.6(19)	5219.0(12)	29.7(5)
Si1	3700.4(2)	3325.6(7)	4837.8(4)	22.35(18)

## C (Fluorenon)

**Tabelle 7.17:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	<b>i2931</b>
Formula	C <sub>53</sub> H <sub>56</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>Si</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.306
$\mu/mm^{-1}$	0.433
Formula Weight	820.93
Colour	yellow
Shape	needle
Size/mm <sup>3</sup>	0.29×0.02×0.01
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	17.6006(11)
<i>b</i> /Å	9.5335(4)
<i>c</i> /Å	25.8773(17)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.878(5)
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	4176.4(4)
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.256
$\Theta_{max}/^\circ$	25.996
Measured Refl.	18203
Independent Refl.	8191
Reflections with <b>n/a (page_d, threshold)</b>	4428
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0932
Parameters	531
Restraints	0
Largest Peak	0.414
Deepest Hole	-0.486
GooF	1.072
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1956
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1462
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.1752
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0859

**Tabelle 7.18:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **i2931**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ång <sup>2</sup> ]
C1	7940(4)	9988(7)	3911(3)	28.7(14)
C2	8449(4)	10325(7)	3583(2)	30.2(15)
C3	8340(4)	11750(7)	3440(3)	33.0(16)
C4	7757(4)	12299(7)	3674(2)	29.7(15)
C5	7524(4)	11225(6)	3966(3)	30.4(15)
C6	6490(4)	9126(7)	3014(2)	31.3(15)

C7	7000(3)	8997(7)	2677(2)	29.4(15)
C8	6958(4)	10 264(7)	2378(3)	33.7(16)
C9	6416(4)	11 141(7)	2532(3)	34.7(16)
C10	6122(4)	10 461(7)	2921(2)	31.6(15)
C11	6986(4)	5835(7)	4264(2)	28.5(14)
C12	7371(4)	5452(7)	4844(2)	29.4(14)
C13	8132(4)	5578(7)	5172(3)	32.6(15)
C14	8290(4)	5224(7)	5704(3)	34.8(16)
C15	7692(4)	4726(7)	5916(3)	36.5(17)
C16	6939(4)	4536(7)	5594(3)	34.1(15)
C17	6781(4)	4860(7)	5048(2)	30.3(15)
C18	6073(4)	4620(7)	4610(3)	32.8(15)
C19	5357(4)	4007(7)	4606(3)	33.8(16)
C20	4813(4)	3765(7)	4105(3)	37.8(17)
C21	4991(4)	4105(7)	3629(3)	36.3(16)
C22	5704(4)	4754(7)	3639(3)	32.6(16)
C23	6237(4)	5057(6)	4136(3)	29.5(15)
C24	8605(4)	8326(6)	4563(2)	27.9(14)
C25	8670(4)	8908(7)	5072(2)	28.9(14)
C26	9378(4)	8752(7)	5464(3)	33.7(16)
C27	9999(4)	8008(7)	5371(3)	35.0(16)
C28	9918(4)	7397(7)	4879(2)	30.7(15)
C29	9232(4)	7561(7)	4455(3)	29.3(14)
C30	8006(4)	9707(7)	5215(3)	34.8(16)
C31	8177(4)	11 260(7)	5301(3)	39.5(17)
C32	7817(4)	9091(8)	5713(3)	41.6(18)
C33	9206(4)	6864(7)	3929(3)	30.3(15)
C34	9891(4)	7350(7)	3712(3)	33.5(16)
C35	9244(4)	5264(7)	3998(3)	34.9(16)
C36	5555(4)	7933(7)	3399(3)	28.7(15)
C37	5000(4)	7393(7)	2939(3)	29.6(14)
C38	4220(4)	7240(7)	2956(3)	33.4(16)
C39	3992(4)	7557(8)	3412(3)	37.5(17)
C40	4528(4)	8117(7)	3850(3)	32.7(16)
C41	5317(4)	8317(7)	3852(2)	29.1(15)
C42	5205(4)	7029(7)	2422(3)	33.0(16)
C43	4902(4)	5576(8)	2205(3)	40.5(17)
C44	4875(4)	8143(8)	1994(3)	40.2(18)
C45	5852(4)	9086(7)	4329(2)	31.0(15)
C46	5612(4)	10 621(7)	4327(3)	41.7(17)
C47	5858(4)	8419(7)	4867(3)	35.6(16)
C48	3751(6)	1928(14)	2361(4)	78(3)
C49	3827(5)	1106(9)	2803(4)	60(2)
C50	3439(5)	1427(9)	3167(4)	56(2)
C51	2956(5)	2536(9)	3105(3)	54(2)
C52	2851(5)	3400(10)	2673(5)	74(3)
C53	3247(7)	3099(13)	2282(4)	83(4)
Fe1	7306.6(5)	10 632.7(10)	3188.8(4)	28.0(2)
N1	7891(3)	8611(5)	4129.8(19)	25.0(12)
N2	6377(3)	8103(5)	3397(2)	27.1(12)
O1	7459(2)	5804(5)	3851.5(16)	30.8(10)
Si1	7149.0(10)	7426.9(19)	3898.4(7)	27.1(4)

## C\_Dimer (Fluorenon)

Tabelle 7.19: Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0844
Formula	C <sub>106</sub> H <sub>112</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.133
$\mu/mm^{-1}$	3.027
Formula Weight	1641.87
Colour	brown
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.09×0.05×0.02
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
a/Å	22.7412(9)
b/Å	10.0006(3)
c/Å	23.1761(10)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	114.070(3)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å <sup>3</sup>	4812.5(3)
Z	2
Z'	0.5
Wavelength/Å	1.54186
Radiation type	CuK $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	2.128
$\Theta_{max}/^\circ$	70.976
Measured Refl.	18069
Independent Refl.	8840
Reflections with n/a (page_d, threshold)	6515
$R_{int}$	0.0403
Parameters	532
Restraints	0
Largest Peak	0.486
Deepest Hole	-0.332
Goof	1.032
$wR_2$ (all data)	0.1391
$wR_2$	0.1255
$R_1$ (all data)	0.0835
$R_1$	0.0549

Tabelle 7.20: Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sv0844.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Fe1	9200.1(2)	3423.1(5)	5352.8(2)	14.33(13)
Si1	7864.3(4)	1321.7(8)	5296.4(4)	12.18(18)
O1	7761.8(10)	-288(2)	5338.0(11)	18.2(5)
N1	8485.4(11)	1814(3)	5994.3(11)	14.2(5)
N2	8045.3(11)	1612(3)	4650.9(11)	13.3(5)
C1	8994.6(14)	2717(3)	6062.2(14)	14.3(6)

C2	9634.1(14)	2337(3)	6150.0(14)	17.8(7)
C3	9995.1(15)	3521(3)	6191.5(14)	19.3(7)
C4	9588.8(16)	4638(3)	6136.4(15)	20.4(7)
C5	8973.0(15)	4142(3)	6063.6(15)	18.0(7)
C6	8520.3(14)	2502(3)	4610.1(14)	15.2(6)
C7	9148.6(15)	2114(3)	4667.7(14)	18.0(7)
C8	9481.4(16)	3284(3)	4616.2(15)	21.2(7)
C9	9062.0(16)	4389(3)	4525.5(15)	21.4(7)
C10	8469.5(16)	3910(3)	4511.1(15)	18.7(7)
C11	8513.7(14)	1295(3)	6596.0(14)	16.6(6)
C12	8828.5(15)	79(3)	6840.7(15)	21.0(7)
C13	8859.1(18)	-367(4)	7418.5(17)	30.6(8)
C14	8603.7(18)	369(4)	7766.6(17)	32.6(9)
C15	8304.6(17)	1563(4)	7531.5(16)	29.9(8)
C16	8241.8(15)	2044(3)	6943.5(15)	19.3(7)
C17	9145.1(18)	-793(4)	6507.7(17)	28.2(8)
C18	9879.0(19)	-884(5)	6904(2)	39.5(10)
C19	8850(2)	-2200(4)	6377(2)	38.1(10)
C20	7883.8(15)	3343(3)	6715.2(15)	19.8(7)
C21	8237.3(17)	4520(4)	7142.2(17)	27.8(8)
C22	7192.2(15)	3230(4)	6673.1(16)	22.7(7)
C23	7684.8(14)	876(3)	4064.0(14)	14.0(6)
C24	7895.8(15)	-389(3)	3965.9(15)	19.0(7)
C25	7546.5(16)	-1071(3)	3405.0(16)	22.3(7)
C26	6996.0(17)	-529(4)	2947.9(16)	25.1(8)
C27	6791.0(15)	713(4)	3043.1(15)	21.5(7)
C28	7121.6(15)	1438(3)	3595.3(14)	17.4(6)
C29	8506.7(16)	-1061(3)	4429.6(16)	21.1(7)
C30	8379.1(19)	-2438(4)	4632.5(19)	32.0(9)
C31	9001.6(17)	-1169(4)	4135.1(18)	29.3(8)
C32	6867.8(15)	2810(3)	3652.9(15)	19.7(7)
C33	6969.6(18)	3805(3)	3203.6(16)	25.8(8)
C34	6155.2(16)	2755(4)	3539.7(16)	26.7(8)
C35	7062.3(14)	2009(3)	5196.6(14)	14.6(6)
C36	6531.1(14)	1272(3)	5168.0(14)	13.9(6)
C37	6440.0(15)	-123(3)	5249.1(16)	19.9(7)
C38	5856.7(15)	-579(3)	5184.5(15)	18.1(7)
C39	5304.4(14)	259(3)	5037.8(14)	15.8(6)
C40	5393.0(14)	1665(3)	4967.4(14)	14.9(6)
C41	5979.7(14)	2142(3)	5030.4(14)	14.1(6)
C42	6187.9(14)	3495(3)	4974.2(14)	15.2(6)
C43	5856.2(15)	4684(3)	4805.9(15)	19.5(7)
C44	6175.7(16)	5828(3)	4745.4(15)	21.6(7)
C45	6833.3(16)	5773(3)	4879.9(16)	20.5(7)
C46	7170.1(15)	4581(3)	5049.9(15)	18.1(7)
C47	6851.2(14)	3414(3)	5085.2(14)	15.0(6)
C48	6737(2)	6931(4)	6337.1(17)	35.4(9)
C49	6117(2)	6727(4)	6280.7(17)	33.9(9)
C50	5850.1(19)	7615(4)	6562.4(18)	34.9(9)
C51	6201(2)	8708(4)	6893.2(18)	35.9(9)
C52	6820(2)	8906(4)	6947.5(19)	39.7(10)
C53	7091(2)	8021(4)	6670.8(18)	35.2(9)



## D (Benzil)

**Tabelle 7.21:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	sv0754
Formula	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.280
$\mu/mm^{-1}$	0.448
Formula Weight	772.85
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.23×0.21×0.19
$T/K$	100(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a/\text{Å}$	11.3202(7)
$b/\text{Å}$	11.3024(6)
$c/\text{Å}$	16.7461(9)
$\alpha/^\circ$	84.184(4)
$\beta/^\circ$	70.145(5)
$\gamma/^\circ$	88.898(5)
$V/\text{Å}^3$	2004.6(2)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.811
$\Theta_{max}/^\circ$	26.500
Measured Refl.	15109
Independent Refl.	8203
Reflections with n/a (page_d, threshold)	6841
$R_{int}$	0.0413
Parameters	495
Restraints	0
Largest Peak	0.675
Deepest Hole	-0.523
GooF	1.042
$wR_2$ (all data)	0.1371
$wR_2$	0.1294
$R_1$ (all data)	0.0603
$R_1$	0.0495

**Tabelle 7.22:** *Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sv0754.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .*

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	7214(2)	5579.4(19)	1684.8(14)	21.7(5)
C2	7469(2)	4888.3(19)	2372.6(16)	24.9(5)
C3	8560(2)	4206.3(19)	2010.3(16)	26.9(5)
C4	8957(2)	4437(2)	1109.9(17)	28.3(5)
C5	8129(2)	5288(2)	904.7(15)	24.0(5)
C6	8645(2)	7605.5(19)	2091.4(14)	21.5(5)

C7	9351(2)	6898.1(19)	2529.7(15)	23.0(5)
C8	10483(2)	6572(2)	1917.0(16)	26.1(5)
C9	10503(2)	7064(2)	1096.7(16)	27.0(5)
C10	9382(2)	7717.9(19)	1203.1(15)	22.7(5)
C11	5429(2)	6333.7(19)	1289.6(14)	21.4(5)
C12	4383(2)	5560.3(19)	1640.6(14)	22.3(5)
C13	3610(2)	5433(2)	1156.9(15)	25.0(5)
C14	3855(2)	6063(2)	362.2(15)	26.8(5)
C15	4866(2)	6830(2)	34.9(15)	26.0(5)
C16	5691(2)	6973(2)	481.9(14)	23.1(5)
C17	4094(2)	4836(2)	2504.3(15)	23.7(5)
C18	2692(2)	4810(2)	3041.8(16)	29.8(5)
C19	4587(3)	3566(2)	2382.8(16)	30.0(5)
C20	6809(3)	7816(2)	81.0(15)	28.0(5)
C21	6378(3)	9103(2)	-20.8(18)	38.6(7)
C22	7674(3)	7471(2)	-789.5(15)	31.9(6)
C23	7355(2)	9158.0(19)	2901.9(14)	21.2(4)
C24	7196(2)	9079(2)	3780.3(15)	24.1(5)
C25	7121(3)	10 124(2)	4161.6(16)	29.6(5)
C26	7197(3)	11 230(2)	3702.1(17)	30.7(5)
C27	7343(2)	11 294(2)	2845.3(16)	27.2(5)
C28	7428(2)	10 276(2)	2428.2(15)	23.1(5)
C29	7116(2)	7900(2)	4322.6(15)	25.8(5)
C30	8232(3)	7785(2)	4649.4(17)	32.3(6)
C31	5870(3)	7756(2)	5072.5(16)	34.4(6)
C32	7642(2)	10 413(2)	1478.0(15)	24.7(5)
C33	6732(3)	11 295(2)	1247.4(17)	32.2(6)
C34	9005(3)	10 814(2)	970.8(16)	31.9(6)
C35	3937(2)	7593.9(19)	3581.8(14)	21.7(5)
C36	3950(2)	8433.6(19)	2945.2(15)	22.5(5)
C37	2931(2)	7128(2)	4359.6(14)	23.4(5)
C38	3137(3)	6077(2)	4810.9(15)	27.2(5)
C39	2197(3)	5569(2)	5526.6(16)	32.8(6)
C40	1034(3)	6095(3)	5819.2(16)	37.5(6)
C41	826(3)	7154(3)	5387.2(17)	38.2(6)
C42	1758(2)	7670(2)	4669.0(16)	30.8(5)
C43	2936(2)	9230(2)	2860.0(14)	23.1(5)
C44	2004(3)	8825(2)	2587.7(18)	34.2(6)
C45	1005(3)	9560(3)	2574(2)	41.3(7)
C46	954(3)	10 696(2)	2809.0(18)	37.8(6)
C47	1908(3)	11 124(2)	3047.1(17)	35.2(6)
C48	2909(3)	10 393(2)	3070.1(16)	30.6(5)
Fe1	8942.2(3)	5984.8(3)	1672.0(2)	20.40(11)
N1	6273.3(18)	6459.1(16)	1767.6(12)	20.8(4)
N2	7423.6(18)	8080.7(16)	2475.8(12)	19.5(4)
O1	5095.7(15)	7039.2(13)	3436.7(10)	21.6(3)
O2	5102.9(15)	8560.4(13)	2275.2(10)	21.7(3)
Si1	6053.6(6)	7512.9(5)	2459.9(4)	18.89(15)

## E (Diphenylketen)

**Tabelle 7.23:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0652
Formula	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> FeN <sub>2</sub> OSi
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.261
$\mu/mm^{-1}$	0.447
Formula Weight	756.85
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.24×0.14×0.06
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>a</i> /Å	9.9638(5)
<i>b</i> /Å	17.1476(5)
<i>c</i> /Å	12.4864(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	110.840(4)
$\gamma/^\circ$	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	1993.80(16)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	0.5
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	2.111
$\Theta_{max}/^\circ$	25.499
Measured Refl.	12527
Independent Refl.	3847
Reflections with <b>n/a (page_d, threshold)</b>	3408
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0317
Parameters	275
Restraints	0
Largest Peak	1.083
Deepest Hole	-0.511
GooF	1.090
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.1134
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1059
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0495
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0423

**Tabelle 7.24:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **sv0652**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	7102(2)	6590.2(11)	9581.5(18)	16.6(4)
C2	8602(2)	6559.9(12)	9770(2)	22.2(5)
C3	9362(3)	6522.8(12)	10 967(2)	27.9(5)
C4	8353(3)	6519.7(13)	11 525.1(19)	27.0(5)
C5	6953(2)	6551.7(12)	10 679.2(18)	22.4(5)
C6	5204(2)	5946.6(11)	7998.6(17)	16.6(4)

C7	5792(2)	5446.7(12)	7389.2(17)	19.5(4)
C8	5058(3)	4759.2(13)	6936.3(19)	25.7(5)
C9	3763(3)	4582.3(13)	7054(2)	28.1(5)
C10	3200(2)	5078.0(13)	7648.8(19)	24.5(5)
C11	3909(2)	5761.2(12)	8150.0(17)	18.9(4)
C12	7197(2)	5608.4(12)	7208.6(19)	21.6(5)
C13	6986(3)	5616.2(15)	5931(2)	32.3(6)
C14	8332(3)	5005.7(13)	7848(2)	31.2(6)
C15	3260(2)	6240.4(13)	8864(2)	23.5(5)
C16	3266(3)	5771.9(14)	9915(2)	32.2(6)
C17	1724(3)	6493.5(17)	8160(3)	43.7(7)
C18	4617(4)	7500	6225(3)	24.5(7)
C19	3616(4)	7500	5166(3)	29.1(7)
C20	3901(3)	7500	4077(3)	24.3(7)
C21	2752(4)	7500	3023(3)	25.9(7)
C22	2973(4)	7500	1989(3)	28.0(7)
C23	4350(4)	7500	1971(3)	29.4(8)
C24	5506(4)	7500	2996(3)	28.0(7)
C25	5299(3)	7500	4036(3)	26.2(7)
C26	2089(3)	7286.3(16)	5092(3)	23.3(11)
C27	1536(3)	6533.8(14)	4971(3)	34.1(12)
C28	126(3)	6411(2)	4895(4)	39.3(13)
C29	-731(3)	7041(3)	4940(3)	40.7(17)
C30	-178(4)	7793(2)	5060(4)	51(2)
C31	1232(4)	7916.0(14)	5137(3)	42.0(13)
Fe1	8108.4(4)	7500	10 542.6(3)	14.94(14)
N1	5954.2(18)	6664.5(9)	8497.7(14)	14.8(4)
Si1	5646.8(9)	7500	7718.6(7)	16.83(19)
O1	6173(2)	7500	6554.4(19)	23.5(5)

## G (Kohlenstoffsuboxid)

Compound	i3023
Formula	C <sub>82</sub> H <sub>93</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> /gcm <sup>-3</sup>	1.305
<i>μ</i> /mm <sup>-1</sup>	0.511
Formula Weight	1350.48
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.16×0.14×0.05
<i>T</i> /K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	15.1191(5)
<i>b</i> /Å	22.1021(5)
<i>c</i> /Å	20.6856(6)
<i>α</i> /°	90
<i>β</i> /°	96.212(2)
<i>γ</i> /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	6871.8(3)
<i>Z</i>	4

Z'	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.353
$\Theta_{max}/^\circ$	25.500
Measured Refl.	26349
Independent Refl.	12754
Reflections with n/a (page_d, threshold)	10008
R <sub>int</sub>	0.0536
Parameters	854
Restraints	21
Largest Peak	1.299
Deepest Hole	-1.099
Goof	1.062
wR <sub>2</sub> (all data)	0.2474
wR <sub>2</sub>	0.1963
R <sub>1</sub> (all data)	0.1144
R <sub>1</sub>	0.0821

**Tabelle 7.26:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **sv0771**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Fe1	10131.5(5)	2815.2(4)	1026.8(4)	20.4(2)
Fe2	4936.0(5)	5360.4(4)	3698.2(4)	20.8(2)
Si1	8594.3(11)	3660.1(7)	1854.9(8)	22.7(4)
Si2	6305.2(10)	4503.5(7)	2726.3(8)	22.4(4)
O1	6590(4)	3248(3)	354(3)	61.4(17)
O2	6292(3)	4142(2)	1990(2)	32.8(10)
O3	8019(3)	4576(2)	3408(2)	41.5(12)
N1	9406(3)	4021(2)	1487(2)	19.8(10)
N2	8919(3)	2938(2)	2078(2)	19.2(10)
N3	6055(3)	5258(2)	2592(2)	18.2(10)
N4	5530(3)	4168(2)	3149(2)	20.1(10)
C1	6945(5)	3441(3)	857(4)	38.1(14)
C2	7382(4)	3631(3)	1368(3)	31.7(12)
C3	7129(4)	3949(3)	1907(3)	29.7(11)
C4	7850(4)	4060(3)	2377(3)	30.3(11)
C5	7581(4)	4373(3)	2919(3)	30.9(12)
C6	10089(4)	3705(3)	1177(3)	19.5(11)
C7	10895(4)	3462(3)	1490(3)	23.7(12)
C8	11369(4)	3196(3)	1009(3)	29.4(14)
C9	10862(4)	3274(3)	401(3)	27.9(13)
C10	10075(4)	3595(3)	498(3)	27.4(13)
C11	9227(4)	2549(3)	1596(3)	20.7(12)
C12	9994(4)	2162(3)	1719(3)	24.2(12)
C13	10119(4)	1887(3)	1106(3)	23.6(12)
C14	9438(4)	2084(3)	642(3)	30.4(14)
C15	8877(4)	2478(3)	934(3)	27.4(13)
C16	9442(4)	4674(3)	1377(3)	21.3(12)
C17	10075(4)	5022(3)	1773(3)	22.7(12)
C18	10150(4)	5636(3)	1627(3)	26.0(13)
C19	9611(4)	5913(3)	1135(3)	29.7(14)

C20	8994(4)	5565(3)	760(3)	27.7(13)
C21	8909(4)	4948(3)	860(3)	21.9(12)
C22	10678(4)	4764(3)	2331(3)	27.0(13)
C23	11654(4)	4801(3)	2197(4)	36.2(16)
C24	10546(5)	5080(3)	2965(3)	34.0(15)
C25	8254(4)	4610(3)	378(3)	26.2(13)
C26	8482(4)	4680(3)	-317(3)	30.9(14)
C27	7304(4)	4829(3)	424(3)	28.8(14)
C28	8803(4)	2637(3)	2683(3)	20.9(12)
C29	9401(4)	2742(3)	3233(3)	24.2(12)
C30	9299(4)	2405(3)	3791(3)	25.9(13)
C31	8632(4)	1975(3)	3802(3)	32.0(14)
C32	8044(4)	1883(3)	3255(3)	28.6(14)
C33	8115(4)	2213(3)	2681(3)	22.8(12)
C34	10161(4)	3195(3)	3249(3)	29.5(14)
C35	11058(4)	2877(4)	3352(4)	44.0(19)
C36	10076(5)	3674(3)	3756(4)	36.1(15)
C37	7453(4)	2105(3)	2091(3)	26.2(13)
C38	7496(5)	1456(3)	1844(3)	35.5(15)
C39	6519(4)	2264(3)	2247(4)	38.0(16)
C40	5846(4)	5617(3)	3130(3)	20.9(12)
C41	5156(4)	6060(3)	3089(3)	22.6(12)
C42	5119(4)	6291(2)	3729(3)	23.7(13)
C43	5783(4)	5986(3)	4150(3)	29.8(14)
C44	6257(4)	5577(3)	3776(3)	26.2(13)
C45	4874(4)	4489(3)	3474(3)	22.5(12)
C46	4098(4)	4792(3)	3172(3)	24.1(12)
C47	3653(4)	5052(3)	3672(3)	29.6(14)
C48	4125(4)	4903(3)	4271(3)	26.9(13)
C49	4875(4)	4551(3)	4152(3)	25.6(13)
C50	6173(4)	5575(3)	2013(3)	21.8(12)
C51	5551(4)	5513(3)	1456(3)	22.1(12)
C52	5682(4)	5849(3)	907(3)	24.2(12)
C53	6383(5)	6244(3)	903(3)	30.7(14)
C54	6978(4)	6319(3)	1449(3)	28.5(14)
C55	6883(4)	5987(3)	2011(3)	22.2(12)
C56	4740(4)	5110(3)	1444(3)	26.9(13)
C57	4657(5)	4672(3)	883(3)	35.7(15)
C58	3897(4)	5495(3)	1431(3)	33.5(15)
C59	7549(4)	6077(3)	2609(3)	25.8(13)
C60	8502(4)	5983(3)	2453(4)	33.5(15)
C61	7443(4)	6702(3)	2903(3)	30.8(14)
C62	5468(4)	3516(3)	3243(3)	21.3(12)
C63	4843(4)	3184(3)	2819(3)	26.1(13)
C64	4714(4)	2585(3)	2969(4)	34.3(16)
C65	5185(5)	2302(3)	3490(4)	36.1(16)
C66	5815(5)	2626(3)	3878(3)	34.2(15)
C67	5962(4)	3236(3)	3770(3)	27.3(13)
C68	4315(4)	3466(3)	2241(3)	31.9(14)
C69	4472(5)	3135(3)	1617(4)	42.9(18)
C70	3312(4)	3473(3)	2318(4)	39.3(17)
C71	6658(4)	3558(3)	4227(3)	31.9(15)
C72	7588(5)	3313(3)	4155(4)	36.7(16)

C73	6484(6)	3506(4)	4939(3)	45.7(19)
C74	2911(7)	2715(4)	5021(6)	73(3)
C75	3418(8)	2902(5)	4521(6)	89(4)
C76	3233(7)	3448(5)	4233(4)	65(3)
C77	2581(7)	3814(5)	4408(5)	73(3)
C78	2083(6)	3630(4)	4875(4)	52(2)
C79	2262(6)	3078(4)	5180(4)	45.1(18)
C80	9138(8)	4822(4)	4814(5)	70(3)
C81	9589(7)	4596(4)	5371(4)	61(2)
C82	10468(7)	4770(4)	5548(4)	58(2)

H (Kohlenstoffsuboxid, H<sub>2</sub>O)**Tabelle 7.27:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	sv0850a
Formula	C <sub>82</sub> H <sub>96</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.306
$\mu/mm^{-1}$	4.092
Formula Weight	1369.50
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.15×0.09×0.03
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	15.3545(5)
$b/\text{\AA}$	22.2169(5)
$c/\text{\AA}$	20.5138(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	95.368(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	6967.2(3)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{\AA}$	1.54186
Radiation type	CuK $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	3.510
$\Theta_{max}/^\circ$	69.493
Measured Refl.	27869
Independent Refl.	12433
Reflections with <b>n/a (page_d, threshold)</b>	9037
$R_{int}$	0.0412
Parameters	852
Restraints	39
Largest Peak	1.113
Deepest Hole	-0.460
GooF	1.177
$wR_2$ (all data)	0.1787
$wR_2$	0.1546
$R_1$ (all data)	0.0914

$R_1$ 

0.0591

**Tabelle 7.28:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *sv0850a*.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Fe1	5130.5(4)	5390.8(3)	6339.0(3)	18.56(15)
Fe2	-123.7(4)	2852.5(3)	8878.7(3)	21.39(16)
Si1	3821.6(7)	4505.5(5)	7368.8(5)	21.9(2)
Si2	1148.3(7)	3783.9(5)	7797.4(5)	24.5(2)
O1	3841.6(19)	4141.0(12)	8083.6(13)	29.7(6)
O3	778(2)	4106.2(13)	7087.0(14)	33.4(7)
O2	2139.8(19)	4575.2(13)	6674.9(14)	32.1(7)
N1	4019(2)	5263.1(13)	7459.3(14)	19.0(6)
N3	551(2)	4063.8(14)	8408.1(15)	21.5(5)
N4	992(2)	3010.6(14)	7750.2(15)	23.1(6)
N2	4539(2)	4193.9(13)	6878.4(15)	20.3(7)
C7	3838(2)	5604.2(17)	6265.5(18)	21.9(8)
C11	5193(2)	4514.8(17)	6560.9(18)	20.7(8)
C6	4224(2)	5630.1(17)	6925.0(18)	20.6(8)
C14	6399(3)	5092.9(18)	6359.9(19)	25.3(8)
C15	5953(2)	4818.3(17)	6864.1(19)	23.3(8)
C10	4896(2)	6077.7(17)	6961.1(18)	21.8(8)
C21	4493(2)	5553.9(16)	8596.7(18)	21.2(8)
C66	2031(3)	1940.9(18)	6657(2)	28.2(9)
C16	3880(2)	5590.6(16)	8049.1(17)	19.9(8)
C17	3141(3)	5973.7(17)	8040.1(19)	23.2(8)
C45	750(3)	2627.4(17)	8265.4(18)	22.9(8)
C55	1064(2)	4954.7(17)	9075.4(18)	22.5(8)
C33	5212(3)	3207.8(18)	7173.2(19)	26.3(8)
C8	4292(3)	6017.3(18)	5891(2)	26.8(9)
C31	4848(3)	2334.4(19)	6499(2)	31.9(10)
C29	4103(3)	3275.7(17)	6237.3(18)	24.1(8)
C62	1152(2)	2665.0(17)	7166.5(17)	20.3(8)
C67	1891(2)	2285.2(17)	7198.7(19)	22.6(8)
C28	4598(2)	3546.5(17)	6769.3(18)	21.8(8)
C63	561(2)	2680.6(17)	6605.2(19)	23.3(8)
C51	-142(2)	5063.3(17)	8216.1(18)	23.4(8)
C13	5932(2)	4945.3(17)	5744.8(19)	24.4(8)
C20	4342(3)	5887.4(17)	9154.5(19)	25.4(8)
C4	2984(3)	3563.7(18)	8735(2)	27.5(8)
C40	-117(2)	3739.8(17)	8712.8(18)	23.1(8)
C50	515(2)	4702.4(16)	8559.7(18)	20.5(8)
C41	-903(3)	3479.7(18)	8407.0(19)	25.1(8)
C49	1148(3)	2590.3(19)	8924.0(19)	26.9(9)
C59	1749(3)	4597.0(17)	9499.2(19)	24.8(8)
C34	3417(3)	3612.1(19)	5783.9(18)	26.8(9)
C68	-291(3)	3038.4(19)	6541(2)	27.7(9)
C53	351(3)	5916.7(18)	8886(2)	29.4(9)
C12	5197(3)	4589.8(16)	5866.6(18)	22.6(8)
C64	746(3)	2337.5(18)	6067.2(19)	26.1(8)
C46	42(3)	2209.0(17)	8200.5(19)	25.2(8)
C65	1474(3)	1969.4(18)	6088(2)	29.0(9)



C18	3030(3)	6302.4(17)	8605.6(19)	26.6(9)
C54	979(3)	5563.8(18)	9217(2)	26.7(9)
C56	-804(3)	4824.2(18)	7679.5(19)	26.3(9)
C1	2611(3)	4347.4(18)	7208(2)	27.2(7)
C52	-206(3)	5671.0(18)	8387(2)	28.5(9)
C19	3619(3)	6255.2(18)	9155(2)	28.8(9)
C22	2499(2)	6045.1(18)	7439.7(19)	24.5(8)
C25	5325(3)	5182.6(19)	8602.4(19)	27.0(9)
C9	4937(3)	6311.3(17)	6318.4(18)	24.0(8)
C3	3043(3)	3897.1(18)	8208(2)	26.6(6)
C32	5336(3)	2605.0(19)	7026(2)	30.7(9)
C42	-1362(3)	3197.7(19)	8897(2)	29.7(9)
C71	2515(2)	2224.9(18)	7818.0(19)	25.0(8)
C44	-106(3)	3631.4(18)	9408.3(19)	27.4(9)
C30	4238(3)	2663.1(19)	6122(2)	31.0(9)
C23	1555(3)	5927.3(19)	7587(2)	30.5(9)
C48	666(3)	2173.9(19)	9258(2)	31.4(9)
C37	5762(3)	3478.4(19)	7756(2)	31.2(9)
C61	2670(3)	4841.3(19)	9439(2)	30.9(9)
C2	2313(3)	4038.8(17)	7730(2)	26.5(5)
C43	-870(3)	3296.7(18)	9515(2)	27.7(9)
C73	3456(3)	2335(2)	7683(2)	30.8(9)
C72	2418(3)	1604.5(19)	8132(2)	32.8(10)
C24	2570(3)	6675.0(19)	7141(2)	30.6(9)
C69	-301(3)	3494(2)	5972(2)	35.6(10)
C26	5420(3)	4722(2)	9161(2)	37.0(10)
C58	-758(3)	5161(2)	7033(2)	37.0(10)
C60	1554(3)	4621(2)	10 220(2)	34.6(10)
O4	3829(3)	3210(2)	9748(2)	85.1(15)
C35	2492(3)	3372(2)	5860(2)	34.5(10)
C47	-10(3)	1927.7(18)	8817(2)	29.7(9)
C70	-1095(3)	2629(2)	6455(2)	37.1(10)
C57	-1736(3)	4870(2)	7887(2)	34.1(10)
C39	6739(3)	3482(2)	7642(3)	42.6(12)
C27	6133(3)	5597(2)	8642(2)	36.8(10)
C36	3599(3)	3550(2)	5067(2)	39.6(11)
C38	5607(3)	3153(2)	8387(2)	41.6(11)
C5	3484(3)	3392(2)	9249(2)	44.5(12)
C74	7209(3)	3743.1(18)	5559.4(19)	90(3)
C75	6566(3)	3334(2)	5696.7(16)	88(3)
C76	6457(3)	2803(2)	5339(2)	89(3)
C77	6991(3)	2681.8(14)	4845(2)	64.3(16)
C78	7635(2)	3090.8(17)	4707.3(16)	47.7(12)
C79	7743(2)	3621.4(15)	5065(2)	63.1(17)
C81	437(6)	4576(3)	4656(3)	71.1(19)
C82	-458(6)	4718(3)	4468(3)	75(2)
C80	876(6)	4853(3)	5178(3)	86(2)

**(1DippSiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C****Tabelle 7.29:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	sv0712
Formula	C <sub>81</sub> H <sub>96</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.283
$\mu/mm^{-1}$	4.051
Formula Weight	1357.49
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.17×0.08×0.06
T/K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
a/Å	15.3561(7)
b/Å	19.8360(12)
c/Å	23.5810(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	101.838(4)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å <sup>3</sup>	7030.1(6)
Z	4
Z'	1
Wavelength/Å	1.54186
Radiation type	Cu K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	2.938
$\Theta_{max}/^\circ$	68.496
Measured Refl.	29515
Independent Refl.	12559
Reflections with n/a (page_d, threshold)	8898
$R_{int}$	0.0816
Parameters	854
Restraints	0
Largest Peak	0.877
Deepest Hole	-0.927
Goof	1.064
$wR_2$ (all data)	0.2475
$wR_2$	0.2080
$R_1$ (all data)	0.1142
$R_1$	0.0797

**Tabelle 7.30:** *Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sv0712.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .*

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	2468(3)	7982(2)	5442(2)	24.5(10)
C2	80(3)	7231(3)	6315(2)	28.6(11)
C3	-813(3)	7481(3)	6208(2)	32.6(11)
C4	-1187(3)	7305(3)	6688(2)	33.3(12)
C5	-534(4)	6943(3)	7094(2)	34.1(12)
C6	236(3)	6892(2)	6856(2)	29.8(11)

C7	1037(3)	8445(2)	6970(2)	25.2(10)
C8	258(3)	8805(2)	6685(2)	30.3(11)
C9	-308(4)	8864(3)	7087(3)	36.5(12)
C10	110(4)	8561(3)	7610(2)	35.6(12)
C11	932(3)	8305(3)	7545(2)	29.5(11)
C12	552(3)	6938(3)	5405(2)	28.4(11)
C13	55(3)	7213(3)	4895(2)	28.0(11)
C14	-33(3)	6830(3)	4387(2)	32.5(12)
C15	343(3)	6195(3)	4396(2)	32.9(12)
C16	804(3)	5925(3)	4912(2)	30.9(11)
C17	930(3)	6296(3)	5428(2)	28.8(11)
C18	-381(3)	7901(3)	4851(2)	31.5(11)
C82	-60(4)	8358(3)	4419(2)	35.8(12)
C20	-1406(3)	7843(3)	4693(2)	34.5(12)
C21	1447(3)	5977(3)	5982(2)	31.3(11)
C22	888(4)	5420(3)	6181(2)	38.6(13)
C23	2356(3)	5721(3)	5915(2)	36.1(12)
C24	2632(3)	8406(3)	7058(2)	27.3(10)
C25	3147(3)	7902(3)	7382(2)	28.9(11)
C26	3954(3)	8086(3)	7729(2)	32.0(11)
C27	4254(4)	8744(3)	7755(2)	36.0(12)
C28	3743(3)	9236(3)	7431(2)	34.2(12)
C29	2925(3)	9074(3)	7071(2)	29.4(11)
C30	2853(3)	7170(3)	7377(2)	30.9(11)
C31	2768(4)	6933(3)	7983(2)	39.0(13)
C32	3493(4)	6714(3)	7138(2)	36.9(12)
C33	2362(3)	9634(3)	6734(2)	32.5(11)
C34	2898(4)	10 080(3)	6399(3)	45.9(15)
C35	1933(4)	10 057(3)	7146(3)	43.0(14)
C36	3732(3)	9077(2)	4088(2)	26.6(10)
C37	3847(3)	9167(3)	3512(2)	32.9(11)
C38	4621(4)	9547(3)	3516(2)	34.5(12)
C39	5003(4)	9699(3)	4107(3)	38.8(13)
C40	4446(3)	9426(3)	4455(2)	32.0(11)
C41	4875(3)	7812(2)	4440(2)	26.4(10)
C42	5722(3)	8135(3)	4621(2)	33.5(12)
C43	6121(3)	8203(3)	4128(2)	34.9(12)
C44	5525(3)	7925(3)	3639(2)	32.6(12)
C45	4773(3)	7678(3)	3829(2)	29.0(11)
C46	2167(3)	8825(3)	3935(2)	28.2(11)
C47	1793(3)	8384(3)	3486(2)	28.4(11)
C48	976(3)	8558(3)	3133(2)	32.9(11)
C49	549(3)	9150(3)	3221(2)	34.7(12)
C50	913(3)	9561(3)	3677(2)	33.7(12)
C51	1719(3)	9418(3)	4043(2)	29.6(11)
C52	2211(3)	7715(3)	3379(2)	28.7(11)
C53	1640(4)	7123(3)	3508(3)	40.3(13)
C54	2405(4)	7657(3)	2770(3)	42.6(14)
C55	2093(4)	9887(3)	4543(2)	35.2(12)
C56	2454(4)	10 534(3)	4326(3)	46.2(15)
C57	1402(4)	10 050(3)	4904(3)	44.0(14)
C58	4490(3)	7121(3)	5208(2)	29.2(11)
C59	4233(3)	6460(3)	5030(2)	32.9(12)

C60	4479(4)	5933(3)	5419(2)	36.9(12)
C61	4968(4)	6055(3)	5975(2)	37.2(12)
C62	5205(4)	6697(3)	6145(2)	37.3(13)
C63	4981(3)	7247(3)	5774(2)	33.6(12)
C64	3717(4)	6293(3)	4425(2)	32.7(12)
C65	2878(4)	5884(3)	4438(3)	42.5(14)
C66	4308(4)	5929(3)	4075(3)	43.8(14)
C67	5308(4)	7942(3)	5988(2)	35.0(12)
C68	4938(4)	8160(3)	6517(2)	37.7(12)
C69	6333(4)	7963(3)	6146(2)	38.6(13)
C70	6372(4)	9963(4)	7947(3)	50.2(16)
C71	6600(4)	9440(3)	7621(3)	44.8(14)
C72	7394(4)	9453(3)	7443(3)	44.1(14)
C73	7973(4)	9984(3)	7595(3)	47.4(15)
C74	7750(4)	10 503(3)	7917(3)	46.2(15)
C75	6957(5)	10 502(3)	8093(3)	49.3(16)
C76	2245(4)	3853(3)	5623(3)	45.6(14)
C77	3092(4)	3633(3)	5603(3)	52.3(16)
C78	3353(4)	3579(4)	5086(3)	58.2(18)
C79	2755(5)	3754(4)	4578(3)	63(2)
C80	1917(4)	3977(4)	4605(3)	51.4(16)
C81	1660(4)	4020(3)	5118(3)	43.4(14)
N1	700(3)	7340(2)	5937.7(17)	26.0(9)
N2	1758(3)	8242(2)	6715.2(17)	25.8(9)
N3	3056(3)	8699(2)	4268.2(17)	26.1(9)
N4	4253(3)	7678(2)	4801.4(17)	28.2(9)
Fe1	-57.9(5)	7880.0(4)	6939.1(3)	27.3(2)
Fe2	4904.7(5)	8680.7(4)	4006.4(3)	27.7(2)
Si1	1603.1(8)	7851.7(7)	6060.4(6)	24.9(3)
Si2	3304.1(8)	8117.9(7)	4815.0(5)	25.2(3)
O1	1691(2)	8330.6(17)	5488.8(14)	27.0(7)
O2	2535(2)	7527.8(17)	5914.4(14)	27.4(7)
O3	2423(2)	7667.4(17)	4903.9(14)	26.2(7)
O4	3215(2)	8397.3(17)	5474.0(14)	26.8(7)

**(1DippSiO)<sub>2</sub>****Tabelle 7.31:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	sv0701
Formula	C <sub>86</sub> H <sub>102</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.288
$\mu/mm^{-1}$	0.490
Formula Weight	1391.59
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.17×0.15×0.04
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>C2/c</i>
$a/\text{Å}$	18.6690(9)

$b/\text{\AA}$	20.9176(8)
$c/\text{\AA}$	18.4822(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96.024(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	7177.6(6)
$Z$	4
$Z'$	0.5
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Radiation type	MoK $_{\alpha}$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.767
$\Theta_{max}/^\circ$	26.999
Measured Refl.	15666
Independent Refl.	7722
Reflections with n/a (page_d, threshold)	5745
$R_{int}$	0.0357
Parameters	443
Restraints	0
Largest Peak	0.433
Deepest Hole	-0.497
GooF	1.010
$wR_2$ (all data)	0.1093
$wR_2$	0.0967
$R_1$ (all data)	0.0676
$R_1$	0.0423

**Tabelle 7.32:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **sv0701**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	9684.4(11)	-3948.7(10)	3195.4(11)	14.5(4)
C2	10372.5(12)	-4198.6(11)	3473.7(11)	16.3(4)
C3	10299.8(12)	-4875.3(11)	3550.1(12)	19.1(5)
C4	9568.1(12)	-5040.2(11)	3348.5(12)	18.5(5)
C5	9186.0(12)	-4475.5(11)	3130.9(11)	16.3(4)
C6	8779.5(11)	-3186.1(10)	3253.8(11)	14.5(4)
C7	8735.3(12)	-3216.8(10)	4015.1(11)	17.2(5)
C8	8052.6(12)	-3242.1(11)	4262.8(12)	20.2(5)
C9	7429.2(13)	-3254.7(11)	3788.9(13)	22.1(5)
C10	7481.5(12)	-3220.6(11)	3051.9(12)	18.5(5)
C11	8147.2(12)	-3184.5(10)	2768.6(12)	16.3(4)
C12	9388.5(13)	-3260.7(11)	4581.2(11)	18.7(5)
C13	9373.1(15)	-2723.0(12)	5137.4(13)	26.9(5)
C14	9421.2(13)	-3908.9(12)	4973.5(12)	23.3(5)
C15	8126.2(12)	-3170.5(11)	1941.8(12)	18.1(5)
C16	7766.8(13)	-3776.5(12)	1597.3(13)	24.6(5)
C17	7729.4(13)	-2576.6(13)	1635.1(13)	26.0(5)
C18	9392.8(11)	-497.1(10)	2938.5(11)	12.4(4)
C19	9528.8(11)	33.9(10)	3428.4(11)	14.5(4)
C20	9250.3(12)	593.1(11)	3069.2(11)	16.5(4)
C21	8934.3(12)	416.3(11)	2360.2(12)	16.3(4)
C22	9012.9(11)	-257.5(10)	2283.5(11)	14.9(4)
C23	9488.9(12)	-1245.8(10)	3870.1(11)	13.3(4)

C24	8770.8(12)	-1161.5(10)	4042.7(11)	15.0(4)
C25	8646.2(12)	-1089.5(11)	4766.7(12)	18.2(5)
C26	9206.4(13)	-1092.1(11)	5319.6(12)	20.2(5)
C27	9899.3(12)	-1194.6(11)	5146.2(11)	17.8(5)
C28	10061.0(12)	-1271.5(10)	4431.6(11)	15.1(4)
C29	8119.7(12)	-1117.8(11)	3471.6(12)	16.8(4)
C30	7597.0(13)	-1664.3(12)	3570.8(12)	22.4(5)
C31	7732.5(13)	-473.6(12)	3501.0(13)	23.1(5)
C32	10852.5(12)	-1355.5(11)	4331.1(11)	17.7(5)
C33	11139.2(13)	-1984.4(13)	4674.7(13)	25.4(5)
C34	11304.2(13)	-788.1(13)	4655.7(12)	25.6(5)
C35	7029.1(14)	-998.3(14)	1513.6(14)	32.4(6)
C36	6646.0(15)	-1339.6(13)	960.9(14)	31.5(6)
C37	6448.6(14)	-1050.7(13)	299.2(14)	29.1(6)
C38	6633.4(14)	-421.6(13)	187.4(14)	29.6(6)
C39	7014.3(13)	-79.1(13)	740.9(15)	29.7(6)
C40	7212.8(13)	-370.3(13)	1405.9(14)	28.0(6)
C41	9665.5(17)	3320.0(14)	2306.0(15)	41.3(7)
C42	9327.2(15)	2749.3(14)	2105.7(14)	33.1(6)
C43	9664.3(14)	2179.3(13)	2304.0(14)	27.9(5)
N1	9489.8(9)	-3298.6(9)	3000.1(9)	13.5(4)
N2	9618.0(9)	-1143.6(9)	3108.7(9)	12.3(4)
O1	9497.2(7)	-2223.3(7)	2077.5(7)	12.6(3)
Si1	10000	-2807.2(4)	2500	10.96(16)
Si2	10000	-1641.2(4)	2500	10.78(17)
Fe1	10000	-4584.2(2)	2500	14.04(11)
Fe2	10000	145.5(2)	2500	12.24(11)

## (1DippSiMe(l))

**Tabelle 7.33:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	sv0708
Formula	C <sub>35</sub> H <sub>45</sub> FeIN <sub>2</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.477
$\mu/mm^{-1}$	12.014
Formula Weight	704.57
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.12×0.09×0.05
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/m$
$a/\text{Å}$	9.1313(4)
$b/\text{Å}$	20.2509(9)
$c/\text{Å}$	9.7056(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	117.994(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	1584.74(12)
$Z$	2

$Z'$	0.5
Wavelength/Å	1.54186
Radiation type	Cu $K_{\alpha}$
$\Theta_{min}/^{\circ}$	4.367
$\Theta_{max}/^{\circ}$	68.497
Measured Refl.	6979
Independent Refl.	2924
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	2708
$R_{int}$	0.0157
Parameters	196
Restraints	2
Largest Peak	1.101
Deepest Hole	-0.969
GooF	1.048
$wR_2$ (all data)	0.0712
$wR_2$	0.0694
$R_1$ (all data)	0.0312
$R_1$	0.0278

**Tabelle 7.34:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **sv0708**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
C1	869(6)	2500	886(4)	24.7(9)
C2	5360(3)	3270.0(12)	4666(3)	19.0(5)
C3	5680(4)	3303.1(14)	6255(3)	25.1(6)
C4	7420(4)	3333.5(15)	7209(4)	33.8(7)
C5	8190(4)	3330.3(14)	6244(4)	33.3(7)
C6	6935(3)	3290.4(14)	4668(4)	25.6(6)
C7	3186(3)	3833.4(12)	2441(3)	16.9(5)
C8	2473(3)	4322.3(13)	2975(3)	19.3(5)
C9	1964(4)	4915.3(14)	2153(3)	26.6(6)
C10	2159(4)	5034.6(15)	851(4)	29.8(7)
C11	2878(4)	4562.0(14)	342(3)	28.1(6)
C12	3411(3)	3958.2(13)	1116(3)	21.8(6)
C13	2217(3)	4247.5(13)	4399(3)	21.2(5)
C14	369(4)	4306.8(15)	3947(4)	30.9(7)
C15	3258(4)	4748.8(14)	5663(3)	26.8(6)
C16	4256(4)	3485.9(15)	507(3)	29.1(7)
C17	5895(5)	3773.8(17)	711(5)	41.8(9)
C18	3150(6)	3329.3(18)	-1224(4)	49.1(10)
Fe1	6776.0(7)	2500	5867.1(7)	17.47(14)
I1	1065.5(3)	2500	4479.5(3)	25.25(10)
N1	3789(3)	3213.2(10)	3302(2)	15.4(4)
Si1	2633.2(12)	2500	2903.4(11)	15.4(2)

### (1DippSi(SePh)<sub>2</sub>)

**Tabelle 7.35:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound **i2722**

Formula	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> FeN <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> Si
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.451
$\mu/mm^{-1}$	2.167
Formula Weight	913.81
Colour	yellow
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.22×0.21×0.06
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	17.9177(10)
$b/\text{Å}$	11.7160(5)
$c/\text{Å}$	21.8288(13)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	114.131(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	4181.9(4)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.247
$\Theta_{max}/^\circ$	25.500
Measured Refl.	28744
Independent Refl.	7778
Reflections with n/a (page_d, threshold)	6847
$R_{int}$	0.0439
Parameters	504
Restraints	0
Largest Peak	0.492
Deepest Hole	-0.335
GooF	0.818
$wR_2$ (all data)	0.0782
$wR_2$	0.0730
$R_1$ (all data)	0.0345
$R_1$	0.0282

**Tabelle 7.36:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **i2722**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ång <sup>2</sup> ]
C1	3113.7(14)	1866.3(18)	-207.5(11)	14.2(4)
C2	3843.8(14)	2158.6(19)	-285.8(11)	16.0(4)
C3	3625.0(15)	2891.6(19)	-850.1(11)	19.0(5)
C4	2761.2(15)	3029.1(19)	-1137.1(11)	19.1(5)
C5	2446.0(14)	2396.7(19)	-742.4(11)	17.2(5)
C6	3657.8(14)	3759.3(19)	847.8(11)	15.8(5)
C7	2831.9(15)	4146(2)	525.3(11)	18.7(5)
C8	2800.8(16)	5028(2)	69.1(11)	21.3(5)
C9	3602.3(16)	5210(2)	111.5(12)	22.1(5)
C10	4133.8(15)	4434.5(19)	589.0(11)	18.5(5)
C11	2426.4(14)	378.4(18)	130.5(11)	14.5(4)



C12	1751.9(14)	494.5(19)	304.0(11)	16.1(5)
C13	1177.3(14)	-381(2)	125.7(12)	19.1(5)
C14	1226.5(15)	-1310(2)	-245.2(12)	22.2(5)
C15	1864.2(15)	-1375(2)	-444.0(12)	20.0(5)
C16	2478.5(14)	-552.2(19)	-257.9(11)	16.5(5)
C17	1593.8(14)	1561(2)	626.7(11)	17.9(5)
C18	1304.5(15)	1317(2)	1181.6(12)	23.7(5)
C19	957.8(15)	2317(2)	95.0(12)	23.0(5)
C20	3164.0(14)	-682.5(19)	-491.6(11)	16.6(5)
C21	2842.7(15)	-412(2)	-1244.7(12)	19.4(5)
C22	3549.7(15)	-1872(2)	-346.0(12)	19.7(5)
C23	4422.5(14)	3258.8(18)	2023.1(11)	14.0(4)
C24	5261.2(14)	3513.1(18)	2248.5(11)	15.9(4)
C25	5680.2(15)	3895(2)	2909.8(11)	19.7(5)
C26	5292.2(15)	4039(2)	3333.9(11)	21.7(5)
C27	4468.5(15)	3811(2)	3102.0(11)	19.7(5)
C28	4015.8(14)	3431.4(19)	2447.5(11)	16.0(4)
C29	5747.5(14)	3483(2)	1819.7(11)	18.0(5)
C30	6006.4(15)	4707(2)	1727.9(12)	22.2(5)
C31	6522.7(15)	2756(2)	2112.7(12)	22.2(5)
C32	3101.7(14)	3281(2)	2225.2(11)	18.1(5)
C33	2878.5(15)	2712(2)	2761.0(12)	22.8(5)
C34	2664.8(15)	4433(2)	2024.9(12)	22.8(5)
C35	3812.5(14)	-1017.8(19)	1966.8(11)	16.9(5)
C36	4319.1(14)	-1446(2)	2592.1(12)	18.9(5)
C37	4535.4(15)	-2595(2)	2659.1(13)	22.6(5)
C38	4242.1(17)	-3303(2)	2104.0(14)	26.3(6)
C39	3731.8(18)	-2869(2)	1485.9(13)	28.2(6)
C40	3506.4(16)	-1725(2)	1413.3(12)	22.8(5)
C41	5528.0(13)	-104(2)	2008.4(11)	16.6(5)
C42	5891.6(14)	-1163(2)	2046.5(12)	21.1(5)
C43	6391.9(16)	-1607(2)	2671.8(13)	26.6(6)
C44	6524.6(15)	-1000(2)	3246.6(13)	26.0(5)
C45	6150.2(15)	48(2)	3206.0(12)	23.0(5)
C46	5649.6(14)	503(2)	2588.7(12)	18.7(5)
C47	-306(2)	4741(3)	-679.0(15)	36.6(7)
C48	-704.6(19)	4354(3)	-294.5(16)	37.0(7)
C49	-394(2)	4615(3)	383.8(16)	37.4(7)
N1	3057.3(11)	1239.4(15)	329.9(9)	13.6(4)
N2	3953.7(11)	2854.0(16)	1336.8(9)	13.3(4)
Si1	3808.1(4)	1406.9(5)	1142.5(3)	12.47(13)
Fe1	3259.5(2)	3554.6(3)	-148.9(2)	14.43(8)
Se1	3482.4(2)	556.1(2)	1936.0(2)	15.38(7)
Se2	4914.7(2)	457.6(2)	1114.4(2)	16.51(7)

**(1DippSiSe)<sub>2</sub>****Table 7.37:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination***Compound****sv0744a**

Formula

C<sub>86</sub>H<sub>102</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.360
$\mu/mm^{-1}$	4.936
Formula Weight	1517.51
Colour	yellow
Shape	needle
Size/mm <sup>3</sup>	0.22×0.08×0.01
$T/K$	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	$C2/c$
$a/\text{Å}$	27.993(2)
$b/\text{Å}$	10.6995(5)
$c/\text{Å}$	24.8563(19)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	95.583(6)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	7409.5(9)
$Z$	4
$Z'$	0.5
Wavelength/Å	1.54186
Radiation type	Cu $K_\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	3.172
$\Theta_{max}/^\circ$	68.987
Measured Refl.	14302
Independent Refl.	6704
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	3242
$R_{int}$	0.1564
Parameters	442
Restraints	0
Largest Peak	6.184
Deepest Hole	-1.094
GooF	1.665
$wR_2$ (all data)	0.5500
$wR_2$	0.4833
$R_1$ (all data)	0.3223
$R_1$	0.2253

**Tabelle 7.38:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **sv0744a**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ång <sup>2</sup> ]
C1	3105(8)	5290(20)	6395(11)	65(7)
C2	3430(8)	5780(30)	6788(10)	67(6)
C3	3742(8)	4815(18)	7066(9)	52(5)
C4	3531(8)	3634(18)	6797(9)	52(5)
C5	3149(9)	3952(19)	6411(9)	58(6)
C6	3783(6)	5999(18)	5610(7)	40(4)
C7	3705(8)	4755(17)	5390(9)	48(5)
C8	4096(9)	4020(20)	5624(11)	71(7)
C9	4434(10)	4770(30)	5968(14)	85(9)
C10	4247(8)	5990(20)	5921(9)	65(7)
C11	2301(6)	5742(14)	6225(7)	29(4)
C12	2160(8)	6446(16)	6672(8)	52(5)
C13	1748(8)	6110(20)	6926(8)	52(5)

C14	1487(8)	5050(19)	6777(8)	50(5)
C15	1615(7)	4413(18)	6348(8)	45(5)
C16	2021(8)	4632(16)	6087(8)	45(5)
C17	2437(10)	7654(18)	6894(11)	71(7)
C18	2125(10)	8767(18)	6851(11)	68(7)
C19	2622(10)	7440(20)	7478(9)	69(7)
C20	2128(7)	3783(15)	5615(8)	38(4)
C21	2197(9)	2390(17)	5828(9)	57(6)
C22	1765(7)	3836(18)	5149(9)	50(5)
C23	3785(6)	8222(16)	5457(7)	36(4)
C24	4063(7)	8263(17)	5037(8)	40(4)
C25	4345(7)	9370(20)	4974(10)	56(6)
C26	4387(7)	10 280(20)	5349(10)	57(6)
C27	4121(8)	10 180(20)	5822(9)	55(6)
C28	3846(9)	9180(20)	5862(10)	63(6)
C29	4071(7)	7218(16)	4612(8)	42(4)
C30	4587(7)	6610(20)	4663(9)	55(5)
C31	3943(9)	7700(20)	4052(8)	54(5)
C32	3548(7)	9120(20)	6382(9)	57(6)
C33	3218(11)	10 320(30)	6402(13)	86(9)
C34	3892(12)	8900(30)	6844(12)	89(9)
C35	5621(9)	6940(20)	5805(12)	66(7)
C36	5914(9)	6210(20)	6100(20)	125(18)
C37	5900(20)	6410(70)	6640(30)	200(40)
C38	5660(30)	7220(70)	6901(18)	180(40)
C39	5338(11)	7910(30)	6550(19)	92(10)
C40	5353(8)	7800(20)	5993(11)	63(6)
C41	5000	3760(40)	7500	110(20)
C42	4775(12)	3100(30)	7842(11)	89(10)
C43	4751(9)	1720(30)	7865(11)	76(7)
C44	5000	1130(40)	7500	107(15)
Fe1	3763.2(11)	4839(2)	6242.5(12)	38.6(8)
N1	2753(5)	5948(13)	6030(6)	41(4)
N2	3479(6)	7087(13)	5554(6)	40(4)
Se1	2452.0(10)	8724(2)	5362.6(11)	67.4(9)
Si1	2882(2)	6914(4)	5507(2)	44.6(13)

**(1DippSi)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>****Tabelle 7.39:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	<b>i2951</b>
Formula	C <sub>83</sub> H <sub>99</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.435
$\mu/mm^{-1}$	1.999
Formula Weight	1557.42
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.13×0.06×0.02
$T/K$	100(2)
Crystal System	triclinic

Space Group	$P - 1$
$a/\text{\AA}$	13.8236(7)
$b/\text{\AA}$	13.9080(7)
$c/\text{\AA}$	20.8240(10)
$\alpha/^\circ$	79.585(4)
$\beta/^\circ$	76.766(4)
$\gamma/^\circ$	68.452(4)
$V/\text{\AA}^3$	3604.2(3)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Radiation type	Mo $K_\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.583
$\Theta_{max}/^\circ$	25.499
Measured Refl.	24753
Independent Refl.	13357
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	8204
$R_{int}$	0.0904
Parameters	851
Restraints	0
Largest Peak	1.792
Deepest Hole	-1.139
Goof	1.090
$wR_2$ (all data)	0.2507
$wR_2$	0.2030
$R_1$ (all data)	0.1477
$R_1$	0.0873

**Tabelle 7.40:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **i2951**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	5156(7)	3859(7)	8919(4)	22.6(19)
C2	5102(8)	4094(7)	9564(5)	26(2)
C3	6104(8)	3575(8)	9728(5)	34(2)
C4	6777(8)	3035(8)	9205(5)	37(2)
C5	6192(8)	3208(8)	8693(5)	32(2)
C6	4646(8)	1882(8)	9258(5)	35(2)
C7	4156(9)	2273(8)	9883(5)	36(2)
C8	4859(12)	1788(10)	10 329(5)	51(3)
C9	5776(12)	1060(9)	9994(6)	54(4)
C10	5654(10)	1121(8)	9334(5)	42(3)
C11	3871(8)	1380(7)	8528(4)	25(2)
C12	4547(7)	621(7)	8116(5)	25(2)
C13	4167(9)	-109(8)	7987(5)	31(2)
C14	3198(9)	-132(8)	8268(5)	35(2)
C15	2553(9)	556(8)	8712(5)	34(2)
C16	2859(8)	1328(7)	8854(5)	28(2)
C17	5689(8)	528(7)	7830(4)	27(2)
C18	6455(8)	-509(7)	8113(5)	33(2)
C19	5905(9)	570(8)	7076(5)	35(2)
C20	2142(8)	2056(9)	9368(5)	35(2)
C21	983(8)	2475(9)	9244(5)	37(3)

C22	2175(9)	1504(8)	10 063(5)	39(3)
C23	3711(7)	5331(7)	8617(4)	24(2)
C24	2682(7)	5686(7)	8976(4)	22.7(19)
C25	2215(7)	6755(7)	9045(4)	23.0(19)
C26	2764(8)	7410(7)	8808(5)	29(2)
C27	3795(8)	7048(7)	8476(4)	25(2)
C28	4289(8)	6023(7)	8361(4)	24(2)
C29	2061(7)	4984(7)	9337(4)	26(2)
C30	965(8)	5335(8)	9180(5)	32(2)
C31	2001(8)	4906(8)	10 086(5)	34(2)
C32	5412(7)	5695(7)	8001(4)	21.3(19)
C33	6167(8)	5724(8)	8427(5)	33(2)
C34	5583(8)	6364(8)	7338(4)	28(2)
C35	1196(7)	5898(8)	6016(4)	25(2)
C36	1296(8)	6781(7)	5545(4)	29(2)
C37	727(8)	6847(7)	5041(5)	28(2)
C38	267(7)	6059(8)	5203(4)	30(2)
C39	559(7)	5484(8)	5809(4)	28(2)
C40	3061(7)	4176(7)	5425(4)	23(2)
C41	3462(7)	4972(7)	5075(4)	24(2)
C42	3215(8)	5184(8)	4430(4)	32(2)
C43	2678(7)	4529(8)	4369(5)	29(2)
C44	2589(7)	3900(7)	4987(4)	28(2)
C45	984(7)	6299(7)	7119(4)	24(2)
C46	65(7)	6122(8)	7506(4)	26(2)
C47	-574(8)	6843(9)	7951(5)	34(2)
C48	-319(8)	7684(8)	8023(5)	32(2)
C49	549(8)	7856(8)	7628(5)	33(2)
C50	1206(8)	7173(8)	7170(5)	30(2)
C51	-287(8)	5247(8)	7451(4)	28(2)
C52	-547(8)	4664(8)	8123(5)	34(2)
C53	-1246(8)	5613(9)	7111(5)	34(2)
C54	2099(7)	7495(7)	6715(4)	25(2)
C55	1660(8)	8545(7)	6304(5)	30(2)
C56	2866(8)	7587(8)	7097(5)	33(2)
C57	3485(7)	2597(7)	6133(4)	23(2)
C58	2795(7)	2040(8)	6437(4)	27(2)
C59	3180(8)	968(8)	6402(5)	31(2)
C60	4156(8)	466(8)	6074(5)	32(2)
C61	4817(8)	1019(7)	5753(4)	28(2)
C62	4508(7)	2076(7)	5784(4)	26(2)
C63	1643(7)	2563(7)	6735(4)	26(2)
C64	923(8)	2524(9)	6304(5)	35(2)
C65	1360(8)	2056(8)	7435(5)	34(2)
C66	5264(7)	2639(7)	5403(4)	26(2)
C67	5337(8)	2683(8)	4654(4)	31(2)
C68	6382(8)	2139(8)	5565(5)	30(2)
C69	8764(9)	1784(10)	7783(6)	46(3)
C70	9060(10)	766(10)	7671(6)	49(3)
C71	8914(10)	527(10)	7110(6)	52(3)
C72	8490(10)	1280(11)	6618(6)	55(3)
C73	8171(9)	2328(11)	6747(6)	53(3)
C74	8311(10)	2564(10)	7326(6)	50(3)

C75	869(9)	9116(9)	9960(5)	41(3)
C76	632(9)	9691(8)	10 479(5)	40(3)
C77	-256(9)	10 569(9)	10 526(6)	42(3)
C78	-2827(8)	8606(8)	5451(7)	65(4)
C79	-2236(10)	9176(8)	5044(4)	83(5)
C80	-1436(9)	9328(9)	5269(7)	111(7)
C81	-1227(8)	8909(10)	5901(8)	92(6)
C82	-1817(12)	8338(9)	6309(5)	99(8)
C83	-2618(10)	8187(7)	6084(6)	115(8)
Fe1	5506.6(12)	2551.1(10)	9525.8(7)	29.1(3)
Fe2	1881.2(10)	5418.3(10)	5141.3(6)	24.3(3)
N1	4207(6)	2182(6)	8659(3)	24.0(17)
N2	4258(6)	4233(6)	8576(4)	22.3(16)
N3	1634(6)	5591(6)	6623(3)	22.4(16)
N4	3081(6)	3730(6)	6099(3)	21.9(16)
Se1	2465.0(7)	3827.0(7)	7810.5(4)	23.7(2)
Se2	5190.7(7)	3272.6(7)	7147.8(4)	23.7(2)
Se3	4226.0(7)	4962.3(7)	6727.4(4)	23.8(2)
Si1	4061(2)	3366.9(19)	8157.6(12)	21.9(5)
Si2	2774.3(19)	4525.7(19)	6728.7(12)	21.4(5)

## 7.2 Zinnverbindungen

### 1DippSn

**Tabelle 7.41:** *Crystal Data and Details of the Structure Determination*

Compound	sv0353
Formula	C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> FeN <sub>2</sub> Sn
$D_{calc.}/gcm^{-3}$	1.435
$\mu/mm^{-1}$	1.260
Formula Weight	692.29
Colour	brown
Shape	block
Size/mm <sup>3</sup>	0.34×0.26×0.17
$T/K$	100(2)
Crystal System	triclinic
Space Group	$P - 1$
$a/\text{Å}$	11.2308(4)
$b/\text{Å}$	12.8290(4)
$c/\text{Å}$	13.2146(4)
$\alpha/^\circ$	100.136(2)
$\beta/^\circ$	103.289(3)
$\gamma/^\circ$	114.704(3)
$V/\text{Å}^3$	1601.72(10)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta_{min}/^\circ$	1.836
$\Theta_{max}/^\circ$	25.995

Measured Refl.	42621
Independent Refl.	6289
Reflections with $n/a$ (page_d, threshold)	5968
$R_{int}$	0.0263
Parameters	378
Restraints	0
Largest Peak	1.224
Deepest Hole	-0.366
Goof	1.179
$wR_2$ (all data)	0.0642
$wR_2$	0.0625
$R_1$ (all data)	0.0270
$R_1$	0.0248

**Tabelle 7.42:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *sv0353*.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [Ang <sup>2</sup> ]
C1	4457(3)	1373(2)	7745.6(19)	13.3(5)
C2	3664(3)	113(2)	7146.1(19)	14.6(5)
C3	4343(3)	-149(2)	6427(2)	16.4(5)
C4	5544(3)	942(2)	6562(2)	16.8(5)
C5	5613(3)	1878(2)	7375.6(19)	15.1(5)
C6	3067(3)	2318(2)	5970.2(19)	13.1(5)
C7	1930(3)	1115(2)	5579(2)	14.6(5)
C8	2111(3)	442(2)	4697.0(19)	16.2(5)
C9	3338(3)	1229(2)	4527.9(19)	15.8(5)
C10	3935(3)	2385(2)	5313.3(19)	14.4(5)
C11	3763(3)	1473(2)	9353.6(19)	12.9(5)
C12	4828(3)	1615(2)	10 271.9(19)	14.1(5)
C13	4441(3)	1111(2)	11 074(2)	16.5(5)
C14	3052(3)	504(2)	10 996(2)	19.1(5)
C15	2024(3)	379(2)	10 103(2)	17.9(5)
C16	2348(3)	842(2)	9259(2)	15.6(5)
C17	6355(3)	2351(2)	10 404(2)	15.4(5)
C18	6840(3)	3704(2)	10 861(2)	19.6(5)
C19	7311(3)	2015(2)	11 146(2)	19.8(5)
C20	1165(3)	609(2)	8268(2)	17.6(5)
C21	37(3)	-727(2)	7820(2)	22.9(6)
C22	491(3)	1407(3)	8495(2)	22.5(6)
C23	3293(3)	4307(2)	6565.8(18)	12.6(5)
C24	4544(3)	5356(2)	6762.3(19)	13.8(5)
C25	4477(3)	6357(2)	6539(2)	16.6(5)
C26	3209(3)	6321(2)	6104(2)	19.6(5)
C27	1981(3)	5281(2)	5904(2)	18.2(5)
C28	1995(3)	4266(2)	6135.6(19)	14.2(5)
C29	5980(3)	5467(2)	7241(2)	15.6(5)
C30	6718(3)	6341(3)	8404(2)	23.7(6)
C31	6882(3)	5862(3)	6527(2)	22.6(6)
C32	622(3)	3153(2)	5916(2)	16.6(5)
C33	-322(3)	3447(3)	6454(3)	27.5(6)
C34	-125(3)	2530(3)	4686(2)	25.6(6)
C35	-887(3)	4872(3)	9013(2)	28.9(6)

C36	-751(3)	3894(3)	9192(2)	27.2(6)
C37	128(3)	4015(3)	10 179(2)	27.5(6)
N1	4130(2)	2007.3(18)	8524.5(16)	13.0(4)
N2	3323(2)	3282.4(18)	6856.3(16)	12.4(4)
Fe1	3793.0(3)	1118.4(3)	6092.8(3)	10.19(8)
Sn1	3835.0(2)	3493.0(2)	8507.3(2)	13.46(6)

1DippSn(SePh)<sub>2</sub>**Tabelle 7.43:** Crystal Data and Details of the Structure Determination

Compound	i2719
Formula	C <sub>110</sub> H <sub>122</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
<i>D</i> <sub>calc.</sub> /gcm <sup>-3</sup>	1.497
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	2.376
Formula Weight	2165.03
Colour	yellow
Shape	plate
Size/mm <sup>3</sup>	0.35×0.05×0.03
<i>T</i> /K	100(2)
Crystal System	monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	11.9728(2)
<i>b</i> /Å	25.6848(6)
<i>c</i> /Å	31.6323(6)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	99.0690(10)
$\gamma$ /°	90
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	9605.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>Z</i> '	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo K $\alpha$
$\Theta$ <sub>min</sub> /°	1.026
$\Theta$ <sub>max</sub> /°	25.499
Measured Refl.	43156
Independent Refl.	17882
Reflections with <i>n/a</i> (page_d, threshold)	14077
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0241
Parameters	1115
Restraints	0
Largest Peak	0.539
Deepest Hole	-0.609
GooF	1.038
<i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)	0.0734
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0663
<i>R</i> <sub>1</sub> (all data)	0.0510
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0322



**Tabelle 7.44:** Fractional Atomic Coordinates ( $\times 10^4$ ) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **i2719**.  $U_{eq}$  is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}$ .

Atom	x	y	z	$U_{eq}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
C1	16453(3)	3989.7(13)	9136.0(10)	16.6(7)
C2	17045(3)	3508.7(13)	9111.2(10)	17.9(7)
C3	17936(3)	3484.8(14)	9467.1(11)	22.1(8)
C4	17900(3)	3947.6(14)	9710.9(10)	21.6(8)
C5	16994(3)	4257.9(14)	9510.1(10)	19.7(7)
C6	14762(3)	3346.4(13)	9668.2(10)	15.8(7)
C7	15475(3)	2899.5(13)	9694.4(10)	19.2(7)
C8	16296(3)	2946.5(14)	10 070.1(11)	21.1(7)
C9	16106(3)	3420.8(14)	10 272.9(10)	20.3(7)
C10	15163(3)	3668.7(14)	10 029.9(10)	18.7(7)
C11	15729(3)	4436.6(14)	8469.8(10)	17.8(7)
C12	15959(3)	4969.2(14)	8494.7(10)	18.7(7)
C13	16224(3)	5224.4(15)	8135.1(11)	22.5(8)
C14	16240(3)	4963.1(15)	7752.8(11)	26.8(8)
C15	16008(3)	4443.6(15)	7730.4(11)	25.6(8)
C16	15748(3)	4167.3(14)	8080.9(10)	19.2(7)
C17	15967(3)	5286.1(13)	8899.9(10)	19.1(7)
C18	15217(3)	5770.7(14)	8819.5(11)	25.3(8)
C19	17172(3)	5438.7(14)	9098.9(11)	23.3(8)
C20	15555(3)	3585.6(14)	8030.8(10)	20.9(7)
C21	16645(3)	3308.7(15)	7963.9(12)	29.8(9)
C22	14624(3)	3461.2(16)	7653.8(11)	29.3(9)
C23	12948(3)	3063.5(13)	9297.4(10)	16.4(7)
C24	12817(3)	2692.4(13)	8967.0(10)	18.5(7)
C25	12018(3)	2303.5(14)	8965.6(11)	22.9(8)
C26	11339(3)	2269.9(14)	9277.9(11)	23.8(8)
C27	11429(3)	2647.1(14)	9591.7(11)	22.3(8)
C28	12220(3)	3044.8(13)	9609.2(10)	17.8(7)
C29	13505(3)	2702.7(15)	8600.6(11)	26.3(8)
C30	14250(3)	2220.6(17)	8602.6(13)	37.6(10)
C31	12696(4)	2739.6(17)	8172.1(12)	36.2(10)
C32	12292(3)	3432.8(14)	9974.2(10)	20.8(7)
C33	11120(3)	3650.0(15)	10 017.9(12)	27.1(8)
C34	12836(3)	3180.6(14)	10 395.1(11)	25.6(8)
C35	12303(3)	5146.1(13)	9370.3(10)	19.8(7)
C36	12228(3)	5568.5(14)	9093.2(11)	23.2(8)
C37	11209(3)	5828.5(14)	8985.9(12)	26.0(8)
C38	10266(3)	5669.2(15)	9153.7(11)	25.8(8)
C39	10335(3)	5243.3(16)	9423.1(11)	27.7(8)
C40	11354(3)	4985.0(14)	9535.4(11)	23.3(8)
C41	11222(3)	4294.7(14)	8491.7(10)	20.0(7)
C42	10526(3)	4716.6(14)	8361.5(10)	19.8(7)
C43	9411(3)	4704.4(15)	8432.2(11)	24.2(8)
C44	9001(3)	4282.3(16)	8629.9(11)	27.4(8)
C45	9706(3)	3870.0(15)	8756.9(12)	28.6(8)
C46	10819(3)	3872.2(15)	8686.6(11)	24.5(8)
C47	10509(3)	3469.5(13)	5369.0(10)	16.4(7)
C48	10111(3)	3832.4(14)	5037.6(10)	21.2(7)
C49	9200(3)	3597.0(14)	4759.4(10)	21.6(8)

C50	9044(3)	3091.7(14)	4916.4(11)	22.4(8)
C51	9842(3)	3012.1(14)	5294.3(11)	20.1(7)
C52	8775(3)	4047.2(13)	5907.6(10)	17.2(7)
C53	8128(3)	4296.6(14)	5541.9(10)	21.4(7)
C54	7283(3)	3943.0(15)	5357.8(11)	24.9(8)
C55	7390(3)	3478.1(15)	5598.7(11)	25.1(8)
C56	8307(3)	3541.9(14)	5940.0(10)	20.2(7)
C57	12259(3)	3162.8(13)	5785.4(10)	17.0(7)
C58	12288(3)	2770.1(13)	6100.4(10)	19.8(7)
C59	13158(3)	2409.3(14)	6143.8(11)	24.8(8)
C60	13995(3)	2423.9(15)	5888.4(12)	27.3(8)
C61	13956(3)	2803.8(14)	5578.6(11)	24.4(8)
C62	13100(3)	3176.1(13)	5518.7(10)	19.0(7)
C63	11381(3)	2716.2(15)	6387.2(11)	25.3(8)
C64	10729(3)	2208.1(16)	6307.7(12)	32.7(9)
C65	11916(4)	2743.8(16)	6859.4(12)	35.2(10)
C66	13087(3)	3568.7(14)	5160.5(11)	21.7(7)
C67	14161(3)	3891.3(18)	5209.7(15)	44.8(12)
C68	12874(5)	3290.8(17)	4728.3(12)	44.8(12)
C69	9398(3)	4553.5(14)	6555.1(10)	18.2(7)
C70	9431(3)	4304.7(14)	6956.1(10)	20.0(7)
C71	9086(3)	4586.9(15)	7289.7(11)	26.2(8)
C72	8739(3)	5096.8(16)	7241.4(11)	29.0(9)
C73	8721(3)	5334.8(15)	6851.5(12)	26.5(8)
C74	9046(3)	5074.6(14)	6503.2(11)	19.9(7)
C75	9749(3)	3740.8(14)	7037.2(10)	21.9(7)
C76	8706(3)	3412.6(16)	7067.6(12)	29.8(9)
C77	10596(3)	3670.8(17)	7451.3(11)	31.3(9)
C78	8928(3)	5366.0(13)	6080.5(11)	20.3(7)
C79	7673(3)	5436.6(15)	5893.7(11)	25.3(8)
C80	9500(3)	5901.0(14)	6122.2(12)	27.1(8)
C81	14035(3)	4241.1(14)	6601.0(10)	19.2(7)
C82	14676(3)	4691.8(14)	6661.9(11)	23.2(8)
C83	15776(3)	4693.3(15)	6575.7(11)	26.0(8)
C84	16226(3)	4248.6(16)	6424.7(11)	27.1(8)
C85	15591(3)	3801.3(15)	6366.9(11)	27.3(8)
C86	14491(3)	3790.7(15)	6454.2(11)	24.0(8)
C87	12817(3)	5359.8(14)	5877.8(11)	22.5(8)
C88	12660(3)	5601.9(14)	6257.1(11)	25.4(8)
C89	13485(4)	5931.5(15)	6463.2(12)	32.2(9)
C90	14449(3)	6031.1(15)	6294.3(14)	35.6(10)
C91	14609(3)	5790.8(16)	5916.4(13)	35.4(10)
C92	13799(3)	5450.1(15)	5708.0(12)	26.7(8)
C93	8097(5)	1911(2)	7822.9(17)	68.5(17)
C94	9065(5)	2237(2)	7925.2(17)	60.9(15)
C95	9288(4)	2443.6(18)	8323.4(16)	47.5(12)
C96	8598(4)	2337.2(19)	8621.7(16)	48.8(12)
C97	7667(4)	2025(2)	8523.8(17)	56.4(14)
C98	7422(5)	1823(2)	8123.3(18)	64.6(17)
C99	8619(4)	6377.2(17)	8241.1(13)	37.7(10)
C100	7962(4)	6735.0(17)	8410.3(13)	37.1(10)
C101	8125(4)	7258.5(18)	8351.0(14)	43.7(11)
C102	8927(4)	7421.4(19)	8112.7(14)	46.2(12)

---

C103	9584(4)	7065(2)	7943.5(14)	44.6(12)
C104	9435(4)	6540.3(19)	8006.8(14)	42.7(11)
C105	11417(4)	6014(2)	7293.8(15)	52.6(14)
C106	12055(4)	6442.7(18)	7417.5(14)	43.0(11)
C107	13141(4)	6392(2)	7603.8(16)	55.2(14)
C108	13592(5)	5907(3)	7678.8(15)	77(2)
C109	12940(8)	5471(2)	7554(2)	85(3)
C110	11854(7)	5537(2)	7361(2)	75(2)
N1	15489(2)	4148.8(11)	8840.7(8)	16.7(6)
N2	13843(2)	3442.3(11)	9332.8(8)	16.4(6)
N3	11373(2)	3544.5(11)	5727.9(8)	17.8(6)
N4	9701(2)	4261.7(11)	6197.3(8)	17.1(6)
Fe1	16407.6(4)	3552.6(2)	9667.4(2)	14.98(10)
Fe2	8852.6(4)	3632.5(2)	5369.6(2)	16.16(10)
Se1	13749.2(3)	4844.4(2)	9587.7(2)	20.02(8)
Se2	12711.9(3)	4298.8(2)	8329.7(2)	20.81(8)
Se3	12555.9(3)	4237.3(2)	6769.0(2)	18.90(8)
Se4	11658.3(3)	4947.9(2)	5544.5(2)	23.81(8)
Sn1	13945.4(2)	4138.0(2)	9032.8(2)	14.01(5)
Sn2	11297.6(2)	4220.7(2)	6056.5(2)	14.79(5)