

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in der Chemie der Gruppe-14-Elemente

Krunoslav Vojinović

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. P. Schieberle
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. N. W. Mitzel,
Westfälische-Wilhelms-Universität Münster
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Vepřek

Die Dissertation wurde am 21.01.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 12.02.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2001 bis Januar 2004 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München sowie am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster.

Meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel

danke ich für die interessante Themenstellung, die gestalterische Freiheit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und Wohlwollen, sowie die überaus geduldige und intensive Betreuung der gesamten Arbeit in einer stets freundschaftlichen Atmosphäre.

Mein weiterer Dank gilt

Herrn em. Prof. Dr. H. Schmidbaur

für die Überlassung der Räumlichkeiten samt ihrer vielfältigen technischen Ausrüstung, ohne die ein erfolgreiches Arbeiten nicht möglich gewesen wäre, sowie die nahtlose Eingliederung in seinen eigenen Arbeitskreis.

*„Es ist schwieriger,
eine vorgefaßte Meinung zu zertrümmern
als ein Atom.“*

Albert Einstein

Meinen Eltern
und
Manuela

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Zielsetzung	6
C	Bisheriger Kenntnisstand	8
1	Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen	8
1.1	Pentakoordiniertes Silicium.....	9
1.2	Hexakoordiniertes Silicium.....	14
1.3	Siliciumverbindungen mit höheren Koordinationszahlen.....	16
2	Verbindungen mit geminalen p-Block-Akzeptor- und N-Donorzentren	19
2.1	β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen N und Gruppe-13-Elementen.....	20
2.2	β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen N und Gruppe-14-Elementen.....	22
2.2.1	O-Hydroxylamine und Oximatoverbindungen (E-O-N-Rückgrat).....	22
2.2.2	Hydrazine (E-N-N-Grundgerüst).....	30
2.2.3	Aminomethane (E-C-N-Atomabfolge).....	34

D	Neue Ergebnisse	36
1	Hydroxylamine (E-O-N-Atomsequenz)	36
1.1	<i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminodichlorsilan $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$	36
1.2	<i>N,N</i> -Diisopropylhydroxylaminotrifluorsilan $\text{F}_3\text{Si-O-N(iPr)}_2$	40
1.3	Versuche zur Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminofluorsilan.....	42
1.4	<i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminodifluor(trifluormethyl)silan $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$	45
1.5	Versuche zur Darstellung einer Si-O-N-Dreiring-Verbindung.....	52
1.6	Versuche zur Darstellung von Trifluorgermylhydroxylaminen $\text{F}_3\text{Ge-O-NR}_2$	58
2	Hydrazine (E-N-N-Atomsequenz)	63
2.1	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -trifluorsilyl- <i>N'</i> -trimethylstannyldiazin $\text{F}_3\text{Si-N(SnMe}_3\text{)NMe}_2$	63
2.2	Versuche zur Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N',N'</i> -bis(trifluorsilyl)hydrazin.....	72
2.3	<i>N'</i> -Chlorsilyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethylsilyldiazin $\text{ClH}_2\text{Si-N(SiMe}_3\text{)NMe}_2$	73
2.4	Versuch zur Synthese von <i>N'</i> -Chlorsilyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethyl- stannyldiazin.....	80
2.5	Versuch der Darstellung von <i>N</i> -Difluor(trifluormethyl)silyl- <i>N',N'</i> -dimethyl- <i>N</i> - trimethylsilyldiazin.....	81
2.6	Syntheseversuche trifluorgermylierter Hydrazine $\text{F}_3\text{Ge-NRNMe}_2$	82
3	Aminomethane (E-C-N-Atomsequenz)	84
3.1	<i>N,N</i> -Dimethylaminomethyltrifluorsilan $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$	84
3.2	Versuche zur Darstellung von Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)- methan.....	89
3.3	Insertionsreaktionen von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in α -Halogenamine.....	90
3.3.1	Tris(trichlorgermylmethyl)amin $(\text{Cl}_3\text{GeCH}_2)_3\text{N}$	90

3.3.2	Syntheseversuch von Methyl-bis(trichlorgermylmethyl)amin.....	94
3.3.3	Darstellungsversuch von <i>N,N</i> -Dimethylaminomethyldichlorfluorgerman.....	95
3.3.4	Kristallstrukturen von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ und FCH_2NMe_2	96
E	Experimenteller Teil	99
1	Allgemeine Arbeitstechnik	99
2	Methoden der Stoffcharakterisierung	100
2.1	Schmelz- und Siedepunktbestimmungen.....	100
2.2	Massenspektren.....	100
2.3	GC-MS-Analysen.....	100
2.4	Elementaranalysen.....	101
2.5	Infrarotspektroskopie.....	101
2.6	Kernresonanzspektroskopie.....	101
2.7	Röntgenstrukturanalysen.....	102
2.8	Quantenchemische Rechnungen.....	103
2.9	Gasphasenelektronenbeugung.....	103
3	Ausgangsverbindungen	103
4	Durchführung der Umsetzungen	104
4.1	Hydroxylamine (E-O-N).....	104
4.1.1	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminodichlorsilan $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$	104
4.1.2	Synthese von <i>N,N</i> -Diisopropylhydroxylaminotrifluorsilan $\text{F}_3\text{Si-O-N}(\text{iPr})_2$	105
4.1.3	Versuch der Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminofluorsilan.....	106
4.1.4	Versuche zur Darstellung von Difluorsilan.....	106
4.1.5	Versuch der Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminojodsilan.....	107

4.1.6	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylamino-difluor(trifluormethyl)silan $F_3CF_2Si-O-NMe_2$	107
4.1.7	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminodimethylsilan $Me_2HSi-O-NMe_2$	108
4.1.8	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminochlordimethylsilan $Me_2ClSi-O-NMe_2$	110
4.1.9	Versuch der Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylhydroxylaminotrifluorgerman.....	111
4.1.10	Versuch der Synthese von <i>N,N</i> -Diisopropylhydroxylaminotrifluorgerman.....	112
4.1.11	Versuche zur Synthese von Tetrakis(<i>N,N</i> -dimethylhydroxylamino)stannan.....	112
4.2	Hydrazine (E-N-N).....	113
4.2.1	Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -trifluorsilyl- <i>N'</i> -trimethylstannylhydrazin $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$	113
4.2.2	Versuche zur Synthese von <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N',N'</i> -bis(trifluorsilyl)hydrazin.....	114
4.2.3	Darstellung von <i>N'</i> -Chlorsilyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethylsilylhydrazin $ClH_2Si-N(SiMe_3)NMe_2$	115
4.2.4	Versuch der Synthese von <i>N'</i> -Chlorsilyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethylstannyl- hydrazin.....	116
4.2.5	Versuch der Darstellung von <i>N'</i> -Fluorsilyl- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethylsilyl- hydrazin.....	116
4.2.6	Versuch zur Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -difluor(trifluormethyl)silyl- <i>N'</i> -trimethylsilylhydrazin.....	117
4.2.7	Umsetzung von Tetrafluorgerman mit <i>N'</i> -Lithium- <i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -trimethyl- silylhydrazid.....	117
4.2.8	Umsetzung von Tetrafluorgerman mit <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N',N'</i> -bis(trimethyl- stannyl)hydrazin.....	118
4.3	Aminomethane (E-C-N).....	118
4.3.1	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethylaminomethyltrifluorsilan $F_3Si-CH_2-NMe_2$	118

4.3.2	Versuche zur Synthese von Dimethylamino-bis(trimethylsilyl)methan.....	119
4.3.3	Darstellung von Tris(trichlorgermylmethyl)amin (Cl_3GeCH_2) ₃ N.....	119
4.3.4	Reaktion von Tris(trichlorgermylmethyl)amin mit Lithiumaluminiumhydrid.....	120
4.3.5	Versuch der Synthese von <i>N</i> -Methyl- <i>N,N</i> -bis(trichlorgermylmethyl)amin.....	120
4.3.6	Reaktion von Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt mit <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -fluor-methylamin.....	120
5	Röntgenexperimentaltel	121
6	Experimentaltel der Gasphasenelektronenbeugung	125
F	Zusammenfassung	126
	Dank	133
	Literaturverzeichnis	135

Kapitel A

Einleitung

Silicium ist nach dem Sauerstoff das zweithäufigste Element der Lithosphäre. Sein Massenanteil von 26.3% an der Gesamtmasse der Erdkruste entspricht in etwa dem Gesamtmassenanteil aller übrigen Elemente. Vier von fünf Atomen der Erdkruste sind daher Silicium bzw. Sauerstoff^[1]. Die enorm starke Silicium-Sauerstoff-Bindung im SiO_2 bedingte, daß das Element erst relativ spät entdeckt wurde. Im Jahre 1824 konnte Berzelius durch Reduktion von K_2SiF_6 mit metallischem Kalium das Element erstmals isolieren. Gut 40 Jahre später (1863) gelang es Friedel und Crafts^[2], erstmals Siliciumorganyle mit Hilfe von Dialkylzinkverbindungen herzustellen.

Die Silicium-Chemie erlebte aber erst im 20. Jahrhundert einen regelrechten Boom, als es Rochow^[3] und Müller^[4] Anfang der vierziger Jahre gelang, eine großtechnische kupferkatalysierte Direktsynthese zur Herstellung von Methylchlorsilanen aus elementarem Silicium und Chlormethan zu etablieren. Seitdem werden Organosiliciumverbindungen jährlich weltweit im Megatonnen-Maßstab produziert und umgesetzt.

Die Vielseitigkeit niedermolekularer Siliciumverbindungen spiegelt sich in ihren breiten Anwendungsmöglichkeiten wieder. So dienen beispielsweise Organochlorsilane wie z. B. Me_2SiCl_2 als Monomere in der Silikon-Polymerindustrie. Flüchtige Siliciumverbindungen wie SiH_4 bzw. SiH_2Cl_2 werden zusammen mit Ammoniak als *Precursoren* für antiabrasive Siliciumnitrid-Werkstoffbeschichtungen^[5, 6, 7] mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapour deposition*)^[8, 9, 10, 11] eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Hartstoffschichten ist die Pyrolyse von präkeramischen Polymeren, die häufig aus niedermolekularen Siliciumhalogeniden in Kondensationsreaktionen mit Ammoniak oder Aminen erzeugt werden^[12]. Niedermolekulare Organohalogenasilane wie z. B. MeSiCl_3 bzw. MeSiBr_3 ^[13] sind

ebenfalls CVD-Precursoren und finden Einsatz bei der Erzeugung von dünnen, halbleitenden β -Siliciumcarbidschichten, welche vielversprechende Verwendungsmöglichkeiten z. B. in micro-mechanischen Apparaturen finden, die hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind. Weiterhin sind Siliciumdioxid und -nitrid, sowie das Oxynitrid $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ als Dielektrika wichtige Bestandteile mikroelektronischer Bauteile^[14]. Als weitere Anwendungsmöglichkeiten seien hier auch die vielfältige Verwendbarkeit von Siliciumorganylen in organischen Synthesen als Schutzgruppen und Substituenten^[15] genannt.

Die wirtschaftlich bedeutendste Verbindungsklasse unter den polymeren Organosiliciumverbindungen stellen nach wie vor die Silikone dar. Ihre Darstellung verläuft in zwei Schritten: Zunächst werden Organochlorsilane mit Wasser zu Silanolen hydrolysiert, welche dann miteinander in einer Polykondensationsreaktion zu Silikonpolymeren reagieren. Dichlordimethylsilan ist der industriell am häufigsten genutzte Monomerbaustein. Durch Variation der organischen Substituenten am Silicium (z. B. $\text{R} = \text{Ph-}, \text{Vinyl-}, \text{H-}$ etc.) gelingt es, eine Palette an Silikonpolymeren mit sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften zu synthetisieren. Die Vernetzung von Silikonen zu Silikonkautschuk und Elastomeren besitzt eine enorme technische Bedeutung. Entsprechende Produkte finden hierbei sehr unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten z. B. als Dichtungs- und Füllmaterial, als Hochleistungselastomere mit speziellen Eigenschaften und als Kunststoffe in der Medizin und klinischen Technik^[16].

Die gebräuchlichste Art der Siliconvernetzung mit Hilfe von organischen Peroxiden erfordert hohe Temperaturen. Um eine Vernetzung hydroxyfunktionalisierter Polysiloxane bei Raumtemperatur durchzuführen muß man mit hydrolysierbaren tri- oder tetrafunktionalen Organosilanen arbeiten. Zweckmäßigerweise verwendet man hierbei sehr reaktive, kleine, flüchtige Verbindungen, die innerhalb der Polymere eine hohe Mobilität aufweisen. Gängige Vernetzer sind neben den bewährten Silylacetaten auch sogenannte „cold curing catalysts“ wie z. B. Organosilylhydroxylamine^[17] und O-Oximatosilane^[18]. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist deutlich größer als die von Alkoxysilanen, weswegen bei deren Verwendung auf den Zusatz von toxischen Organozinnkatalysatoren^[19] verzichtet werden kann.

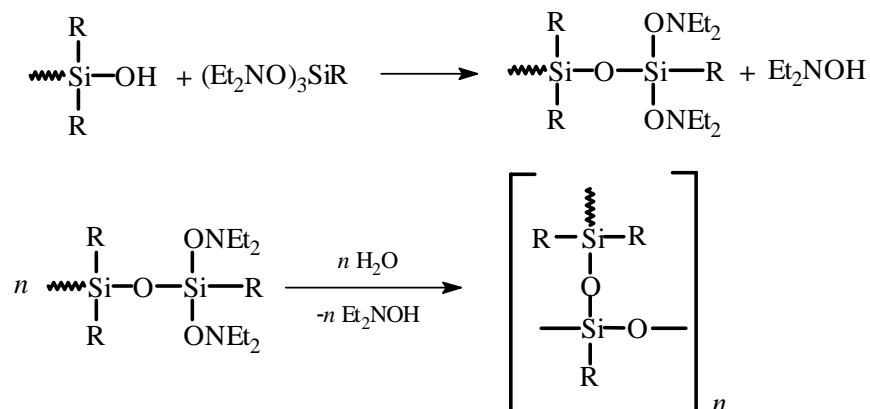


Abb. A1: Schematische Darstellung der Vulkanisation von Silanolen mit Tris(hydroxylamino)silanen als Vernetzer.

Die gebräuchlichsten Vernetzer wie z. B. die Alkyltris(diethylhydroxylamino)silane^[17] (Abb. A1), Methyltris(2-butanonoximato)silan^[20] und Vinyltriacetoxysilan werden jährlich im Kilotonnenmaßstab produziert^[21]. Bisher ist die hohe Reaktivität der genannten Hydroxylamino- und Oximatosilane gegenüber Wasser und Silanolen im Vergleich zu ihren Alkoxid-Analoga nur empirisch belegt. Der Reaktionsmechanismus und damit die Ursache für die erhöhte Reaktivität ist bislang noch unbekannt. Man vermutet jedoch eine zumindest partielle Hyperkoordination des Siliciumzentrums durch die β -ständigen Stickstoffatome^[22], bedingt durch nichtklassische sekundäre Bindungen. Die resultierenden fünf- bzw. sechsfach koordinierten Siliciumatome müssten eine deutlich gesteigerte Reaktivität im Vergleich zu den in Alkoxiden nur vierfach-koordiniert vorliegenden Si-Zentren aufweisen.

Hydroxylamine wirken aber auch katalytisch auf die Alkohololyse von Si-H-Funktionen (Abb. A2). Dies wurde zum ersten Mal beobachtet, als man nach neuen Methoden suchte, um SiH-Polysilane durch entsprechende Funktionalisierung in ihren Eigenschaften zu modifizieren^[23].

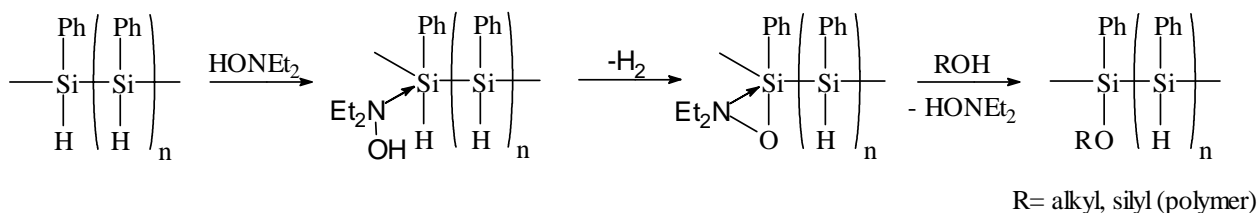


Abb. A2: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der Hydroxylamin-katalysierten Alkohololyse von Si-H-Funktionen.

Man nimmt an, daß es im ersten Reaktionsschritt zu einer anfänglichen Bildung von *O*-Hydroxylaminosilanen kommt. Falls nun starke Si ··· N-Wechselwirkungen in dieser Zwischenstufe tatsächlich zu einer Hyperkoordination des Siliciums führen, könnte dies eine Erklärung für die gesteigerte Reaktivität bei der sich anschließenden nucleophilen Substitution sein.

Kombiniert man die beiden obengenannten Verfahren miteinander, so läßt sich z. B. Polyphenylsilan mit Silanolen zu Blockcopolymeren umsetzen, wodurch man quervernetzte Siliciumpolymere mit kombinierten Materialeigenschaften erhält^[24].

Die beiden oben angeführten Beispiele sollen zeigen, daß Bindungssituationen in Siliciumverbindungen existieren, die mit klassischen Konzepten nicht vollständig erklärt werden können. Es ist daher notwendig, systematische Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur und Bindungssituation in derartigen Donor-Akzeptor-Systemen durchzuführen.

In der Literatur wird dieses Phänomen seit den sechziger Jahren als sogenannter α -Effekt^[25] diskutiert. Bei zahlreichen p-Block-Elementverbindungen mit geminalen Akzeptor- und Donorzentren finden sich Hinweise, daß ihre ungewöhnlichen Eigenschaften mit dem E-A-X-Rückgrat zusammenhängen (Abb. 3). Man beobachtet hierbei ungewöhnliche chemische Stabilitäten und Basizitäten^[26, 27] sowie unerwartete spektroskopische Eigenschaften^[28]. Wie bereits angedeutet, vermutet man ein durch β -ständige Donoren X hyperkoordiniertes Akzeptorzentrum E, was die Ausbildung einer intramolekularen Dreiringstruktur nahelegt.

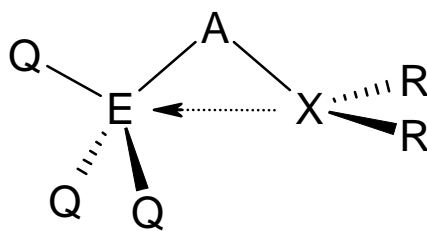


Abb. A3: Postulierte Dreiringstruktur bedingt durch β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

E = Akzeptorelement Si, Ge, Sn; A = Spacergruppe z. B. CR₂, NR, O;

X = Donorzentrum z. B. N, P, O, S.

Bisherige Untersuchungen dieser ungewöhnlichen Wechselwirkung richteten das Augenmerk besonders auf Verbindungen der Hydroxylaminoklasse^[29] (E-O-N-Sequenz). In der Arbeitsgruppe um N. W. Mitzel konnte in zahlreichen publizierten Arbeiten der letzten sechs Jahre gezeigt werden, daß die Stärke der Wechselwirkung stark von der Art und Anzahl gleicher Substituenten Q am Akzeptorelement E abhängt. Je größer die Elektronegativität von Q bei

gleichzeitig geringer sterischer Beanspruchung von E, desto stärker die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen E und X. Die Stärke dieser Wechselwirkung läßt sich durch Betrachtung des E-A-X-Winkels abschätzen. Dieser ist um so spitzer, je näher sich E und X kommen, d. h. je stärker die attraktive Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorzentrum ist. Strukturell ähnliche bzw. isoelektronische Verbindungen, die keine β -ständige Donorfunktion bzw. eine durch starke Lewis-Säuren wie z. B. $\text{BH}_3^{[30]}$ o. ä. blockierte Donorgruppen besitzen, eignen sich zudem als direkter Vergleich, um die Stärke der Wechselwirkung weiter quantifizieren zu können.

Kapitel B

Zielsetzung

Donorgruppen in β -Stellung zu einem Akzeptoratom stehen häufig in direkter Wechselwirkung mit diesem Zentrum. Es gibt zahlreiche Übergangsmetallverbindungen bei denen starke koordinative Bindungen zwischen geminal positionierten Metall- und Donoratomen existieren. Bekannte Beispiele hierfür sind das achtfach koordinierte $Ti(ONeEt_2)_4$ ^[31], $Cp_2MeZrCH_2NMe_2$ ^[32] und $Cp_2Zr(Cl)[CH(SiMe_3)PMe_2]$ ^[33]. Der hier auftretende Bindungsmodus wird üblicherweise auch als η^2 bezeichnet.

Reaktivitätsstudien an Verbindungen mit E-A-X-Atomsequenz haben wichtige organometallische Reagenzien wie z. B. $I-CH_2-Zn-I$ ^[34] (Simmons-Smith-Reagenz) oder $Ph-Hg-CCl_2Br$ ^[35] (Seyferth-Reagenz) hervorgebracht, welche mit C-C-Doppelbindungen zu Cyclopropan-Systemen reagieren. Bei derartigen Verbindungen kommt es zur Ausbildung einer Bindung zwischen Donor und Akzeptor, wobei die verbrückende *Spacer*-Einheit in einem konzentrierten Schritt übertragen wird. Während in der Chemie der Übergangsmetalle vergleichbare Donor-Akzeptor-Systeme relativ weit verbreitet sind, findet man in der Chemie der p-Block-Elemente weitaus weniger Beispiele. Das N,O-silylierte Hydroxylamin $Me_3Si-NR-O(SiMe_3)$ ^[36] erwies sich bei hohen Temperaturen als ein Nitren-erzeugendes Reagenz (Abb. B1).

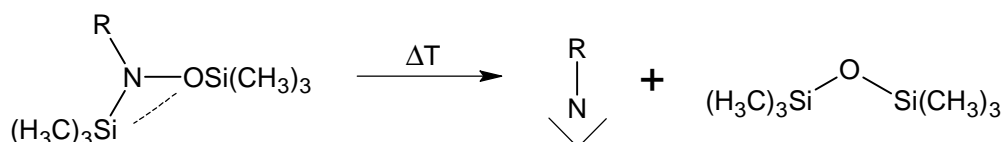


Abb. B1: Extrusion der Nitren-Einheit NR beim thermischen Zerfall eines N,O-silylierten Hydroxylamins.

Andere Beispiele findet man hauptsächlich bei lithiumorganischen Verbindungen des Typs $\text{Li-CR}_2\text{-X}$ ^[37], welche in β -Position ein Halogenatom besitzen und somit unter Bildung von Lithiumsalzen als Carbenoide reagieren.

N. W. Mitzel und U. Losehand konnten vor einigen Jahren zeigen, daß stark elektronegativ substituierte *O*-Silylhydroxylamine ausgeprägte β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zeigen. Eindrucksvolle Beispiele hierfür sind $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ ^[38], mit einem Si-O-N-Winkel von 77.1° und $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ ^[39] mit einem Si-O-N-Winkel von 79.7° . Es konnte auch eine Phasenabhängigkeit der Stärke dieser Wechselwirkung nachgewiesen werden (Abb. B2).

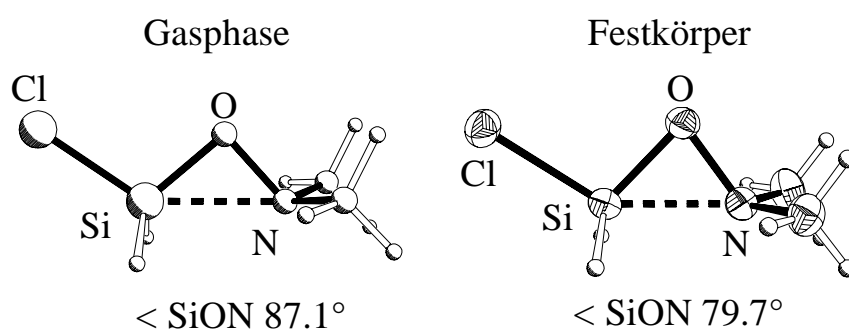


Abb. B2: Vergleich zwischen der Gasphasen- und Festkörperstruktur des *anti*-Konformers von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$, der die Phasenabhängigkeit der Stärke der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung verdeutlicht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und strukturelle Charakterisierung von halogenierten Silicium-Verbindungen mit β -ständigen Stickstoff-Donorfunktionen. In logischer Erweiterung der Arbeiten, von U. Losehand^[29, 40] und C. Kiener^[41] sollten neue Hydroxylamine (E-O-N), Hydrazine (E-N-N) und Aminomethane (E- CH_2 -N) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Hierbei sollten gezielt nur kleine organische Substituenten verwendet werden, um sterische Einflüsse weitestgehend zu vermeiden. Weiterhin sollte versucht werden, die Ergebnisse auf die schwereren Homologen des Siliciums, Germanium und Zinn zu übertragen. Eine geringe Gesamtelektronenzahl gewährleistet, daß quantenchemische Rechnungen auf hohen Niveaus innerhalb von vernünftigen Zeitspannen durchgeführt werden können. Die hieraus gewonnenen Ergebnisse sollen zusätzlich zum besseren Verständnis der Bindungssituation beitragen, und als weiterführende Anregung für bisher noch nicht synthetisierte Systeme dienen. Die Charakterisierung der Substanzen sollte mittels Multikern-NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse und Gasphasenelektronenbeugung erfolgen.

Kapitel C

Bisheriger Kenntnisstand

1 Hyperkoordinierte Siliciumverbindungen

Einer der herausragendsten Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium ist die Fähigkeit des Siliciums seine Koordinationssphäre unter Ausbildung von sogenannten hyperkoordinierten Verbindungen zu erweitern und dabei Koordinationszahlen von vier, fünf, sechs und höher einzunehmen. Die Siliciumatome agieren hierbei als Lewis-saure Zentren, die sich mit einer Vielzahl von Donoren wie z. B. N, O, P und F zu zahlreichen intra- bzw. intermolekularen, geladenen aber auch neutralen Donor-Akzeptor-Systemen verbinden^[15]. Berzelius, der auch als erster elementares Silicium isolieren konnte^[42], arbeitete bereits Anfang des 19. Jahrhunderts mit Hexafluorosilicaten, ohne zu wissen, daß es sich hierbei um Salze des hexakoordinierten Siliciums handelt. Einige Jahre zuvor konnten J. Davy^[43] und J. L. Gay-Lussac^[44] unabhängig voneinander erstmals ein stabiles Addukt einer Siliciumverbindung ($\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$) synthetisieren. Trotzdem dauerte es noch ca. 100 Jahre bis die oktaedrische Geometrie des Hexafluorosilicatdianions $[\text{SiF}_6]^{2-}$ zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte^[45]. Seitdem ist die Synthese und Struktur von hyperkoordinierten Silicium-Verbindungen Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten^[46, 47, 48], über die auch regelmäßig in Review-Artikeln^[49, 50, 51] zu lesen ist. Das Interesse bezüglich der Hyperkoordination am Silicium ist in den letzten Jahren enorm gestiegen, nachdem man herausfand, daß viele hyperkoordinierte Silicium-Verbindungen eine unerwartete Reaktivität aufweisen. In Studien, die sich mit der nucleophilen Aktivierung am Silicium-Zentrum befassen, konnte gezeigt werden, daß einige Reaktionen (z. B. die Racemisie-

rung optisch aktiver Siliciumverbindungen oder die Hydrolyse bzw. Alkoholyse tetrakoordinierter Chlorsilane) durch Zusatz von Nucleophilen stark beschleunigt werden^[52]. Hierbei geht man von der Bildung eines pentakoordinierten Intermediats aus, welches mit Nucleophilen weitaus schneller reagiert als die anfänglich tetrakoordinierte Spezies.

Im nachfolgenden Teil soll ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Hyperkoordination am Silicium gegeben werden.

1.1 Pentakoordiniertes Silicium

Die Synthese von negativ geladenen, pentakoordinierten Silicium-Fluor-Verbindungen erfolgt relativ einfach durch Umsetzung von Organofluorsilanen mit Fluorid-Anionen, entweder in Lösung oder direkt in der Gasphase^[53]. Auf diese Weise konnten 1966 bereits Müller und Dathe das erste fünffach koordinierte Fluorosilicat $[\text{MeSiF}_4]^- + [\text{Et}_4\text{N}]^{+}$ ^[54] durch Reaktion von MeSiF_3 und $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{F}^-$ synthetisieren. Kurze Zeit später konnten dann unabhängig voneinander Clark und Dixon^[55] sowie Harris und Rudner^[56] das Pentafluorosilicat-Anion $[\text{SiF}_5]^-$ darstellen. Schon damals wurde der trigonal-bipyramidale Aufbau dieser Anionen sowohl durch NMR-^[57, 58] als auch IR-spektroskopische^[59, 60] Befunde untermauert. Neuere Arbeiten berichten sogar von pentaalkylierten Silicaten, sowie nicht hygroskopischen Organofluorsilicaten, deren Kation durch einen Kronenether komplexiert ist (Abb. C1).

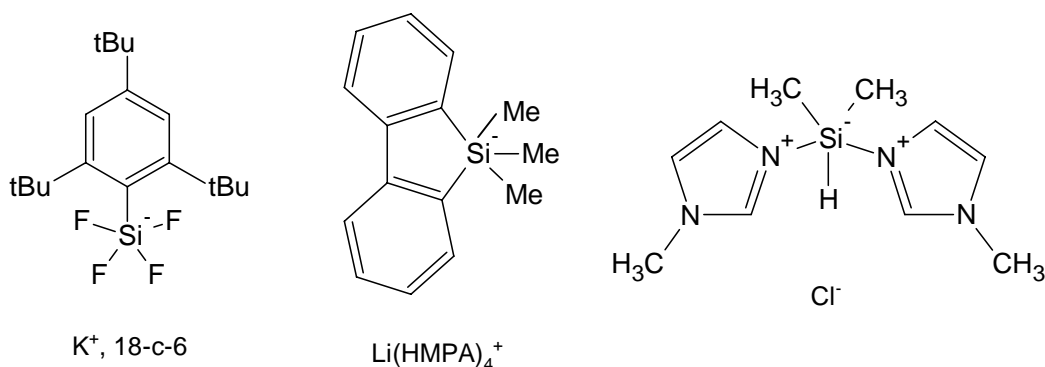


Abb. C1: Beispiele einiger pentakoordinierter Silicat-Anionen^[61, 62, 63].

Die kristallographische Charakterisierung pentakoordinierter Silicat-Anionen wurde erstmals 1981 von Schomburg und Krebs^[64] für $[\text{SiF}_5]^-$, $[\text{PhSiF}_4]^-$ und $[\text{Ph}_2\text{SiF}_3]^-$ durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Struktur dieser Anionen deutlich der einer trigonalen Bipyramide ähnelt, wobei die organischen Substituenten stets äquatoriale Positionen einnehmen. Die Bindungslänge der axialen Si-F-Bindungen ist hierbei stets größer als die der äquatorialen Si-F-Bindungen. Außerdem wurde festgestellt, daß bei zunehmendem sterischen Anspruch der organischen Substituenten, sowohl die axialen als auch die äquatorialen Si-F-Bindungslängen zunehmen. Das gleiche Phänomen läßt sich beobachten, wenn man die Anzahl der elektronegativen Substituenten am Silicium-Zentrum verringert.

Die größere Reaktivität gegenüber Nucleophilen einiger pentakoordinierter Fluorosilicat-Anionen wird beim direkten Vergleich mit ihren tetrakoordinierten Edukten deutlich, wie folgendes Schema^[65] zeigt (Abb. C2):

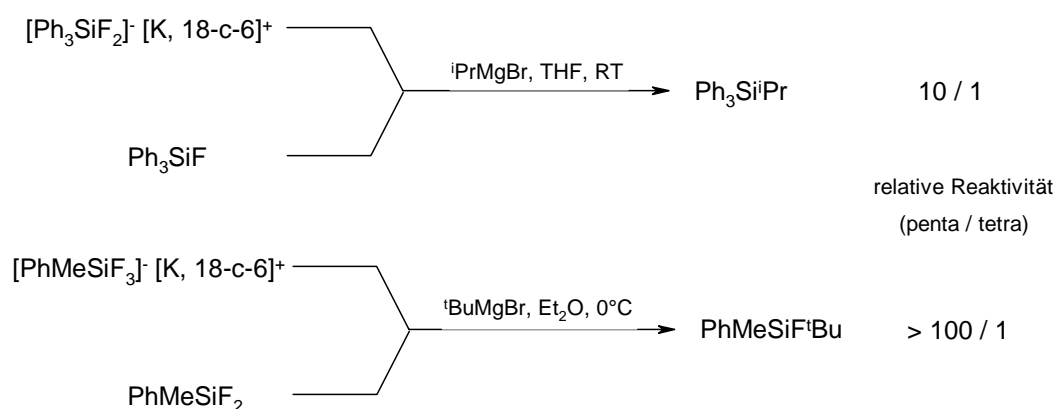


Abb. C2: Reaktivitätsvergleich zwischen tetrakoordinierten Fluorsilanen und pentakoordinierten Fluorosilicat-Anionen gegenüber Grignard-Reagenzien.

Pentakoordinierte Siliciumverbindungen können, außer durch Koordination von Anionen an vierfach koordiniertes Silicium, sowohl durch inter- als auch intramolekulare Koordination von Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Donoren als neutrale Komplexe dargestellt werden. Die Erweiterung der Koordinationssphäre am Silicium kann hierbei einerseits durch sterische Einflüsse erzwungen werden^[66], andererseits auch durch eine entsprechend hohe Donorstärke freier rotierbarer Donorfunktionen^[67, 68] begünstigt sein. Die nachfolgend abgebildeten Verbindungen (Abb. C3) weisen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie am Silicium-Zentrum auf. Das Donoratom nimmt hierbei stets eine axiale Position gegenüber den übrigen Substituenten ein.

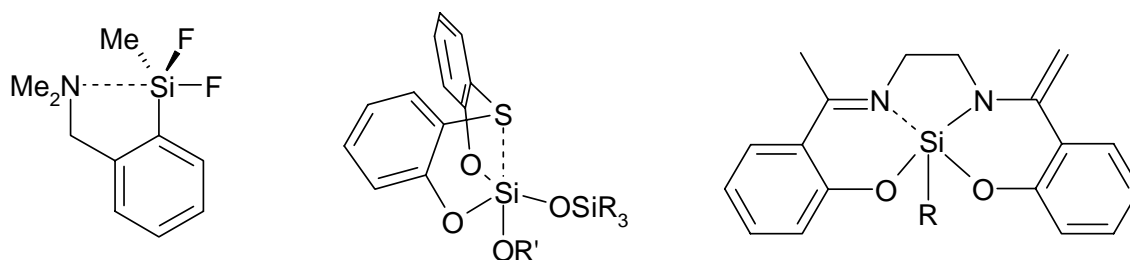


Abb. C3: Beispiele einiger pentakoordinierter Siliciumverbindungen^[67, 68, 69, 70] deren Koordinationssphäre durch intramolekulare Koordination eines Donoratoms erweitert wurde.

Eine signifikante Verkürzung des Silicium-Donor-Abstands läßt sich erreichen, indem man die Elektronendichte am Silicium durch stark elektronegative Substituenten wie z. B. Fluor oder Chlor herabsetzt. Bei sehr kurzen Abständen zwischen dem Silicium- und dem Donoratom beobachtet man eine deutliche Schwächung der Bindung zum gegenüberliegenden axialen Liganden^[71].

Eine sehr interessante Gruppe mit fünffach intramolekular koordinierten Silicium-Zentren stellen die physiologisch aktiven Silatrane^[72] dar. Ihre besonderen strukturellen und chemischen Eigenschaften sind intensiv von Voronkov^[73] und Mitarbeitern untersucht worden. Man erhält sie in guten Ausbeuten durch Umsetzung von trifunktionalen Alkoxysilanen mit Triethanolamin (Abb. C4).

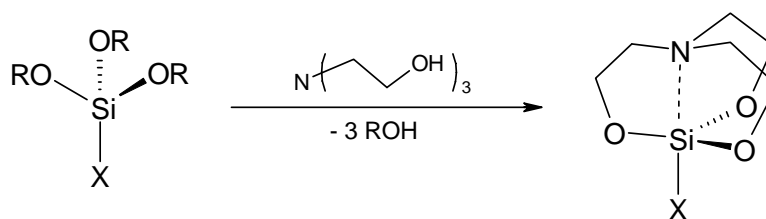


Abb. C4: Darstellung von Silatranen.

Die Hyperkoordination ergibt sich aus einer apicalen $N \rightarrow Si$ -Donorbindung, wobei die Si-O-Bindungen eine äquatoriale Position einnehmen. Die erste Kristallstruktur eines Silatrans wurde 1968 von Turley und Boer^[74] von Phenylsilatran angefertigt. Sie konnten die trigonalbipyramidale Koordinationsgeometrie am Silicium bestätigen und fanden, daß der Stickstoff- und Phenyl-Substituent hierbei axiale Positionen zueinander einnehmen. Der $Si \cdots N$ -Abstand wird mit zunehmender Elektronegativität des apicalen Substituenten X kürzer, und liegt im Bereich zwischen 2.0 und 2.2 Å. Wird das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in die Bindung

zu einem Elektrophil unter Ausbildung eines Ammonium-Ions involviert, so kommt es zur Wiederherstellung der tetraedrischen Geometrie am Silicium, sowie zu einem „Aufblähen“ des gesamten Silatrans, da keine Hyperkoordination mehr stattfinden kann^[75] (Abb. C5).

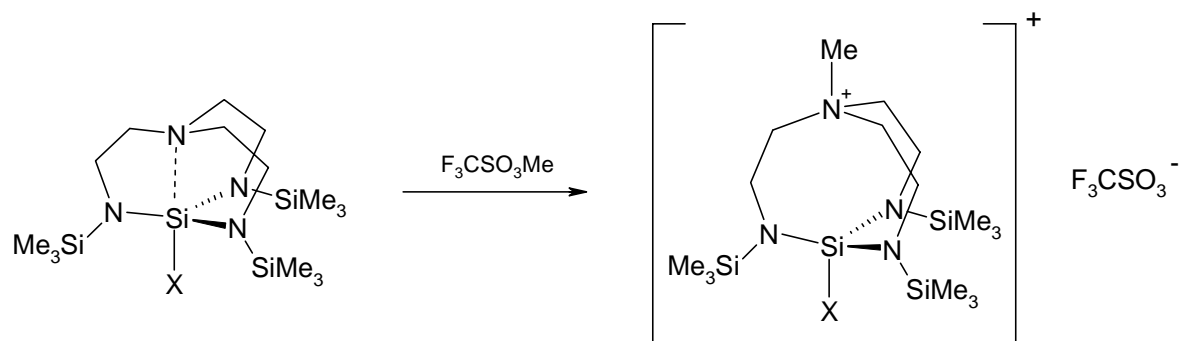


Abb. C5: Die Methylierung eines Aza-Silatrans^[76] am N-Donor führt zum Verlust der Hyperkoordination am Silicium.

Neben der Si···N-Bindungslänge kann durch Variation des apicalen Substituenten X am Silicium auch die biologische Aktivität von Silatranen beeinflusst werden (Tab. C1)^[77]. Biologische Tests an Versuchstieren^[78, 79], denen Silatrane mit unterschiedlichen apicalen Substituenten verabreicht wurden, konnten aber keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen biologischer Aktivität und Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silicium erkennen lassen (Tab. C1). Beim Metabolismus von Silatranen in lebenden Organismen scheinen, neben der Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen, auch noch andere Faktoren eine entscheidende Rolle zu spielen, die jedoch größtenteils noch unbekannt sind.

<i>Substituent X</i>	<i>biologische Aktivität</i>	<i>LD₅₀ (mg/kg)</i>
Ph	Toxizität ≈ 2 x Strychnin	0.3
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄		1.7
CH ₂ C ₆ H ₅		1115
CH ₃		3000
CH ₂ Cl	Haarwuchsmittel	2800
OEt	Antitumor- Aktivität	3000

Tab. C1: Durch Variation des apicalen Substituenten X kann die biologische Aktivität von Silatranen beeinflusst werden.

Ein interessantes Beispiel für intermolekulare Pentakoordination am Silicium ist das anfangs der neunziger Jahre synthetisierte Mono-Dimethylether-Addukt von Chlorsilan $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{SiCl}$, welches von Ebsworth und Mitarbeitern^[80] bei tiefen Temperaturen kristallographisch charakterisiert worden ist (Abb. C6).

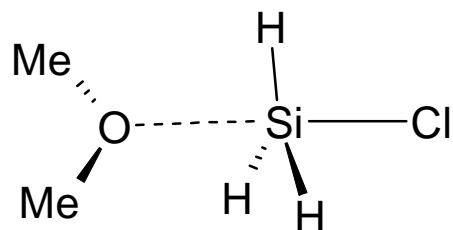


Abb. C6: Intermolekulare Pentakoordination am Beispiel von $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{SiCl}$.

Die Koordinationsgeometrie am Sauerstoffatom ist pyramidal, was sich aus der Winkelsumme von 342° ergibt. Das Silicium-Atom liegt zusammen mit den Chlor- und Sauerstoffatomen auf einer nahezu perfekten Linie (O-Si-Cl-Winkel 178.6°), was auf eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Koordination des Siliciums schließen läßt. Die aufgeweiteten H-Si-H-Winkel von 115.4° und 121.3° sowie der verengte H-Si-Cl-Winkel von 101.7° weichen deutlich vom Tetraederwinkel des freien Chlorsilans ab. Erwartungsgemäß ist die axial positionierte Si-Cl-Bindung mit 2.142 \AA etwas länger als im nichtkoordinierten Chlorsilan (2.051 \AA). Der Abstand zwischen Silicium- und Sauerstoffatomen liegt mit 2.272 \AA zwischen der Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff (3.5 \AA) und typischen Si-O-Bindungen im Bereich von $1.63 - 1.70 \text{ \AA}$.

Eine äußerst reaktive, positiv geladene Silicium-Spezies stellen sogenannte Silicinium-Ionen^[81] dar. Durch Koordination von Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoren ist es möglich, diese überaus reaktiven Kationen zu stabilisieren und ihre Struktur zu studieren. Die stabilisierenden Donoren nehmen hierbei stets axiale Positionen^[82] zueinander ein, was eine trigonal-bipyramidale Koordination des Siliciumatoms zur Folge hat. Silicinium-Ionen können durch Donoren stabilisiert, bei Verwendung von wenig nucleophilen bzw. sterisch stark anspruchsvollen Anionen^[83] isoliert werden. Erfüllt das Gegenion diese Voraussetzungen nicht, so kommt es meist umgehend zur direkten Bindungsbildung zwischen Kation und Anion oder es erfolgt bei schwachen Donoren die Ausbildung von Sekundärbindungen zwischen den Silicium- und Donoratomen (Abb. C7).

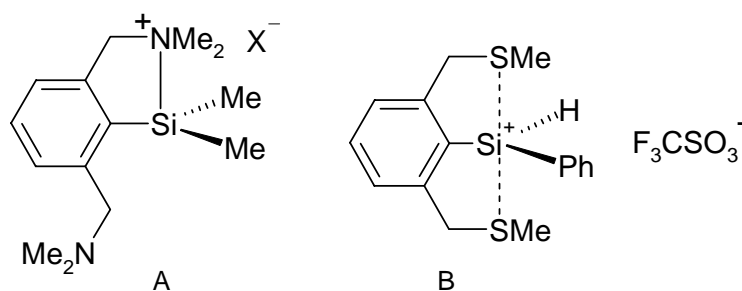


Abb. C7: Beispiele für donorstabilisierte^[84, 85] Silicium-Kationen.

Sowohl durch Röntgenstrukturanalyse als auch durch Auswertung der $^1J_{\text{Si-H}}$ -Kopplungskonstanten im H-substituierten Silicium-Ion B (Abb. C7) konnte die trigonal-planare Grundgeometrie am Silicium-Zentrum nachgewiesen werden. Zusammen mit den schwächer gebundenen Donorzentren ergibt sich hieraus eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. Wird aber das Silicium-Ion nur durch einen N-Donor stabilisiert beobachtet man eine verzerrt tetraedrische Koordination wie in Verbindung A (Abb. C7).

1.2 Hexakoordiniertes Silicium

Organopentafluorsilicate $[\text{RSiF}_5]^{2-}$ wurden erstmals 1961 von Tansjö^[86] durch Umsetzung von $\text{RSi}(\text{NHR}')_3$ mit einem HF-Überschuß synthetisiert. Später gelang dann auch die Synthese durch Reaktion von primären Aminen mit Organotrifluorsilanen^[87] (Abb. C8).

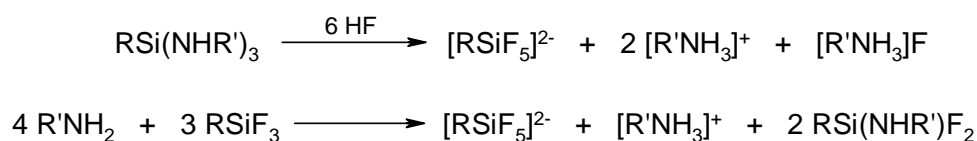


Abb. C8: Darstellungsmethoden für hexakoordinierte Organopentafluorsilicat-Anionen.

Der Austausch eines weiteren Fluoratoms durch organische Reste führt zu einer drastischen Stabilitätsabnahme. Das Tetrafluorodiphenylsilicat-Anion $[\text{Ph}_2\text{SiF}_4]^{2-}$ zersetzt^[87b] sich beispielsweise rasch unter Spaltung einer Ph-Si-Bindung zum entsprechenden Pentafluorphenylsilicat $[\text{PhSiF}_5]^{2-}$. Die röntgenographische Charakterisierung eines Organopentafluorsilicats

erfolgte an einem Zwitterion^[88] (Abb. C9), welches von Tacke und Mühleisen synthetisiert werden konnte.

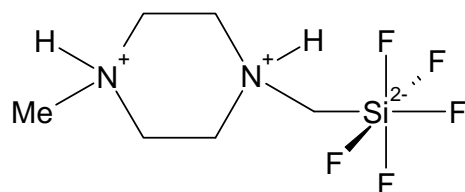


Abb. C9: Kristallstruktur eines zwitterionischen Organopentafluorsilicats, das eine oktaedrische Koordinationsgeometrie am Silicium besitzt.

Das Siliciumatom weist hierbei eine nur leicht verzerrte, oktaedrische Koordinations-sphäre auf. Die Si-F-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.69 – 1.74 Å.

Die Reaktivität von hexakoordinierten Silicat-Anionen ist uneinheitlich. Während Organopentafluorsilicate $[\text{RSiF}_5]^{2-}$ mit Chlorsilanen lebhaft unter Fluor-Chlor-Austausch^[89] reagieren und durch Umsetzung mit Grignard-Reagenzien Tetraalkylsilane^[90] ergeben, beobachtet man beim Hexafluorsilicat-Anion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ eine stark eingeschränkte Reaktivität, da das Siliciumatom hier vollständig von den Fluorliganden abgeschirmt ist.

Durch Verwendung von Chelatliganden wie z. B. 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin können diverse Fluor- und Chlorsilane in Form von neutralen Chelatkomplexen isoliert werden (Abb. C10).

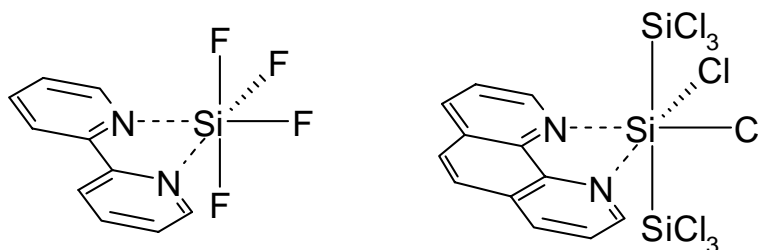


Abb. C10: Beispiele für neutrale Chelatkomplexe^[91, 92] mit hexakoordiniertem Silicium.

Verfügt ein kovalent an das Silicium gebundener Ligand selbst über ein oder mehrere Donoratome, so läßt sich intramolekulare Hexakoordination am Siliciumatom erreichen. Die Koordinationsgeometrie am Siliciumzentrum ist hierbei in hohem Maße von der Stärke der Donor-Wechselwirkung abhängig. Bei einer schwachen Wechselwirkung bleibt die tetraedrische Koordinationssphäre am Siliciumzentrum weitestgehend erhalten und man erhält ein zweifach überkapptes Tetraeder. Sind die Wechselwirkungen zwischen den Siliciumatomen und den Do-

noren stark genug, so bildet sich aufgrund von kurzen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abständen bevorzugt eine oktaedrische Koordinationsgeometrie aus (Abb. C11).

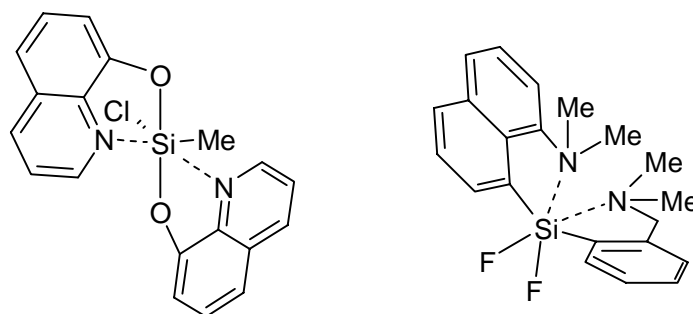


Abb. C11: Beispiele für Hexakoordination am Silicium durch intramolekulare Donoren^[93, 94].

Die Reaktivität von intramolekular hexakoordinierten Siliciumkomplexen folgt, verglichen mit ihren pentakoordinierten Analoga, keinem Trend. Es sind H-Silane mit zwei Dimethylaminonaphthyl-Liganden bekannt, die mit Alkoholen aber nicht mit Alkoxiden reagieren^[95]. Die analogen Chlor-substituierten Silane reagieren ihrerseits stürmisch mit Nucleophilen, die Fluorverbindungen hingegen sind nahezu inert^[95].

1.3 Siliciumverbindungen mit höheren Koordinationszahlen

Es wurde lange Zeit angenommen, daß eine Erweiterung der Koordinationssphäre des Siliciums über eine Koordinationszahl von sechs hinaus nicht möglich sei. Man vermutete daß durch Ausbildung von schwachen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Kontakten die Energiezunahme, welche sich aus der verminderten Molekül- und Kristallsymmetrie ergeben würde, nicht kompensiert werden kann^[96]. Dennoch gelang die Synthese und Charakterisierung von einigen sieben- bzw. achtfach koordinierten Siliciumverbindungen (Abb. C12).

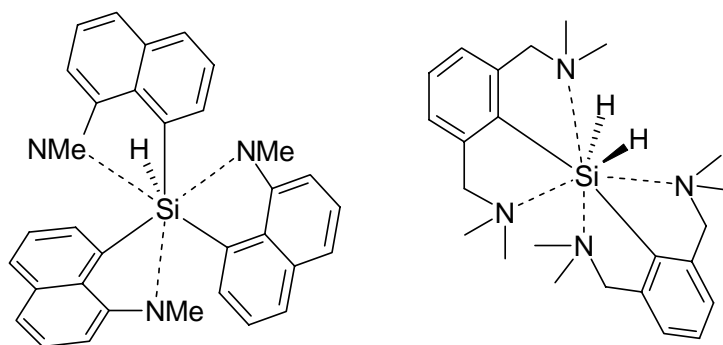


Abb. C12: Beispiele für sieben^[97]- und achtfache^[98] Koordination am Silicium.

Bei der linken Verbindung mit überkappt tetraedrischer Koordinationsgeometrie am Siliciumatom, beobachtet man mit 2.90 Å relativ kurze Si··N-Abstände, welche aber hauptsächlich durch die Ringgeometrie erzwungen werden und nicht auf starke Si··N-Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Das rechts abgebildete, von zwei Pincer-Liganden koordinierte H-Silan besitzt ebenfalls ein tetraedrisches Grundgerüst, bei dem die vier koordinierenden N-Atome ein zusätzliches Tetraeder bilden. Auch hier muß man korrekterweise von [4+4]-koordinierten Siliciumatomen sprechen, da nur schwache Si··N-Kontakte vorliegen und das tetraedrische Grundgerüst weitgehend erhalten bleibt.

Ein interessantes Beispiel mit heptakoordiniertem Silicium wurde vor einigen Jahren von Kano und Mitarbeitern^[99] veröffentlicht. Es handelt sich hierbei um ein von Dithiocarboxylatliganden heptakoordiniertes Disilan (Abb. C13). Bis dato waren weder hyperkoordinierte Disilane noch heptakoordinierte Siliciumverbindungen mit Schwefeldonoren bekannt.

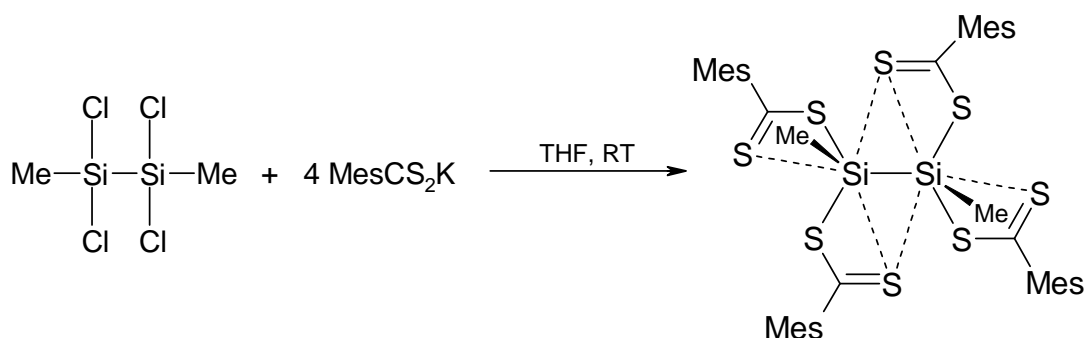


Abb. C13: Darstellung eines heptakoordinierten Disilans.

Die Verbindung besitzt eine zweifach überkappte tetraedrische Koordinationsgeometrie an beiden Silicium-Atomen. Die Si··S-Abstände betragen im Mittel zwischen 3.06 und 3.43 Å und liegen somit knapp unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Si und S (3.90 Å).

Dennoch muß hier von sehr schwachen Silicium-Schwefel-Kontakten ausgegangen werden, da die Summe der Kovalenzradien für Silicium und Schwefel (2.22 \AA) deutlich überschritten wird.

Weitere interessante Beispiele für $[4+4]$ -koordiniertes Silicium, in denen Fluoratome bzw. β -ständige Stickstoffatome als Donoren fungieren sind in Abb. C14 dargestellt:

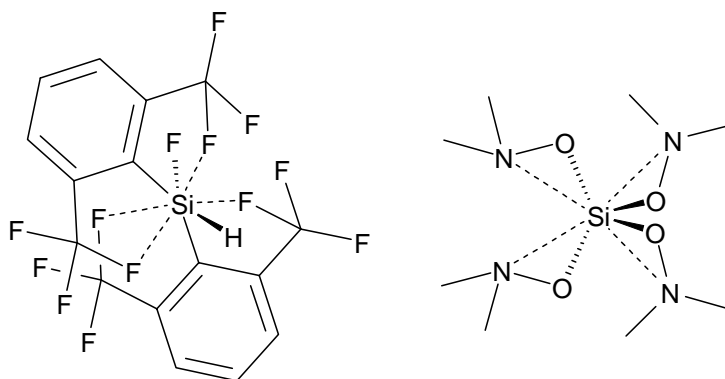


Abb. C14: Beispiele für $[4+4]$ -koordinierte Silicium-Verbindungen.

Beide Verbindungen besitzen eine vierfach überkappte tetraedrische Geometrie. Die $\text{Si} \cdots \text{F}$ -Abstände beim Fluor-koordinierten Silan betragen zwischen 2.72 und 3.12 \AA und sind somit deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Si und F (3.35 \AA)^[100]. In der rechts abgebildeten Verbindung^[22] betragen die $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstände 2.50 \AA und sind somit relativ kurz. Höhere Koordinationszahlen als acht finden sich nur noch bei Silicocenen^[101] (KZ 10). Diese beruhen aber nicht auf Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im klassischen Sinne.

Die Anwesenheit von elektronegativen Substituenten am Silicium führt im allgemeinen zu einer Verstärkung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und somit zu kürzeren Abständen zwischen Silicium und Donor. Die Elektrophilie des Siliciums wird jedoch nicht in dem Maße ihrer elektronegativen Substitution gerecht, wie man es erwarten könnte, da die Elektronendichte durch die Rückbindung der freien Elektronenpaare der Donoren erhöht wird.

In den oben gezeigten Beispiel-Verbindungen, sitzen die Donor-Zentren oftmals erst in δ -Position zum Silicium d. h. zwischen beiden Atomen ist ein Abstand von vier Bindungen. Nur das in Abb. C14 dargestellte Hydroxylaminosilan besitzt β -ständige N-Donoren. Wie bereits eingangs angesprochen, zeigen derartige Verbindungen oftmals unerwartete Reaktivitäten und Struktur motive. Im nachfolgenden Teil sollen Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen mit β -ständigen Donorfunktionalitäten näher betrachtet werden.

2 Verbindungen mit geminalen p-Block-Akzeptor- und N-Donorzentren

Bei den bisher besprochenen Verbindungen wurde zur Beurteilung der Stärke der attraktiven Donor-Akzeptor-Wechselwirkung stets der direkte Abstand zwischen Donor und Akzeptor als Maß herangezogen. Bei Molekülen mit β -ständigen Donorzentren ist diese Methode jedoch nur eingeschränkt anwendbar, da berücksichtigt werden muß, daß die wechselwirkenden Atome nur zwei Bindungen voneinander entfernt sind. Bei Verbindungen der Hydroxylamin-Klasse mit Sauerstoffatomen als verbrückender Einheit (Si-O-N-Atomabfolge) konnte beispielsweise gezeigt werden, daß der Abstand zwischen Silicium und Stickstoff bei einem theoretischen Si-O-N-Winkel von 180° ca. 3.10 \AA betragen würde. Obwohl davon auszugehen ist, daß bei einem linearen Si-O-N-Rückgrat, attraktive Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptorzentrum naturgemäß keine Rolle spielen können, ist der Abstand zwischen den Silicium- und Stickstoffatomen mit 3.10 \AA dennoch erheblich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Si- und N-Atomen (3.54 \AA).

Verbindungen mit geminalen Donorzentren, bei denen attraktive Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beobachtet werden konnten, weisen typischerweise verengte E-X-N-Winkel auf (Abb. C15). Je stärker die beobachtete Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorzentrum ist, um so spitzer fällt der entsprechende E-X-N-Winkel aus. Der verengte E-X-N-Winkel kann den korrespondierenden E-X-N-Winkeln strukturell ähnlich aufgebauter bzw. isoelektronischer Referenz-Verbindungen ohne Donor-Akzeptor-Wechselwirkung direkt gegenübergestellt werden.

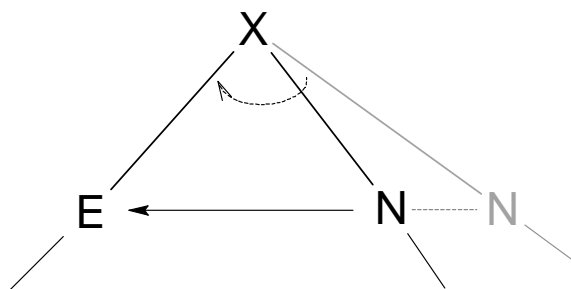


Abb. C15: Schematische Darstellung des E-X-N-Winkels, welcher bei zunehmender Donor-Akzeptor-Wechselwirkung verengt wird.

Solche Referenz-Verbindungen besitzen anstelle eines Donorzentrums eine isoelektronische Funktionalität ohne freie Elektronenpaare oder es handelt sich um ein Derivat der zu untersuchenden Verbindung bei der das Donorzentrum durch eine starke Lewis-Säure wie z. B. BH_3 blockiert wurde. In beiden Fällen lassen sich durch einen direkten Vergleich der E-X-N-Winkel in gewissen Grenzen Aussagen über die Stärke der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung treffen.

Prinzipiell sind bei Verbindungen mit E-X-N-Atomabfolge mindestens vier verschiedene Struktur motive denkbar (Abb. C16). Bei zu schwachen Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptorzentrum läßt sich keine Attraktion beobachten (a). Liegt hingegen eine starke Wechselwirkung vor, so kommt es zur Ausbildung von intramolekularen Wechselwirkungen und damit zu Dreiringstrukturen (b), falls die Spacer-Gruppe X eine hinreichende große Flexibilität besitzt. Sollte dies nicht der Fall sein, so beobachtet man die Ausbildung von Sechsring-Dimeren (c) bzw. auch oligomeren oder polymeren Aggregaten (d).

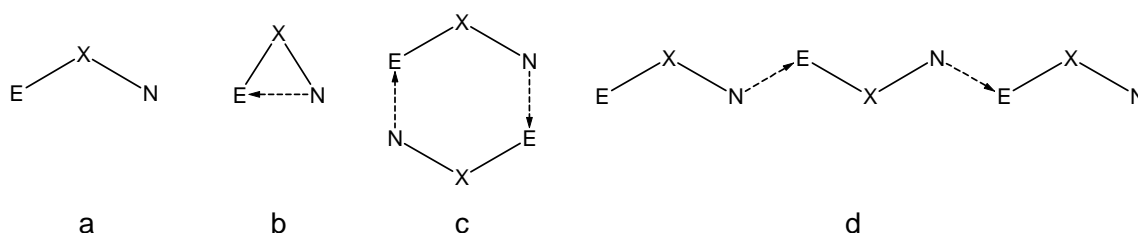


Abb. C16: Die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beeinflusst maßgeblich die Art der Aggregation.

2.1 β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen N und Gruppe-13-Elementen

Aufgrund ihrer Elektronenlücke und einer sich daraus ergebenden harten Lewis-Acidität sollten bei Gruppe-13-Elementen β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen keine Seltenheit sein. Dennoch ist die Palette der bisher synthetisierten Verbindungen noch relativ klein. Die meisten bisher näher charakterisierten Verbindungen mit geminalen N-Donorzentren wurden in der Arbeitsgruppe von N. W. Mitzel durch C. Lustig^[102] und M. Woski^[103] synthetisiert. Eine signifikante intramolekulare β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist bisher nur bei einigen Borverbindungen (Abb. C17) und Aluminium-Hydraziden^{[104], [105]} beobachtet worden.

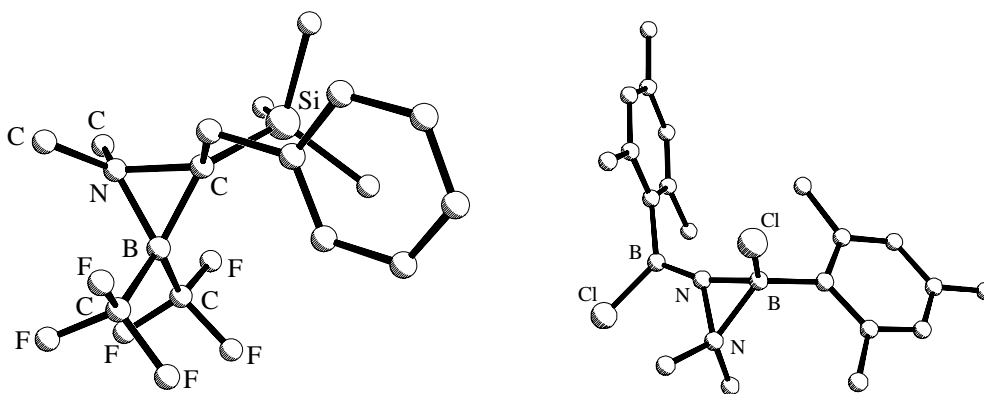


Abb. C17: Kristallstrukturen von $[(CF_3)_2B](Me_2N)C(SiMe_3)(Benz)$ ^[106] und $(ClMesB)_2NNMe_2$ ^[107].

Die linke Verbindung mit B-C-N-Grundgerüst weist eine intramolekulare Dreiringstruktur auf. Der starke Elektronenzug der beiden CF_3 -Gruppen am Bor, sowie die sterisch anspruchsvolle Benzylgruppe spielen bei der Aggregation eine entscheidende Rolle. Die rechte Verbindung besitzt ein B-N-N-Rückgrat und weist ebenfalls eine starke Interaktion zwischen einem der beiden Boratome und dem β -ständigen Donor-Stickstoffatom auf, was wie im vorherigen Beispiel ebenfalls zu einem Dreiring-Strukturmotiv führt.

Bei Aluminium und Gallium-Verbindungen beobachtet man in der Regel di- und trimere Strukturen (Abb. C18). Beispiele für dimere Aggregationsformen mit Sechsring-Sesselstruktur sind $Me_2AlCH_2NMe_2$ und $Me_2GaCH_2NMe_2$. Die beiden Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe ($P\bar{1}$). Wie in Lösung und Gasphase dimerisieren beide Substanzen auch im Festkörper über intermolekulare dative M-N-Bindungen zu Sechsringen.

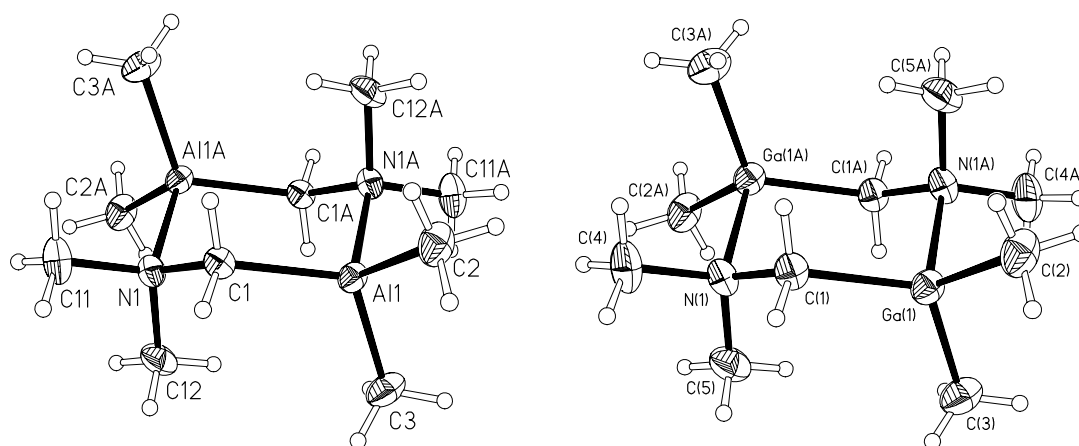


Abb. C18: Kristallstrukturen von $Me_2AlCH_2NMe_2$ ^[102] und $Me_2GaCH_2NMe_2$ ^[102].

In beiden Verbindungen sind die M-C-N-Winkel mit 121.0° (Al) bzw. 119.7° (Ga) erheblich größer als der Tetraederwinkel, was deutlich macht, daß keine intramolekulare Wechselwirkung vorliegt. Bei ähnlich aufgebauten Verbindungen mit sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen am Akzeptor- und Isopropyl-Gruppen am Donorzentrum, wurden ebenfalls nur intermolekulare Aggregate beobachtet^[108].

Interessante Strukturen lassen sich erhalten, wenn man doppelt lithiiertes *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin^[109] mit Alkylaluminium- bzw. Galliumchloriden umsetzt. Es resultiert eine 1,4-Diazanorbomanstruktur, die sich durch intramolekulare Koordination der beiden Akzeptoratome an das jeweils entferntere N-Donor-Atom ergibt.

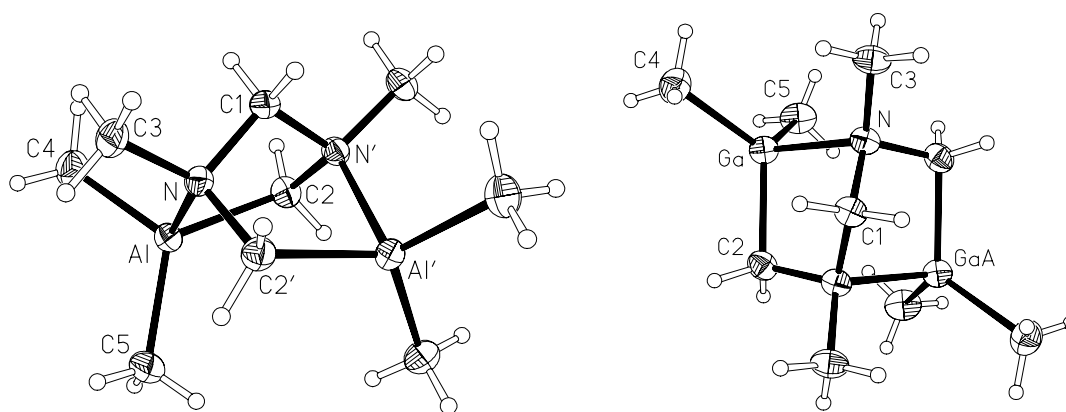


Abb. C19: Festkörperstrukturen von 1,2,2,4,5,5-Hexamethyl-2,5-dialumina-1,4-diazanorboman^[102] und der homologen Gallium-Verbindung^[102].

Selbst bei einer Substitution der metallständigen Methylgruppen durch sperrige *tert*-Butyl-Gruppen, beobachtet man weiterhin die Ausbildung einer Norbornanstruktur^[103].

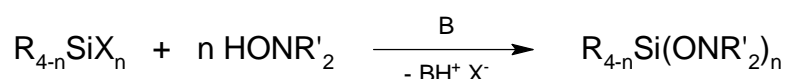
2.2 β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen N und Gruppe-14-Elementen

2.2.1 O-Hydroxylamine und Oximatoverbindungen (E-O-N-Rückgrat)

Diese Verbindungsklassen wurden bisher am detailliertesten untersucht. Vor allem die Arbeiten von U. Losehand^[29] sind an dieser Stelle hervorzuheben, der an einfachen Modell-

systemen nachweisen konnte, daß insbesondere Siliciumverbindungen mit stark elektronenziehenden Halogensubstituenten oftmals eine ausgeprägte Wechselwirkung mit dem β -ständigen N-Donor zeigen.

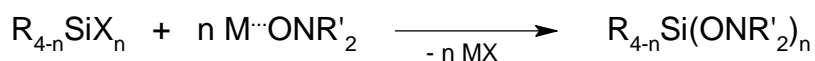
Die Synthese von Si-O-N-Verbindungen erfolgt üblicherweise mit den gängigen Methoden^[110] zur Darstellung von Siliciumalkoxiden. Die einfachste Möglichkeit ist die Kondensation von Halogensilanen mit OH-funktionellen *N,N*-Diorganohydroxylaminen bzw. -oximen in Anwesenheit einer Hilfsbase^[111].



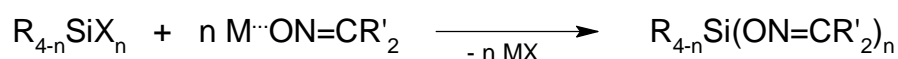
R = organyl; X = Cl, Br, I; B = organ. Base

Die Reaktion mit Aldoximen und Ketoximen erfolgt analog. Als Hilfsbase verwendet man hauptsächlich große organische Basen wie z. B. das Pyridinderivat 2,6-Lutidin. Neben einer geringen Flüchtigkeit, besitzt diese Hilfsbase so gut wie keine Koordinationstendenz, weshalb Adduktbildungen^[112] unterdrückt werden können. Ein gravierender Nachteil der baseninduzierten Kondensation ist die Entstehung von zum Teil löslichen Lutidinium-Salzen, welche sich bei der Aufarbeitung manchmal nur sehr schwer vom Produkt abtrennen lassen.

Die Umsetzung von *O*-metallierten *N,N*-Dialkylhydroxylaminen und -oximen mit Halogensilanen hat sich als bessere Methode zur Synthese von Si-O-N-Verbindungen erwiesen, da sich die entstehenden Lithiumhalogenide ohne Probleme aus dem Reaktionsgemisch durch Abkondensieren des flüchtigen Produktgemisches abtrennen lassen^[113].



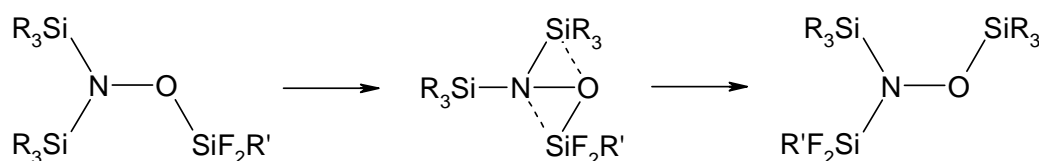
R = organyl; X = F, Cl, Br, I; M = Li, Na



Nach den beiden beschriebenen Methoden lassen sich grundsätzlich auch die homologen Germanium- und Zinnverbindungen herstellen. Die Reaktionen sind erstaunlich gut beherrschbar, obwohl lithiierte Hydroxylamine und Gruppe-14-Organohalogenide eine hohe Reaktivität besitzen. Durch stöchiometrischen Einsatz von z. B. H_2SiCl_2 läßt sich daher zusam-

men mit LiONMe_2 gezielt entweder die monosubstituierte Verbindung $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ oder die zweifach substituierte Verbindung $\text{H}_2\text{Si(ONMe}_2)_2$ synthetisieren^[118].

Bei silylierten Hydroxylaminen beobachtet man dyotrope Umlagerungsreaktionen, bei denen Me_3Si -Gruppen am N-O-Gerüst wandern^{[114], [115], [116]}. Vor einigen Jahren konnten dyotrope Umlagerungen auch bei Organo(flurosilyl)hydroxylaminen nachgewiesen werden^[117], bei denen vermutet wird, daß auch intramolekulare β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Si- und N-Atomen eine wichtige Rolle spielen könnten.



Die meisten Silylhydroxylamine sind sehr flüchtig und lassen sich gut mittels fraktionierender Kondensation durch eine Folge von unterschiedlich temperierten Kühlfallen aufarbeiten und im Anschluß daran mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie untersuchen. Die Anwesenheit der NMR-aktiven Kerne ^1H , ^{13}C , $^{14/15}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F und ^{29}Si ermöglicht außerdem eine Multikern-NMR-spektroskopische Charakterisierung.

Der Energieinhalt des Aminoxyhydridosilans $\text{H}_2\text{Si(ONMe}_2)_2$ wird durch rasches Erhitzen über 100°C zum Teil explosionsartig freigesetzt und entspricht in etwa der Energiemenge^[118], die beim Zerfall einer gleichen Menge von Stickstoffwasserstoffsäure freigesetzt wird (ca. 600 kJ/mol).

Chlorierte und fluorierte Siliciumverbindungen neigen bereits bei Raumtemperatur zu Redistributionsreaktionen. $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ wandelt sich beispielsweise langsam in SiCl_4 und $\text{Cl}_2\text{Si(ONMe}_2)_2$ um. Die homologe Germaniumverbindung weist diesbezüglich eine noch geringere Stabilität auf. Besonders instabil ist $\text{ClHSi(ONe}_2)_2$, welches relativ rasch vorwiegend zu $\text{H}_2\text{Si(ONe}_2)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Si(ONe}_2)_2$ umlagert. Die analog aufgebaute Methylverbindung $\text{ClHSi(ONMe}_2)_2$ ist bei Raumtemperatur einige Tage lang unzersetzt haltbar.

Der einfachste Vertreter der *N,N*-Dialkylhydroxylamine ist $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ ^[119] und liefert bereits erste Hinweise auf das Vorhandensein einer intramolekularen attraktiven Wechselwirkung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen. Üblicherweise haben silylierte O-Atome stark aufgeweitete Valenzwinkel, verglichen mit dem Tetraederwinkel. So beträgt der Si-O-C-Winkel von Methoxysilan H_3SiOMe 120.6° und der Si-O-Si-Winkel von Disiloxan $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ 144.1° . Der in der Festkörperstruktur von $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ bestimmte Si-O-N-Valenzwinkel beträgt hin-

gegen nur 102.6° und der $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand 2.453 \AA . Quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311G(d,p)-Niveau geben die experimentellen Daten sehr gut wieder und zeigen auch, daß schwache intermolekulare $\text{Si}\cdots\text{O}$ -Kontakte im Festkörper nicht strukturverzerrend wirken (Abb. C20).

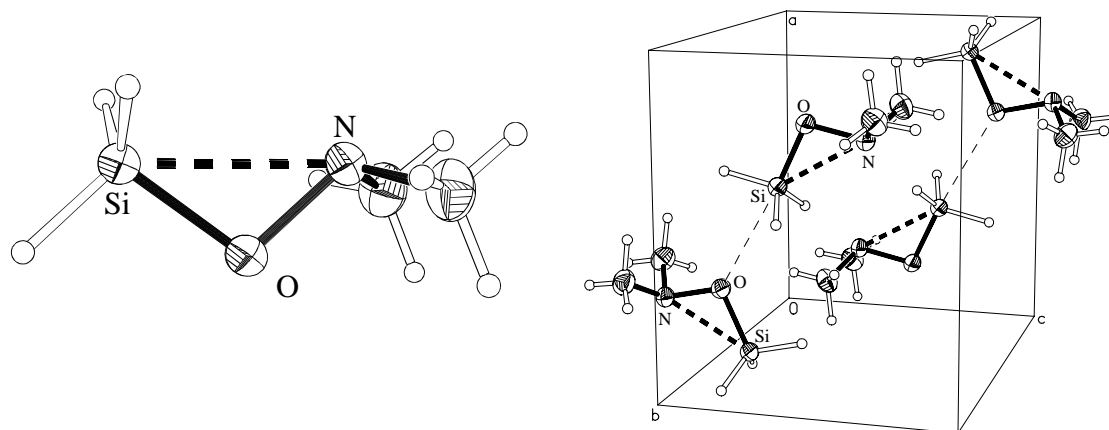


Abb. C20: Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ und ein Ausschnitt aus der Kristallpackung, in dem die intermolekularen $\text{Si}\cdots\text{O}$ -Kontakte (2.92 \AA) zu erkennen sind.

Vergleicht man die obige Struktur mit dem einfachsten Acetonoximatosilan $\text{H}_3\text{Si-O-N=CMe}_2$ ^[120] (Abb. C21), so stellt man zunächst fest, daß die intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung etwas geringer ausfällt. Der Si-O-N -Winkel ist mit 106.0° stark komprimiert im Vergleich zum isoelektronischen $\text{H}_3\text{Si-O-iPr}$ (118.4°). Der beobachtete $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand liegt mit 2.493 \AA um mehr als 1 \AA unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Stickstoff (3.54 \AA).

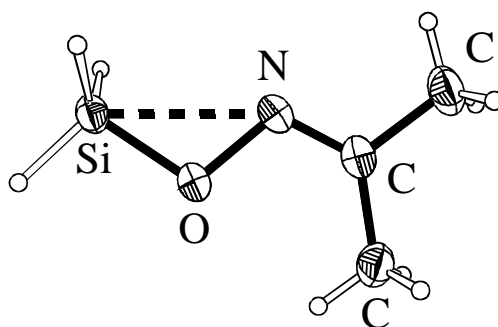


Abb. C21: Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{Si-O-N=CMe}_2$.

Offenbar bewirkt die sp^2 -Hybridisierung des Donor-Stickstoffatoms eine Erniedrigung der Basizität, was eine Herabsetzung der Donorfähigkeit im Vergleich zu sp^3 -hybridisierten N-Atomen zur Folge hat.

Die Substitution eines H-Atoms in $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ durch elektroneivere Chloratome hat bereits dramatische Auswirkungen auf die Stärke der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Im Festkörper findet man für $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ ^[39] einen Si-O-N-Winkel von lediglich 79.7° , entsprechend einem $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand von 2.028 \AA (Abb. C22).

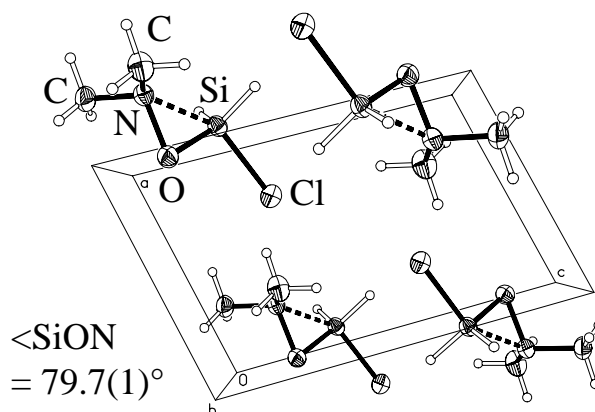


Abb. C22: Festkörperstruktur von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$, bei dem eine deutliche intramolekulare Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff zu erkennen ist.

Trotz der gesteigerten Elektrophilie des Siliciums findet man im Kristallgitter keine nennenswerten intermolekularen Kontakte. Die Durchführung einer Gasphasen-Elektronenbeugung ergab, daß der Dampf aus zwei Konformeren mit sehr unterschiedlicher Geometrie, aber annähernd gleicher Energie besteht. Ein Drittel aller Moleküle liegt hierbei als *anti*-Konformer vor, bei dem das Cl-Atom in einer Ebene mit den Silicium-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen liegt ($\angle \text{SiON}$ -Valenzwinkel = 87.1°). Die verbleibenden 67% liegen als *gauche*-Konformer vor, bei dem das Cl-Atom mit gleicher statistischer Häufigkeit jeweils links und rechts der Si-O-N-Ebene sitzt ($\angle \text{SiON}$ -Valenzwinkel = 104.7° , ClSiON -Torsionswinkel = 72.9°) (Abb. C23). Der Unterschied der Si-O-N-Winkel in beiden Konformeren zeigt, daß die $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung nicht als rein elektrostatische Anziehung zwischen einem positiv geladenen Si- und negativ geladenen N-Atom betrachtet werden kann, da die berechneten Atomladungen für beide Konformere sehr ähnlich sind.

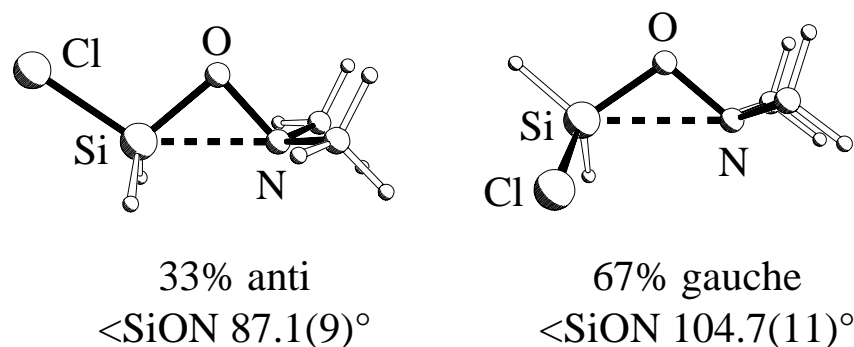


Abb. C23: Geometrie der beiden Konformere von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ in der Gasphase.

Quantenchemische Rechnungen stimmen mit den Ergebnissen der Gasphasenelektronenbeugung relativ gut überein. Anhand der oben beschriebenen Ergebnisse läßt sich erkennen, daß die β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung eine deutliche Phasenabhängigkeit besitzt. Hinzu kommt, daß die Position des Cl-Atoms offensichtlich einen erheblichen Einfluß auf die Stärke der Attraktivität zwischen Silicium- und Stickstoffatomen ausübt. Das *anti*-Konformer, welches durch die polare Umgebung im Festkörper stabilisiert vorliegt, zeigt eine stärkere Wechselwirkung des Si-Akzeptor-Zentrums mit dem N-Donor. Durch eine NBO-Analyse auf MP2/6-311G*-Niveau konnte gezeigt werden, daß die Fernhyperkonjugation $\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Cl})$ bei den einzelnen Konformeren, abhängig von der Art des anti-ständigen Atoms, einen bedeutenden Beitrag für die Stärke der resultierenden Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff ausmacht. Die Wechselwirkung ist erheblich größer im Falle einer koplanaren ClSiON-Einheit (*anti*-Stellung des Cl-Atoms) als im Falle eines nicht ebenen ClSiON-Rückgrats (*gauche*-Stellung des Cl-Atoms). Der $\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})$ -Beitrag ist hierbei deutlich geringer, verglichen mit der $\text{lp}(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Cl})$ -Wechselwirkung. Die Summe der Beiträge der negativen Hyperkonjugation der Typen $\text{lp}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})$ und $\text{lp}(\text{O}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-Cl})$ ist für beide Konformere in etwa gleich groß.

Es stellte sich die Frage, ob eine noch stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung erzielt werden kann, indem die verbleibenden zwei H-Atome von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ durch zwei weitere Cl-Atome substituiert werden. Eine Kristallstrukturanalyse und Gasphasenelektronenbeugung von $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ ^[121] lieferten jedoch ein gegenteiliges Ergebnis (Abb. C24).

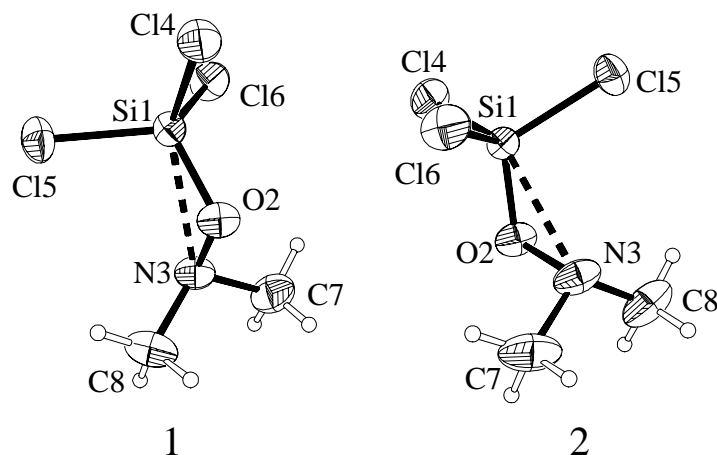


Abb. C24: Festkörperstruktur von $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.

Entgegen den Erwartungen beträgt der Si-O-N-Winkel hier nur 103.0° im Kristall und 105.6° in der Gasphase. Das monochlorierte $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ besitzt einen um 23° kleineren Si-O-N-Winkel als die trichlorierte Verbindung. Eine sterische Repulsion zwischen den *gauche*-ständigen Cl-Atomen und der NMe_2 -Gruppe in $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ ist hierbei nicht ausschlaggebend, da die Abstände zwischen den Cl-Atomen und den nächsten H-Atomen der NMe_2 -Gruppe deutlich länger sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von Cl und H. Das Sili-cium-Atom besitzt aufgrund der drei Chlor-Substituenten zwar eine wesentlich positivere Partia-lladung als in der monochlorierten Verbindung, gleichzeitig liegt aber auch eine erheblich größere sterische Überladung und eine damit einhergehende Abschirmung gegenüber dem freien Elektronen-paar der NMe_2 -Gruppe vor. Die homologe Germaniumverbindung $\text{Cl}_3\text{Ge-O-NMe}_2$ ^[121] zeigt ebenfalls eine nur schwache $\text{Ge}\cdots\text{N}$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Man beobachtet in der Gasphase einen Ge-O-N-Winkel von 104.0° (Abb. C25).

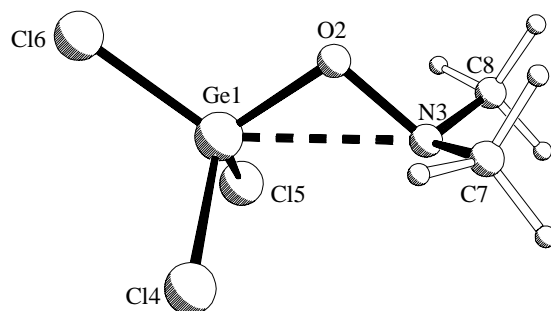


Abb. C25: Gasphasenstruktur von $\text{Cl}_3\text{Ge-O-NMe}_2$.

Eine monofluorierte Silicium-Verbindung sollte demnach eine noch stärkere β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aufweisen als $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$. Bisherige Darstellungsversuche für $\text{FH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ schlugen jedoch fehl. Eine quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau ergab für diese Verbindung einen Si-O-N-Winkel von 90.0° und einen $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand von 2.229 \AA für das entsprechende *anti*-Konformer^[125] mit C_s -Symmetrie. Die Ergebnisse der Rechnungen stimmen oftmals nur mit den Ergebnissen der Gasphasenelektronenbeugung gut überein, da etwaige Packungseffekte, sowie die polare Umgebung des Gitters rechnerisch nicht berücksichtigt wurden, in der Praxis aber einen enormen Einfluß auf die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung für die Festkörperstruktur haben. Die trifluorierte Verbindung $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ ^[38] konnte synthetisiert und sowohl röntgenographisch als auch durch Elektronenbeugung in der Gasphase strukturell charakterisiert werden (Abb. C26).

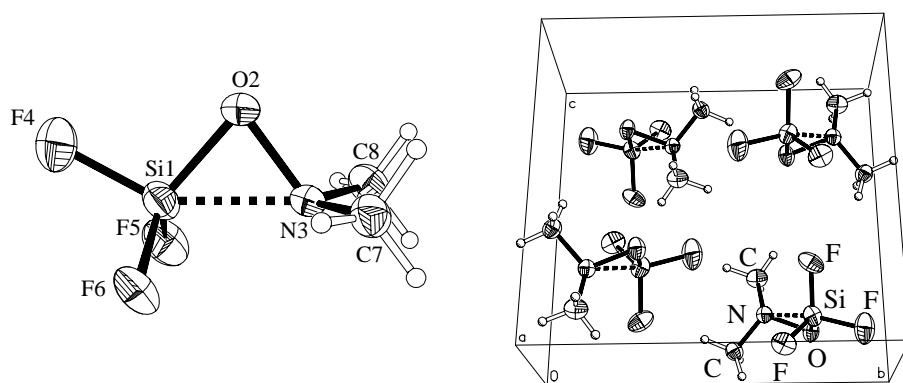


Abb. C26: Festkörperstruktur und Elementarzelle von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$.

Die Verbindung besitzt annähernd C_s -Symmetrie (F4-Si-O-N-Spiegelebene) und die bisher stärkste beobachtete Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen geminalen Si- und N-Atomen. Der Si-O-N-Winkel beträgt nur noch 77.4° und der $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand liegt mit 1.963 \AA knapp über dem für gängige Si-N-Einfachbindungen ($\approx 1.75 \text{ \AA}$). Das Siliciumatom besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, wobei die Atome F5 und F6 pseudo-äquatoriale Positionen einnehmen. Der Si-F4-Abstand ist dementsprechend mit 1.585 \AA etwas länger als die Abstände zu den anderen beiden Fluor-Atomen, die im Mittel 1.57 \AA betragen. Auch bei dieser Verbindung beobachtet man einen deutlich kleineren Si-O-N-Winkel im Kristall verglichen mit dem in der Gasphase (94.4°). Der entsprechend etwas längere $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand in der Gasphase (2.278 \AA) spricht dennoch für eine ausgeprägte Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, da dieser Wert um mehr als 1 \AA unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien

für Si und N liegt (3.54 \AA). Die starke Verzerrung der Geometrie der F_3Si -Gruppe im Festkörper ist in Lösung dynamisch gemittelt und im ^{19}F -NMR-Spektrum selbst bei -90°C nicht beobachtbar. *Ab-initio*-Berechnungen eines Teiles der Potentialhyperfläche auf MP2/6-31G*-Niveau zeigten, daß für eine Verdrehung der F_3Si -Gruppe bezüglich des Molekülrests nur 22 kJ/mol notwendig sind. Abhängig vom F_4SiON -Torsionswinkel ändert sich der Si-O-N-Winkel hierbei um bis zu 25° (Abb. C27). Diese Ergebnisse untermauern die experimentellen NMR-Befunde.

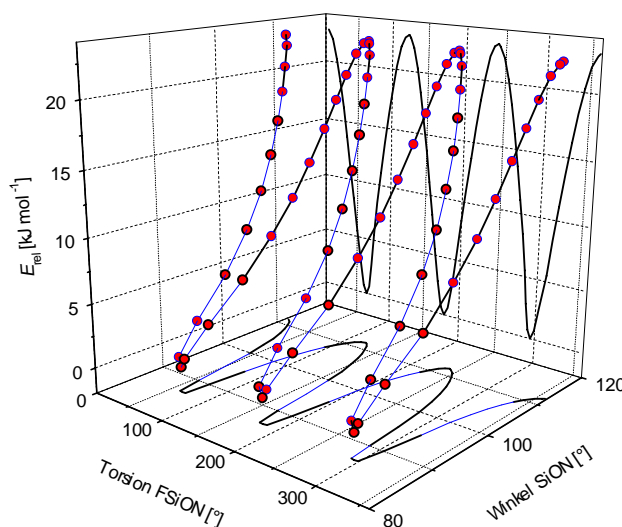


Abb. C27: Eine Verdrehung der F_3Si -Gruppe gegenüber dem Molekülrest bewirkt eine substantielle Veränderung des Si-O-N-Winkels. Die seitliche Projektion soll die Energieänderung relativ zum Grundzustand verdeutlichen.

2.2.2 Hydrazine (E-N-N-Grundgerüst)

Die Palette der Hydrazin-Verbindungen mit β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist bislang sehr überschaubar. Es wurden bisher nur wenige Verbindungen synthetisiert, an denen eine entsprechende Wechselwirkung zwischen Silicium als Akzeptor- und Stickstoff als Donorzentrum studiert worden ist. Beim Versuch $Si(NMeNMe_2)_4$ ^[122] aus $SiCl_4$ und vier Äquivalenten $Li-NMeNMe_2$ zu synthetisieren, werden lediglich zwei Cl-Substituenten durch Hydrazin-Reste ausgetauscht und man erhält als dominierendes Produkt die doppelt substituierte Verbindung $Cl_2Si(NMeNMe_2)_2$ (Abb. C28). Die vierfach substituierte Spezies läßt sich nur in Spuren mittels GC-gekoppelter Massenspektrometrie aus dem Rohproduktgemisch nachweisen. Man erhält

das Hauptprodukt in 51%-iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit (Smp. 6°C), die sich bei Temperaturen über 100°C unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

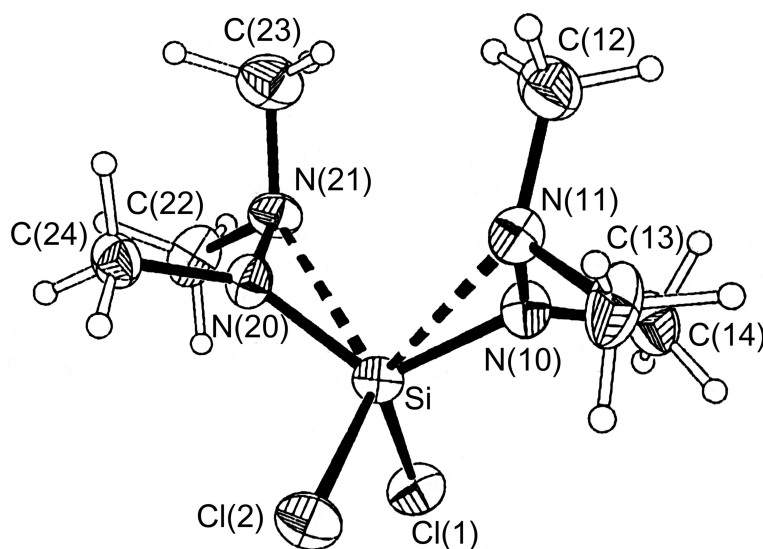


Abb. C28: Kristallstruktur von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NMeNMe}_2)_2$.

Vermutlich spielt der relativ kleine Kovalenzradius von Silicium eine entscheidende Rolle bei der unvollständigen Substitution aller Cl-Atome. Das Silicium-Atom besitzt eine [4+2]-koordinierte Geometrie, der ein verzerrt tetraedrisches Strukturmotiv zugrunde liegt. Die Si-N-Abstände sind mit 1.666 und 1.672 Å relativ kurz, was auf den starken Elektronenzug der beiden Cl-Atome zurückzuführen ist. Vergleichbar kurze Si-N-Bindungen finden sich in den Gasphasen-Strukturen von elektronegativ substituierten Silylaminen wie z. B. bei $\text{ClH}_2\text{Si-NMe}_2$ ^[123] (1.681 Å) und $\text{Cl}_3\text{Si-NMe}_2$ ^[124] (1.657 Å). Die Si-N-N-Winkel sind auf 107.7° verengt und die resultierenden Si...N-Abstände sind mit 2.514 Å mit denen in gängigen sechsfach-koordinierten Silicium-Verbindungen (2.50 – 2.81 Å)^[51] vergleichbar. Die attraktive Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff ist dennoch als relativ schwach einzustufen, da weder die Si-Cl- noch die Si-N-Bindungen signifikant verlängert sind.

Führt man die oben beschriebene Reaktion mit GeCl_4 durch, so erhält man ausschließlich das tetrasubstituierte Produkt $\text{Ge}(\text{NMeNMe}_2)_4$ ^[122] (Abb. C29). Die Substanz läßt sich im Vakuum durch vorsichtige Destillation (0.05 mbar/80°) aufarbeiten, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über 140°C unter rapider Stickstoffentwicklung.

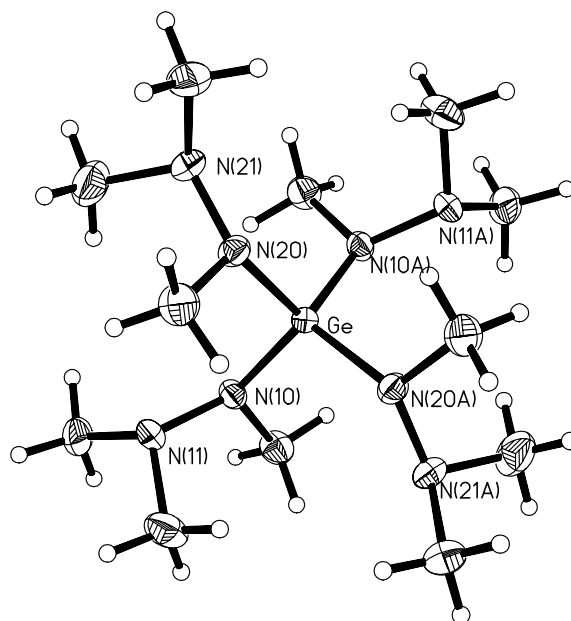
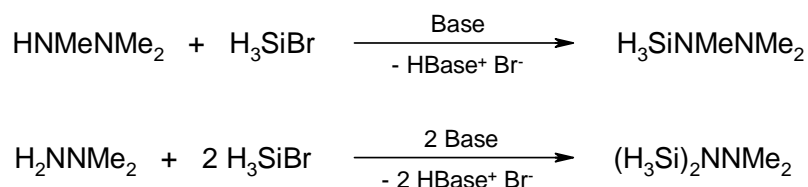


Abb. C29: Festkörperstruktur von $\text{Ge}(\text{NMeNMe}_2)_4$.

Die Ge-N-Bindungslängen liegen mit 1.834 Å und 1.828 Å im normalen Wertebereich. Im Gegensatz zu $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NMeNMe}_2)_2$ findet man hier keine Erweiterung der Koordinationssphäre des Zentralatoms. Die tetraedrische Geometrie am Germaniumatom bleibt nahezu unverändert. Anhand der relativ weiten Ge-N-N-Winkel mit durchschnittlich 114.0° , sowie der großen $\text{Ge} \cdots \text{N}$ -Abstände mit 2.750 Å und 2.753 Å ist zu erkennen, daß keine attraktive Wechselwirkung zwischen Germanium und Stickstoff vorliegt.

Zwei wichtige Vertreter der Hydrazine mit einer schwachen β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff, sind $\text{H}_3\text{Si-NMeNMe}_2$ ^[125] und das doppelt silylierte $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ ^[125]. Man erhält die Verbindungen durch Kondensation von Bromsilan mit Trimethylhydrazin bzw. *N,N*-Dimethylhydrazin in Anwesenheit von 2,6-Lutidin als Hilfsbase.



Röntgenographische Untersuchungen konnten zeigen, daß die mittleren N-Atome bei beiden Verbindungen planar koordiniert sind (Abb. C30). Typischerweise erwartet man für silylierte Hydrazine, bei denen keine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorliegt, Si-N-N-Winkel die in etwa 120° betragen.

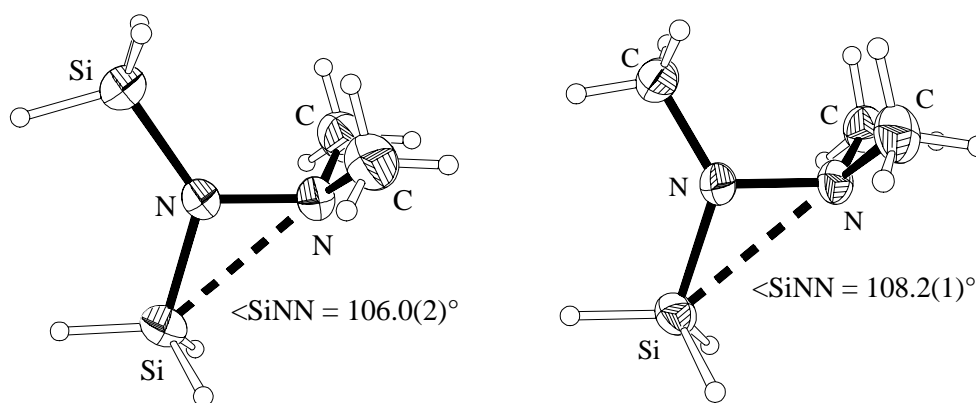


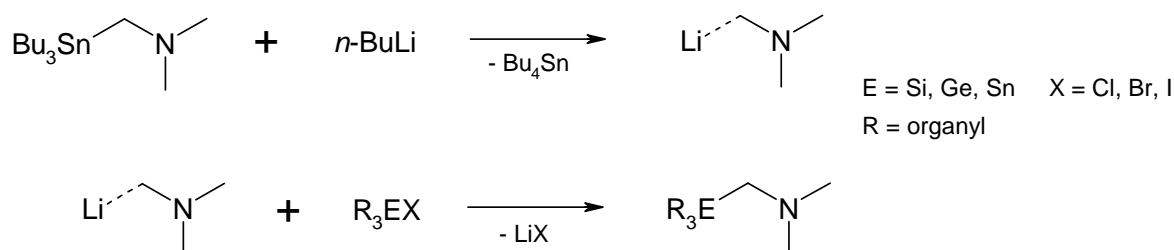
Abb. C30: Kristallstrukturen von $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ und $\text{H}_3\text{Si-NMeNMe}_2$.

Es finden sich Si-N-N-Winkel, die deutlich kleiner sind als der Idealwert. Für die monosilylierte Verbindung beträgt der Si-N-N-Winkel 108.2° , wohingegen das disilylierte Hydrazin mit 106.0° einen noch etwas kleineren Winkel aufweist. Beide Verbindungen liegen im Kristallgitter monomer vor und zeigen keinerlei intermolekulare Kontakte. Die Donor-Stickstoffatome besitzen hierbei jeweils eine pyramidale Koordinationsgeometrie. Die experimentellen Ergebnisse werden auch durch die Theorie relativ gut wiedergegeben. Rechnungen ergaben für die Si-N-N-Winkel 109.1° für $\text{H}_3\text{Si-NMeNMe}_2$ und 104.0° für das doppelt silylierte Hydrazin.

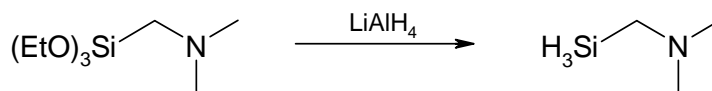
Quantenchemischen Rechnungen auf MP2/6-311G**-Niveau zufolge verstärkt sich die intramolekulare Wechselwirkung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen enorm, sobald ein einzelnes H-Atom einer Silyl-Gruppe durch ein stark elektronegatives Fluoratom substituiert wird^[125]. Man erwartet für die resultierenden Verbindungen $\text{FH}_2\text{Si-NMeNMe}_2$ und $\text{FH}_2\text{Si-N}(\text{SiH}_3)\text{NMe}_2$ Si-N-N-Winkel von 103.1° bzw. 93.9° . Während beim Fluorsilyl-Derivat von Trimethylhydrazin das Fluoratom nur einen kleinen Effekt bezüglich einer Verstärkung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zeigt, verkleinert sich der Si-N-N-Winkel beim doppelt silylierten Hydrazin deutlich. Offensichtlich scheint der Elektronenschub einer elektropositiven Gruppe am *Spacer*-Stickstoffatom erforderlich zu sein, um dessen Flexibilität dahingehend zu erhöhen, daß eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen Silicium und dem Donor-Zentrum überhaupt zustande kommen kann.

2.2.3 Aminomethane (E-C-N-Atomabfolge)

Obwohl die Palette der Aminomethan-Verbindungen relativ groß ist, konnte bisher bei keiner Verbindung eine markante intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beobachtet werden. Die Synthese von Gruppe 14-Element-Verbindungen mit geminalen N-Donoratomen erfolgt oftmals mittels Transmetallierung einer Aminomethylzinn-Verbindung^[126] und anschließender Umsetzung mit dem jeweiligen Organoelementhalogenid.



Hydridosilane sind jedoch nur durch Reduktion der entsprechenden Alkoxyverbindung^[41] mit Lithiumalanat zugänglich, da eine Umsetzung von Halogenhydridosilanen mit LiCH_2NR_2 nicht erfolgreich verläuft.



Synthese von *N,N*-Dimethylaminomethylsilan durch Reduktion der Trialkoxyverbindung mit LiAlH_4 .

Die nach der ersten Methode synthetisierte Verbindung $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$ ^[127] konnte kristallographisch untersucht werden und zeigt keinerlei attraktive Wechselwirkung zwischen Zinn- und Stickstoffatomen (Abb. C31). Der Sn-C-N-Winkel ist mit 113° etwas größer als der Tetraederwinkel. Der überaus große $\text{Sn} \cdots \text{N}$ -Abstand ist mit 3.05 \AA um ca. 1 \AA größer als die Summe der Kovalenzradien von Sn und N (2.10 \AA). Das Molekül besitzt eine gestaffelte Konformation zwischen der CH_2 - und der NMe_2 -Gruppe, in welcher das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom nicht in Richtung des Akzeptorzentrums zeigt. Die homologe Germanium^[41]- bzw. Siliciumverbindung besitzt quantenchemischen Rechnungen zufolge eine ähnliche Struktur, bei der ebenfalls keine attraktiven Wechselwirkungen auftreten. Von $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NMe}_2$ ^[127] wurde eine Strukturanalyse mittels Elektronenbeugung in der Gasphase durchgeführt, wobei

man einen Si-C-N-Winkel von 114.7° fand. *Ab-initio*-Methoden konnten diesen experimentellen Befund bestätigen.

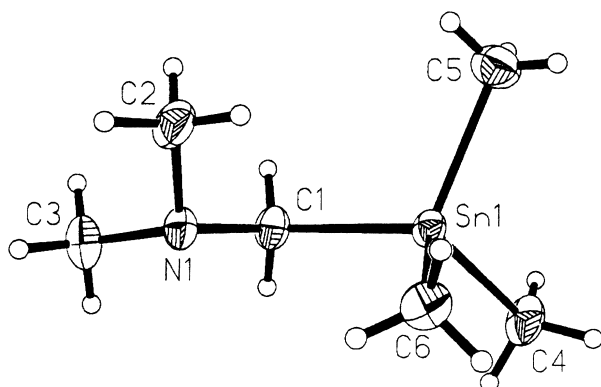


Abb. C31: Festkörperstruktur von $\text{Me}_3\text{Sn-CH}_2\text{-NMe}_2$.

Wie es scheint, ist Kohlenstoff als verbrückende Einheit von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen geminalen Donor- und Akzeptorzentren weniger leicht deformierbar, als NR- oder O-Einheiten. Man hofft jedoch substantielle Fortschritte bei der Suche und Präparation von Aminomethylverbindungen mit prägnanten β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu erzielen.

Kapitel D

Neue Ergebnisse

Im nachfolgenden Teil werden die Forschungsergebnisse der vorliegenden Arbeit präsentiert und diskutiert. An einigen Stellen wird hierbei auch auf noch unveröffentlichte Ergebnisse aus eigener Vorarbeit^[128] Bezug genommen. Jüngst erhaltene Daten, speziell aus Elektronenbeugungsexperimenten, werden in diesem Zusammenhang erörtert und mit anderen Resultaten dieser Arbeit verglichen.

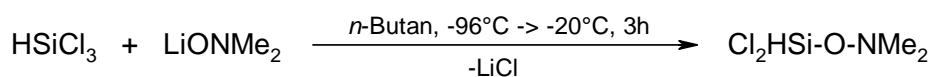
1 Hydroxylamine (E-O-N-Atomsequenz)

1.1 *N,N*-Dimethylhydroxylaminodichlorsilan $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$

Anhand der bisher dargestellten Chlorsilyl-Hydroxylamine $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ und $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ konnte eindrucksvoll gezeigt werden, daß die Stärke der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zum einen durch eine starke sterische Überladung verringert wird, andererseits in hohem Maße von der Stellung des elektronegativen Cl-Substituenten relativ zum Si-O-N-Grundgerüst abhängt. Die Synthese und Charakterisierung eines silylierten Hydroxylamins mit zwei Si-ständigen Cl-Atomen schien daher sinnvoll, um die oben genannten Effekte weiter zu studieren und die Reihe der bestehenden chlorsubstituierten Silylhydroxylamine zu vervollständigen. Man würde erwarten, daß die Stärke der attraktiven Wechselwirkung bei $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$ eine Mittelstellung zwischen der der mono- und der trichlorierten Verbindung einnimmt.

Darstellung:

Die Synthese der Verbindung erfolgt durch Umsetzung eines Überschusses an Trichlor-silan mit *O*-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin in *n*-Butan als Lösungsmittel bei -96°C .



Man erhält das Produkt in befriedigender Ausbeute durch vorsichtige Destillation als klare, farblose, überaus luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, welche bei tiefer Temperatur glasartig erstarrt. Die Substanz raucht bei Handhabung an feuchter Raumluft sehr stark.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung wurde durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{15}N und ^{29}Si sowie GC-gekoppelter Massenspektrometrie bewiesen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale entsprechen den Erwartungen. Das ^{15}N -NMR-Signal liegt mit -239.5 ppm im Bereich für *O*-silylierte Hydroxylamine und ist mit den ^{15}N -NMR-Verschiebungen von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ (-228.9 ppm) und $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-229.4 ppm) vergleichbar. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -46.7 ppm. Interessanterweise liegt das ^{29}Si -Signal genau zwischen den Werten der chemischen Verschiebungen von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ (-54.6 ppm) und $\text{Cl}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-42.4 ppm). Die chemische Verschiebung der monochlorierten Verbindung, welche auch die stärkste β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung besitzt, ist am kleinsten. Im Gasphasen-IR-Spektrum lassen sich die Banden der Si-H-Valenzschwingungen bei 2250 cm^{-1} sehr gut erkennen (Abb. D1).

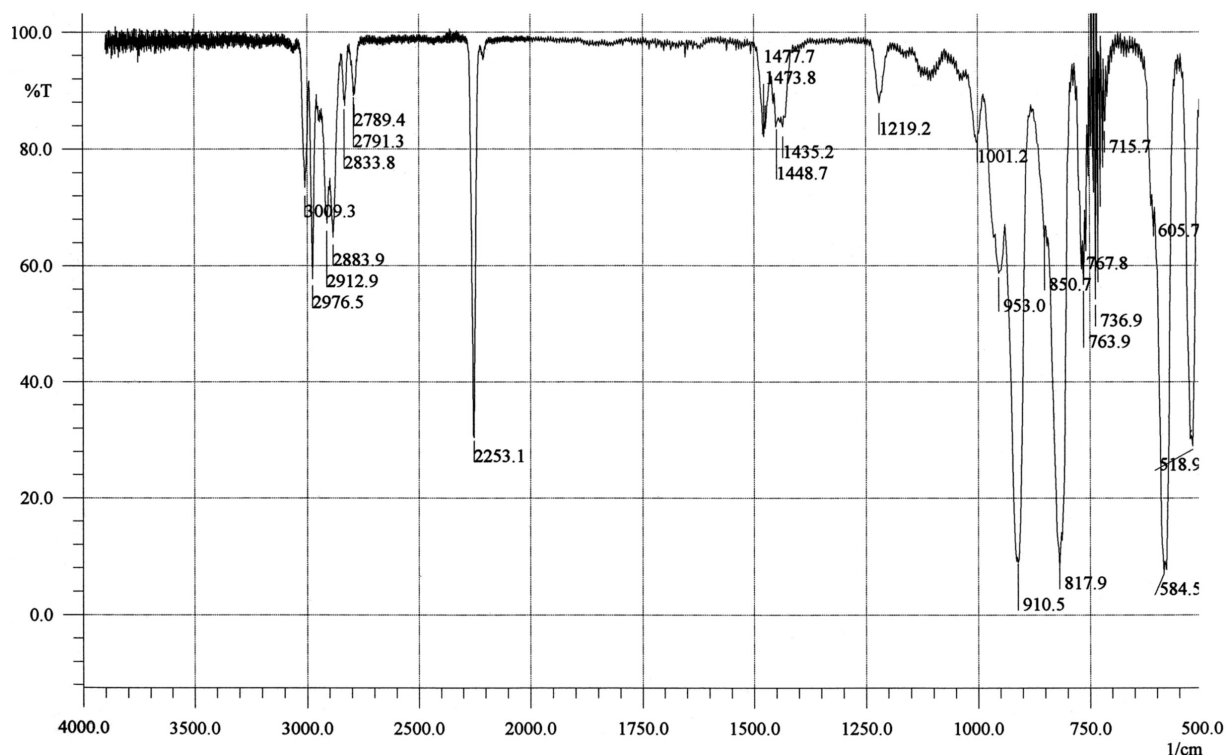


Abb. D1: Gasphasen-IR-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$ mit gut sichtbaren Si-H-Banden bei 2250 cm^{-1} .

Theoretische Beschreibung:

Da die Substanz bei tiefer Temperatur glasartig erstarrt, war es nicht möglich durch *in-situ*-Kristallzucht-Methoden einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall zu präparieren. Eine Probe der Substanz wurde jedoch bereits nach Edinburgh/Schottland zu D. W. H. Rankin verschifft, um dort ein Gasphasenelektronenbeugungs-Experiment durchführen zu lassen. Die Auswertung der Meßergebnisse ist zur Zeit in Arbeit.

Um dennoch eine Vorstellung von der Molekülstruktur zu bekommen, wurden quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311G**-Niveau durchgeführt. Hierfür wurden separate Rechnungen für zwei unterschiedliche Konformere durchgeführt. Da das Molekül nur über ein Silyl-H-Atom verfügt wurden die Konformere entsprechend der Stellung dieses Atoms benannt. Als *anti* gilt somit dasjenige Konformer, bei dem das H-Atom zusammen mit den Si-, O- und N-Atomen koplanar liegt. Beide Chlor-Substituenten stehen bei diesem Konformer in *gauche*-Position. Nur das *anti*-Konformer besitzt somit C_s -Symmetrie (Abb. D2).

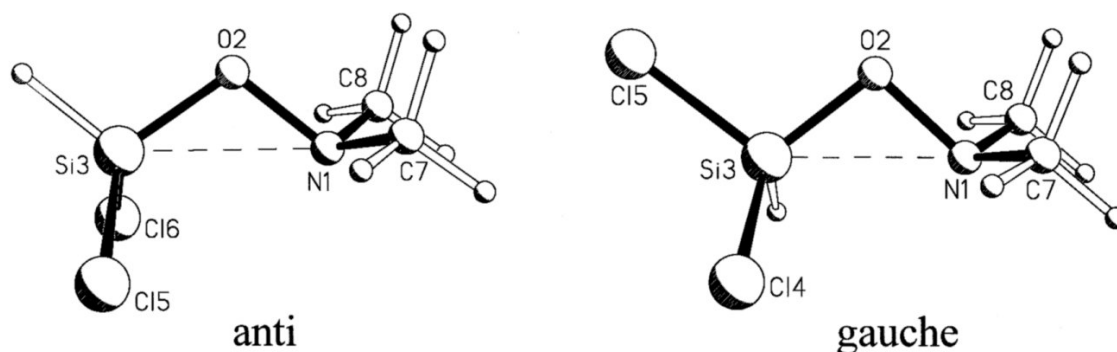


Abb. D2: Strukturen des *anti*- und des *gauche*-Konformers von $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$.

Prinzipiell gibt es zwei zueinander spiegelbildliche *gauche*-Konformere. Das *gauche*-Konformer müßte, verglichen mit den Ergebnissen von U. Losehand, einen kleineren Si-O-N-Winkel und somit eine größere attraktive $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkung zeigen als das *anti*-Konformer. Die nachfolgende Tabelle faßt die berechneten Strukturparameter beider Konformere zusammen (Tab. D1).

Bindungslängen und -winkel [$\text{\AA}/^\circ$]	<i>anti</i> - $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$	<i>gauche</i> - $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$
Si-O	1.655	1.660
Si-Cl	2.037	2.039
$\text{Si}\cdots\text{N}$	2.501	2.372
N-O	1.466	1.470
N-C	1.459	1.459
$\angle\text{Si-O-N}$	106.5	98.3
$\angle\text{O-Si-Cl}$ (5/6 bzw. 4/5)	112.2	112.0 / 104.9
$\angle\text{O-Si-H}$	105.7	113.8
$\angle\text{O-N-C}$	105.0	105.6
$\angle\text{C-N-C}$	111.0	111.4

Tab. D1: Vergleich einiger auf MP2/6-311G**-Niveau berechneter Strukturparameter des *anti*- und *gauche*-Konformers von $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$.

In der Tat wird für das *gauche*-Konformer eine stärkere β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vorhergesagt. Zum einen ist der Si-O-N-Winkel um ca. 8° kleiner, andererseits ist der $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand mit 2.372 \AA etwas enger als beim *anti*-Konformer. Beides untermauert bisherige Konzepte. Der energetische Unterschied zwischen *anti*- und *gauche*-Konformer beträgt le-

diglich 1.2 kJ/mol, was die große Flexibilität des Moleküls widerspiegelt. Das Dipolmoment nimmt beim Übergang vom *anti*- auf das *gauche*-Konformer von 2.53 D auf 3.92 D zu. Die Position des elektronegativen Substituenten relativ zur Si-O-N-Einheit, übt einen starken Einfluß auf die Anziehung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen aus. Verglichen mit den Werten der literaturbekannten Verbindungen ClH₂Si-O-NMe₂^[39] und Cl₃Si-O-NMe₂^[121] läßt sich die dargestellte Verbindung, bezüglich der Stärke ihrer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, in der Mitte einordnen (Tab. D2). Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen für ClH₂Si-O-NMe₂ wurden jeweils mit den Rechnungen für ClH₂Si-O-NMe₂ (MP2/6-311G**) und Cl₃Si-O-NMe₂ (MP2/6-311G*) verglichen.

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	<i>anti</i> -	<i>gauche</i> -	<i>anti</i> -	<i>gauche</i> -	Cl ₃ Si-O-NMe ₂
	ClH ₂ Si-O-NMe ₂	ClH ₂ Si-O-NMe ₂	Cl ₂ HSi-O-NMe ₂	Cl ₂ HSi-O-NMe ₂	
<i>anti</i> -stehendes Atom	Cl	H	H	Cl	Cl
Si ··· N	2.260	2.477	2.500	2.372	2.497
<Si-O-N	91.6	104.5	106.5	98.3	100.4

Tab. D2: Vergleich der berechneten Si ··· N-Abstände und Si-O-N-Winkel von ClH₂Si-O-NMe₂, Cl₂HSi-O-NMe₂ und Cl₃Si-O-NMe₂.

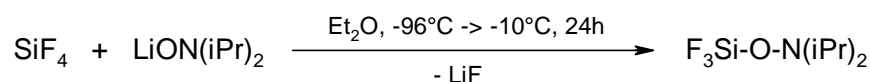
Es fällt auf, daß die Konformere mit *anti*-ständigen H-Atomen sehr ähnliche Daten aufweisen, die sich mit den Daten der trichlorierten Verbindung Cl₃Si-O-NMe₂ vergleichen lassen. Die aus den obigen Daten hervorgehende Stärke der β-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung nimmt mit zunehmender sterischer Beanspruchung des Siliciumzentrums durch Cl-Atome vom monochlorierten *anti*-Konformer über das dichlorierte *gauche*-Konformer zur Trichlor-Verbindung hin ab.

1.2 N,N-Diisopropylhydroxylaminotrifluorsilan F₃Si-O-N(iPr)₂

Die stärkste bisher beobachtete β-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung findet man bei der trifluorierten Verbindung F₃Si-O-NMe₂. Um den bisher noch nicht bekannten Einfluß der N-ständigen Alkylgruppen auf die Stärke dieser Wechselwirkung zu studieren, sollte eine Verbindung mit gleichem Grundgerüst, aber sperrigeren Isopropylgruppen synthetisiert werden.

Darstellung:

Das Edukt *N,N*-Diisopropylhydroxylamin wurde durch Oxidation von Diisopropylamin mit 30%-igem Wasserstoffperoxid nach einer gängigen Literaturvorschrift^[176] dargestellt. Nach Lithiierung dieses Hydroxylamins wurde es mit einem Überschuß Tetrafluorsilan in Diethylether als Lösungsmittel bei tiefer Temperatur zur Reaktion gebracht.



Das Produkt läßt sich durch wiederholte fraktionierende Kondensation durch eine Folge von Kühlfallen isolieren. Es handelt sich um eine klare, ölige Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung wurde durch Gasphasen-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie durch Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F und ^{29}Si bewiesen. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren entsprechen der Erwartung. Die chemische Verschiebung des ^{19}F -NMR-Signals entspricht mit -81.0 ppm in etwa der von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-84.9 ppm). Trotz mehrerer Versuche konnte kein aussagekräftiges ^{15}N -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Das detektierbare ^{14}N -NMR-Signal stellt zumindest sicher, daß Stickstoff in der Probe enthalten ist. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man ein Quartett, welches aus der Kopplung des Siliciums zu den drei benachbarten Fluoratomen resultiert. Die chemische Verschiebung des Si-Signals liegt mit -106.4 ppm im typischen Bereich für *O*-Trifluorsilylhydroxylamine. Im Massenspektrum läßt sich neben dem Molpeak bei $m/z = 201$ auch sehr gut das F_3Si -Fragment bei $m/z = 85$ erkennen (Abb. D3).

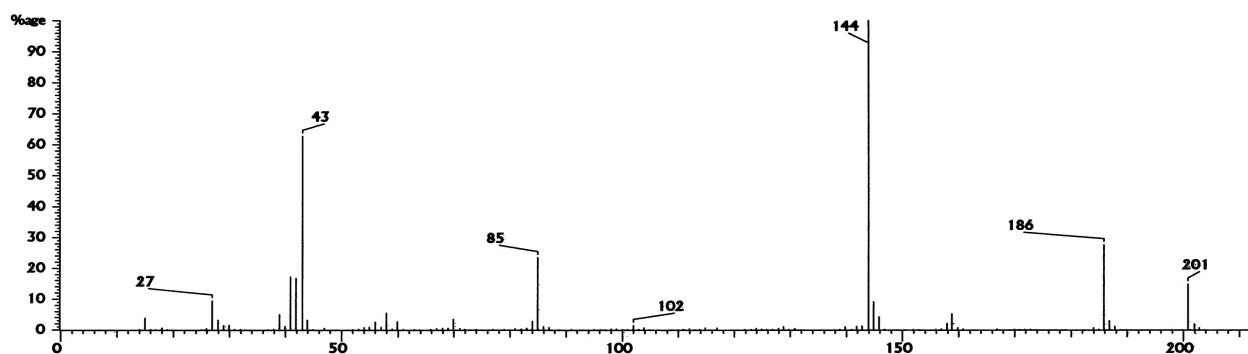


Abb. D3: Massenspektrum von $\text{F}_3\text{Si-O-N(iPr)}_2$.

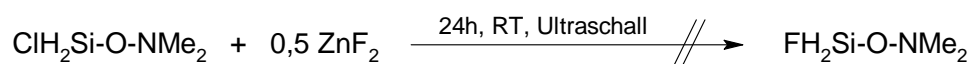
Da sich von der Verbindung kein Einkristall züchten ließ, wurde eine Probe für die Gasphasenelektronenbeugung vorbereitet.

1.3 Versuche zur Synthese von *N,N*-Dimethylhydroxylaminofluorsilan

Quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311G**-Niveau ergaben, daß das *anti*-Konformer von FH₂Si-O-NMe₂ eine noch stärkere β-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zeigen sollte, als F₃Si-O-NMe₂. Der Si-O-N-Winkel wurde zu 90.0° und der Si···N-Abstand zu 2.229 Å berechnet (vgl. F₃Si-O-NMe₂: <SiON = 93.8°, Si···N = 2.281 Å). Bisherige Versuche, die monofluorierte Verbindung darzustellen, schlugen jedoch fehl. U. Losehand^[29] versuchte, FH₂Si-O-NMe₂ durch vorsichtige Fluorierung von ClH₂Si-O-NMe₂ mit SbF₃ bzw. PbF₂ bei tiefen Temperaturen darzustellen. Unabhängig vom Fluorierungsreagenz und der eingesetzten Stöchiometrie erhielt er stets ein untrennbares Gemisch aus mono-, di- und trifluorierten Verbindungen zusammen mit noch unverändertem Edukt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Synthesewege für FH₂Si-O-NMe₂ versucht.

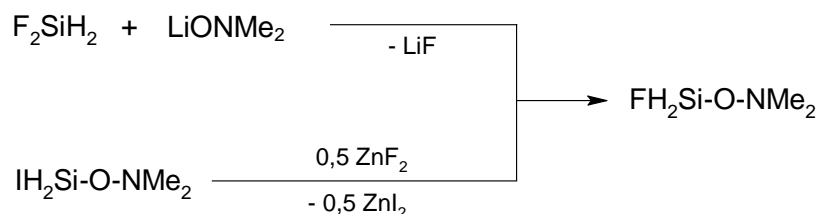
Darstellungsversuche:

Zunächst wurde in Anlehnung an die Arbeiten von U. Losehand eine Umsetzung von ClH₂Si-O-NMe₂ mit ZnF₂ als sehr mildem Fluorierungsmittel durchgeführt. Zinkdifluorid ist hierbei im Vergleich zu SbF₃ und PbF₂ wesentlich stabiler gegenüber Reduktion durch die Si-H-Funktionen. Aus der Literatur sind einige Beispiele^{[129], [130]} bekannt bei denen ZnF₂ erfolgreich mit Monochlor-Organosilanen in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Monofluor-Verbindungen umgesetzt wurde.

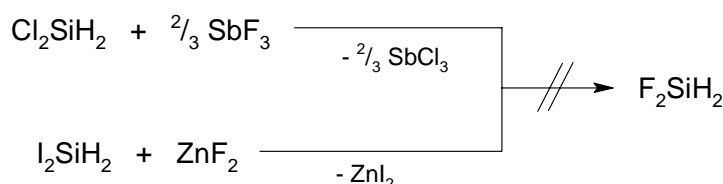


Trotz einer mehrstündigen Reaktionsführung im Ultraschallbad, um die Durchmischung zu verbessern und die Oberfläche des ZnF₂ zu vergrößern, konnte nach Aufarbeitung nur das unveränderte Edukt isoliert werden.

Als weitere Darstellungsmöglichkeiten boten sich an, zunächst F_2SiH_2 darzustellen und dieses mit *O*-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin umzusetzen bzw. von einem Edukt auszugehen, welches leichter mit ZnF_2 fluoriert werden kann wie z. B. $IH_2Si-O-NMe_2$.



In der Literatur findet man unterschiedliche Synthesevorschriften für Difluorsilan^[131],^[132]. Zwei Synthesevorschriften wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Zum einen wurde von Cl_2SiH_2 ausgegangen, welches bei tiefen Temperaturen vorsichtig mit SbF_3 zur Reaktion gebracht wurde. Als weitere Möglichkeit wurde käufliches Dijodsilan I_2SiH_2 mit ZnF_2 zur Reaktion gebracht.

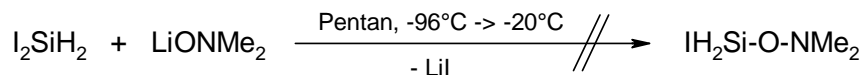


Beide Darstellungsversuche resultierten nur in Spuren des Produkts, die für weitere Umsetzungen nicht ausreichend waren. Die erste Reaktion ergab laut Gasphasen-IR-Spektroskopie SiF_4 als Hauptprodukt. Große Teile des entstandenen Antimontrichlorids wurden hierbei durch die Si-H-Funktionen des Edukts bzw. Produkts zu metallischem Antimon an der Kolbeninnenwand reduziert. Eine selektive Monofluorierung mit Antimontrifluorid ist offensichtlich auch bei vorsichtiger Reaktionsführung nicht durchführbar.

Die zweite Synthesevariante, bei der von Dijodsilan ausgegangen wurde, ergab ausschließlich Difluorsilan als Produkt. Die Ausbeute der Reaktion lag trotz sechsständiger Reaktionsdauer unter 1%. Difluorsilan erwies sich als schwer zugängliches Edukt, weswegen von weiteren Synthesen abgesehen wurde.

Da sich $ClH_2Si-O-NMe_2$ bisher nicht selektiv fluorieren ließ, erschien es sinnvoll von einem Derivat dieser Verbindung auszugehen, bei dem nur eine schwache Si-Halogenbindung vorliegt. Es ist bekannt, daß Jodsilane leicht spaltbare Si-I-Bindungen besitzen und bereitwillig Halogenaustauschreaktionen eingehen^[133]. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Jod-Analo-

gon von $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ darzustellen. Analog der Synthese der Cl-Verbindung wurde anstelle von Cl_2SiH_2 ein Überschuß von Dijodsilan mit *O*-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin zur Reaktion gebracht.



Die Reaktionsmischung wurde bereits bei -20°C zunehmend gelb bis braun, was ein Anzeichen für die Freisetzung von elementarem Jod ist. Eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch fraktionierende Kondensation, lieferte lediglich unverändertes Dijodsilan. Zurück blieb ein gelblich brauner, nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der sich in gängigen organischen Solventien nicht lösen ließ. Das gewünschte Produkt konnte weder durch NMR-Spektroskopie noch durch GC-gekoppelte-Massenspektrometrie detektiert werden.

Exkurs: Kristallstruktur von Dijodsilan

Von Dijodsilan ließ sich bei -5°C durch *in situ* Kristallisation ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall züchten (Abb. D4).

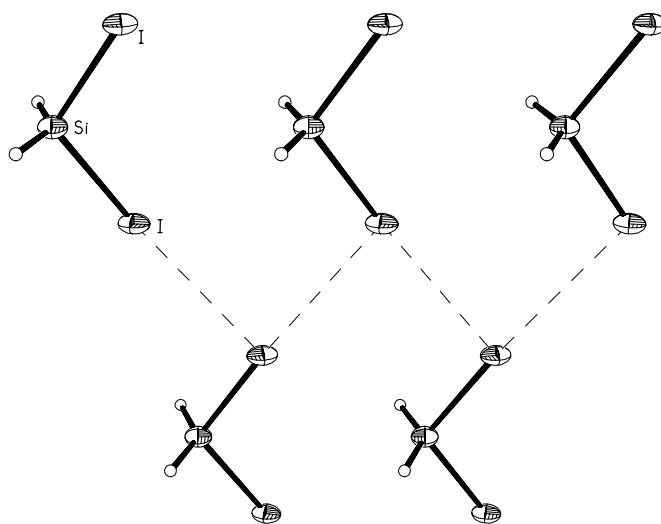


Abb. D4: Kristallstruktur von I_2SiH_2 .

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die einzelnen Jod-Atome sind über intermolekulare, rechtwinklige Zickzack- $\text{I}\cdots\text{I}$ -Kontakte miteinander verknüpft ($\angle\text{Si-I}\cdots\text{I} = 174.4^\circ$, $\angle\text{I-Si}\cdots\text{I} = 109.0^\circ$). Der Abstand zwischen zwei Jod-Atomen beträgt hierbei 4.011 \AA , was knapp unterhalb der Summe der

van-der-Waals-Radien von Silicium und Jod liegt (4.30 \AA). Die tetraedrische Struktur des Moleküls ist leicht verzerrt, da die I-Si-I-Winkel mit 111.1° vom Tetraederwinkel abweichen, während die I-Si-H-Winkel mit 103° bzw. 101° etwas verengt sind. Die Struktur läßt sich mit der Kristallstruktur von Dichlorsilan vergleichen, welche vor einigen Jahren von N. W. Mitzel und U. Losehand angefertigt wurde (Abb. D5).

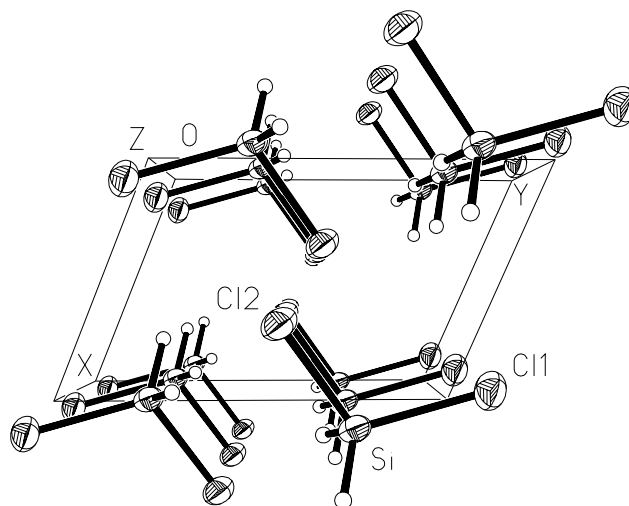
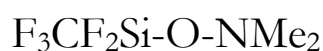


Abb. D5: Elementarzelle der Festkörperstruktur von Cl_2SiH_2 .

Da hier keinerlei intermolekulare Kontakte auftreten unterscheidet sich das Packungsbild deutlich von dem des I_2SiH_2 . Dichlorsilan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit 2 Molekülen in der Einheitszelle. Die $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstände betragen 3.848 \AA bzw. 4.560 \AA und sind somit größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Cl-Atomen (3.6 \AA). Die Si-Cl-Abstände betragen 2.039 \AA . Auch hier beobachtet man eine Verzerrung der ursprünglichen Tetraederstruktur, da die Cl-Si-H-Winkel 111° bzw. 102° betragen. Der H-Si-H-Winkel ist auf 118° aufgeweitet, wohingegen der Cl-Si-Cl-Winkel exakt dem Tetraederwinkel entspricht.

1.4 *N,N*-Dimethylhydroxylaminodifluor(trifluormethyl)silan

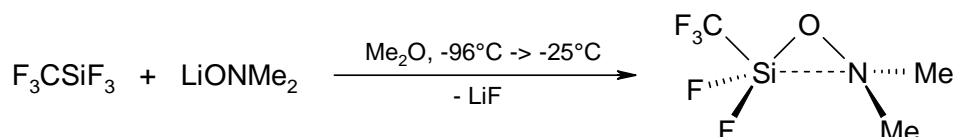


Bei Verbindungen mit einer starken β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung wurden stets Halogenatome als stark elektronegative Substituenten eingesetzt. Ein weiterer sehr elektronega-

tiver Substituent ist die Trifluormethyl-Gruppe F_3C- , welche in der Literatur oftmals als Pseudohalogen bezeichnet wird. Spektroskopischen Untersuchungen zufolge liegt die Pauling'sche Elektronegativität der CF_3 -Gruppe zwischen 3.2 und 3.5^{[134], [135]}, was ungefähr der von Chlor (3.2) entspricht. Im Vergleich zu letzterem verfügt sie aber über keine Möglichkeit zur Rückbindung^[136]. Die Substitution eines Fluor-Atoms durch eine F_3C -Gruppe in $F_3Si-O-NMe_2$ könnte daher eine Verstärkung der attraktiven Interaktion zwischen Si- und N-Atomen bewirken.

Darstellung:

Die Synthese von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ erfolgt analog der Darstellung von $F_3Si-O-NMe_2$. Anstelle von SiF_4 wird ein Überschuß F_3CSiF_3 ^[187] verwendet, welches durch Fluorierung von F_3CSiCl_3 ^[137] mit SbF_3 erhalten werden kann.



Die Substanz kann durch wiederholte fraktionierende Kondensation aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Es handelt sich um eine farblose, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, welche sich bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h unter Bildung eines dunkelbraunen, zähen Öls und Gasentwicklung zersetzt.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Substanz wurde durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie der Kerne 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F und ^{29}Si bewiesen. Wegen der Thermolabilität der Verbindung konnte kein aussagekräftiges Massenspektrum aufgenommen werden. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren entsprechen den Erwartungen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum finden sich zwei Signalgruppen. Das Signal bei 11.3 ppm entspricht hierbei den F-Atomen der F_3C -Gruppe und ist zu einem Triplet mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{FCSiF} = 7.9$ Hz aufgespalten. Das Signal bei -76.8 ppm ist relativ breit und entspricht den beiden Si-ständigen Fluor-Substituenten. Eine Aufspaltung zu einem Quartett kann hier nicht mehr aufgelöst werden. Die chemische Verschiebung der beiden Si-ständigen F-Atome ist mit der von $F_3Si-O-NMe_2$ (-84.5 ppm) vergleichbar. Im ^{15}N -NMR-Spektrum findet sich ein Triplet bei -264.1 ppm, welches von der

$^4J_{\text{NO}_2\text{SiF}}$ -Fernkopplung zu den Si-gebundenen Fluor-Atomen herrührt. Die ^{15}N -NMR-Verschiebung ist 15 ppm zu niedrigeren Frequenzen gegenüber denen von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-249.2 ppm) und $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ (-249.2 ppm) verschoben. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein gut aufgelöstes Tripletts von Quartetts, welches durch die 1J - und 2J -Kopplung zu den vicinalen F_3C - bzw. F-Atomen zustande kommt (Abb. D6). Die starke Entschirmung des Siliciums durch die elektronegativen Substituenten bedingt, daß das ^{29}Si -Signal weit zu tiefen Frequenzen (-116.8 ppm) verschoben ist und somit nahezu mit der Verschiebung von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-117.2 ppm) übereinstimmt.

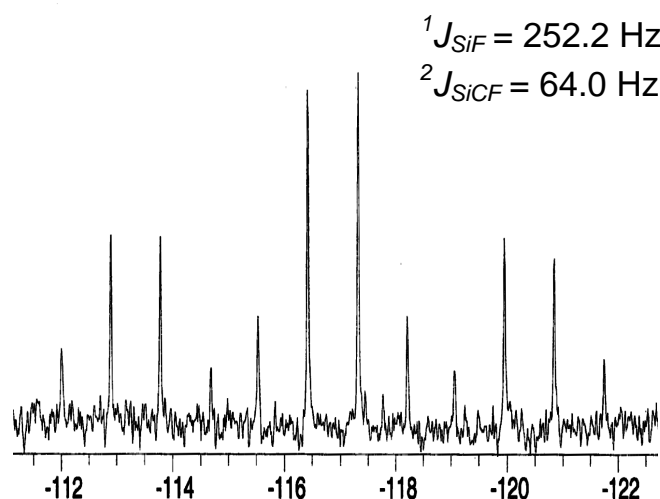


Abb. D6: Kopplungsmuster im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$.

Kristallstrukturanalyse:

Durch *in-situ*-Kristallzucht läßt sich bei -43°C ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall der Substanz präparieren (Abb. D7). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Die Atome C1, Si, O und N liegen in einer Spiegelebene. $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$ weist den bisher kleinsten bekannten Si-O-N-Winkel mit 74.1° auf. Der überaus kurze $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand liegt mit 1.904 \AA im Bereich von langen Si-N-Einfachbindungen^{[138], [139]} und fällt sogar geringfügig kürzer aus als die kovalente Si-C-Bindung. Diese ist mit 1.912 \AA mit der Si-C-Bindung von $\text{F}_3\text{C-SiF}_3$ vergleichbar (1.913 \AA)^[140], jedoch länger als die von $\text{H}_3\text{C-SiF}_3$ (1.828 \AA)^[141]. Die N-O-Bindung ist mit 1.515 \AA die längste bisher beobachtete Stickstoff-Sauerstoff-Bindung in Silylhydroxylaminen. Wie bei $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ und $\text{Cl}_2\text{HSi-O-NMe}_2$ finden sich im Kristallgitter keine nennenswerten intermolekularen Kontakte, was ein weiterer wichtiger Hinweis für die vollständige Einbindung des freien Elektronenpaares des N-Donoratoms in die β -Donorbindung ist.

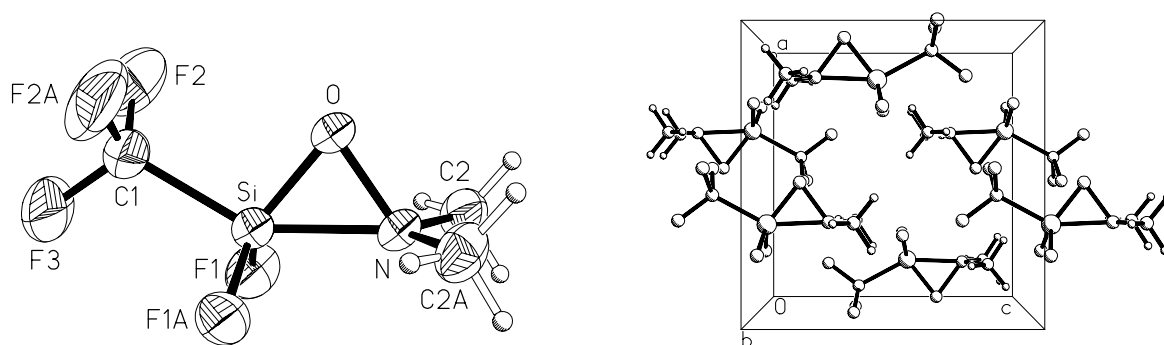


Abb. D7: Elementarzelle und Molekülstruktur von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ im Kristall.

Die Stärke der intramolekularen β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung übersteigt die von $F_3Si-O-NMe_2$ und $ClH_2Si-O-NMe_2$, welche ebenfalls intensive Wechselwirkungen zwischen Si- und N-Atomen aufweisen. Nachfolgende Tabelle stellt einige ausgewählte Strukturparameter von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ im Kristall und durch quantenchemische Methoden (MP2/6-311G**) berechnete denen von $F_3Si-O-NMe_2$ gegenüber (Tab. D3).

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	$F_3CF_2Si-O-NMe_2$		$F_3Si-O-NMe_2$	
	(XRD)	(MP2/6-311G**)	(XRD)	(MP2/6-311G**)
Si...N	1.904(2)	2.059	1.963(1)	2.286
Si-O	1.643(1)	1.669	1.639(1)	1.643
Si-F	1.574(1)	1.601	1.585(1)/1.577(1)/1.574(1)	1.590/1.580
Si-C	1.912(3)	1.913	---	---
O-N	1.515(2)	1.485	1.508(1)	1.476
N-C	1.465(2)	1.460	1.461(1)/1.453(1)	1.458
<Si-O-N	74.1(1)	81.5	77.1	94.1
<C-Si-O	99.8(1)	103.4	---	---
<O-Si-F	120.6(1)	116.8	102.5(1)/118.0(1)/120.1(1)	106.1/113.9
<O-N-C	108.5(1)	107.3	108.5(1)/107.2(6)	105.7
<(F)C-Si-O-N	180.0	180.0	---	---
<F-Si-O-N	60.0	60.0	180.0(1)	180.0

Tab D3: Vergleich einiger ausgewählter Strukturparameter von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ und $F_3Si-O-NMe_2$ im Festkörper (XRD) und durch quantenchemische Methoden (MP2/6-311G**) berechnete.

Beide Substanzen weisen am Silicium eine stark in Richtung einer trigonalen Bipyramide verzerrte Koordinationsgeometrie auf, welche aus den C-Si-O- bzw. F-Si-O-Winkeln erkennbar ist. Ein Fluoratom von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ sitzt hierbei in pseudo-axialer Position ($\angle\text{F-Si-O-N} = 180.0^\circ$) und unterscheidet sich somit von den anderen beiden F-Atomen sowohl im F-Si-Abstand, welcher mit 1.585 Å etwas länger ist, als auch im resultierenden F-Si-O-Winkel, der mit $102.5(1)^\circ$ etwas kleiner ausfällt. Der stark verengte C-Si-O-Winkel in $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$ mit lediglich 99.8° und die deutlich aufgeweiteten F-Si-O-Winkel mit 120.6° sprechen für eine deutliche Geometrieverzerrung am Si-Atom. Die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Daten sind stark von der verwendeten Rechenmethode abhängig, wie aus nachfolgender Tabelle zu erkennen ist. Lediglich Rechnungen auf hohem quantenchemischen Niveau geben die Realität entsprechend gut wieder (Tab. D4).

Methode	$\angle\text{Si-O-N} [^\circ]$	
	$\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$	$\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$
XRD	74.1	77.1
GED	79.4	94.3
HF/TZVPP	111.5	106.6
MP2/6-311G**	81.5	93.8
MP2/pVQZ	88.1	88.1
MP2/TZVPP	79.2	86.5
MP2/TZVP	79.4	83.6
PBE/TZVPP	84.3	87.3
B3LYP/TZVPP	103.9	102.5
B3LYP/TZVP	102.3	101.6
BP/TZVPP	88.7	93.1
BP/TZVP	84.7	86.2

Tab. D4: Gegenüberstellung von experimentellen Daten aus Röntgenstrukturanalyse (XRD) und Gasphasenelektronenbeugung (GED) zu quantenchemisch mit unterschiedlichen Methoden berechneten Si-O-N-Winkeln der Verbindungen $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$ und $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$.

In der Gasphase existieren keine Umgebungseffekte, welche sich maßgeblich auf die Größe des Si-O-N-Winkels bzw. Si...N-Abstandes auswirken. Aus den experimentellen Strukturdaten geht hervor, daß der Si-O-N-Winkel ein relativ flexibler Parameter ist. Dies

konnte für $F_3Si-O-NMe_2$ auch durch quantenchemische Rechnungen auf QCISD(T)/TZVPP-Niveau gezeigt werden (Abb. D8).

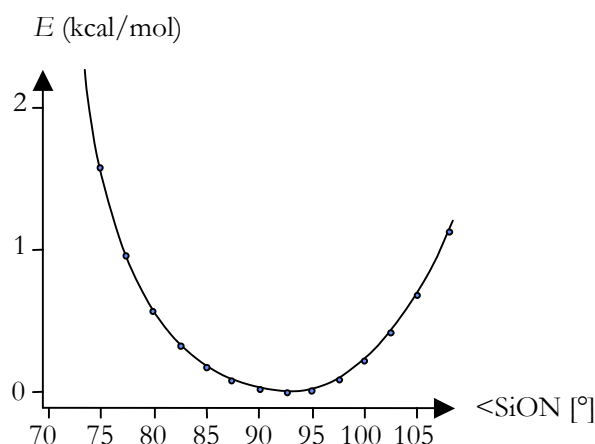


Abb. D8: Abhängigkeit der Energiedifferenz in $F_3Si-O-NMe_2$ von der Größe des Si-O-N-Winkels.

Man erkennt sehr deutlich, daß sich Veränderungen des Si-O-N-Winkels nur relativ geringfügig auf die Gesamtenergie des Moleküls auswirken. Eine Streckung bzw. Stauchung dieses Winkels um 10° ist mit einem Energieaufwand von nur 0.5 kcal/mol zu erreichen.

Gasphasenelektronenbeugung:

Ähnlich wie bei $F_3Si-O-NMe_2$ erwartet man auch bei $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ signifikante Unterschiede bezüglich der Stärke der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Verbindung. Die jüngst erhaltenen Daten der Gasphasenelektronenbeugung von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ sollten klären, wie stark die Abnahme der intramolekularen Wechselwirkung zwischen Si- und N-Atomen für freie Moleküle in der Gasphase ist. Die Messung und Auswertung der Daten wurde von D. W. H. Rankin und Mitarbeitern am Gasphasendiffraktometer^[146] in Edinburgh/Schottland durchgeführt.

Das Molekülmodell wurde in C_1 -Symmetrie bisher nur für das *anti*(F)-Konformer definiert, welches in der Gasphase dominiert. Die F_3C -Gruppe steht hierbei in *gauche*-Position zum Si-O-N-Grundgerüst. Die insgesamt 22 Geometrieparameter, welche als Startwerte dienten, stammen aus einer quantenchemischen Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau. In nachfolgender Tabelle sind die Ergebnisse der Gasphasenelektronenbeugung des *anti*(F)-Konformers von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$ zusammengefaßt.

Bindungslängen und -winkel [$\text{\AA}/^\circ$]	<i>anti</i> (F)-F ₃ CF ₂ Si-O-NMe ₂
Si \cdots N	2.011(17)
Si-O	1.681(5)
Si-F(1/5)	1.582(4)
Si-C	1.928(11)
O-N	1.491(12)
N-C	1.490(11)
Si-O-N	79.4(6)
(F)C-Si-O	119.4(5)
O-Si-(F1/F5)	105.2(7), 114.9(5)
O-N-C	106.9(5)
(F)C-Si-O-N	68.0(14)
F(1)-Si-O-N	178.9(16)
F(5)-Si-O-N	62.6(2)

Tab. D5: Experimentelle Daten des Gasphasenelektronenbeugungsexperiments (GED) für das *anti*(F)-Konformer von F₃CF₂Si-O-NMe₂.

In der Gasphase beträgt der Si-O-N-Winkel von F₃CF₂Si-O-NMe₂ 79.4° und ist somit nur um 5.3° größer als im Festkörper. Bedingt durch die *gauche*-Stellung der F₃C-Gruppe ist der C-Si-O-Winkel um ca. 20° größer als im Festkörper. Die *anti*-Stellung eines F-Atoms bewirkt eine deutliche Verkleinerung des F(1)-Si-O-Winkels von 120.6° auf 105.2°. Die β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in F₃CF₂Si-O-NMe₂ wird in der Gasphase, verglichen mit F₃Si-O-NMe₂ nur geringfügig abgeschwächt, bei dem eine deutlichere Abschwächung zu verzeichnen ist ($\Delta_{\text{gas-krist}} \text{SiON} = 17.2^\circ$).

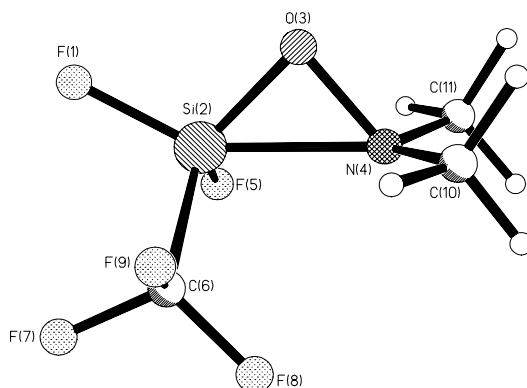
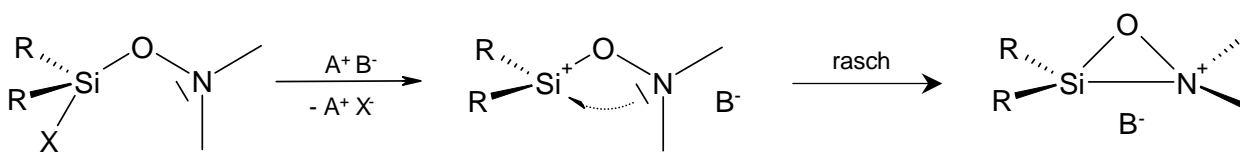


Abb. D9: Gasphasenstruktur des in der Gasphase dominierenden *anti*(F)-Konformers von F₃CF₂Si-O-NMe₂.

1.5 Versuche zur Darstellung einer Si-O-N-Dreiring-Verbindung

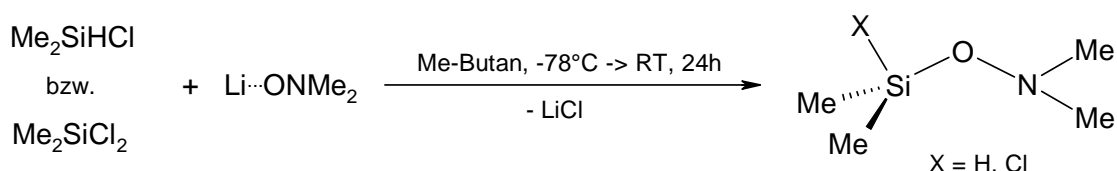
Bisher synthetisierte Verbindungen des Si-O-N-Typs hatten stets keinerlei direkte kovalente Verknüpfung zwischen Si und N. Abhängig von der Stärke ihrer intramolekularen β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung und der Phase variierte der Si \cdots N-Abstand sehr stark. Eine Vervollständigung dieser partiellen Bindung könnte entweder zur Extrusion des *Spacer*-O-Atoms, unter gleichzeitiger Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom führen, oder es käme unter Abspaltung eines anionischen Si-Substituenten zur Bildung einer kationischen, pentakoordinierten Silicium-Spezies mit Si-O-N-Dreiring. Würde es gelingen, einen der Silicium-Substituenten mit einer Lewis-Säure zu abstrahieren, so bestünde die Möglichkeit, zu einem intramolekular stabilisierten, cyclischen Silicium-Kation bzw. Hydroxylammonium-Ion zu gelangen.



Bisweilen sind derartige Si-O-N-Cyclen noch unbekannt. Die Stabilisierung eines derartigen Kations würde ein schwach koordinierendes, stark abgeschirmtes Anion erfordern. Angeregt durch einige Arbeiten von I. Krossing, dem es mit sperrigen Perfluor-Alkoxyaluminaten^[179] gelang, eine Reihe von äußerst reaktiven Kationen wie z. B. $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2]^+{}^{[142]}$, $\text{P}_2\text{X}_5^+{}^{[143]}$ und $\text{Cl}_3^+{}^{[144]}$ zu stabilisieren und strukturell zu charakterisieren, wurde versucht, das Tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat-Ion^[179] als Gegenion zu verwenden.

Darstellung und Charakterisierung der Edukte:

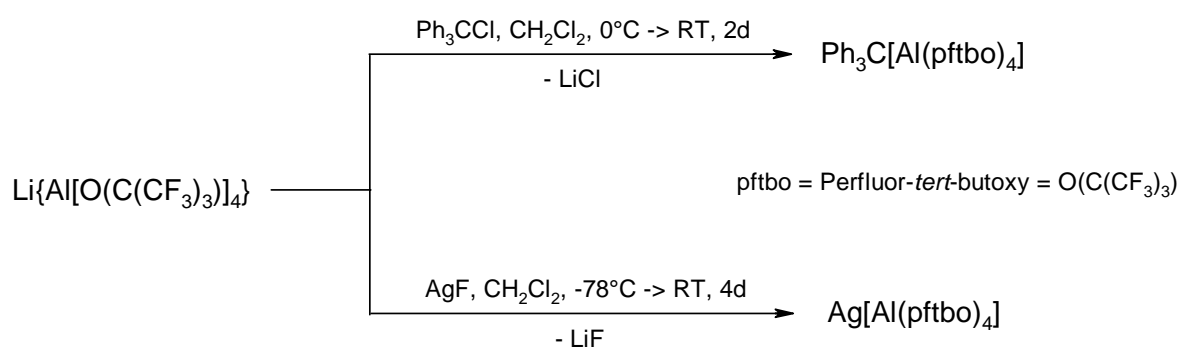
Als Edukte wurden zwei strukturell ähnliche Silylhydroxylamine synthetisiert, welche sich lediglich in dem abstrahierbaren Substituten unterscheiden sollten. Als Abgangsgruppen sollten H⁻ bzw. Cl⁻ fungieren. Die entsprechenden Silylhydroxylamine Me₂HSi-O-NMe₂ bzw. Me₂ClSi-O-NMe₂ wurden nach der gängigen Methode aus den jeweiligen Organosiliciumhalogeniden Me₂SiHCl bzw. Me₂SiCl₂ im Überschuß durch Reaktion mit O-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin synthetisiert.



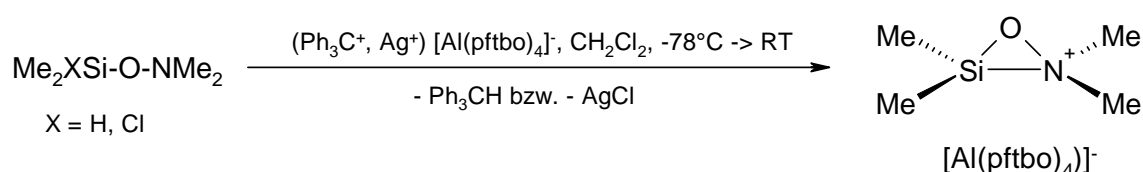
Die Verbindungen lassen sich durch fraktionierende Kondensation aus der Reaktionsmischung in mäßiger Ausbeute isolieren. Es handelt sich um farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarren. Die Identität der Verbindungen wurde mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie, Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{29}Si , GC-gekoppelter-Massenspektrometrie sowie durch Elementaranalysen bewiesen. Die NMR-Spektren entsprechen den Erwartungen.

Umsetzung der Edukte:

Zur Abstraktion von H^- bzw. Cl^- aus den Edukt-Molekülen waren zwei perfluorierte Alkoxyaluminat mit jeweils unterschiedlichen Gegenionen erforderlich. Als H^- -Abstraktor wurde hierbei das Tritylium-Kation Ph_3C^+ gewählt. Der Cl^- -Substituent bei der zweiten Sili-cium-Verbindung sollte durch ein Ag^+ -Kation als AgCl gefällt werden. Die entsprechenden Aluminat-Salze wurden ausgehend von $\text{Li}\{\text{Al}[\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)]_4\}$ ^[178] nach gängigen Literaturvorschriften durch Umsetzung mit Ph_3CCl ^[178] bzw. AgF ^[179] erhalten.



Die Umsetzungen der Silylhydroxylamine mit dem jeweiligen Aluminat-Salzen sollten beide zum identischen Endprodukt führen.



Zunächst wurde das H-Silylhydroxylamin mit dem Tritylium-Aluminat zur Reaktion gebracht. Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurde jeweils ein mehrfacher Überschuss des silylierten Hydroxylamins verwendet. Dieses läßt sich aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit sehr leicht von den unflüchtigen Salzen entfernen. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die ursprünglich durch das Tritylium-Ion intensiv gelbe Lösung zunehmend farblos. Zeitgleich mit der Entfärbung bildete sich eine zweite, mit der ersten nicht mischbare, braune Phase von honigartiger Konsistenz. Nach einer Trennung der Phasen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert und es blieb ein weißer Feststoff zurück, welcher in Dichlormethan aufgenommen wurde. Nach zweitägiger Lagerung bei -25°C konnten farblose Kristalle erhalten werden, welche durch NMR- und GC-MS-Analytik als reines Triphenylmethan identifiziert werden konnten. In der verbliebenen Dichlormethan-Fraktion konnte keine weitere Substanz detektiert werden. Die zähe, braune Phase erwies sich als nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlich und ließ sich, selbst unter starkem Erwärmen, in gängigen organischen Solventien nicht lösen. Diese Phase ist vermutlich eine Mischung aus diversen Zersetzungsprodukten, welche aus dem gewünschten Produkt hervorgegangen sein müssen.

Der zweite Syntheseweg, bei dem $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ mit dem Silber-Aluminat zur Reaktion gebracht wurde, zeigte überraschenderweise ein völlig anderes Ergebnis als die erste Umsetzung. Aus den bereits beschriebenen Gründen, wurde auch bei dieser Reaktion ein mehrfacher Überschuss des silylierten Hydroxylamins eingesetzt. Erwartungsgemäß konnte bereits bei tiefen Temperaturen die Bildung von weißem, unlöslichen Silberchlorid beobachtet werden. Im Gegensatz zur ersten Umsetzung wurde bei dieser Reaktion jedoch keine zweite Phase gebildet. Nach mehrstündiger Reaktion wurde schließlich vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und die Reaktionsmischung nach Einengen mehrere Tage bei -25°C gelagert. Auf diese Weise ließen sich farblose, hygroskopische Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 110°C isolieren.

Spektroskopische Charakterisierung des Produkts:

Wegen des zu erwartenden hohen Molekulargewichts des Produkts und der sich, bedingt durch die schlechte Löslichkeit in gängigen Solventien, ergebenden geringen Probenkonzentration konnten nur befriedigende ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren erhalten werden. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man zwei Hauptsignale. Das Signal bei 0.11 ppm spricht hierbei eindeutig für das Vorhandensein von Si-ständigen Methylgruppen. Das zweite Signal bei 2.99 ppm deutet auf N-ständige Methylgruppen hin und liegt in dem für silylierte Hydroxylamine typi-

schen Verschiebungsbereich. Im ^{19}F -NMR findet sich ein Signal bei 1.9 ppm, welches von den Fluoratomen des perfluorierten Alkoxyaluminat-Anions herrührt. Von der Verbindung wurde auch ein IR-Spektrum in Form eines KBr-Presslings aufgenommen (Abb. D10).

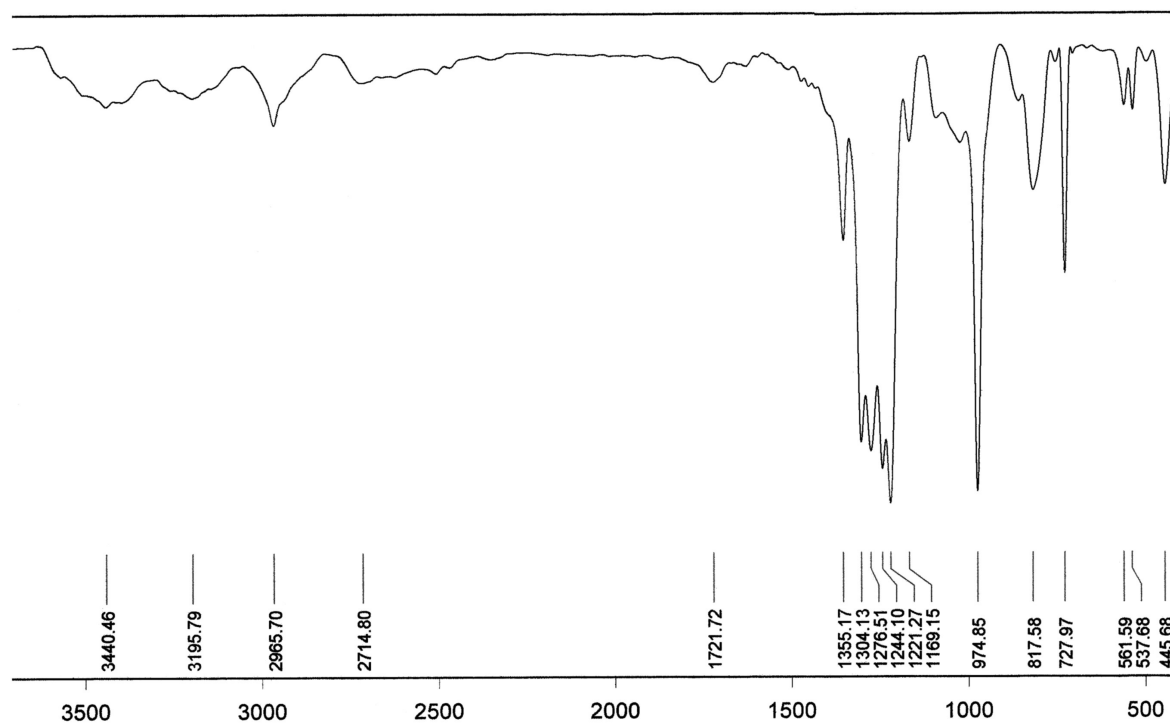


Abb.D10: IR-Spektrum des Produkts aus der Reaktion von $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ und $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftbo})_4]$ aufgenommen als KBr-Pressling.

Die breiten Banden bei ca. 3500 cm^{-1} liefern erste Hinweise auf das Vorliegen von NH- bzw. OH-Funktionen.

Eine verdünnte wäßrige Lösung der Substanz ergab mit NaCl-Lösung versetzt keinen positiven Silber-Nachweis. In einem zweiten Versuch wurde eine verdünnte, wäßrige Produktlösung mit AgNO_3 -Lösung versetzt, was zu einem weißen, in verdünnter Ammoniaklösung löslichem Silberchlorid-Niederschlag führte. Das Produkt enthält demnach Chlorid-Ionen.

Kristallstrukturanalyse des Produkts:

Die durch Kristallisation aus der Reaktionsmischung erhaltenen farblosen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Das Produkt erwies sich als ein Cl-Ionen enthaltendes Salz der Zusammensetzung $[\text{O}(\text{Me}_2\text{SiONHMe}_2)_2\text{Cl}]^+ [\text{Al}(\text{pftbo})_4]^-$ (Abb. D11).

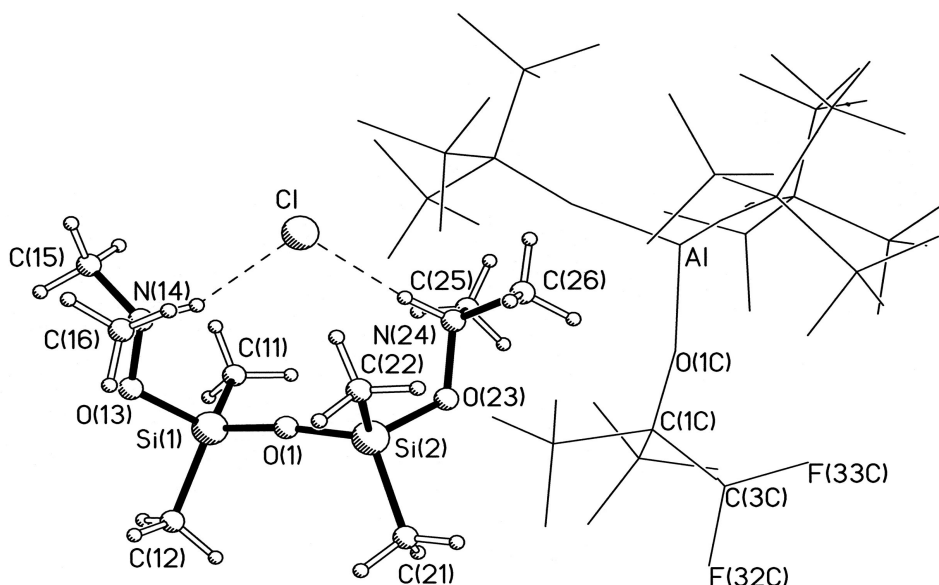


Abb. D11: Kristallstruktur des Produkts aus der Reaktion von $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ mit $\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftbo})_4]$.
Aus Übersichtlichkeitsgründen ist das Aluminat-Anion als Drahtgittermodell dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Man erkennt, daß zwei Silylhydroxylamin-Einheiten über eine O-Brücke miteinander verknüpft sind und *staggered* zu einander stehen, wobei beide Stickstoffatome protoniert sind. Das Chlorid-Ion ist an diese über Wasserstoffbrücken fixiert. Der Si-O-Si-Winkel ist mit 170.8° stark aufgeweitet und bedingt somit eine nahezu lineare Verbindung der beiden Silylhydroxylamin-Einheiten. Die Si-O-Bindungen zu O(1) sind mit 1.598 \AA bzw. 1.600 \AA etwas kürzer als die jeweiligen Si-O-Abstände in den Hydroxylamin-Einheiten (1.685 \AA bzw. 1.681 \AA). Beide Si-O-N-Winkel liegen mit 121.3° bzw. 121.6° nahe dem Wert, der für das N-Boranaddukt eines O-Silylhydroxylamins $\text{MeHSi}(\text{ONMe}_2 \cdot \text{BH}_3)_2$ gefunden wurde^[30], bei dem ebenfalls keine intramolekularen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen auftreten. Die Koordinationsgeometrie an den Siliciumatomen ist als verzerrt tetraedrisch zu bewerten, da die C-Si-C-Winkel mit 116.6° bzw. 115.0° vom Tetraederwinkel abweichen, wobei die entsprechenden O-Si-O-Winkel mit 105.7° bzw. 108.2° etwas verengt erscheinen. Die O-N-Abstände betragen 1.401 \AA (N14) sowie 1.432 \AA (N24) und sind verglichen mit denen von $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (1.471 \AA) bzw. $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ (1.481 \AA bzw. 1.477 \AA)^[19] überaus kurz. Die Si-C-Abstände unterscheiden sich mit 1.808 \AA und 1.841 \AA [Si(1)-C(11/12)] bzw. 1.837 \AA und 1.832 \AA [Si(2)-C(21/22)] geringfügig voneinander. Die Koordinationsgeometrie der Stickstoffatome ist ebenfalls tetraedrisch verzerrt, da die C-N-C-Winkel mit 114.9° bzw. 111.8° etwas aufgeweitet sind. Der Übersicht-

lichkeit halber sind in nachfolgender Tabelle einige ausgewählte Strukturparameter der O-verbrückten Silylhydroxylamin-Einheit zusammengefaßt (Tab. D6).

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	Si1	Si2
O(1)-Si	1.600(5)	1.598(5)
O(13/23)-Si	1.685(6)	1.681(6)
O-N	1.401(8)	1.432(7)
C(11/12)-Si bzw. C(21/22)-Si	1.808(9), 1.841(9)	1.837(8), 1.832(9)
C(15/16)-N bzw. C(25/26)-N	1.468(1)	1.485(1), 1.476(9)
Si-O-N	121.3(5)	121.6(4)
Si-O-Si	170.8(4)	
O-Si-O	105.7(3)	108.2(3)
C-Si-C	11.6.6(5)	115.0(5)
C-N-C	114.9(8)	111.8(7)
O(1)-Si-C	109.1(4), 112.4(3)	112.7(4), 108.1(4)
O(13)-Si-C(11/12) bzw. O(23)-Si-C(21/22)	109.0(4), 103.3(4)	101.0(4), 111.6(4)
O(13)-N-C(15/16) bzw. O(23)-N-C(25/26)	108.1(6), 108.7(7)	107.6(6), 108.4(5)

Tab. D6: Ausgewählte Strukturparameter der O-verbrückten Bis(silylhydroxylamino)-Einheit des Komplexsalzes $[\text{O}(\text{Me}_2\text{SiONHMe}_2)_2\text{Cl}]^+ [\text{Al}(\text{pftbo})_4]^-$, unterteilt nach den Si-Atomen der beiden Hydroxylamin-Einheiten.

Das Komplexsalz resultiert vermutlich aus der Reaktion von $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ mit Feuchtigkeitsspuren. Hierbei kam es durch Hydrolyse der Si-Cl-Funktion zur Ausbildung der Si-O-Si-Brücke unter gleichzeitiger Protonierung von beiden N-Atomen. Im Anschluß daran reagiert dann ein Äquivalent des Silber-Aluminats mit einem Chlorid-Ion (Abb. D12).

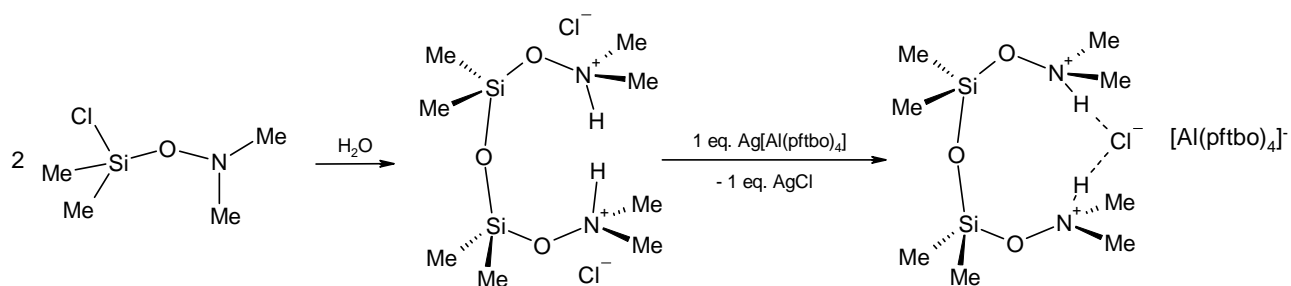
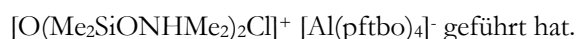
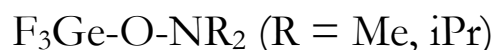


Abb. D12: Postulierter Reaktionsablauf, der zur Bildung des Komplexsalzes



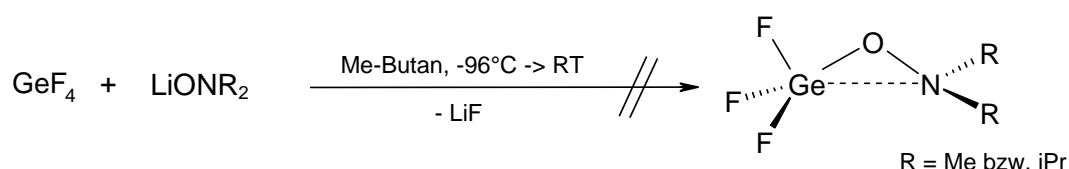
1.6 Versuche zur Darstellung von Trifluorgermylhydroxylaminen



Starke intramolekulare β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sind bisher nur bei Silylhydroxylaminen beobachtet worden. Es wurde noch kein Versuch unternommen, trifluorierte Germylhydroxylamine zu synthetisieren, bei denen ebenfalls eine starke Attraktion zwischen Germanium und Stickstoff zu erwarten wäre. In eigener Vorarbeit^[128] wurden mehrere Versuche unternommen, GeF_4 ausgehend von GeCl_4 durch Fluorierung mit Antimontrifluorid darzustellen. Diese Versuche waren jedoch sämtlich erfolglos.

Umsetzungen:

Nach gängigen Synthesevorschriften für fluoridierte Silylhydroxylamine wurde käuflich erworbenes, überschüssiges Tetrafluorgerman zunächst mit *O*-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin und in einer zweiten Synthese mit *O*-Lithium-*N,N*-diispropylhydroxylamin umgesetzt.



Trotz ähnlicher Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung der entsprechenden Siliciumanaloga, konnte aus beiden Ansätzen nicht das gewünschte Produkt isoliert werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden jeweils vom unflüchtigen Rückstand abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation aufgearbeitet. In beiden Fällen konnte in der flüchtigen Phase mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie neben dem Lösungsmittel Methylbutan, nur noch Tetrafluorgerman nachgewiesen werden.

Aus dem unflüchtigen Rückstand der ersten Reaktion mit *O*-Lithium-*N,N*-dimethylhydroxylamin, sublimierten während mehrwöchiger Lagerung kleine, farblose Kristalle an die Kolbeninnenwand, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Eine weitere Extraktion des unflüchtigen Rückstands mit Pentan ergab, nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, einen farblosen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, kristallinen Feststoff, der bereits knapp oberhalb von Raumtemperatur zu einer farblosen Flüssigkeit schmolz.

Die Aufarbeitung des unflüchtigen Rückstands der zweiten Reaktion mit *O*-lithiiertem *N,N*-Diisopropylhydroxylamin mit verschiedenen organischen Solventien ergab, daß keinerlei lösliche Bestandteile vorhanden waren. Ein Sublimationsversuch führte ab Temperaturen oberhalb von 100°C zur thermischen Zersetzung des Rückstands, der sich in einer immer stärker werdenden Braunfärbung bemerkbar machte.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität, der aus ersten Umsetzung stammenden Verbindung, wurde mittels IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C und ^{15}N aufgeklärt. Es handelt sich um das vierfach substituierte Tetrakis(hydroxylamino)german $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$. Alle Signale liegen im jeweils typischen Verschiebungsbereich für Hydroxylamin-Substituenten. Die Hydroxylaminogruppen erwiesen sich auf der NMR-Zeitskala als äquivalent. Trotz verlängerter Aufnahmezeit und mehrerer Versuche konnte kein ^{17}O -Signal detektiert werden.

Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. D13).

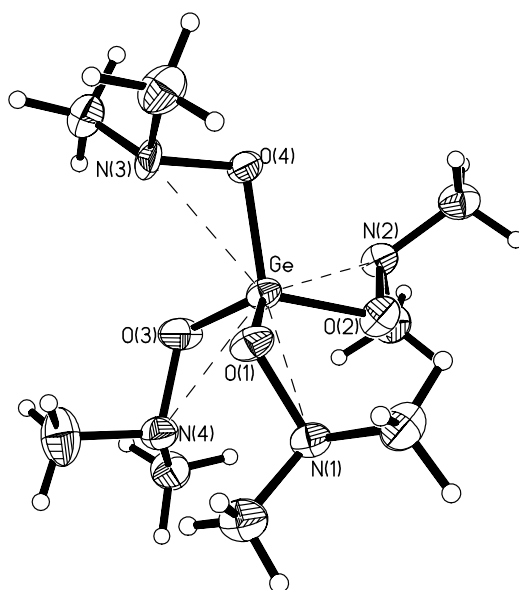


Abb. D13: Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$.

Das Germaniumzentrum besitzt eine annähernd tetraedrische Umgebung, obwohl einer der O-Ge-O-Winkel mit 111.4° ein wenig vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Die übrigen O-Ge-O-Winkel entsprechen bis auf kleinere Abweichungen (108.1° , 109.1° , 108.6°) in etwa dem erwarteten Wert von 109.4° . Die N-O-Abstände zeigen mit Werten um 1.47 \AA keine Anomalien. Man beobachtet vier sehr ähnliche Ge-O-Bindungslängen, welche im Mittel 1.76 \AA betragen. Ein Vergleich der Ge-O-N-Winkel untereinander zeigt, daß hier die größten Abweichungen innerhalb des Moleküls auftreten. Die Ge-O-N-Winkel liegen im Bereich zwischen 101° - 110° .

Um das Vorhandensein von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Germanium und Stickstoff besser abschätzen zu können, wurde eine isoelektronische Verbindung ohne β -ständigen Donor zum Vergleich herangezogen, die in β -Position jeweils vier isoelektronische Methineinheiten (CH) anstelle von Stickstoffatomen besitzt. Nach einer Literaturvorschrift wurde aus Natriumisopropanolat und GeCl_4 Tetrakis(isopropoxy)german $\text{Ge}(\text{OiPr})_4$ ^[145] dargestellt. Durch Kristallisation aus Isopropanol konnten von $\text{Ge}(\text{OiPr})_4$ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abb. D14).

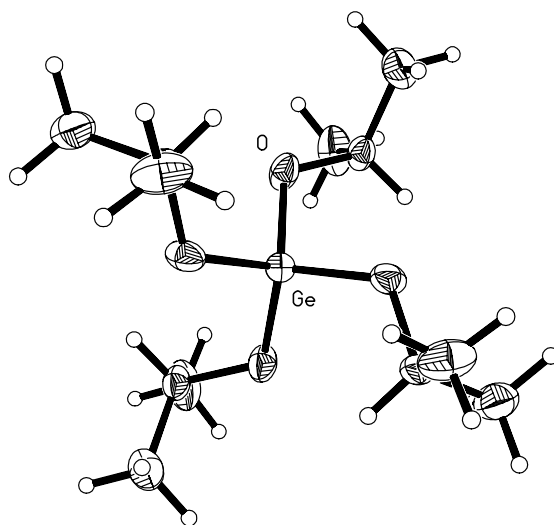


Abb. D14: Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{OiPr})_4$.

Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle, die S_4 -Symmetrie aufweisen. In einer tabellarischen Übersicht sind die wichtigsten Strukturparameter von $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$ denen von $\text{Ge}(\text{OiPr})_4$ und den bereits literaturbekannten Si-analogen Verbindungen $\text{Si}(\text{ONMe}_2)_4$ und $\text{Si}(\text{OiPr})_4$ ^[22] gegenübergestellt (Tab. D7).

Bindungs- längen und -winkel [Å/°]	Ge(ONMe ₂) ₄	Ge(OiPr) ₄	Si(ONMe ₂) ₄	Si(OiPr) ₄
E-O(1/2/3/4)	1.759(5), 1.757(5), 1.768(5), 1.767(4)	1.745(1)	1.646(2), 1.637(2), 1.636(2), 1.636(2)	1.615(1)
O-N(1/2/3/4) bzw. O-C	1.471(7), 1.481(7), 1.459(8), 1.476(7)	1.448(1)	1.471(3), 1.478(3), 1.474(3), 1.474(3)	1.445(2)
E··N(1/2/3/4) bzw. E··C	2.580(1), 2.522(1), 2.506(1), 2.637(1)	2.763(1)	2.555(1), 2.523(1), 2.513(1), 2.555(1)	2.712(1)
E-O(1/2/3/4)-N bzw. E-O-C	105.7(3), 102.0(3), 100.8(3), 109.2(4)	119.6(1)	110.0(2), 108.8(2), 107.7(2), 110.4(2)	124.7(1)

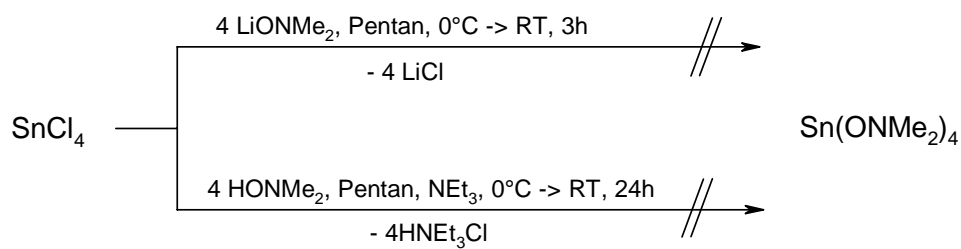
Tab. D7: Vergleich einiger ausgewählter Strukturparameter von Ge(ONMe₂)₄ mit denen des isoelektronischen Ge(OiPr)₄ sowie den Si-Analoga Si(ONMe₂)₄ und Si(OiPr)₄.

Der direkte Vergleich der Isopropoxy-Verbindungen mit den Hydroxylamin-Derivaten verdeutlicht, daß bei letzteren eine β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem jeweiligen Gruppe-14-Atom vorliegt. Die E··N-Abstände sind im Schnitt um ca. 0.2 Å kürzer als die jeweiligen E··C-Abstände. Die verkürzten E··N-Abstände sowie die engen E-O-N-Winkel sprechen für eine [4+4]-Koordination bei beiden Hydroxylamino-Verbindungen, welche eine vergleichbare intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung aufweisen. Interessanterweise besitzt Si(ONMe₂)₄ eine wesentlich kleinere Schwankungsbreite bei den E-O-N-Winkeln und E··N-Abständen als die Germanium-Verbindung, bei der ein Ge-O-N-Winkel und Ge··N-Abstand auffällig klein sind im Vergleich zu den übrigen Werten.

Versuche zur Darstellung von Sn(ONMe₂)₄:

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse über vierfach Hydroxylamin-substituierte Silane und Germane sollten auch auf das schwerere Homologe Zinn übertragen werden, um zu überprüfen, ob auch Zinn zu einer intramolekularen [4+4]-Koordination befähigt ist. Hierfür boten sich zwei unterschiedliche Syntheserouten an.

In der zuerst durchgeführten Reaktion wurde SnCl₄ mit O-lithiiertem *N,N*-Dimethylhydroxylamin umgesetzt. Die zweite Synthese wurde als Kondensationsreaktion zwischen SnCl₄ und freiem *N,N*-Dimethylhydroxylamin in Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin durchgeführt.



Die Aufarbeitung von beiden Reaktionsmischungen ergab jeweils nur weiße Feststoffe, die sich in gängigen organischen Solventien selbst unter starkem Erwärmen, nicht auflösen ließen und bei Sublimationsversuchen thermisch zersetzten. Die genaue Stöchiometrie der gebildeten Feststoffe konnte nicht ermittelt werden.

2 Hydrazine (E-N-N-Atomsequenz)

2.1 *N,N*-Dimethyl-*N'*-trifluorsilyl-*N'*-trimethylstannylhydrazin

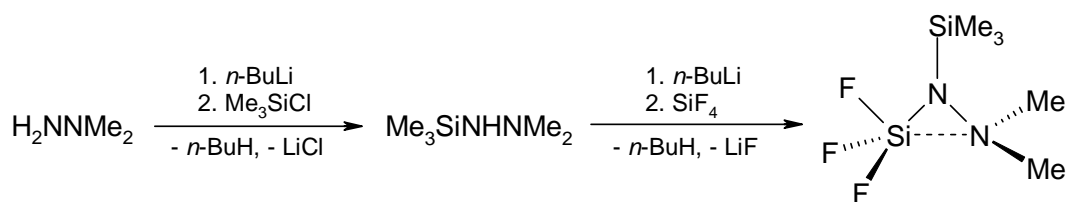


In eigener Vorarbeit^[128] konnten zwei silylierte Hydrazine mit markanten Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen synthetisiert werden. Bei der ersten Verbindung handelt es sich um das Trifluorsilyl-Derivat von Trimethylhydrazin $\text{F}_3\text{Si-NMeNMe}_2$. Man beobachtet bei dieser Verbindung einen relativ engen Si-N-N-Winkel von 104.2° und einen kurzen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand von 2.438 \AA , was auf eine β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen zurückzuführen ist. Die Substitution der H_3C -Gruppe durch eine elektropositivere Trimethylsilyl-Gruppe am Brücken-N-Atom bewirkte eine drastische Zunahme der Attraktivität zwischen den Silicium- und Stickstoffatomen. Die Verbindung $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ weist mit 83.5° einen extrem stark verkleinerten (F)Si-N-N-Winkel und mit 2.102 \AA einen überaus kurzen $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Abstand auf. Bei silylierten Hydrazinen waren derart signifikante β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen bis dahin unbekannt.

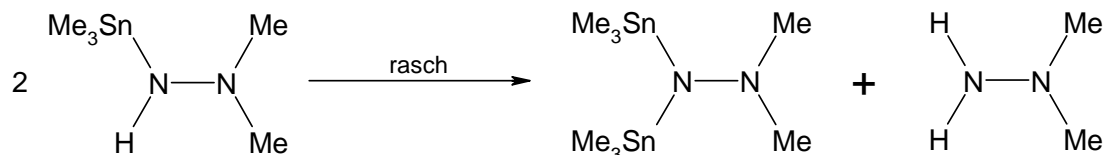
Um die Verbindungspalette der Hydrazine sukzessive zu erweitern, sollte zunächst versucht werden, ein weiteres Trifluorsilylhydrazin mit einer noch stärker elektropositiven Funktion am *N*-Spacer darzustellen. Die Trimethylstannyl-Gruppe erschien hierfür geeignet.

Darstellung:

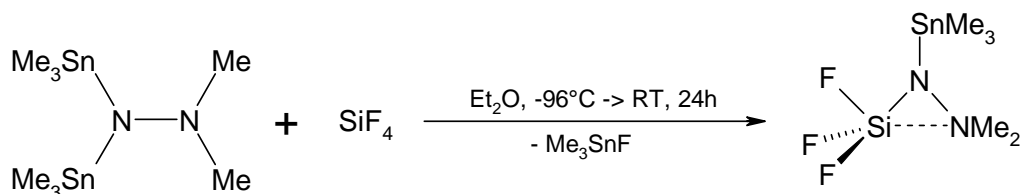
Die Synthese von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ sollte analog zur Synthese der Si-analogen Verbindung über eine vierstufige Synthese erfolgen. Im zweiten Syntheseschritt sollte anstelle von Trimethylchlorsilan, die homologe Zinnverbindung Me_3SnCl eingesetzt werden.



Bereits im zweiten Syntheseschritt trat ein Problem auf. Im Gegensatz zu $\text{Me}_3\text{SiNHNMe}_2$ ist das homologe monostannylierte Hydrazin $\text{Me}_3\text{SnNHNMe}_2$ nicht stabil und lagert schnell zur distannylierten Verbindung und *N,N*-Dimethylhydrazin um.



Eine zweite Lithiierung des distannylierten Hydrazins konnte daher nicht durchgeführt werden. Die Substitution von nur einer Trimethylstannylgruppe wurde durch partielle Defluorostannylierung mit einem Äquivalent SiF_4 erreicht. Das gebildete Trimethylzinnfluorid ist aufgrund seiner Schwerlöslichkeit leicht abzutrennen.



Man erhält das gewünschte Produkt in 29%-iger Ausbeute durch fraktionierende Kondensation in Form einer gelblichen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeit, welche in konzentrierter Form bei Raumtemperatur unter Zersetzung schnell trüb wird. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -78°C kann die Substanz weiter aufgereinigt werden und fällt in Form von farblosen Kristallen an, welche knapp unterhalb von Raumtemperatur zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und auch für eine Strukturbestimmung genutzt wurden.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung konnte mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie, GC-gekoppelter-Massenspektrometrie sowie durch Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si und ^{119}Sn bewiesen werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Signale und chemischen Verschiebungen. Im ^{15}N -NMR-Spektrum findet man zwei Singulets bei -295.2 und -318.5 ppm. Interessanterweise konnte eine weitere Aufspaltung dieser Signale nicht mehr aufgelöst werden. Bei der Si-analogen Verbindung betragen die chemischen Verschiebungen jeweils -290.4 und -319.6 ppm. Die Signale waren zu Quartetts mit Kopplungskonstanten $^2J_{\text{NSiF}} = 3.4$ Hz bzw. $^3J_{\text{NNSiF}} = 6.0$ Hz aufgespalten. Das ^{19}F -NMR-Spek-

trum zeigt einen Peak bei -77.8 ppm, der verglichen mit $\text{F}_3\text{Si-NMeNMe}_2$ (-83.4 ppm) und $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ (-76.8 ppm) im erwarteten Verschiebungsbereich für Trifluorsilylhydrazine liegt. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erkennt man ein Quartett bei 98.1 ppm, welches aus der Kopplung zu den vicinalen F-Atomen resultiert und eine Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiF}} = 203.7$ Hz zeigt (Abb. D15). Die chemischen Verschiebungen von $\text{F}_3\text{Si-NMeNMe}_2$ (-98.4 ppm) und $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ (-104.0 ppm) liegen etwa im gleichen Bereich. Das ^{119}Sn -NMR zeigt ein Singulett bei 67.4 ppm.

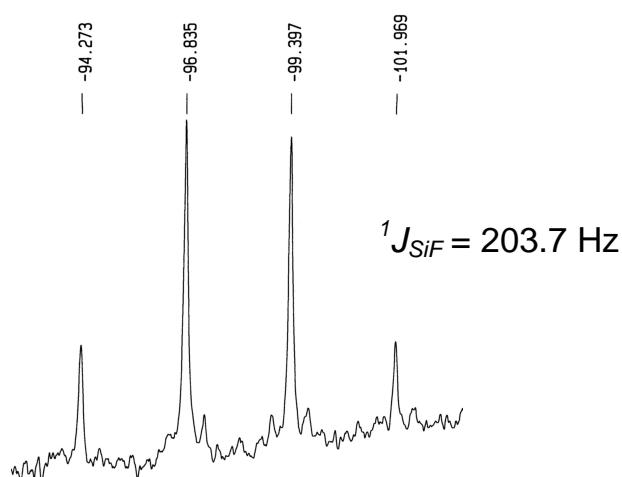


Abb. D15: Quartettaufspaltung im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$.

Kristallstrukturanalyse:

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. D16).

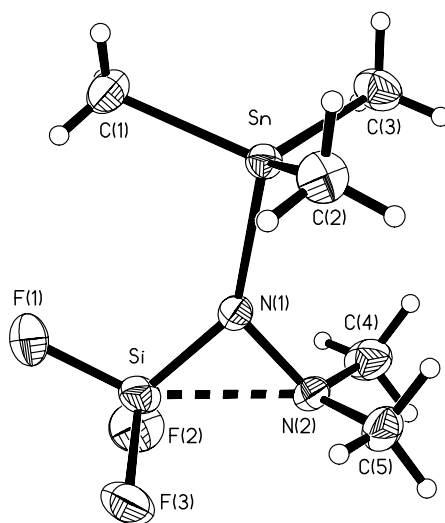


Abb. D16: Kristallstruktur von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$.

Sowohl der Si-N-N-Winkel als auch der Si···N-Abstand sind entgegen den Erwartungen mit 89.6° bzw. 2.204 \AA etwas größer als bei der Si-analogen Verbindung (83.5° bzw. 2.102 \AA). Dennoch zeigt die Sn-Verbindung eine signifikante Si···N-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, da der beobachtete Si-N-N-Winkel um mehr als 30° vom hypothetischen Idealwert (120°) eines trigonal planar koordinierten N-Atoms abweicht. Die Koordinationsgeometrie des Si-Atoms ist deutlich trigonal-bipyramidal verzerrt, was aus den verengten F(1)-Si-F(2/3)-Winkeln (103.2° , 102.9°) sowie den aufgeweiteten N-Si-F(2/3)-Winkeln (116.9° , 117.2°) hervorgeht. Das F(1)-Atom nimmt hierbei genauso wie N2 eine pseudo-axiale Position ein. Der stark aufgeweitete Si-N-Sn-Winkel (141.2°) zeigt die Deformation am verbrückenden N-Atom auf, welche durch die starke Attraktion zwischen Si und N(2) verursacht wird. Im Gegensatz zu $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ beobachtet man bei der Sn-homologen Verbindung intermolekulare Sn···F-Kontakte, welche zu einer geringfügigen trigonal-bipyramidalen Verzerrung der Koordinationsgeometrie an den Zinnatomen führen (Abb. D17).

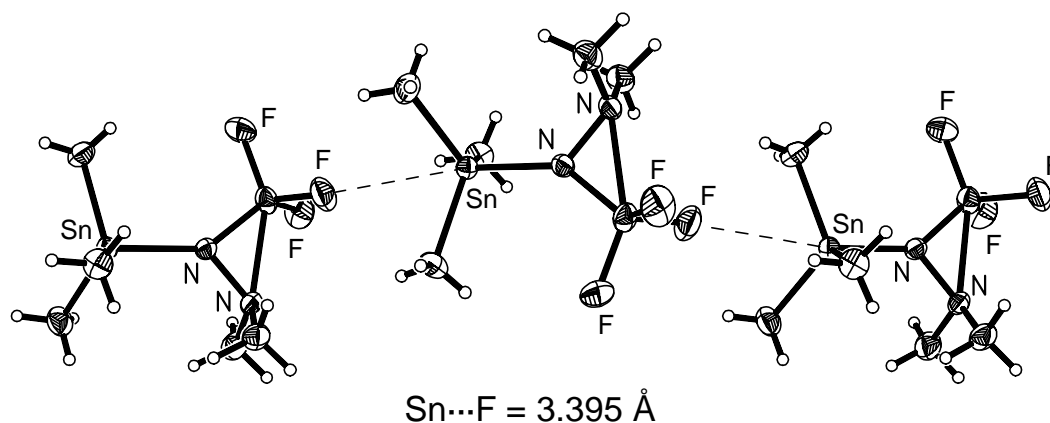


Abb. D17: Intermolekulare Sn···F-Kontakte im Kristallgitter von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$.

Der Ausschnitt aus der Kristallpackung von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ erinnert an die Festkörperstruktur von Me_3SnF , in der trigonal-bipyramidale Sn-Atome vorliegen, welche in einer endlosen Kettenstruktur über intermolekulare Sn···F-Kontakte verknüpft sind. Die Sn···F-Kontakte sind mit 3.395 \AA etwas kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von Zinn und Fluor (3.7 \AA), jedoch deutlich länger als die Sn···F-Kontakte in Me_3SnF (2.40 \AA).

Eine Gegenüberstellung ausgewählter Kristallstrukturdaten von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$, $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ und $\text{F}_3\text{Si-NMeNMe}_2$ ist in Tabelle D8 zusammengefaßt und soll den Einfluß der *Spacer*-Funktionalität am mittleren N-Atom auf die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in trifluorsilylierten Hydrazinen verdeutlichen.

Bindungslängen			
und	F₃Si-N(<u>SnMe₃</u>)NMe₂	F₃Si-N(<u>SiMe₃</u>)NMe₂	F₃Si-N<u>Me</u>NMe₂
-winkel [Å/°]			
Si-F(1)	1.582(1)	1.591(1)	1.571(1)
Si-F(2/3)	1.577(1), 1.574(1)	1.578(1), 1.577(1)	1.569(1), 1.566(1)
(F)Si-N	1.651(2)	1.662(1)	1.644(1)
(Sn/Si/C)-N	2.078(1)	1.758(1)	1.456(2)
N-N	1.472(3)	1.478(2)	1.441(1)
(F)Si···N	2.204(2)	2.102(1)	2.438(1)
F(1)-Si-F(2/3)	103.2(1), 102.9(1)	101.8(1), 101.6(1)	105.8(1), 104.1(1)
F(2)-Si-F(3)	105.3(1)	107.3(1)	106.4(1)
N-Si-F(1/2/3)	109.6(2), 116.9(2), 117.2(1)	108.3(1), 117.2(1), 118.2(1)	110.1(1), 114.1(1), 115.6(1)
(F)Si-N-N	89.6(1)	83.6(1)	104.2(1)
(Sn/Si/C)-N-N	128.4(1)	127.0(1)	120.7(1)
Si-N-(Si/Sn/C)	141.2(1)	145.9(1)	134.6(1)
N-Sn-C(1/2/3)	100.3(1), 107.8(1), 108.6(1)	---	---
C-N-C	112.0(1)	112.9(1)	112.1(1)

Tab. D8: Ausgewählte Kristallstrukturdaten von F₃Si-N(SnMe₃)NMe₂, F₃Si-N(SiMe₃)NMe₂ und F₃Si-NMeNMe₂ (zur Verdeutlichung ist die *Spacer*-Funktionalität am mittleren N-Atom unterstrichen).

Durch Vergleich der Si-N-N-Winkel und Si···N-Abstände läßt sich, abhängig von der *Spacer*-Funktionalität am mittleren N-Atom, eine klare Abstufung in der Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung erkennen. Die Stärke nimmt hierbei in der Reihe vom Methyl- über das Trimethylstannyl- zum Trimethylsilyl-substituierten Hydrazin zu. Bei allen drei Verbindungen existiert jeweils eine im Vergleich zu den anderen beiden Si-F-Bindungen längere Silicium-Fluor-Bindung, welche das F-Atom involviert, das in *anti*-Position zum β-N-Atom steht. Die attraktive Wechselwirkung zwischen den Si- und N-Atomen bewirkt bei allen drei Verbindungen eine deutliche Deformation der Winkel am *Spacer*-N-Atom, was besonders die stark aufgeweiteten (F)Si-N-C/Si/Sn-Winkel betrifft.

Gasphasenelektronenbeugung von F₃Si-NMeNMe₂ und F₃Si-N(SiMe₃)NMe₂:

Auch bei den Hydrazinen sollte die Intensität der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung phasenabhängig sein. Erst vor kurzem erfolgte die Datenauswertung der Gasphasenelektronenbeugungs-Experimente von F₃Si-NMeNMe₂ und F₃Si-N(SiMe₃)NMe₂, welche am Gasphasendiffraktometer in Edinburgh/Schottland^[146] von D. W. H. Rankin und Mitarbeitern durchgeführt wurden.

Das Molekülmodell für F₃Si-NMeNMe₂ wurde analog F₃Si-O-NMe₂ in C_s-Symmetrie definiert, wobei freie Rotationen um die C-N- und Si-N-Bindungen zugestanden wurden, welche die Molekülsymmetrie auf C₁ erniedrigen können. Die insgesamt 22 Geometrieparameter, welche als Startwerte dienten, stammen aus quantenchemischen Rechnungen auf MP2/6-311G**-Niveau. Nachfolgende Tabelle stellt die kristallographischen Daten (XRD) von F₃Si-NMeNMe₂ den Daten der Gasphasen-Elektronenbeugung (GED) sowie den Ergebnissen einer quantenchemischen Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau gegenüber (Tab. D9). An dieser Stelle sei angemerkt, daß von der Verbindung zwei unterschiedliche Phasen im Festkörper existieren, die beide röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	XRD		MP2/6-311G** (<i>r_e</i>)	GED (<i>r_a</i>)
	P $\bar{1}$ Phase	C2/c Phase		
Si-F(1)	1.571(1)	1.568(1)	1.601	1.581(1)
Si-F(2)	1.566(2)	1.565(1)	1.598	1.578(1)
Si-F(3)	1.569(1)	1.565(1)		
Si-N(1)	1.644(1)	1.646(2)	1.681	1.677(3)
N(1)-N(2)	1.441(1)	1.439(2)	1.426	1.431(5)
N(1)-C(1)	1.456(2)	1.448(2)	1.456	1.467(2)
Si \cdots N(1)	2.438(1)	2.436(1)	2.493	2.510(6)
Si-N(1)-N(2)	104.2(1)	104.1(1)	106.4	106.5(4)
C(1)-N(1)-N(2)	120.7(1)	121.2(2)	121.1	126.6(8)
Si-N(1)-C(1)	134.6(1)	134.5(1)	132.5	126.9(7)
N(1)-Si-F(1)	110.1(1)	109.9(1)	108.8	110.4(3)
N(1)-Si-F(2)	114.1(1)	115.7(1)	114.0	114.0(2)
N(1)-Si-F(3)	115.6(1)	113.8(1)		
C(2)-N(2)-C(3)	112.1(1)	111.9(1)	112.2	112.3(10)

Tab. D9: Ausgewählte Strukturparameter von F₃Si-NMeNMe₂ aus Kristallstrukturanalyse, Gasphasenelektronenbeugung und Theorie (MP2/6-311G**).

Die kristallographischen Daten der einzelnen Phasen weisen sehr ähnliche Bindungslängen und –winkel auf. Die theoretischen Daten stimmen etwas besser mit den Daten des Elektronenbeugungsexperiments überein, als mit den Daten der Festkörperstruktur. Die Gasphasenstruktur ergibt einen Si-N-N-Winkel von 106.4° und einen Si \cdots N-Abstand von 2.510 \AA , was nur knapp über den XRD-Werten mit 104.1° bzw. 2.437 \AA liegt. Im Vergleich zu den bisher bekannten Verbindungen, stimmen die Daten der quantenchemischen Rechnung sehr gut mit den Werten aus der Röntgenstrukturanalyse überein.

Das Molekülmodell von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ wurde in C_1 -Symmetrie unter Verwendung von 41 unabhängigen Geometrieparametern beschrieben, wobei die Startwerte einer quantenchemischen Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau entstammen. Die Daten der Kristallstrukturanalyse (XRD), Gasphasenelektronenbeugung (GED) und einer quantenchemischen Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau sind in nachfolgender tabellarischer Übersicht zusammengestellt (Tab. D10).

Bindungslängen und –winkel [$\text{\AA}/^\circ$]	XRD	MP2 (r_e)	GED (r_a)
Si-F(1/2/3)	1.591(1), 1.578(1), 1.577(1)	1.607, 1.602, 1.600	1.574(1)
Si(2)-C(1/2/3)	1.860(1), 1.855(1), 1.861(1)	1.869, 1.876, 1.876	1.873(1)
Si(1/2)-N	1.662(1), 1.758(1)	1.690, 1.779	1.690(6), 1.769(6)
N(1)-N(2)	1.487(1)	1.462	1.463(3)
N(2)-C(4)	1.463(2)	1.459	1.463(3)
N(2)-C(5)	1.462(2)	1.461	1.463(3)
Si(1) \cdots N(2)	2.102(1)	2.308	2.135(9)
Si(1)-N(1)-Si(2)	145.9(1)	136.2	132.6(5)
Si(1)-N(1)-N(2)	83.6(1)	93.9	84.9(4)
Si(2)-N(1)-N(2)	130.0(1)	128.2	139.8(5)
N(1)-Si(1)-F(1)	108.3(1)	109.7	109.0(5)
N(1)-Si(1)-F(2)	117.2(1)	114.9	113.9(5)
N(1)-Si(1)-F(3)	118.2(1)	114.2	116.0(6)
N(1)-Si(2)-C(1)	103.5(1)	105.8	104.4(6)
N(1)-Si(2)-C(2)	111.3(1)	110.5	107.4(8)
N(1)-Si(2)-C(3)	111.6(1)	110.9	109.1(9)
N(1)-N(2)-C(4)	112.5(1)	112.4	
N(1)-N(2)-C(5)	113.0(2)	112.8	

Tab. D10: Strukturdaten von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ aus Kristallstrukturanalyse, Gasphasenelektronenbeugung und Theorie (MP2/6-311G**).

Erstaunlicherweise weichen die meisten Bindungslängen und –winkel der Gasphasenstruktur nur geringfügig von den Werten der Festkörperstruktur ab. Insbesondere der Si \cdots N-Abstand und der Si-N-N-Winkel sind in der Gasphase nur um 1.6% größer als im Kristall. Deutliche Abweichungen zwischen der Gasphasen- und der Festkörper-Struktur beobachtet man nur bei den Si(1)-N(1)-Si(2)- und Si(2)-N(1)-N(2)-Winkeln, welche um ca. 9% vergrößert bzw. verkleinert sind. Wie es scheint, ist die sterische Repulsion zwischen der Me₃Si- und der F₃Si-Gruppe in der Gasphase geringer als im Festkörper. Die direkte Ausrichtung der Me₃Si-Gruppe scheint jedoch nur einen minimalen Effekt auf die Größe des Si(1)-N(1)-N(2)-Winkels zu haben. Die experimentellen Daten werden von der Theorie nur befriedigend reproduziert, da die β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si und N unterschätzt wird, was sich in zu groß berechneten Si \cdots N- und Si-N-N-Werten widerspiegelt, deren Abweichung vom Experiment ca. 11% beträgt. Bislang ist noch nicht völlig geklärt, warum bei den Hydrazinen keine so starke Phasenabhängigkeit der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung beobachtet wurde, wie bei den Hydroxylaminen.

Kristallstruktur von (Me₃Sn)₂NNMe₂:

Durch *in-situ*-Kristallzuchtmethoden konnte ein Einkristall von (Me₃Sn)₂NNMe₂ präpariert werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit 4 Molekülen in der Einheitszelle (Abb. D18).

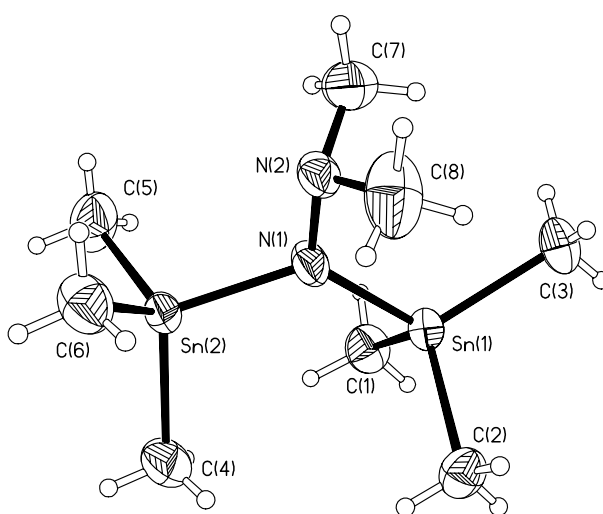


Abb. D18: Festkörperstruktur von (Me₃Sn)₂NNMe₂.

Die Substitution der stark elektrophilen F_3Si -Gruppe in $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$ durch die weitaus weniger Lewis-acide Me_3Sn -Gruppe bewirkt dramatische strukturelle Unterschiede. Beim Hydroxylamin-Analogon $Me_3Sn-O-NMe_2$ ^[147] konnte beispielsweise gezeigt werden, daß die Trimethylstannylgruppe als schwacher β -Akzeptor fungiert. Bei $(Me_3Sn)_2-NNMe_2$ konnte eine schwache Wechselwirkung zwischen Sn(2) und dem geminalen N-Atom festgestellt werden, da der entsprechende Sn(2)-N-N-Winkel mit 109.5° kleiner ausfällt als der Sn(1)-N-N-Winkel mit 125.2° . Die Koordinationsgeometrie des Sn(2)-Atoms ist als weitgehend tetraedisch zu betrachten, mit N-Sn(2)-C-Winkeln im Bereich zwischen 107.7° und 108.1° . Das Sn(1)-Atom besitzt hingegen eine leicht verzerrte Koordinationssphäre, bei der jeweils zwei kleinere N-Sn(1)-C-Winkel mit 104.5° und 107.2° sowie ein etwas größerer Winkel mit 115.7° auftritt, was auf die sterische Repulsion zwischen der $Me_3Sn(1)$ -Gruppe und der Dimethylaminogruppe zurückzuführen ist. Die Konformation dieser Trimethylstannylgruppe unterscheidet sich jedoch deutlich von der in $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$, da diese bei $(Me_3Sn)_2-NNMe_2$ auf Deckung mit der N-N-Bindung steht, wohingegen bei der trifluorsilyl-analogen Verbindung diese Stellung bezüglich der Si-N-Bindung eingenommen wird. Dies führt zu der bereits beschriebenen Verzerrung am Sn(1)-Atom was wiederum für eine Aufweitung bei einem der N-Sn-C-Winkel sorgt. Nachfolgende Tabelle faßt einige wichtige Strukturparameter von $(Me_3Sn)_2-NNMe_2$ zusammen.

Bindungslängen und -winkel [$\text{\AA}/^\circ$]	$(Me_3Sn)_2-NNMe_2$
Sn(1/2)-N	2.048(6), 2.025(5)
N-N	1.428(7)
Sn1-C(1/2/3)	2.123(7), 2.134(7), 2.141(7)
Sn2-C(4/5/6)	2.129(7), 2.113(8), 2.120(7)
N-C(7/8)	1.443(1), 1.423(1)
Sn-N-Sn	125.2(4)
Sn(1/2)-N-N	125.2(4), 109.5(4)
N-Sn(1)-C(1/2/3)	104.5(3), 107.2(3), 115.7(3)
N-Sn(2)-C(4/5/6)	108.1(3), 107.8(3), 107.7(3)
N-N-C(7/8)	110.7(6), 110.7(6)

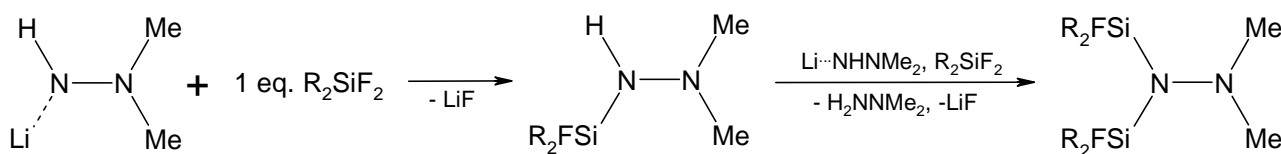
Tab. D11: Ausgewählte Strukturparameter von $(Me_3Sn)_2-NNMe_2$ im Festkörper.

2.2 Versuche zur Darstellung von *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trifluorsilyl)hydrazin

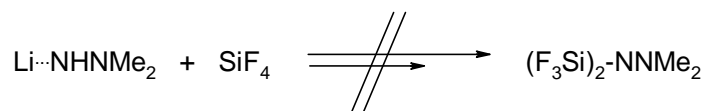
Alle bisher dargestellten und untersuchten Verbindungen hatten stets nur ein Akzeptorzentrum. Da bei den Hydrazinen die Möglichkeit besteht, einen weiteren Substituenten am *Spacer*-N-Atom anzubringen, wurde versucht, $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ zu synthetisieren, bei dem zwei gleichwertige Akzeptorgruppen vorhanden sind. Hierfür boten sich zwei Synthesewege an.

Syntheseversuche:

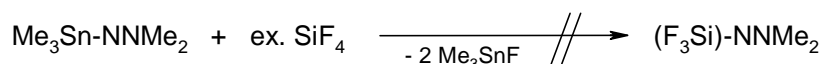
In der Literatur wird von U. Klingebiel^[148] und Mitarbeitern von einer speziellen Syntheseroute für symmetrische Bis(organofluorsilyl)hydrazine berichtet, mit der es gelang eine Reihe strukturell ähnlicher Verbindungen zu synthetisieren.



Eine analoge Umsetzung mit SiF_4 anstelle von Organofluorsilanen führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt. Es bildet sich ein weißer, unflüchtiger Feststoff, der in gängigen organischen Solventien nicht löslich ist. Der Feststoff ist thermolabil und färbt sich ab Temperaturen über 120°C dunkelbraun.

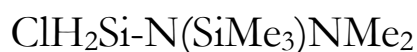


Als zweite Synthesemöglichkeit wurde die doppelte Defluorostannylierung von $\text{Me}_3\text{SnNNMe}_2$ mit einem Überschuß an SiF_4 versucht. Bei der Synthese von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ konnte durch stöchiometrischen Einsatz von Tetrafluorsilan selektiv eine Me_3Sn -Gruppe abgespalten werden. Möglicherweise ließen sich auf diese Art und Weise auch beide Trimethylstannylgruppen abspalten.



Eine doppelte Defluorostannylierung konnte jedoch nicht beobachtet werden. Trotz eines dreifachen Überschusses an SiF_4 blieb die Reaktion auf der Stufe von $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ stehen, welches das Hauptprodukt dieser Reaktion bildete. Es besteht der Verdacht, daß die sonst schwache Sn-N-Bindung durch den starken Elektronenzug der Tri-fluorsilylgruppe derart verstärkt wird, daß die Substitution der zweiten Me_3Sn -Gruppe durch eine F_3Si -Gruppe nicht mehr stattfindet.

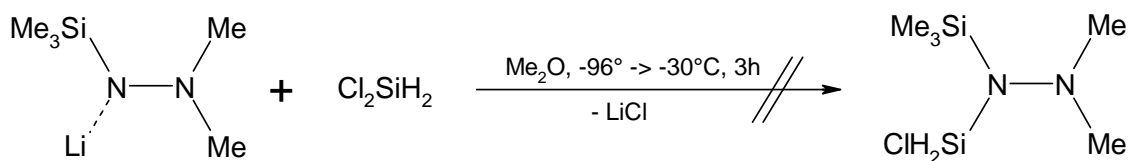
2.3 N' -Chlorsilyl- N,N -dimethyl- N' -trimethylsilylhydrazin



In logischer Erweiterung der bisherigen Arbeiten schien es erstrebenswert, ein Hydrazin mit einer Chlorsilylgruppe als Akzeptorfunktionalität zu synthetisieren. Verglichen mit $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$, welches eine überaus starke β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si- und N-Atomen zeigt, sollte beim entsprechenden Hydrazin $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ ebenfalls eine von der Stärke mit $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ vergleichbare Interaktion zu beobachten sein.

Darstellung:

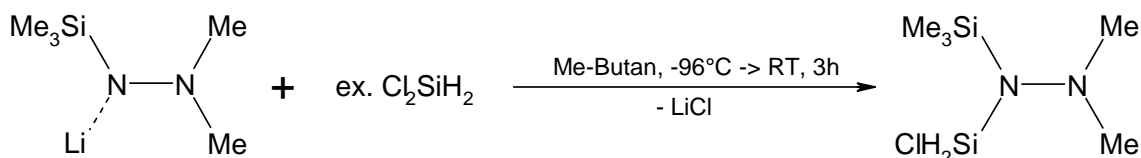
Die Darstellung von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ wurde zunächst analog der Synthese des Trifluorsilyl-Analogons durchgeführt.



Interessanterweise führt obige Reaktion nicht zum gewünschten Produkt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch fraktionierende Kondensation, konnten in der auf -96°C temperierten Kühlfalle farblose Kristalle erhalten werden, welche bereits ab -78°C zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmolzen. Das Gasphasen-IR-Spektrum dieser Flüssigkeit erwies sich jedoch als ein 1:1-Gemisch aus dem Lösungsmittel Me_2O und Cl_2SiH_2 . Die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten liegen aber deutlich unterhalb von -80°C (Smp.

$\text{Me}_2\text{O} = -141^\circ\text{C}$, Smp. $\text{Cl}_2\text{SiH}_2 = -122^\circ\text{C}$). Offensichtlich bilden diese Substanzen miteinander ein bei tiefen Temperaturen stabiles Addukt von noch unbekannter Zusammensetzung.

Die Synthese wurde in einem zweiten Anlauf wiederholt, wobei Methylbutan als nichtkoordinierendes, ebenfalls sehr flüchtiges Lösungsmittel eingesetzt wurde.



Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen verlief die Reaktion diesmal erfolgreich. Durch fraktionierende Kondensation der flüchtigen Bestandteile, erhält man das Produkt in reiner Form als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung konnte durch Gasphasen-IR-Spektroskopie, GC-gekoppelter-Massenspektrometrie, sowie Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{15}N und ^{29}Si bestätigt werden. Im IR-Spektrum lassen sich die Banden der Si-H-Valenzschwingung bei 2200 cm^{-1} sehr gut erkennen (Abb. D19).

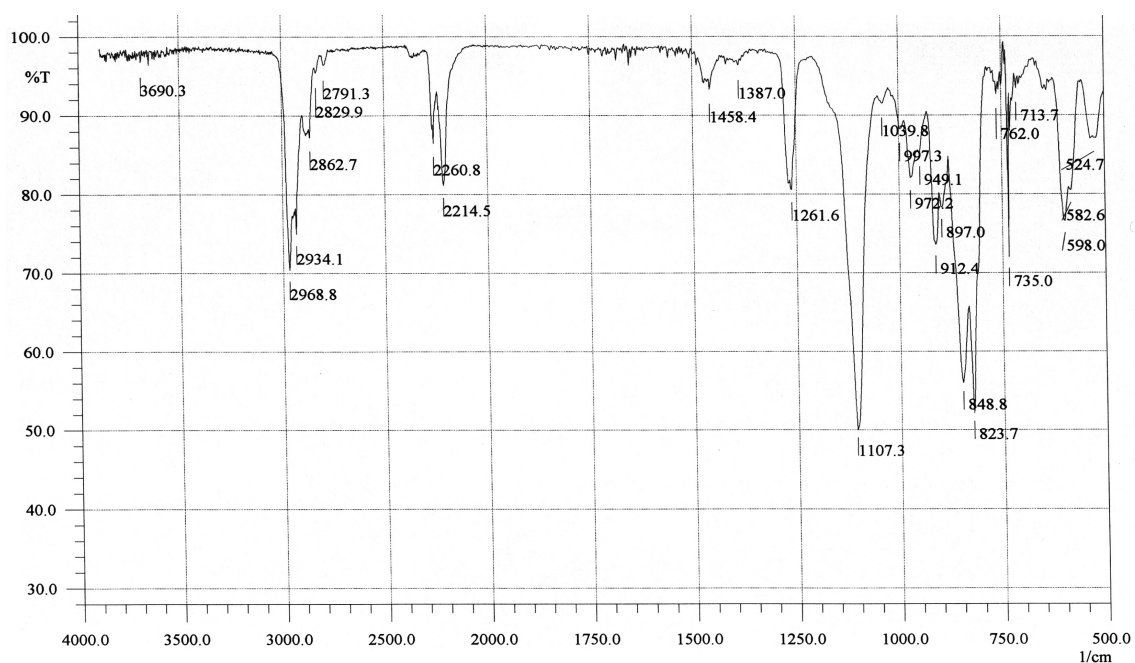


Abb. D19: Gasphasen-IR-Spektrum von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ mit charakteristischen Si-H-Banden bei ca. 2200 cm^{-1} .

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die erwarteten Signale. Das ^{15}N -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale, die mit -280.4 ppm und -315.5 ppm in einem recht ähnlichen Verschiebungsbereich liegen wie bei der trifluorsilyl-analogen Verbindung $\text{F}_3\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ (-295.2 ppm und -318.5 ppm). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man zwei Resonanzen. Der Peak bei 4.5 ppm entspricht hierbei der Trimethylsilylgruppe. Der zweite Peak bei -48.1 ppm besitzt eine Triplet-Aufspaltung welche durch die Kopplung des Siliciums zu den zwei benachbarten H-Atomen verursacht wird und $^1J_{\text{SiH}} = 262.8 \text{ Hz}$ beträgt (Abb. D20).

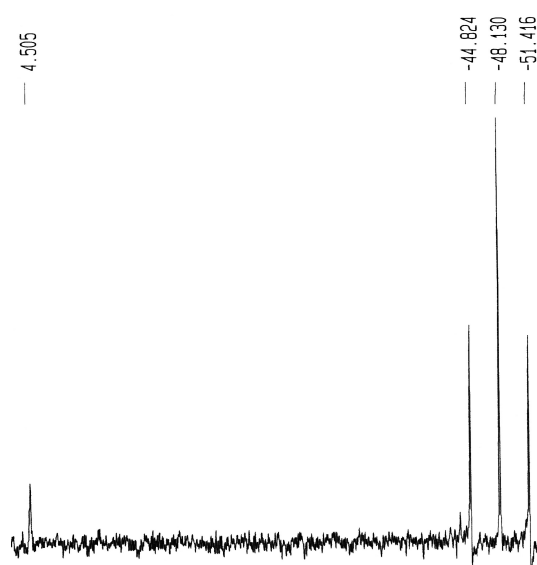


Abb. D20: ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$.

Die ^{29}Si -Resonanz der ClH_2Si -Gruppe liegt mit -48.1 ppm im gängigen Verschiebungsbereich für Si-H-Verbindungen wie z. B. $\text{ClH}_2\text{Si-O-NMe}_2$ (-54.6 ppm), $\text{ClH}_2\text{Si-O-NEt}_2$ (-52.3 ppm), $\text{H}_2\text{Si}(\text{O-NMe}_2)_2$ (-49.8 ppm) oder $\text{H}_3\text{Si-O-NMe}_2$ (-40.0 ppm).

Theoretische Betrachtung:

Da von der Substanz für die Röntgenstrukturanalyse kein geeigneter Einkristall präpariert werden konnte, wurden quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311G**-Niveau durchgeführt. Um Rechenzeit einzusparen, wurde die Me_3Si -Gruppe durch die elektronisch ähnliche H_3Si -Gruppe ersetzt. Drei unterschiedliche Konformere wurden als Minima auf der Energiehyperfläche lokalisiert und geometrieoptimiert. Entsprechend der Stellung des Cl-Substituenten relativ zur N-N-Bindung wurden die jeweiligen Konformere benannt (Abb. D21)

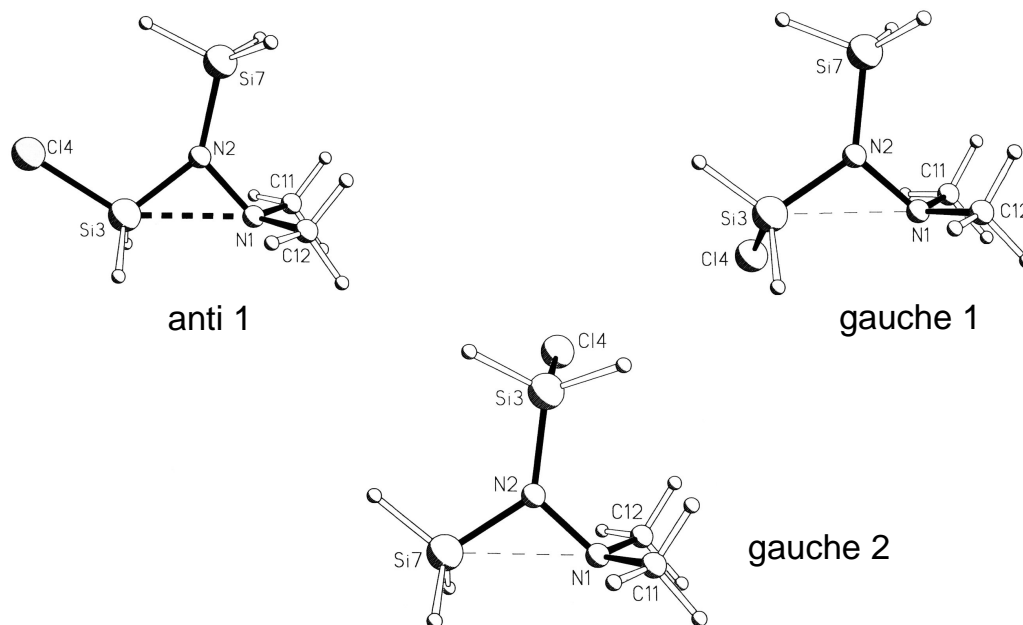


Abb. D21: Berechnete Konformere von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiH}_3)\text{NMe}_2$.

Zu jedem *gauche*-Konformer existiert noch ein symmetrie-äquivalentes Enantiomer. Aufgrund der *anti*-Orientierung der Si-Cl-Bindung zur N-N-Bindung, zeigt das *anti1*-Konformer die stärkste β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung innerhalb dieser Reihe, mit einem Si-N-N-Winkel von 93.5° , einem $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Abstand von 2.322 \AA und einem Gesamtdipolmoment von 4.094 D . Das *gauche1*-Konformer, welches den energetischen Grundzustand darstellt, liegt nur 1.9 kJ/mol unter dem *anti1*-Konformer. Bedingt durch die Stellung des Cl-Atoms, fällt bei diesem Konformer sowohl die attraktive Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si(3) und N(1) ($\angle\text{Si-N-N} = 104.7^\circ$, $\text{Si}\cdots\text{N} = 2.518 \text{ \AA}$), als auch das Gesamtdipolmoment mit 3.096 D deutlich kleiner aus.

Es wurden auch noch für zwei Konformere Rechnungen durchgeführt, bei denen das freie Elektronenpaar der Donor-NMe₂-Gruppe in Richtung der H₃Si-Gruppe orientiert ist. Die Bezeichnung dieser Konformere richtet sich hierbei nach der Orientierung des Cl-Substituenten der Halogensilylgruppe. Das *gauche2*-Konformer liegt energetisch betrachtet mit 0.1 kJ/mol nur geringfügig über dem Grundzustand. Die relative Stärke der intramolekularen Attraktion zwischen Si(7) und N(1) ist mit einem Si(7)-N-N-Winkel von 103.8° und einem $\text{Si}(7)\cdots\text{N}$ -Abstand von 2.527 \AA in etwa mit der des *gauche1*-Konformers vergleichbar. Das *anti2*-Konformer, bei dem das Cl-Atom in *anti*-Stellung zur Si(7)-N(2)-Bindung steht, ist kein Energieminimum und geht bei der Geometrieoptimierung in das *gauche2*-Konformer über. In

der nachfolgenden tabellarischen Übersicht findet sich eine Auswahl der berechneten Strukturparameter für alle drei Konformere (Tab. D12).

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	anti 1	gauche 1	gauche 2
Si(3)-N	1.725	1.723	1.727
Si(7)-N	1.751	1.758	1.750
N-N	1.452	1.450	1.450
Si-Cl	2.076	2.067	2.072
N-C	1.460	1.459, 1.458	1.459
Si···N1	2.322	2.518	2.527
Si(3/7)-N-N	93.5, 126.0	104.7, 124.7	125.2, 103.9
Cl-Si-H	105.6	106.2, 106.0	106.0, 105.0
Si-N-Si	140.5	130.5	130.3
N-N-C	111.5	111.1, 110.6	111.4, 110.7
C-N-C	112.4	111.8	112.0
ΔE (kJ/mol)	1.9	0	0.1

Tab. D12: Ausgewählte Strukturparameter der auf MP2/6-311G**-Niveau berechneten Konformere von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiH}_3)\text{NMe}_2$.

Eine Probe der Substanz wurde nach Edinburgh/Schottland verschifft um von D. W. H. Rankin und Mitarbeitern ein Gasphasenelektronenbeugungsexperiment durchführen zu lassen. Die Auswertung der Meßergebnisse ist zur Zeit im Gange.

Exkurs: Kristallstruktur des $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{Si-Me}_2\text{O-Addukts}$

Bei dem ersten Syntheseversuch von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ in Me_2O als Lösungsmittel, konnte ein Dimethylether-Addukt von Cl_2SiH_2 isoliert werden, von dem durch *in-situ*-Kristallzucht ein für die Röntgenstrukturanalytik geeigneter Einkristall erhalten werden konnte. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$ (Abb. D22).

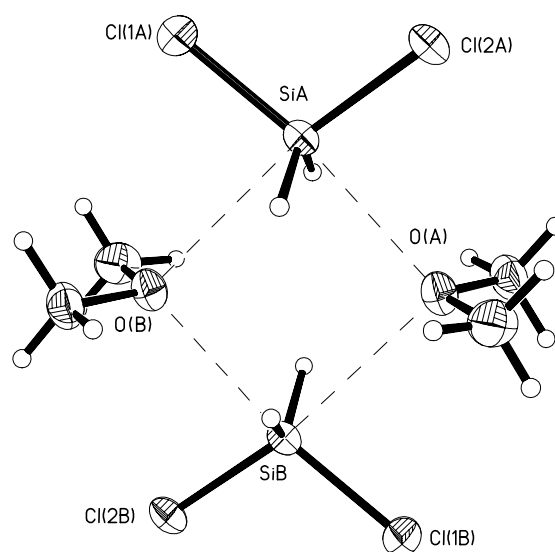


Abb. D22: Festkörperstruktur von $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$.

Je zwei Me_2O - und Cl_2SiH_2 -Moleküle bilden zusammen eine Raute, an deren Ecken, einander jeweils gegenüberliegend, je zwei Si- und zwei O-Atome stehen ($\angle \text{O} \cdots \text{Si} \cdots \text{O} = 92.7^\circ$, $\angle \text{Si} \cdots \text{O} \cdots \text{Si} = 87.3^\circ$). Die $\text{Si} \cdots \text{O}$ -Kontakte liegen mit 2.699 \AA und 2.960 \AA weit unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff und Silicium (3.4 \AA). Die H-Si-H- und C-O-C-Winkel sind im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten des reinen Dichlorsilans bzw. Dimethylethers leicht verengt. Bei den Cl-Si-Cl-Winkeln beobachtet man hingegen eine leichte Aufweitung. Die einzelnen Bindungslängen zeigen nahezu keine Abweichungen von den erwarteten Werten (Tab. D13).

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Si-H	1.359(1), 1.354(1)	H-Si-H	121.2(9)
Si-Cl	2.055(1), 2.071(1)	Cl-Si-Cl	104.7(1)
C-O	1.420(2), 1.426(1)	Cl-Si-H	106.9(6), 109.3(7)
Si \cdots O	2.699(1), 2.960(1)	C-O-C	112.1(1)
O \cdots Si-Cl	171.3(1), 84.0(1)	O \cdots Si \cdots O	87.3(1)
		Si \cdots O \cdots Si	92.7(1)

Tab. D13: Strukturparameter von $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$ im Festkörper.

$[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$ läßt sich mit $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiH}_3\text{Cl}$ ^[80] vergleichen (s. Kap. C „Bisheriger Kenntnisstand“). Die Koordinationsgeometrie von $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiH}_3\text{Cl}$ entspricht einer leicht ver-

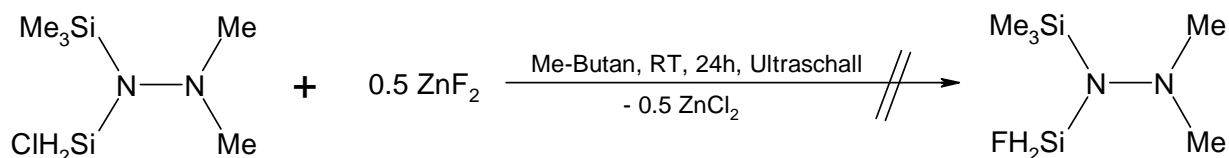
verzerrten trigonalen Bipyramide, bei der die Si-Cl-Bindung und der Si···O-Kontakt pseudoaxiale Positionen einnehmen. Der Si-Cl-Abstand ist mit 2.142 Å deutlich länger als in $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$, wohingegen der Si···O-Kontakt mit 2.272 Å wesentlich kürzer ausfällt. Ähnlich wie in $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiH}_3\text{Cl}$ (178.6°) liegen auch in $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$ die Cl-Atome nahezu auf einer geraden Verbindungslinie mit den Si- und den gegenüberliegenden O-Atomen ($\angle \text{Cl-Si} \cdots \text{O} = 171.3^\circ$). Die H-Si-H-Winkel sind in beiden Addukten mit 121.3° fast identisch, der Cl-Si-H-Winkel ist bedingt durch das verzerrt trigonal-bipyramidale Strukturmotiv von $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiH}_3\text{Cl}$ mit 98.3° wesentlich geringer als in $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$. Interessanterweise sind die C-O-Abstände in $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiH}_3\text{Cl}$ mit 1.433 Å etwas länger als die des Dichlorsilan-Addukts.

Durch Verwendung von N-Atomen als stärkeren Donoren erhält man meist oktaedrisch koordinierte Dichlorsilan-Addukte, bei denen die SiH_2Cl_2 -Einheit eine vollständig planare Koordinationsgeometrie besitzt. Vor einigen Jahren gelang es H. Fleischer u. a.^[149], dies durch die Kristallstrukturen der Bis-Pyridin- bzw. Bis-2-Picolin-Addukte von SiH_2Cl_2 zu bestätigen. Die N-Donoratome nehmen hierbei axiale Positionen ein ($\angle \text{N-Si-N} = 180.0^\circ$) und sind im Schnitt nur 1.97 Å vom zentralen Si-Atom entfernt, was sehr langen kovalenten Si-N-Bindungen entspricht. Die Si-Cl-Abstände sind mit 2.29 Å jedoch deutlich länger als in $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$. Die Addukte besitzen C_i -Symmetrie, wobei das Si-Atom das Inversionszentrum darstellt.

Versuch der Fluorierung von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$:

Wie bereits eine quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311G**-Niveau im Vorfeld dieser Arbeit ergeben hat, sollte eine Substitution des Cl-Atoms in $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ durch Fluor zu einer drastischen Steigerung der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si- und F-Atomen führen^[125]. Man erwartet einen Si-N-N-Winkel von 93.9° in der Gasphase. Die Stärke der resultierenden Donor-Akzeptor-Wechselwirkung ist in etwa mit der von $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ vergleichbar, für das ein Si-O-N-Winkel von 93.8° berechnet wurde.

Es erschien daher erstrebenswert, eine Fluorierung von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ durchzuführen. Als mildes Fluorierungsmittel wurde ZnF_2 eingesetzt, welches nur eine Substitution des Cl-Atoms bewirken sollte, ohne die anderen beiden Si-H-Gruppen bzw. die Si-N-Bindung zu fluorieren.



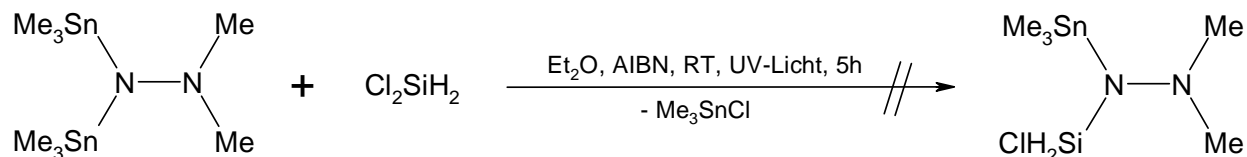
Trotz relativ langer Reaktionsdauer und der Verwendung von Ultraschall zur effektiven Homogenisierung der Reaktionsmischung und Oberflächenaktivierung des Fluorierungsmittels, blieb das Edukt unverändert. Eine Aufarbeitung mittels fraktionierender Kondensation ergab nur unumgesetztes $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$, was auch durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und NMR-Analytik bestätigt werden konnte.

2.4 Versuch zur Synthese von *N'*-Chlorsilyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylstannylhydrazin

Um die Verbindungspalette der Hydrazine weiter auszubauen, erschien es sinnvoll bezüglich der vorausgegangenen Arbeiten $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ als weiteres Chlorsilylhydrazin darzustellen.

Syntheseversuch:

Die Darstellung von $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ gestaltet sich überaus schwierig, da eine gezielte Synthese der Vorstufe FH_2SiCl nicht durchführbar ist, weswegen eine Defluorostannylierungs-Reaktion hier nicht angewendet werden kann. Als weitere Synthesemöglichkeit käme eine partielle Hydrierung von $\text{Cl}_3\text{Si-N}(\text{SnMe}_3)\text{NMe}_2$ in Frage. Hier ist allerdings die Selektivität das Hauptproblem. Gängige Hydrierungsreagenzien wie z. B. LiAlH_4 besitzen eine enorme Reaktivität gegenüber Si-X-Bindungen, was in den meisten Fällen zu völlig unselektiver Hydrierung mit nur schwer trennbaren Produktgemischen führt. Da eine direkte Umsetzung von Dichlorsilan und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NNMe}_2$ nicht erfolgreich verläuft, wurde versucht, durch einen Radikalstarter und UV-Beleuchtung die Reaktionsbedingungen zu verändern.



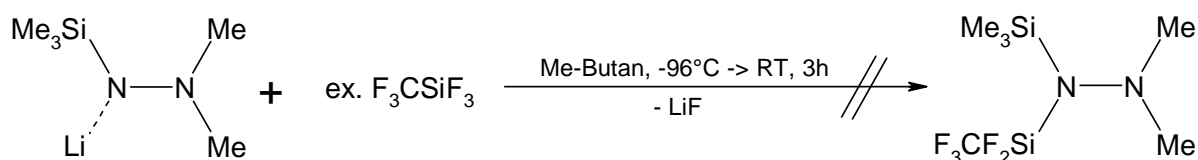
Nach fünfstündiger UV-Bestrahlung, welche zu einer leichten Erwärmung der Reaktionsmischung auf ca. 40°C führte, wurde der Ansatz weiter über Nacht gerührt. Eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch fraktionierende Kondensation ergab hauptsächlich unverändertes Edukt und Spuren von Hexamethyldistannan, welches vermutlich aus der photochemischen Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NNMe}_2$ hervorgegangen ist. Weitergehende NMR- und GC-MS-Analysen konnten die Anwesenheit des gewünschten Produkts nicht bestätigen.

2.5 Versuch der Darstellung von *N*-Difluor(trifluormethylsilyl)-*N',N'*-dimethyl-*N*-trimethylsilylhydrazin

In Analogie zu der bereits synthetisierten Verbindung $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$ wurde versucht das entsprechende Trimethylsilylhydrazin-Analogon zu $\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$ zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Die Verwendung von CF_3 -Gruppen als elektronegative Substituenten sollte auch bei den Hydrazinen zu Verbindungen mit überaus starken β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen führen.

Syntheseversuch:

In Anlehnung an bisherige Vorschriften wurde ein Überschuß F_3CSiF_3 mit *N*-Lithium-*N',N'*-dimethyl-*N*-trimethylsilylhydrazin umgesetzt. Bereits ab -50°C konnte eine immer deutlicher werdende Braunfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, welche zu einem harzartigen, in gängigen organischen Solventien unlöslichen, nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Niederschlag führte. Der Reaktionsansatz wurde weiter auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt.



Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden abkondensiert und durch eine Folge von unterschiedlich temperierten Kühlfallen fraktionierend aufgetrennt. Außer dem Lösungsmittel Methylbutan und dem Edukt Trifluortrifluormethylsilan konnten keine anderen

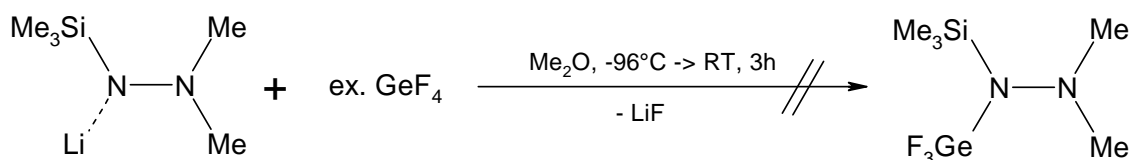
Substanzen mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie detektiert werden. Die Braunfärbung der Reaktionsmischung ist als deutliches Anzeichen für eine Zersetzungsreaktion zu verstehen. Der braune Rückstand konnte in keinem gängigen Lösungsmittel gelöst werden.

2.6 Syntheseveruche trifluorgermylierter Hydrazine $F_3Ge-NRNMe_2$

Halogenierte Germylhydrazine sind bisher in der Literatur noch unbekannt. Um eine mögliche Übertragbarkeit der Erkenntnisse, welche über Si-fluorierte-Hydrazine gewonnen werden konnten, auf die entsprechenden Germaniumanaloga zu gewährleisten, wurde die Darstellung von zwei Trifluorgermylhydrazinen versucht.

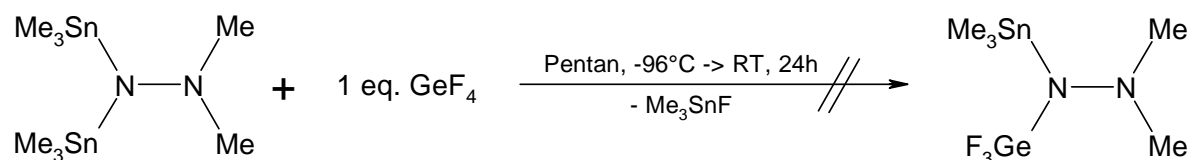
Darstellungsversuche:

Im einem ersten Syntheseveruch wurde die Darstellung von $F_3Ge-N(SiMe_3)NMe_2$ analog der Synthese von $F_3Si-N(SiMe_3)NMe_2$ durchgeführt. Anstelle eines Überschusses von SiF_4 wurde entsprechend GeF_4 verwendet. Trotz gleicher Reaktionsbedingungen konnte nicht das gewünschte Produkt isoliert werden. Statt dessen bildete sich ein weißer, pulverartiger Niederschlag, der sich in gängigen organischen Solventien nicht auflösen ließ.



Eine Sublimation des unlöslichen Niederschlags führte zur thermischen Zersetzung, welche in einer zunehmenden Braunfärbung der Substanz resultierte. Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Im zweiten Syntheseveruch wurde ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NNMe}_2$ und GeF_4 , unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von $F_3Si-N(\text{SnMe}_3)NMe_2$, in einer Defluorstannylierungsreaktion versucht, das entsprechende Germanium-Analogon zu synthetisieren.



Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wurden diese durch fraktionierende Kondensation aufgearbeitet. Unter den flüchtigen Komponenten wurde jedoch nicht das gewünschte Produkt detektiert. Der unflüchtige Rückstand der Umsetzung wies eine intensiv hellgelbe Farbe auf, ließ sich aber in gängigen organischen Solventien nicht auflösen und zersetzte sich bei allen durchgeführten Sublimationsversuchen.

Bisher konnte noch nicht geklärt werden, warum sämtliche Umsetzungen mit GeF₄ anstelle von SiF₄ nicht erfolgreich waren. Es besteht der Verdacht, daß sich salzartige Fluorogerminat Verbindungen bilden, die bedingt durch die kurzkettigen organischen Reste an den resultierenden Hydroxylamin- bzw. Hydrazin-Gegenionen, in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich sind.

3 Aminomethane (E-C-N-Atomsequenz)

3.1 *N,N*-Dimethylaminomethyltrifluorsilan $F_3Si-CH_2-NMe_2$

Obwohl bei den Hydroxylaminen und Hydrazinen einige Verbindungen mit markanten β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Si und N bekannt sind, konnten derartige Interaktionen bei Verbindungen mit einer Methyleneinheit als *Spacer*-Gruppe, bisher nicht nachgewiesen werden. Erste Syntheseveruche von $F_3Si-CH_2-NMe_2$, die von N. W. Mitzel vor drei Jahren durchgeführt wurden, ergaben lediglich ein $SiF_4 \cdot 2 [F_3Si-CH_2-NMe_2]$ -Addukt, aus dem es nicht mehr gelang, die gewünschte Verbindung freizusetzen (Abb. D23). Von dem Addukt konnte eine Kristallstruktur angefertigt werden.

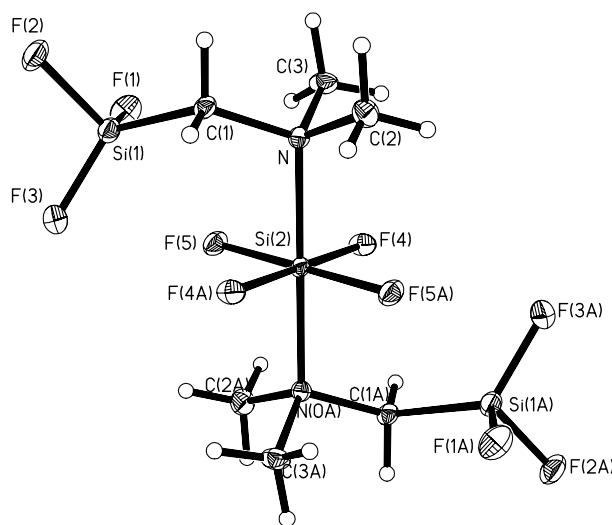


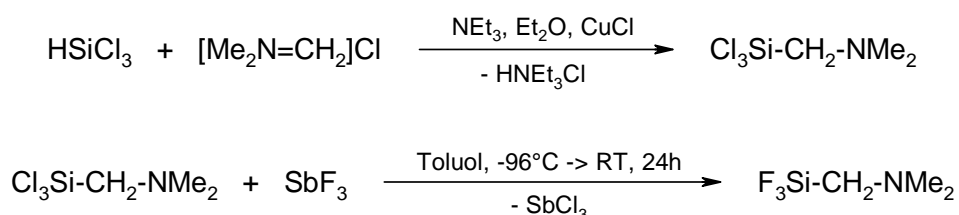
Abb. D23: Festkörperstruktur des $SiF_4 \cdot 2 [F_3Si-CH_2-NMe_2]$ -Addukts.

Die Koordination von SiF_4 an jeweils ein N-Atom von je zwei $F_3Si-CH_2-NMe_2$ -Molekülen führt zur Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Siliciumzentrum, des sonst tetraedrischen SiF_4 -Moleküls. Die Donorfähigkeit der N-Atome gegenüber den intramolekularen F_3Si -Gruppen, wird hierbei durch die Wechselwirkung mit SiF_4 vollständig unterbunden. Die beobachteten Si-C-N-Winkel sind mit 121.1° deutlich aufgeweitet.

Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen wurde ein erneuter Syntheseveruch unternommen, um die SiF_4 -freie Form von $F_3Si-CH_2-NMe_2$ darzustellen.

Darstellung:

Um die Verwendung des äußerst pyrophoren und nur sehr aufwendig herzustellenden $\text{LiCH}_2\text{-NMe}_2$ ^[126] zu umgehen, wurde $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ durch vorsichtige Fluorierung von $\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ ^[182] mit SbF_3 hergestellt. $\text{Cl}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ wurde hierfür durch eine CuCl -katalysierte Benkeser-Reaktion^[150] dargestellt.



Um eine Si-C-Bindungsspaltung durch das sehr reaktive SbF_3 weitgehend zu vermeiden, wurde die Reaktionsmischung in Schritt 2) sehr langsam über einen Zeitraum von 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum, wurden diese mittels wiederholter fraktionierender Kondensation aufgearbeitet. Das Produkt friert in der auf -78°C temperierten Kühlfalle in einer Ausbeute von 24 % aus. Es handelt sich um eine sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert wurde, um Zersetzungs- und Umverteilungsreaktionen zu unterdrücken.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung konnte durch Gasphasen-IR-Spektroskopie, GC-gekoppelter-Massenspektrometrie sowie Multikern-NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F und ^{29}Si bewiesen werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man ein Quartett von Quartetts bei 48.5 ppm, das von den beiden N-ständigen Methylgruppen erzeugt wird, und ein Triplettsignal des Methylen-Kohlenstoffatoms bei 40.9 ppm, dessen Feinaufspaltung nicht aufgelöst werden konnte (Abb. D24).

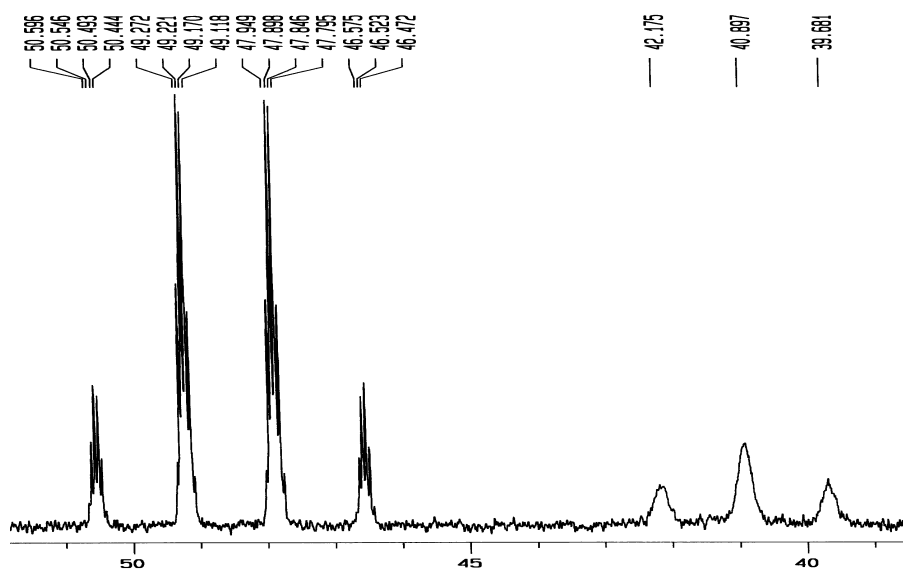
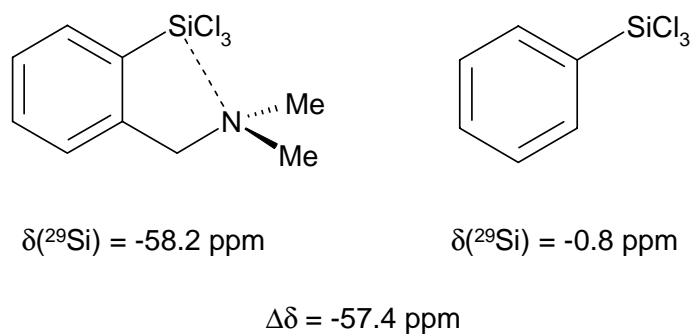


Abb. D24: ^1H -gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$.

Die Kopplungskonstanten der linken Signalgruppe betragen $^1J_{\text{CH}} = 133.2$ Hz und $^3J_{\text{CNCH}} = 5.1$ Hz. Das Triplet auf der rechten Seite zeigt eine $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante von 122.4 Hz. Die verwandte Verbindung $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-OMe}$ ^[151] zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 55.3 ppm ein Triplettsignal ($^1J_{\text{CH}} = 137$ Hz), dessen Feinaufspaltung ebenfalls nicht aufgelöst werden konnte. Im Gegensatz zu $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-OMe}$ konnte die Feinaufspaltung im ^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ jedoch aufgelöst werden. Es handelt sich um ein Quartett von Tripletts bei -65.6 ppm mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{SiF}} = 236.9$ Hz und $^2J_{\text{SiCH}} = 4.6$ Hz, welches in einem ähnlichen Verschiebungsbereich liegt wie das Si-Signal der O-analogen Verbindung ($\delta = -69.4$ ppm). Die ^{19}F -Signale unterscheiden sich bezüglich ihrer chemischen Verschiebung nur wenig voneinander (-61.9 ppm $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ bzw. -65.3 ppm $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-OMe}$). Die Ursache für die breiten ^{13}C -NMR-Signale der CH_2 -Gruppen ist bei beiden Verbindungen noch nicht geklärt. Tieftemperatur- ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Experimente von $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ lieferten keinerlei zusätzliche Feinaufspaltungen der Signale, was auch bei $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-OMe}$ zu beobachten war. N. Auner und Mitarbeiter^[96] untersuchten eine Reihe von intramolekular koordinierten Si-Verbindungen mit [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-Substituenten mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und fanden signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im Vergleich zu nichtkoordinierten, strukturell ähnlichen Phenylsilanen. Die ^{29}Si -NMR-Signale der intramolekular koordinierten Spezies sind hierbei, abhängig von der Anzahl der elektronegativen Substituenten am Si-Atom, um bis zu 60 ppm zu tieferen Frequenzen verschoben, verglichen mit ihren nichtkoordinierten Analoga.



Die ^{29}Si -NMR-Verschiebung von $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$ liegt jedoch im typischen Bereich für trifluorsilylsubstituierte Alkane und deutet auf keine intramolekulare Koordination des Si-Atoms durch das geminale N-Donoratom hin.

Kristallstrukturanalyse:

Von der Verbindung ließ sich durch *in situ* Kristallisation in einer dünnwandigen Duranglas-Kapillare ein Kristall züchten, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Hierbei bilden je zwei Moleküle ein über Si-N-Brücken verknüpftes Sechsring-Dimer aus, welches eine Sessel-Konformation einnimmt (Abb. D25).

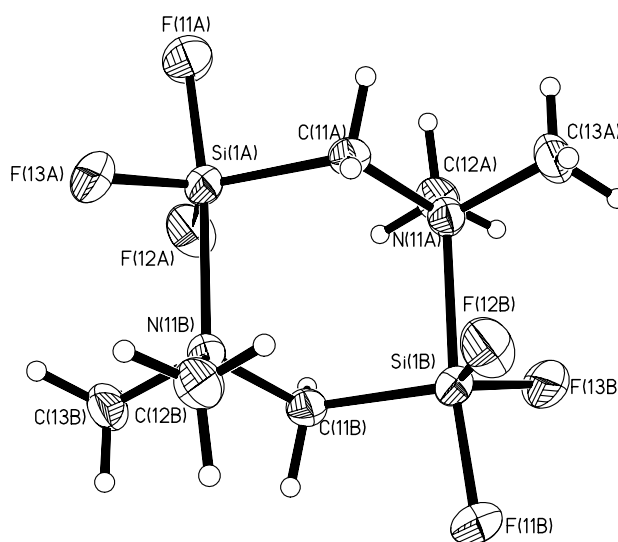


Abb. D25: Kristallstruktur von $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$, welches im Festkörper als Dimer vorliegt.

Die Koordinationsgeometrie an den Si-Zentren ist nahezu perfekt trigonal-bipyramidal. Dies geht aus den geringfügig größeren Si-F-Abständen der pseudoaxial-stehenden F-Atome (1.64 Å) verglichen mit den Si-Abständen der pseudoäquatorial stehenden F-Atome (1.60 Å)

hervor. Die F_{ax} -Si- F_{eq} -Winkel betragen im Mittel 92° , was nur wenig vom Idealwert (90°) abweicht. Die F-Si-F-Winkel zwischen den beiden äquatorial stehenden F-Atomen entsprechen mit 119.8° im Durchschnitt dem für eine trigonale Bipyramide charakteristischen Wert. Die F_{ax} -Si-N-Winkel weichen mit durchschnittlich 173.2° nur wenig von den erwarteten 180° ab. Der Si-N-Abstand ist mit 2.07 \AA überaus kurz, aber dennoch größer als die Summe der Kovalenzradien von Si- und N-Atomen (1.86 \AA). Sowohl die Si-C- als auch die C-N-Abstände sind mit jeweils 1.89 \AA bzw. 1.49 \AA länger als vergleichbare kovalente Bindungen (Si-C = 1.80 \AA , C-N = 1.47 \AA)^[139]. Die Si-C-N-Winkel innerhalb der jeweiligen Moleküleinheit, sind mit 120.4° im Mittel deutlich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet und unterscheiden sich signifikant von den Si-C-O-Winkeln der monomer kristallisierenden Verbindungen H_3Si-CH_2-OMe (\emptyset 109.4°) und F_3Si-CH_2-OMe (107.1°), bei denen keine Si-O-Koordination zu beobachten ist. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten kristallographischen Strukturparameter von $[F_3Si-CH_2-NMe_2]_2$ zusammengefaßt (Tab. D14).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si(1a/b)-F(11a/b)	1.641(1), 1.646(2)	F(11a)-Si(1a)-F(12/13a)	91.9(1), 92.6(1)
Si(1a)-F(12b/13b)	1.601(2), 1.605(2)	F(11b)-Si(1b)-F(12/13b)	92.3(1), 92.3(1)
Si(1b)-F(12b/13b)	1.603(2), 1.598(2)		
Si(1a/b)-C(11a/b)	1.898(2), 1.893(2)	F(12a/b)-Si(1a/b)-F(13a/b)	119.7(1), 119.8(1)
N11(a/b)-C(11a/b)	1.499(2), 1.502(2)	F(11a/b)-Si(1a/b)-N(1b/a)	173.2(1), 173.4(1)
Si(1a/b)-N(11b/a)	2.070(2), 2.068(2)	Si(1a/b)-C-N(11a/b)	120.3(2), 120.5(1)
N(11a)-C(12a/13a)	1.492(2), 1.502(2)	C(12)-N(1a/b)-C(13)	106.0(2), 106.0(2)
N(11b)-C(12b/13b)	1.495(2), 1.503(2)		

Tab D14: Ausgewählte Strukturparameter von $[F_3Si-CH_2-NMe_2]_2$.

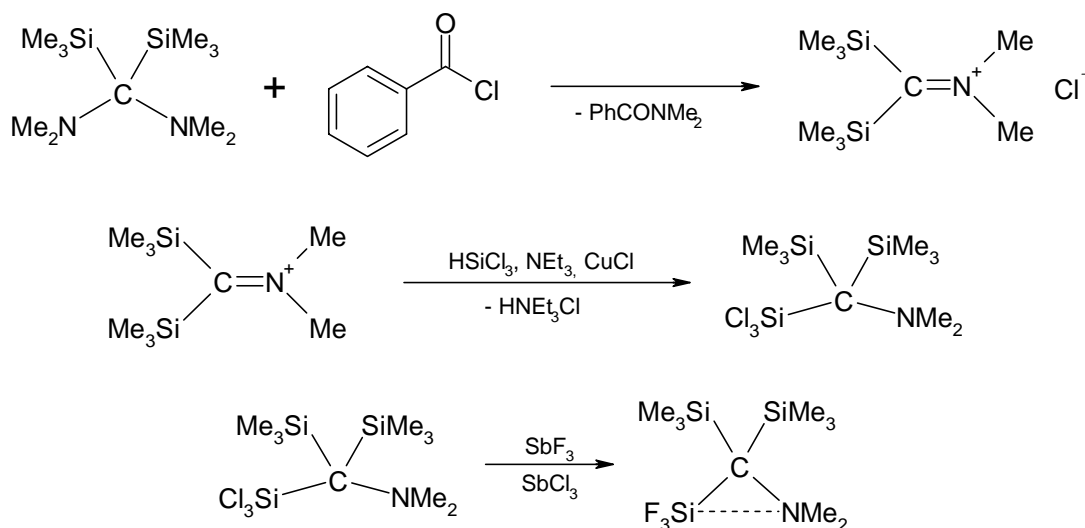
Bei Si-Verbindungen mit geminalen N-Atomen konnte eine derartige Aggregationsform bisher nicht beobachtet werden. Üblicherweise findet man eine erhöhte Neigung zur Dimerisierung unter Sechsringbildung bei Aluminium- und Galliumverbindungen mit β -ständigen Donoren, was bereits im Kapitel „Bisheriger Kenntnisstand“ erläutert wurde. Offensichtlich spielt neben der stark elektronegativen Substitution am Si-Atom auch die Flexibilität der verbrückenden *Spacer*-Einheit eine zentrale Rolle bei der Form der Aggregation.

3.2 Versuche zur Darstellung von Bis(*N,N*-dimethylamino)-bis(trimethylsilyl)methan

Um eine Steigerung der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si und N zu erzielen, wurde versucht ein Bis(trimethylsilyl)-Derivat von $F_3Si-CH_2-NMe_2$ zu synthetisieren, bei dem beide Methylen-Wasserstoffatome durch Me_3Si -Gruppen substituiert sind. Dies könnte, ähnlich wie bei den Hydrazinen, die Flexibilität des *Spacers* drastisch erhöhen und zu einer intramolekularen Dreiring-Bildung führen.

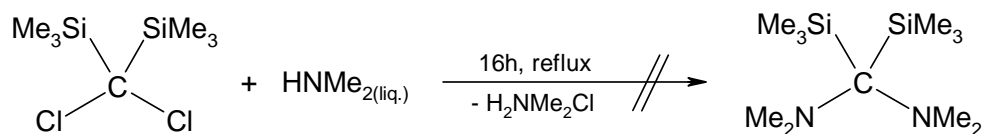
Syntheseversuche:

Die Darstellung von $F_3Si-C(SiMe_3)_2-NMe_2$ sollte ausgehend vom doppelt silylierten Iminium-Salz $[(Me_3Si)_2C=NMe_2]Cl$, über die Trichlorsilyl-Verbindung $Cl_3Si-C(SiMe_3)_2-NMe_2$ und eine anschließende Fluorierung mit SbF_3 , analog der Darstellung von $F_3Si-CH_2-NMe_2$ erfolgen. Als Ausgangsverbindung für das Iminium-Salz wurde $(Me_2N)_2C(SiMe_3)_2$ gewählt, welches durch Umsetzung mit z. B. Benzoylchlorid o. ä. relativ einfach in das entsprechende Iminium-Salz überführt werden könnte.



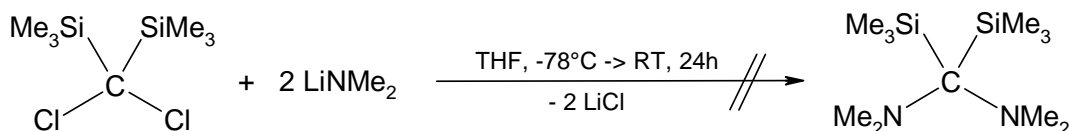
Zur Darstellung von $(Me_2N)_2C(SiMe_3)_2$ wurden zwei Synthesewege erprobt. In beiden diente Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan^[183] $Cl_2C(SiMe_3)_2$ als Ausgangsstoff.

In dem ersten Syntheseversuch wurde auf $Cl_2C(SiMe_3)_2$ ein Überschuß flüssiges Dimethylamin kondensiert und mittels eines Trockeneisrückflußkühlers 16 h refluxiert.



Trotz der langen Reaktionszeit und dem stark basischen Milieu in flüssigem Dimethylamin, lag das Edukt nach Abdampfen des HNMe₂-Gases unverändert vor, was sowohl mittels GC-gekoppelter-Massenspektrometrie, als auch durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte.

In einem zweiten Syntheseversuch wurde anstelle von flüssigem Dimethylamin *N*-lithiiertes Dimethylamin LiNMe₂ eingesetzt.



Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung ließen sich nur wenige Tropfen einer zähen, rotbraunen Substanz isolieren, die weder durch GC-MS-Analytik noch NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden konnte. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden. Weitere Syntheseveruche zur Darstellung von (Me₂N)C(SiMe₃)₂ wurden nicht unternommen.

3.3 Insertionsreaktionen von GeCl₂ · Dioxan in α-Halogenamine

3.3.1 Tris(trichlorgermylmethyl)amin (Cl₃GeCH₂)₃N

Halogenierte Aminomethyl-Germaniumverbindungen sind bisher noch unbekannt^[182], was nicht zuletzt an ihrer schlechten präparativen Zugänglichkeit liegt. In eigener Vorarbeit^[128] wurde versucht Cl₃Ge-CH₂-NMe₂ ausgehend von GeCl₂ · Dioxan und [H₂C=NMe₂]Cl in einer Insertionsreaktion^[152, 153] herzustellen. Die Reaktion war selbst bei hohen Temperaturen nicht erfolgreich und die Edukte lagen unverändert vor. Die Hauptgründe für das Scheitern der beschriebenen Insertionsreaktion waren zum einen die schlechte Löslichkeit des Iminium-Salzes in organischen Lösungsmitteln, andererseits ist das Gleichgewicht zwischen dem Iminium-Salz und einem kovalent gebundenen α-Chloramin, stark zugunsten des Salzes verschoben, so daß

es sich hier nicht um eine typische Kohlenstoff-Halogen-Bindung handelt, in welche das Ge-(II)-Halogenid insertieren konnte.

Auf der Suche nach Aminverbindungen mit geminal positionierten Halogenatomen, welche nicht als Iminium-Salze vorliegen, findet man in der Literatur nur wenige Beispiele. Ein bekannter Vertreter unter diesen Verbindungen ist das Tris(chlormethyl)amin $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ^[185]. Es läßt sich in relativ guter Ausbeute durch direkte Umsetzung von Urotropin mit PCl_5 darstellen. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte bewiesen werden, daß es sich um eine kovalente Verbindung handelt, bei der keine Chlorid-Anionen vorliegen^[154]. Dennoch sind die drei Cl-C-Bindungen mit einem Abstand von durchschnittlich 1.85 Å, als sehr lang einzustufen, verglichen mit typischen C-Cl-Bindungen in Halogenalkanen (1.78 Å) (Abb. D26).

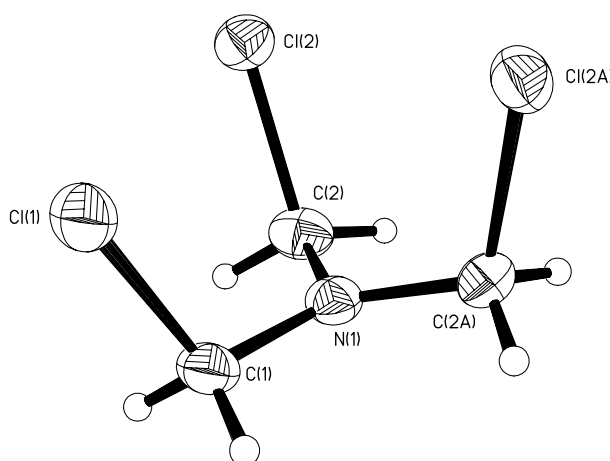


Abb. D26: Festkörperstruktur von $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$.

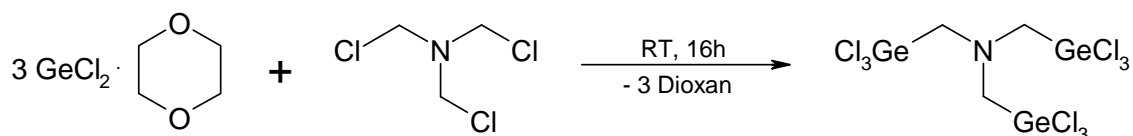
Das zentrale N-Atom besitzt eine nahezu vollständig planare Koordinationssphäre (Winkelsumme = 358.2°), wobei alle drei Cl-Atome auf der gleichen Seite der NC_3 -Ebene stehen.

Durch Umsetzung dieser Verbindung mit drei Äquivalenten $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$, wurde daher versucht, die entsprechende Tris(trichlorgermylmethyl)-Verbindung $\text{N}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)_3$ darzustellen.

Darstellung:

In einer Feststoff-Feststoff-Reaktion wurden $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ und $\text{N}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)_3$ im Verhältnis 3 : 1 miteinander vermengt. Das Feststoff-Gemenge verflüssigt sich bereits nach ca.

2 -3 min von selbst, ohne daß es hierbei zu einer spürbaren Erwärmung des Reaktionsgefäßes kommt oder Energie von außen zugeführt werden muß.



Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor alle unlöslichen Komponenten mit Hilfe eines HPLC-Filters abgetrennt wurden und man das Filtrat als klare, gelbliche Flüssigkeit erhält. Das entstandene Dioxan wurde *in vacuo* entfernt. Das Produkt ist ein sehr hydrolyseempfindliches Öl, welches sich nicht destillieren läßt, da bereits ab 70°C im Vakuum thermische Zersetzung eintritt. Von der Substanz konnten trotz mehrerer Kristallisationsversuche keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle präpariert werden. Nach mehrtägiger Lagerung der Verbindung im Kühlschrank bei -25°C kommt es zu einem spontanen Phasenübergang bei dem die Substanz sich in einen weißen, wachsartigen Feststoff umwandelt, der nicht sublimierbar ist.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Identität der Verbindung konnte durch Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie der Kerne ^1H und ^{13}C sowie durch Elementaranalyse bewiesen werden. Im ^1H und ^{13}C -NMR-Spektrum findet man erwartungsgemäß jeweils ein Signal bei 3.35 ppm und 67.0 ppm. Im Massenspektrum findet man neben dem Mol-Peak bei $m/z = 593$ auch noch weitere charakteristische Fragment-Ionen-Peaks bei $m/z = 414$ ($\text{M}^+ - \text{GeCl}_3$) sowie $m/z = 235$ ($\text{M}^+ - 2 \text{ GeCl}_3$) (Abb. D27).

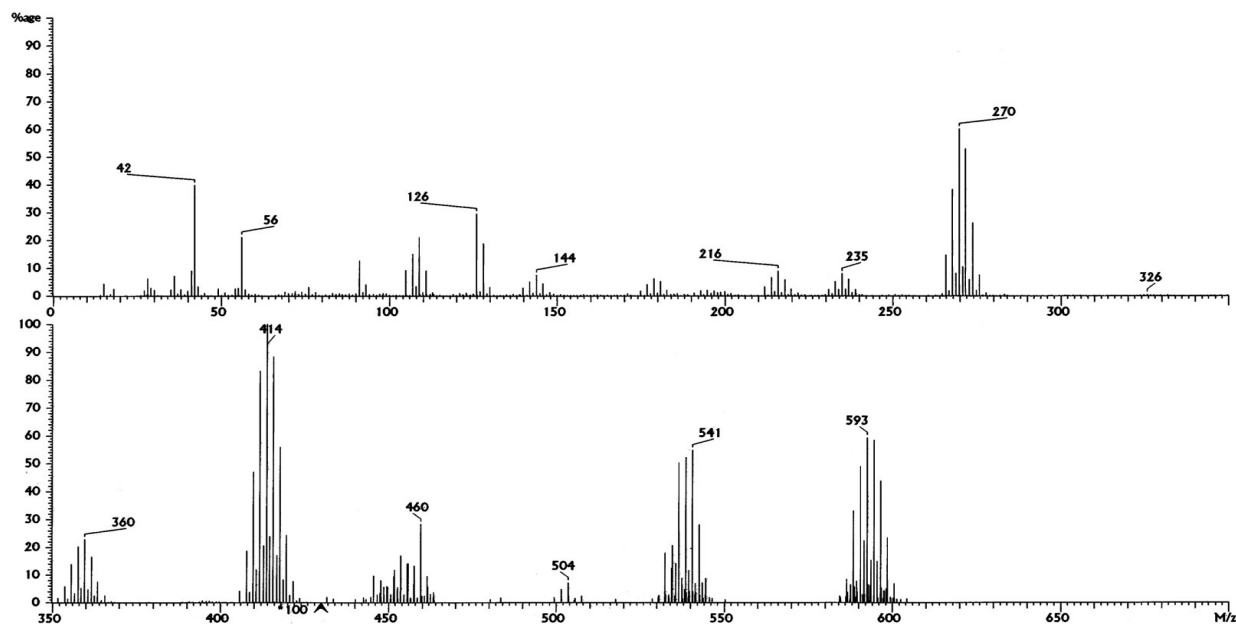
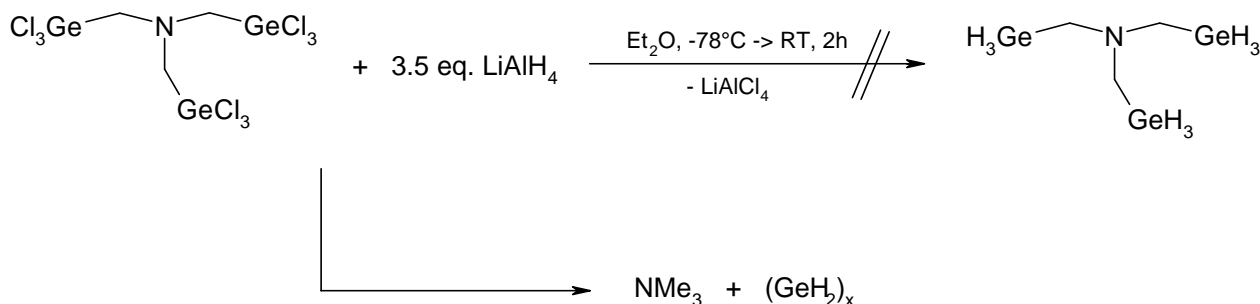


Abb. D27: Massenspektrum von $N(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)_3$.

Die C-H-N-Elementaranalyse stimmt relativ gut mit den berechneten Daten überein. Die durchgeführte Reaktion nimmt unter den Insertionsreaktionen eine Sonderstellung ein, da sie ohne ein Solvens auskommt und ohne äußere Energiezufuhr bereits bei Raumtemperatur abläuft. Literaturbekannte Insertionsreaktionen von Germaniumdihalogeniden^{[155], [156]} laufen normalerweise erst bei Temperaturen von 100 – 150°C über mehrere Stunden hinweg ab.

Umsetzung von $N(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ mit LiAlH_4 :

Um eine flüchtigere Komponente mit dem gleichen strukturellen Rückgrat zu erhalten wurde die Chlor-Verbindung mit einem kleinen Überschuß Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zur Reaktion gebracht.



Bereits ab -50°C beginnt die Farbe der Reaktionsmischung langsam ins gelbliche zu wechseln, da nach und nach hellgelbes, schwerlösliches polymereres Germaniumdihydrid aus-

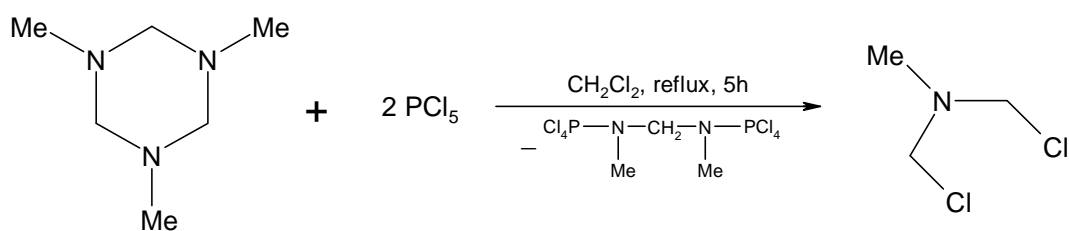
zufallen beginnt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung findet man neben dem hellgelben Niederschlag Spuren von NMe_3 , welche sich NMR-spektroskopisch nachweisen lassen. Das Produkt, welches intermediär entstanden sein könnte, scheint nicht stabil zu sein und zerfällt sehr schnell unter Bildung der thermodynamisch stabileren Endprodukte NMe_3 und $(\text{GeH}_2)_x$.

3.3.2 Syntheseversuch von Methyl-bis(trichlorgermylmethyl)amin

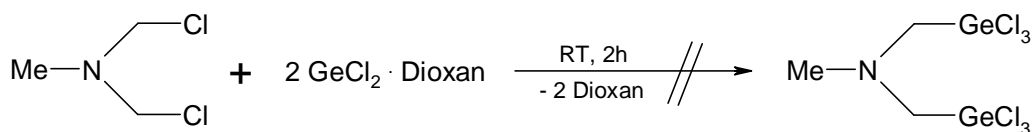
Ein weiteres Beispiel für Amine mit geminalen Halogenatomen, welche nicht als Iminium-Salz vorliegen ist Methyl-bis(chlormethyl)amin $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$. Verglichen mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ und $[\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2]\text{Cl}$ stellt $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ die instabilste Verbindung dar, und neigt in reiner Form bereits bei -25°C zur langsamen Zersetzung. Um die vorangegangene Arbeit weiterzuführen, wurde versucht $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in einer Insertionsreaktion umzusetzen.

Syntheseversuch:

Das Edukt $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ist durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin mit PCl_5 in Methylenechlorid erhältlich^[185].



Der resultierende Kristallbrei wurde bei $80^\circ\text{C} / 30$ Torr sublimiert und das erhaltene Produkt nochmals resublimiert. Ein Äquivalent frisch bereitetes $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ wurde anschließend in einer Feststoff-Feststoff-Reaktion mit der doppelten Menge $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ versetzt und gerührt.



Im Gegensatz zur analog durchgeführten Reaktion mit $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, tritt bei dieser Reaktion nach der Zugabe von $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ nahezu augenblicklich Verflüssigung ein, wobei sich innerhalb der flüssigen Phase sofort eine zweite gelb-orange, unlösliche feste Phase bildet, bei der es sich um polymeres $(\text{GeCl}_2)_x$ handelt. Nach zweistündiger Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen und die flüssige Phase NMR-spektroskopisch untersucht. Neben freiem Dioxan läßt sich nur noch unverbrauchtes $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ nachweisen. Die feste Phase ist hingegen in allen gängigen organischen Solventien unlöslich. Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise ist das als Intermediat entstandene $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{GeCl}_3)_2$ sehr instabil und zerfällt rasch in das Edukt $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ und polymeres $(\text{GeCl}_2)_x$. Das Edukt $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ könnte somit eine katalytische Polymerisation des Germaniumdichlorids bewirken.

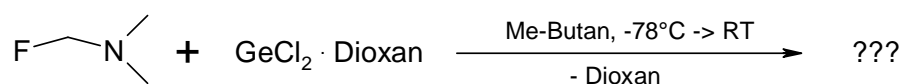
3.3.3 Darstellungsversuch von *N,N*-Dimethylaminomethyldichlorfluorgerman

Um die Versuchsreihe der Germaniumdichlorid-Insertionsreaktionen mit α -Halogenaminen weiter fortzuführen, wurde versucht $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ mit FCH_2NMe_2 zu $\text{FCl}_2\text{GeCH}_2\text{NMe}_2$ umzusetzen. FCH_2NMe_2 liegt nicht als Iminium-Fluorid, sondern kovalent vor, was auch mittels Gasphasenelektronenbeugung bewiesen wurde^[157].

Syntheseversuch:

Das Edukt FCH_2NMe_2 läßt sich nach einer gängigen Literaturvorschrift aus Bis(dimethylamino)methan und 2,4-Dinitrofluorbenzol in fast quantitativer Ausbeute darstellen^[186]. Es handelt sich um eine leichtflüchtige, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 41°C . Die Verbindung ist bei Raumtemperatur nicht beständig und zersetzt sich sehr leicht unter Bildung eines weißen Feststoffs. Aus diesem Grunde wurde die Substanz bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufbewahrt.

Da es sich bei FCH_2NMe_2 um eine Flüssigkeit handelt, wurde die Insertionsreaktion mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$ in Methylbutan als Lösungsmittel durchgeführt.



Die Reaktionsmischung wurde langsam über mehrere Stunden hinweg von -78°C auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung ergab eine flüchtige, flüssige Phase welche nur aus dem Lösungsmittel und Dioxan bestand, sowie einen unflüchtigen, weißen Feststoff der sich in gängigen organischen Lösungsmitteln selbst unter starkem Erwärmen nicht auflösen ließ. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich entweder um ein Germanit-Salz (FCl_2Ge^-) oder um ein Addukt aus FCH_2NMe_2 und GeCl_2 handelt. Eine Bildung von orange-gelben, polymeren $(\text{GeCl}_2)_x$ konnte nicht beobachtet werden. Der weiße Rückstand neigte bei Sublimationsversuchen bei Temperaturen über 100°C zur thermischen Zersetzung. Aufgrund des Fluorgehalts der Verbindung konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden. Bisweilen konnte die genaue stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung noch nicht geklärt werden.

3.3.4 Kristallstrukturen von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ und FCH_2NMe_2

Im Rahmen der durchgeführten Insertionsreaktionen konnten die Kristallstrukturen der Edukte $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ und FCH_2NMe_2 bestimmt werden.

$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Molekülen in der Einheitszelle. Zwischen den einzelnen Molekülen treten schwache intermolekulare Kontakte auf (Abb. D28).

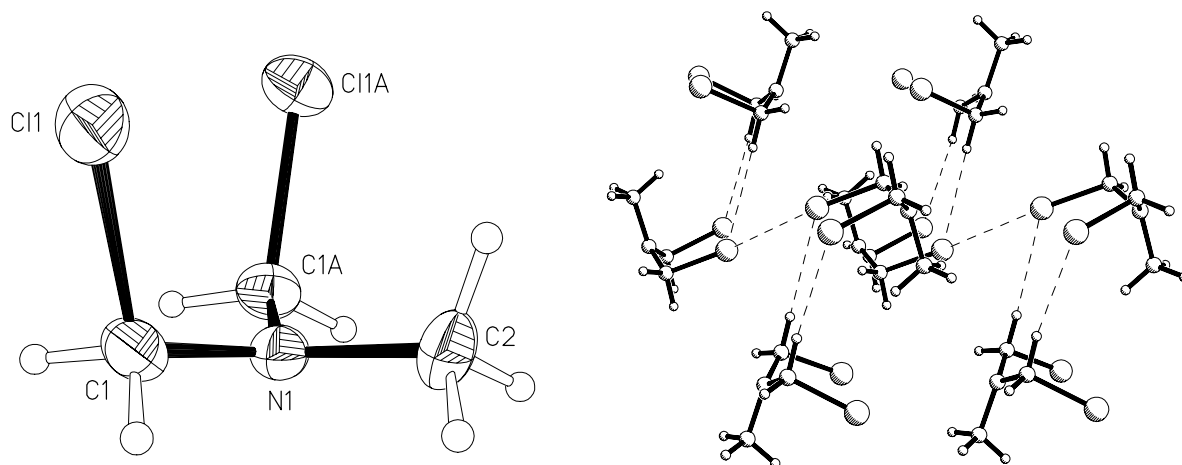
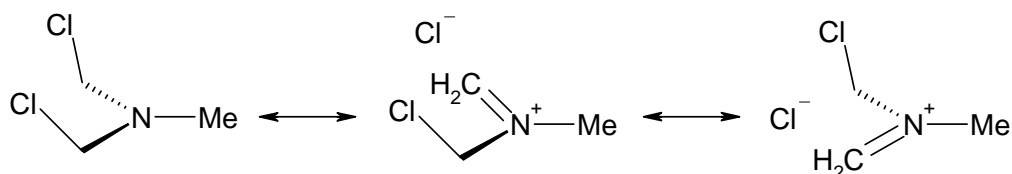


Abb. D28: Festkörperstruktur von $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ mit schwachen intermolekularen Kontakten.

Die $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Abstände liegen mit 2.881 Å im Bereich für gewöhnliche H-Brückenbindungen. Die $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstände sind mit 3.407 Å um ca. 0.2 Å kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien für zwei Cl-Atome (3.62 Å). Ähnlich wie bei $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ zeigen die Cl-Atome in eine Richtung, bei gleichzeitig nahezu planarer Koordinationsgeometrie am zentralen N-Atom (Winkelsumme 355.8°). Die N-C-Bindungsabstände zu den Methylen-Kohlenstoffatomen sind mit 1.39 Å etwas kürzer als der N-C-Abstand zur Methylgruppe (1.45 Å). Die C-Cl-Abstände sind mit 1.88 Å etwas länger als gewöhnliche C-Cl-Bindungen in Halogenalkanen (1.78 Å). Die fast planare Koordinationsgeometrie des N-Atoms sowie die langen C-Cl-Abstände und die kurzen N-CH₂-Abstände sind deutliche Anzeichen für einen partiell ionischen Charakter der C-Cl-Bindungen, wie auch aus den nachfolgend formulierten mesomeren Grenzstrukturen hervorgeht.



FCH_2NMe_2

Durch *in-situ*-Kristallzuchtmethoden gelang es, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristall von FCH_2NMe_2 zu präparieren. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Einheitszelle (Abb. D29).

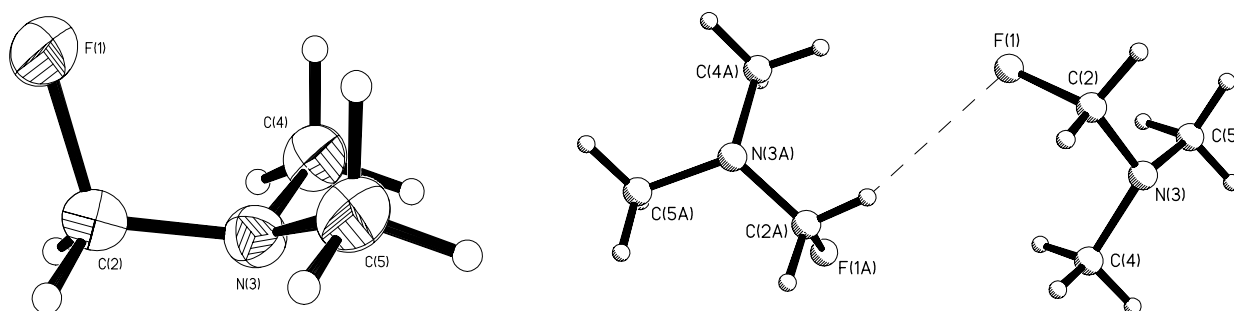


Abb. D29: Festkörperstruktur von FCH_2NMe_2 .

Zwischen den einzelnen Molekülen findet man schwache intermolekulare $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte mit einem Abstand von 2.67 Å. Die C-F-Bindung ist mit 1.453 Å überaus lang für eine typische kovalente Kohlenstoff-Fluor-Bindung (1.36 Å). Der H_2C -N-Abstand ist mit 1.391 Å

deutlich verkürzt im Vergleich zu den N-CH₃-Bindungsabständen (1.451 Å und 1.456 Å). Auch bei diesem Molekül ist eine deutlich in Richtung Iminium-Fluorid gehende Bindungsverzerrung festzustellen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Festkörperstrukturen von N(CH₂Cl)₃ und MeN(CH₂Cl)₂ bei denen ein nahezu vollständig planarisiertes N-Atom vorliegt, findet man bei FCH₂NMe₂ eine Winkelsumme von 343.4° am N-Atom was eine leicht pyramidale Koordinationssphäre repräsentiert. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Strukturparameter von FCH₂NMe₂ zusammengefaßt und denen von N(CH₂Cl)₃, MeN(CH₂Cl)₂ und [H₂C=NMe₂]Cl vergleichend gegenübergestellt.

Bindungslängen und -winkel [Å/°]	FCH₂NMe₂	MeN(CH₂Cl)₂	N(CH₂Cl)₃	[H₂C=NMe₂]Cl
C-X (X = F, Cl)	1.453(2)	1.882(2)	1.839(2), 1.856(1)	---
(H ₂)C-N	1.391(3)	1.384(2)	1.406(1), 1.405(1)	1.283(1)
(H ₃)C-N	1.451(3), 1.456(2)	1.454(3)	---	1.471(1)
N-C-X	112.7(2)	114.6(2)	114.5(1), 114.6(1)	---
(H ₂)C-N-C(H ₂)	---	119.3(2)	119.5(1)	---
(H ₂)C-N-C(H ₃)	114.6(2), 115.4(2)	117.5(2)	---	122.9(1)
(H ₃)C-N-C(H ₃)	113.4(2)	---	---	114.2(1)
Winkelsumme am N-Atom	343.4(2)	356.1(2)	358.5(1)	360.0

Tab. D15: Ausgewählte Strukturparameter von FCH₂NMe₂, N(CH₂Cl)₃, MeN(CH₂Cl)₂ und [H₂C=NMe₂]Cl.

Der sukzessive Ersatz der geminalen Cl-Atome durch H-Atome in N(CH₂Cl)₃ bewirkt eine Verlängerung der verbleibenden C-Cl-Abstände und eine Verkürzung der H₂C-N-Bindung. Bereits nach dem Ersatz von zwei Cl-Atomen kommt es zur heterolytischen C-Cl-Bindungsspaltung, d. h. zur Bildung eines Chlorid-Ions und einer C-N-Doppelbindung. FCH₂NMe₂ liegt im Gegensatz zum Cl-analogen Iminium-Chlorid [Me₂N=CH₂]Cl als kovalente Verbindung vor, obwohl die C-F-Bindung deutlich verlängert ist. Von den obigen Verbindungen weist FCH₂NMe₂ die kleinste Winkelsumme am N-Atom auf, dessen Koordinationsgeometrie innerhalb der obigen Reihe am deutlichsten von der Planarität abweicht.

Kapitel E

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente zum einen Stickstoff, der mittels BTS-Katalysator (BASF AG) und Molekularsieb (4Å) von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit wurde. Als weiteres Inertgas wurde Argon 5.0 eingesetzt, welches direkt und ohne weitere Aufreinigung käuflichen Druckgasflaschen (Westfalen Gas AG) entnommen wurde. Sämtliche Glasgeräte wurden vor Gebrauch bei 150°C ausgeheizt, im heißem Zustand zusammengefügt und mehrmals wechselweise evakuiert und mit Inertgas gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den gängigen Verfahren^[158] (Natrium, Natrium/Kalium-Legierung, Calciumhydrid, Phosphorpentoxid) getrocknet, destilliert und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Da halogenierte Silicium- und Germaniumverbindungen das Schliffett angreifen, wurden bei längerer Lagerung dieser Substanzen die Schliffe regelmäßig nachgefettet. Zur Durchführung von Reaktionen an denen gasförmige Verbindungen wie z. B. Tetrafluorsilan, Tetrafluorgerman, Dichlorsilan, Dimethylether u. ä. beteiligt waren, stand eine Hochvakuumanlage nach Stock^[159] mit Teflonhochvakuumhähnen (Fa. Young) zur Verfügung. Temperaturempfindliche Verbindungen und gasförmige Proben wurden in speziellen Duranglasampullen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert. Zur Handhabung besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe stand ein Handschuhkasten Labmaster 130 (Fa. Braun) mit gereinigter Argonatmosphäre zur Verfügung.

2 Methoden der Stoffcharakterisierung

2.1 Schmelz- und Siedepunktbestimmungen

Die Bestimmung der Tieftemperaturschmelzpunkte erfolgte wahlweise in einem entsprechend temperierten Kältebad bzw. in Kristallisationskapillaren im Stickstoff-Kryo-Strom des Diffraktometers. Die Siedepunkte wurden bei der destillativen Reinigung der Substanzen ermittelt. Sowohl Schmelz- wie auch Siedepunktangaben beruhen auf nicht korrigierten Werten.

2.2 Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden auf einem Gerät MAT 212 der Fa. Varian vom technischen Personal der WWU Münster durchgeführt.

2.3 GC-MS-Analysen

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5890 Series II, mit angeschlossenen massenselektiven Detektor HP MS 5971 A (EI-MS 70 eV) durchgeführt. Zur Auftrennung der Stoffgemische wurde eine Kapillarsäule (Fa. Hewlett-Packard, Trennsäule HP 1, crosslinked Methyl-Silicon-Gum 12 m / 0.2 mm, 33 μm Filmdicke) verwendet. Außerdem stand noch ein Gerät der Fa. Finnigan MAT IDT 800 zur Verfügung, welches vom technischen Personal der WWU Münster bedient wurde.

2.4 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Vario EL III CHNS durchgeführt, das vom technischen Personal der WWU Münster bedient wurde. Die C-, H- und N-Werte wurden nach der üblichen Verbrennungsmethode bestimmt. Wegen der Bildung von Siliciumcarbid bei der Verbrennung von siliciumorganischen Verbindungen fielen die C-Werte stets zu niedrig aus.

2.5 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren von gasförmigen und flüchtigen Proben wurden in einer 10 cm Gasküvette mit KBr-Fenstern gemessen. Feste und schwer flüchtige Verbindungen wurden in getrocknetem Nujol bzw. pur als dünner Film auf KBr-Platten aufgebracht und vermessen. Der Untergrund wurde direkt vor der Messung von der evakuierten Gasküvette bzw. den probenfreien KBr-Platten ermittelt und subtrahiert. Die Schwingungsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Für Intensitätsangaben wurden die gängigen Abkürzungen (vs = sehr stark, s = stark, br = breit, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter) verwendet. Die Messungen wurden auf dem FT/IR-Gerät Prospect IR (Fa. Midac) durchgeführt, dessen Gasküvette direkt mit der Stock'schen Hochvakuumanlage verbunden ist.

2.6 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden in getrockneten, deuterierten Lösungsmitteln (Fa. Merck) an einem Spektrometer des Typs JEOL-LAMBDA 400 aufgenommen. Ferner wurden folgende Spektrometer verwendet: AC 200, AM 300 und AMX 400 (Fa. Bruker) sowie Unity Plus 600 (Fa. Varian), welche vom technischen Personal der WWU Münster bedient wurden. Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Konvention in ppm angegeben. Signale mit positiven Vorzeichen sind relativ zum Standard zu höheren Frequenzen verschoben. Die Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens als skalare Beträge in Hz angegeben. Als

interne Standards dienten Lösungsmittelrestsignale oder es wurde auf externe Standards referenziert (^{14}N , ^{15}N : Nitromethan, ^{19}F : Trifluoressigsäure, ^{29}Si : Tetramethylsilan, ^{119}Sn : Tetramethylzinn). Soweit nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.7 Röntgenstrukturanalysen

Zur Erstellung der Datensätze standen ein Vierkreisdiffraktometer „Enraf Nonius CAD4“ (Delft/NL) mit Kappa-Geometrie, gesteuert durch einen PC sowie ein DIP2020 HU (Enraf Nonius) mit *Image-Plate*-Detektor, gesteuert durch eine Silicon Graphics O2 Workstation zur Verfügung (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator). Außerdem wurden Messungen auf folgenden Geräten durchgeführt: Bruker SMART APEX CCD (rot. Anode, Cu- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) sowie Nonius Kappa CCD (beide WWU Münster). Für die Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden nach Überprüfung unter dem Polarisations-Mikroskop in einem Tropfen inerten, öllartigen Perfluorpolyether überführt, welcher dann an einem dünnen Glasfaden auf den Goniometerkopf angebracht wurde^[160]. Durch das im Stickstoff-Kühlstrom zu einem Glas erstarrende Öl wurden die Kristalle fixiert. Einkristalle von Substanzen, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen, wurden durch *in-situ*-Kristallisation in dünnwandigen Duranglas-Kapillaren, welche direkt auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers befestigt wurden, im temperierbaren Kryostrom des Diffraktometers gezüchtet. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXTL)^[161] und wurde mit Differenz-Fourier-Analysen vervollständigt. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen (SHELXL-97)^[162], Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Verschiebungsparametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Wasserstoffatome deren Verfeinerung nicht möglich war, wurden in Positionen idealisierter Geometrie berechnet. Die Moleküldarstellung mit thermischen Ellipsoiden gibt die 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an. Wasserstoffatome sind als Kugeln willkürlicher Radien abgebildet.

2.8 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit elektronenkorrelierten Methoden (MP2) unter Verwendung der Basissätze 6-31G*[¹⁶³] und 6-311G**[¹⁶⁴] mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98[¹⁶⁵] auf dem Parallelrechner IBM SP2 bzw. dem Linux-Cluster des Leibniz-Rechenzentrums der Bayrischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. Als weitere Software wurde das Programmpaket TURBOMOLE[¹⁶⁶] V5.5 für HF-, DFT-, und MP2-Rechnungen mit den Basissätzen SV(P)[¹⁶⁷], TZVP[¹⁶⁸], TZVPP[¹⁶⁹] und pVQZ[¹⁷⁰] sowie den DFT-Funktionalen BP(86)[¹⁷¹], B3-LYP[¹⁷²] und PBE[¹⁷³] verwendet. Letztere Rechnungen wurden auf LYRA dem Beowulf-Linux-Cluster des AK Grimme (WWU Münster) durchgeführt. Für die untersuchten Verbindungen wurden Geometrieoptimierungen für alle Niveaus durchgeführt.

2.9 Gasphasenelektronenbeugung

Die Elektronenbeugung von $F_3CF_2Si-O-NMe_2$, $F_3Si-NMeNMe_2$ und $F_3Si-N(SiMe_3)NMe_2$ erfolgte am Elektronendiffraktometer der University of Edinburgh[¹⁴⁶]. Die Wellenlänge und der Kameraabstand wurden an einer Benzol-Probe kalibriert. Die Streuintensitäten (Kodak-Photoplatten) wurden unter Benutzung eines handelsüblichen Flachbett-Scanners digitalisiert. Die Datenreduktion und Verfeinerung der erfolgte durch die SARACEN-Methode[¹⁷⁴].

3 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen, die nicht kommerziell erhältlich waren, wurden nach gängigen Literaturvorschriften synthetisiert:

N,N -Dimethylhydroxylamin[¹⁷⁵] $HONNMe_2$, N,N -Diisopropylhydroxylamin[¹⁷⁶] $HON(iPr)_2$, Tetrafluorsilan[²⁹] SiF_4 , N,N -Dimethylhydroxylaminochlorsilan[¹⁷⁷] $ClH_2Si-O-NMe_2$, Tritylium-tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat[¹⁷⁸] $[Ph_3C][Al(pftbo)_4]$, Silber-tetrakis-

(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat^[179] Ag[Al(pftbo)₄], *N,N*-Dimethyl-*N'*,*N'*-bis(trimethylstannyl)-hydrazin^[180] (Me₃Sn)₂NNMe₂, *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin^[181] Me₃Si-NHNMe₂, *N,N*-Dimethylaminomethyltrichlorsilan^[182] Cl₃Si-CH₂-NMe₂, Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan^[183] (Me₃Si)₂CCl₂, Germaniumdichlorid-Dioxanaddukt^[184] GeCl₂ · Dioxan, *N,N,N*-Tris-(chlormethyl)amin^[185] N(CH₂Cl)₃, *N,N*-Bis(chlormethyl)-*N*-methylamin^[185] MeN(CH₂Cl)₂, *N*-Fluormethyl-*N,N*-dimethylamin^[186] FCH₂NMe₂.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. H. Beckers (Uni Wuppertal) für die großzügige Überlassung einer Probe Trifluormethyltrifluorsilan^[187].

Alle anderen Ausgangsverbindungen waren entweder im Handel oder in den Chemikalienlagern der TU München bzw. der WWU Münster erhältlich.

4 Durchführung der Umsetzungen

4.1 Hydroxylamine (E-O-N)

4.1.1 Darstellung von *N,N*-Dimethylhydroxylaminodichlorsilan Cl₂HSi-O-NMe₂

1.1 mL (15 mmol, 0.9 g) *N,N*-Dimethylhydroxylamin, gelöst in 20 mL Pentan, wird bei -50°C langsam mit 9.0 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (14 mmol, 1.6 M in Hexan) tropfenweise versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur, 1 h gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und auf das verbleibende LiONMe₂ werden zuerst 15 mL *n*-Butan und anschließend 3.0 mL (30 mmol, 4.1 g) Trichlorsilan kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam von -96°C auf -20°C erwärmt und bei dieser Temperatur für ca. 3 h gerührt. Nach dem Abkondensieren vom unflüchtigen Lithiumchlorid, wird die Lösung vorsichtig auf Raumtemperatur gebracht, wobei man das *n*-Butan über einen Blasenähler entweichen läßt. Der Rest wird auf ca. 45°C erwärmt. Bei dieser Temperatur destilliert überschüssiges Trichlorsilan ab. Man erhält eine klare, farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt (0.6 g, 3.9 mmol, 27%)

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.13 (s, 6H, CH₃), 5.43 (s, 1H, SiH).

^{13}C -NMR:	$\delta = 48.1$ (qq, $^1J_{\text{CH}} = 137.3$ Hz, $^3J_{\text{CNCH}} = 4.8$ Hz).
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$\delta = -239.5$ (s).
^{29}Si -NMR:	$\delta = -46.7$ (d, $^1J_{\text{SiH}} = 336.9$ Hz, SiH).
IR(Gas):	$\delta = 3009$ (m), 2977 (m), 2912 (m), 2884 (m, vCH), 2253 (s, vSiH), 1474 (w), 1449 (w), 953 (m), 911 (vs), 851(m), 818 (vs), 764 (m), 585 (vs).
GC-MS:	$m/z = 160$ (M^+), 116 (M^+ -NMe ₂).

4.1.2 Synthese von *N,N*-Diisopropylhydroxylaminotrifluorsilan $\text{F}_3\text{Si-O-N}(\text{iPr})_2$

Zu 1.4 mL (11 mmol, 1.3 g) *N,N*-Diisopropylhydroxylamin, gelöst in 25 mL Pentan, werden bei -50°C 6.6 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (10 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft, und nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur, 1 h gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und auf das verbleibende $\text{LiON}(\text{iPr})_2$ werden zuerst 15 mL Methylbutan und anschließend 2.1 g (20 mmol) Tetrafluorsilan kondensiert. Nachdem die Reaktionsmischung auf -96°C gebracht wurde, erwärmt man über Nacht auf -10°C . Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation (-30°C , -70°C , -196°C) aufgetrennt. Das Produkt friert in der auf -70°C temperierten Kühlfalle aus. Es handelt sich um eine klare, farblose, ölige Flüssigkeit, die an Luft raucht und bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt (0.6 g, 3.2 mmol, 32%).

^1H -NMR (C_6D_6):	$\delta = 0.88$ (d, $^4J_{\text{HCCH}} = 6.0$ Hz, 12H, CH ₃), 2.90 (m, 2H, CH).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$\delta = 20.3$ (s, CH ₃), 55.3 (s, CH).
^{14}N -NMR:	$\delta = -199.5$ (s).
^{19}F -NMR:	$\delta = -81.0$ (s)
^{29}Si -NMR:	$\delta = -106.4$ (q, $^1J_{\text{SiF}} = 214.1$ Hz).
IR(Gas):	$\delta = 2990$ (s), 2951 (m), 2894 (m, vCH), 1478 (w), 1391 (w), 1177 (m), 1154 (m), 1127 (m), 1024 (vs, vSiF), 988 (vs).
MS(EI, 70eV):	$m/z = 201$ (M^+), 186 (M^+ -CH ₃), 144 (M^+ -N(iPr) ₂), 85 (F_3Si^+), 43 (iPr ⁺).

4.1.3 Versuch der Darstellung von *N,N*-Dimethylhydroxylaminofluorsilan

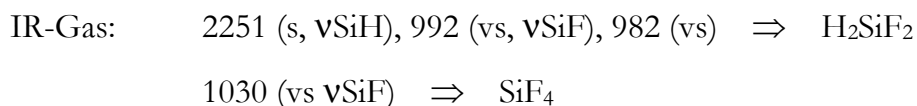
Man kondensiert auf 1.0 g wasserfreies Zinkfluorid (12 mmol) eine Mischung aus 2.8 g *N,N*-Dimethylhydroxylaminochlorsilan (23 mmol) und 12 mL Toluol. Die Suspension wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird der Kolben mit der Reaktionsmischung für 2 h ins Ultraschallbad gestellt. Nachdem alle flüchtigen Komponenten abkondensiert wurden, werden diese durch fraktionierende Kondensation (-40°C, -96°C, -196°C) aufgetrennt. In der auf -96°C temperierten Kühlfalle findet sich lediglich das unveränderte Edukt ClH₂Si-O-NMe₂ wieder. Eine Extraktion der festen, unflüchtigen Bestandteile mit einer Pentan-Diethylether-Mischung (1:1) zeigte im ¹⁹F-NMR kein Signal.



4.1.4 Versuche zur Darstellung von Difluorsilan

a) Umsetzung von Dichlorsilan mit Antimontrifluorid

In einem 2 L-Kolben werden 6.8 g Antimontrifluorid (38 mmol) vorgelegt. Anschließend kondensiert man 4.2 g Dichlorsilan (42 mmol) ein und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Der Kolbeninhalt wird mit steigender Temperatur immer dunkler bis sich die Kolbeninnenwand bei Raumtemperatur schließlich metallisch-schwarz färbt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation (-130°C, -140°C, -196°C) aufgetrennt. Man findet nur Spuren des Produkts in der -196°C Kühlfalle. Das Produkt ist stark mit Tetrafluorsilan verunreinigt und kann durch fraktionierende Kondensation nicht mehr abgetrennt werden.



b) Umsetzung von Dijodsilan mit Zinkfluorid

Zu einer Suspension von 1.2 g wasserfreiem Zinkfluorid (15 mmol) in 15 mL Hexan kondensiert man 3.7 g Dijodsilan (13 mmol) und erwärmt langsam auf Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gaskolben alle 30 min ins Ultraschallbad gestellt wird. Nach Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile, werden diese

mittels fraktionierender Kondensation (-40°C , -80°C , -196°C) aufgearbeitet. In der auf -196°C temperierten Kühlfalle findet man nur sehr geringe Mengen des Produkts, die für weitere Umsetzungen nicht ausreichen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.03$ (t, $^2J_{\text{HSiF}} = 60.9$ Hz, 2H).

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -68.5$ (t, $^2J_{\text{FSiH}} = 60.9$ Hz).

IR-Gas: 2251 (s, νSiH), 992 (vs, νSiF), 982 (vs).

4.1.5 Versuch der Darstellung von *N,N*-Dimethylhydroxylaminojodsilan

Zu 0.5 mL (9.6 mmol, 0.6 g) *N,N*-Dimethylhydroxylamin, gelöst in 10 mL Pentan, tropft man bei -50°C langsam 5.8 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (9.2 mmol, 1.6 M in Hexan) zu und rührt 1 h nach Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das frisch bereitete LiONMe_2 wird in 10 mL Pentan suspendiert. Nachdem die Suspension auf -96°C abgekühlt wurde, tropft man langsam eine Mischung aus 1.4 mL Dijodsilan (3.9 g, 14 mmol) gelöst in 5 mL Pentan zu. Nun wird langsam auf -20°C erwärmt, wobei die Farbe der Reaktionsmischung zunehmend gelblicher und schließlich braun wird. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation (-25°C , -40°C , -196°C) aufgetrennt. In der auf -40°C temperierten Kühlfalle findet man nur Dijodsilan. Zurück bleibt ein gelber bis brauner Feststoff, der sich in gängigen organischen Solventien nicht lösen läßt. Die zunehmende Braunfärbung während der Reaktion deutet auf eine Jodabscheidung hin, bedingt durch Zersetzung von Dijodsilan oder eines intermediär gebildeten, sehr instabilen Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.46$ (s) $\Rightarrow \text{I}_2\text{SiH}_2$

4.1.6 Synthese von *N,N*-Dimethylhydroxylamino-difluor(trifluormethyl)silan

$\text{F}_3\text{CF}_2\text{Si-O-NMe}_2$

Eine Lösung aus 0.8 mL *N,N*-Dimethylhydroxylamin (1.0 g, 16 mmol) in 20 mL Pentan wird bei -50°C tropfenweise mit 9.6 mL *n*-Butyllithiumlösung (15 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Nachdem die

Lösungsmittel *in vacuo* entfernt wurden, kondensiert man auf das verbliebene LiONMe₂ zunächst 15 mL Dimethylether und anschließend 3.5 g Trifluortrifluormethylsilan (23 mmol). Die auf -96°C erwärmte Reaktionsmischung wird über mehrere Stunden hinweg auf -25°C erwärmt und bei dieser Temperatur für eine weitere Stunde gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und durch wiederholte fraktionierende Kondensation (-50°C, -90°C, -196°C) aufgetrennt. In befriedigender Ausbeute erhält man das Produkt in der auf -50°C temperierten Kühlfalle (2.1 g, 11 mmol, 69%). Es erscheint als eine klare, farblose, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit (Smp. -43°C), welche bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert werden sollte, da bei Raumtemperatur bereits nach 1 h vollständige Zersetzung eintritt. Aus diesem Grund wurden die NMR-Spektren bei -30°C aufgenommen. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, ein aussagekräftiges Massenspektrum der Verbindung aufzunehmen.

¹ H-NMR (d ₈ -Tol., -30°C):	δ = 2.14 (s, CH ₃).
¹³ C{ ¹ H}-NMR:	δ = 48.0 (s, CH ₃), 138.0 (m, CF ₃).
¹⁵ N{ ¹ H}-NMR:	δ = -264.1 (t, ³ J _{NOSiF} = 11.9 Hz).
¹⁹ F-NMR:	δ = -76.8 (d), 11.3 (t, ⁴ J _{FCSiF} = 7.9 Hz).
²⁹ Si-NMR:	δ = -116.8 (tq, ¹ J _{SiF} = 252.5 Hz, ² J _{SiCF} = 64.0 Hz).
IR(Gas):	3009 (w), 2982 (w), 2926 (m), 2892 (m), 2836 (w), 2818 (w), 2807 (w, νCH), 1464 (w), 1248 (w), 1179 (m), 1192 (m), 1132 (vs, νSiF), 1024 (s), 984 (m), 954 (m), 866 (m), 835 (w), 765 (w).

4.1.7 Darstellung von *N,N*-Dimethylhydroxylaminodimethylsilan Me₂HSi-O-NMe₂

Zu 2.5 mL (50 mmol, 3.1 g) *N,N*-Dimethylhydroxylamin, gelöst in 35 mL Pentan, tropft man bei -50°C langsam 21 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (47 mmol, 1.6 M in Hexan) zu und rührt, nach Erwärmen auf Raumtemperatur, für 1 h. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das frisch bereitete LiONMe₂ wird in 20 mL Methylbutan suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man bei -78°C 4.0 mL Chlordimethylsilan (50 mmol, 4.7 g) und erwärmt über Nacht auf Raumtemperatur. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Komponenten, werden diese durch wiederholte fraktionierende Kondensation voneinander getrennt (-45°C,

-70°C, -196°C). Das Produkt wird in der -45°C-Kühlfalle zurückgehalten. Es erscheint als klare, farblose Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt (1.7 g, 11 mmol, 24%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.11$ (s, 6H, SiCH_3), 2.25 (s, 6H, NCH_3), 4.31 (s, 1H, SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.9$ (SiCH_3), 47.7 (NCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 3.4$ (s).

IR(Gas): 2996 (m), 2969 (s), 2907 (m), 2876 (m), 2824 (w), 2783 (w, νCH), 2141 (s, νSiH), 1477 (w), 1433 (w), 1260 (s), 1215 (w), 1076 (m), 965 (m), 909 (νs), 839 (m), 779 (m), 723 (w), 635 (w).

GC-MS: $m/z = 119$ [M^+].

Elementaranalyse: $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NOSi}$ (119.24 g/mol), berechnet: C: 40.3, H: 11.0, N: 11.8, gefunden: C: 39.9, H: 10.9, N: 11.9.

Umsetzung von $\text{Me}_2\text{HSi-O-NMe}_2$ mit Tritylium-tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat

Zu einer Lösung von 4.0 g Tritylium-tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat (3.3 mmol) in 20 mL Dichlormethan kondensiert man 0.8 g $\text{Me}_2\text{HSi-O-NMe}_2$ (5.2 mmol) und erwärmt langsam von -78°C über mehrere Stunden hinweg auf Raumtemperatur und rührt für eine weitere Stunde. Während des Erwärmens wird die anfangs intensiv gelbe Lösung zunehmend farbloser. Gleichzeitig beobachtet man die Bildung eines zähen, braunen, nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffs, der sich in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht lösen läßt. Nach Filtration werden im Vakuum alle flüchtigen Komponenten entfernt. Der zurückbleibende, weiße Feststoff wird aus wenig Dichlormethan bei -78°C umkristallisiert. Bei den hierbei erhaltenen, sechseckigen Kristallen handelt es sich jedoch um reines Triphenylmethan, was auch mittels NMR- und GC-MS-Analyse bestätigt werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.54$ (s, 1H, CH), 6.94 – 7.44 (m, 15H, ArH) \Rightarrow Ph_3CH

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 56.8$ (CH), 126.3.- 143.9 (ArH) \Rightarrow Ph_3CH

GC-MS: $m/z = 244$ [M^+] \Rightarrow Ph_3CH

4.1.8 Synthese von *N,N*-Dimethylhydroxylaminochlorodimethylsilan $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$

Zu 1.7 mL (34 mmol, 2.1 g) *N,N*-Dimethylhydroxylamin in 30 mL Pentan werden bei -50°C langsam 21 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (33 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und nach Erwärmen auf Raumtemperatur, 1 h gerührt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das frisch bereitete LiONMe_2 wird in 15 mL Methylbutan suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man bei -78°C 4.8 mL Dichlordimethylsilan (40 mmol, 5.2 g) und erwärmt über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Abkondensation aller flüchtigen Komponenten, werden diese durch wiederholte fraktionierende Kondensation (-25°C , -50°C , -196°C) voneinander getrennt. Das Produkt friert in der -50°C kalten Kühlfalle aus. Es ist bei Raumtemperatur eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei tiefen Temperaturen glasartig erstarrt (1.6 g, 10 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, 6H, SiCH_3), 2.25 (s, 6H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 1.0$ (SiCH_3), 49.7 (NCH_3).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 13.4$ (s).

IR(Gas): 3000 (m), 2971 (s), 2909 (m), 2826 (w), 2784 (w, νCH), 1478 (w), 1429 (w), 1262 (vs), 1213 (w), 1088 (w), 972 (vs), 907 (vs), 883 (vs), 804 (vs), 762 (w), 664 (m), 548 (w).

GC-MS: $m/z = 154$ [M^+].

Elementaranalyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClNOSi}$ (153.68 g/mol), berechnet: C: 31.3, H: 7.9, N: 9.1, gefunden: C: 31.0, H: 7.9, N: 9.3.

Umsetzung von $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ mit Silber-tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat

Man kondensiert zu einer Lösung aus 2.1 g Silber-tetrakis(perfluor-*tert*-butoxy)aluminat (1.9 mmol) in 10 mL Dichlormethan einen 4.5-fachen Überschuss an $\text{Me}_2\text{ClSi-O-NMe}_2$ (8.8 mmol, 1.5 g). Die Reaktionsmischung wird über 4 h hinweg auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für eine weitere Stunde gerührt. Der entstandene Silberchlorid-Niederschlag wird durch Filtration entfernt und die klare, leicht gelbliche Lösung nach Einengen bei -25°C ca. 2 d gelagert. Man erhält in geringer Ausbeute farblose Kristalle, die bei 110°C schmelzen. Laut Röntgenstrukturanalyse handelt es sich um ein Salz der komplexen Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^- [\text{O}(\text{Me}_2\text{Si-O-NHMe}_2)_2\text{Cl}]^+$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	$\delta = 0.11$ (s, 12H, SiCH_3), 2.99 (s, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2^+$).
$^{19}\text{F-NMR}$:	$\delta = 1.9$ (s).
IR(KBr):	2966 (w), 2715 (w), 1722 (vw), 1355 (m), 1304 (s), 1277 (s), 1244 (vs), 1221 (vs), 1169 (w), 975 (vs), 818 (vs), 728 (m), 562 (w), 538 (w), 446 (m).

4.1.9 Versuch der Darstellung von *N,N*-Dimethylhydroxylaminotrifluorgerman

Zu einer Lösung aus 2.3 mL *N,N*-Dimethylhydroxylamin (46 mmol, 2.8 g) in 30 mL Pentan werden bei -50°C langsam 27.5 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (44 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur, rührt man für 1 h, bevor man die Lösungsmittel vom unflüchtigen LiONMe_2 *in vacuo* entfernt. Man kondensiert anschließend zunächst 20 mL Methylbutan und dann 7.8 g Germaniumtetrafluorid (53 mmol) ein. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf zunächst -96°C , erwärmt man über mehrere Stunden langsam auf Raumtemperatur. Anschließend werden alle flüchtigen Substanzen abkondensiert und fraktionierend über ein Kühlfallensystem (-35°C , -75°C , -196°C) aufgetrennt. Sowohl durch IR- als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen der flüchtigen Bestandteile konnte das gewünschte Produkt nicht detektiert werden. Nach mehrwöchiger Lagerung des unflüchtigen Rückstands bei Raumtemperatur in der Glove-Box sublimierten farblose, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle an die Kolbeninnenwand. Durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Studien konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um Tetrakis(dimethylhydroxylamino)german handelt. Trotz hoher Probenkonzentration und verlängerter Aufnahmezeit konnte kein aussagekräftiges $^{17}\text{O-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):	$\delta = 2.54$ (s, 24H, NCH_3) \Rightarrow $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$\delta = 50.2$ (s, NC).
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$\delta = -229.8$ (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).
IR(KBr):	2995 (w), 2958 (w), 2891 (m), 2855 (m), 2812 (m), 2766 (m), 1468 (m), 1443 (m), 1414 (w), 1209 (m), 1091 (w), 999 (m), 946 (m), 890 (w), 811 (s), 795 (vs), 713 (m), 696 (w), 668 (s).
MS(EI, 70eV):	$m/z = 314$ (M^+), 254 (M^+-ONMe_2), 194 ($\text{M}^+-2\text{ONMe}_2$), 134 ($\text{M}^+-3\text{ONMe}_2$).

Elementaranalyse: $C_8H_{24}N_4O_4Ge$: (312.91 g/mol), berechnet: C: 30.7, H: 7.7, N: 17.8, gefunden: C: 30.4, H: 7.8, N: 17.9.

4.1.10 Versuch der Synthese von *N,N*-Diisopropylhydroxylaminotrifluorgerman

Eine Lösung aus 1.0 mL (8 mmol, 0.9 g) *N,N*-Diisopropylhydroxylamin in 30 mL Hexan wird tropfenweise bei -50°C mit 12.3 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (7.7 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für 1 h, werden die Lösungsmittel vom unflüchtigen $LiON(iPr)_2$ abkondensiert. Anschließend kondensiert man 15 mL Methylbutan und 2.4 g Germaniumtetrafluorid (16 mmol) ein. Die Reaktionsmischung wird von -96°C über Nacht auf -15°C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und durch eine Folge von unterschiedlich temperierten Kühlfallen (-35°C , -75°C , -196°C) fraktionierend aufgetrennt. Nur in der auf -196°C temperierten Kühlfalle findet man das Lösungsmittel und Germaniumtetrafluorid. Die anderen Kühlfallen blieben leer. Der unflüchtige Rückstand ließ sich weder in gängigen organischen Solventien lösen, noch konnte er sublimiert werden, da es bei $T > 100^\circ\text{C}$ zur thermischen Zersetzung kam.

4.1.11 Versuche zur Synthese von Tetrakis(*N,N*-dimethylhydroxylamino)stannan

a) Umsetzung von Zinntetrachlorid mit *O*-Lithium-*N,N*-dimethylhydroxylamin

Zu einer Lösung aus 0.7 mL *N,N*-Dimethylhydroxylamin (14 mmol, 0.9 g) in 25 mL Pentan, tropft man bei -50°C 8.3 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (13 mmol, 1.6 M in Hexan) hinzu und erwärmt vorsichtig auf Raumtemperatur. Hierzu tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 0.4 mL Zinntetrachlorid (3.3 mmol, 0.9 g) gelöst in 10 mL Pentan. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch 30 min bei 0°C , bevor man das Kühlbad entfernt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man vom weißen, voluminösen Niederschlag ab und extrahiert diesen dreimal mit je 15 mL Benzol. Die vereinigten Benzolfractionen werden mit der Pentanfraktion vereinigt. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen. Es ließ sich jedoch kein Produkt isolieren. Der Feststoff konnte in keinem gängigen organischen Lösungsmittel gelöst werden.

b) Umsetzung von Zinntetrachlorid mit *N,N*-Dimethylhydroxylamin

Eine eiskalte Lösung aus 1.5 mL *N,N*-Dimethylhydroxylamin (30 mmol, 1.8 g) und 21 mL Triethylamin (150 mmol, 15 g) in 50 mL Pentan wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.9 mL Zinntetrachlorid (8 mmol, 2.0 g) in 10 mL Pentan versetzt. Nach vollständiger Zugabe kühlt man den Reaktionskolben noch 30 min, bevor das Kühlbad entfernt wird und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur rührt. Nach Filtration und dreimaligem Waschen des weißen Niederschlags mit je 15 mL Benzol entfernt man die Lösungsmittel im Vakuum. Es bleibt kein Produkt übrig und auch der Niederschlag ist in gängigen organischen Solventien nicht löslich.

4.2 Hydrazine (E-N-N)

4.2.1 Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-trifluorsilyl-*N'*-trimethylstannylhydrazin

Zu einer Lösung aus 1.7 g *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin (4.4 mmol) in 15 mL Diethylether kondensiert man 0.5 g Tetrafluorsilan (4.8 mmol). Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung über mehrere Stunden hinweg auf Raumtemperatur und rührt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht. Die flüchtigen Bestandteile werden durch Abkondensieren vom unflüchtigen Trimethylzinnfluorid getrennt und weiter aufgereinigt. Nach Abkühlen auf -55°C läßt sich im Vakuum neben dem Diethylether auch überschüssiges Tetrafluorsilan entfernen. Der weniger flüchtige Rest wird in eine andere Ampulle umkondensiert und stellt das reine Produkt dar. Es handelt sich um eine leicht gelbliche, bei Raumtemperatur schnell trüb werdende Flüssigkeit. Durch Umkristallisieren aus Pentan bei -78°C erhält man nach 2 Tagen farblose, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle, die sich bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Stunden zersetzen (0.4 g, 1.3 mmol, 29%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 9H, SnCH_3), 2.24 (s, 6H, NCH_3).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -295.2$ (s, NSiSn), -318.5 (s, NCH_3).

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -77.8$ (s).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -98.1$ (q, $^1J_{\text{SiF}} = 203.7$ Hz).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:	$\delta = 67.4$ (s).
IR(Gas):	2998 (w), 2961 (m), 2926 (w), 2865 (w), 2828 (w), 2786 (w, vCH), 1458 (w), 1379 (w), 1229 (w), 1203 (w), 1165 (w), 1144 (w), 1062 (s), 1030 (vs), 1009 (sh), 957 (vs, vSiF), 949 (vs), 828 (w), 804 (m), 776 (m), 737 (m).
GC-MS:	$m/z = 308$ (M^+), 293 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 263 ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 165 (SnMe_3^+), 143 ($\text{M}^+ - \text{SnMe}_3$).

4.2.2 Versuche zur Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trifluorsilyl)hydrazin

a) Umsetzung von *N'*-Lithium-*N,N*-dimethylhydrazid mit Tetrafluorsilan

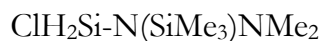
Zu 4.8 mL *N,N*-Dimethylhydrazin (3.8 g, 63 mmol) tropft man unter Trockeneiskühlung langsam 37.5 mL *n*-Butyllithiumlösung (60 mmol, 1.6 M in Hexan). Nach Entfernen des Kühlbads wird die Reaktionsmischung zunächst langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h refluxiert. Alle flüchtigen Bestandteile werden *in vacuo* abkondensiert. Auf das verbliebene, unflüchtige *N'*-Lithium-*N,N*-dimethylhydrazid kondensiert man zunächst 20 mL Dimethylether und anschließend 6.2 g Tetrafluorsilan (60 mmol). Die Reaktionsmischung wird zuerst auf -96°C und anschließend über mehrere Stunden hinweg auf -30°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 3 h gerührt. Im Anschluß daran werden alle flüchtigen Komponenten abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation (-35°C , -90°C , -196°C) aufgetrennt. Es konnte kein jedoch Produkt isoliert werden.

b) Reaktion von *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin mit einem Überschuß Tetrafluorsilan

Zu einer Lösung aus 1.7 g *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin (4.5 mmol) in 15 mL Diethylether kondensiert man 1.0 g Tetrafluorsilan (10 mmol) und erwärmt die Reaktionsmischung auf -96°C . Über mehrere Stunden hinweg wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation über eine Folge von Kühlfallen (-55°C , -85°C , -196°C) aufgetrennt. In der auf -55°C temperierten Kühlfalle friert eine Substanz in Form von farblosen Kristallen aus, welche bei Raumtemperatur zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit schmelzen. So-

wohl IR- als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß es sich hierbei um *N,N*-Dimethyl-*N'*-trifluorsilyl-*N'*-trimethylstannylhydrazin (siehe 4.2.1.) handelt.

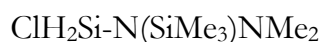
4.2.3 Darstellung von *N'*-Chlorsilyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin



Eine Lösung aus 6.0 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin (45 mmol) in 50 mL Hexan wird tropfenweise unter Eiskühlung mit 27.5 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (44 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt und nach vollständiger Zugabe zuerst langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 1 h refluxiert. Hierauf entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und kondensiert auf das unflüchtige *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazid 20 mL Dimethylether bzw. Methylbutan und 5.1 g Dichlorsilan (50 mmol). Die Reaktionsmischung wird langsam über einen Zeitraum von 3 h von -96°C auf -30°C erwärmt und für weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluß daran kondensiert man alle flüchtigen Komponenten ab und arbeitet mittels fraktionierender Kondensation (-35°C, -90°C, -196°C) auf. Bei Verwendung von Me₂O friert in der auf -90°C temperierten Kühlfalle eine Verbindung in Form von farblosen Kristallen aus, die bereits bei -80°C zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Durch IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse wurde ermittelt, daß es sich bei der Verbindung um ein Addukt aus Dimethylether und Dichlorsilan, der Zusammensetzung (H₂SiCl₂ · OMe₂)₂ handelt. Bei Verwendung von Dimethylether als Lösungsmittel erhält man kein anderes Produkt.

Verwendet man aber Methylbutan als Lösungsmittel und erwärmt die Mischung auf Raumtemperatur, so erhält man das gewünschte Produkt durch fraktionierende Kondensation (-50°C, -80°C, -196°C) in der auf -50°C temperierten Kühlfalle als farblose, klare Flüssigkeit, die bei ca. -90°C glasartig erstarrt und sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist (3.7 g, 19 mmol, 42%).

IR(Gas): 2998 (m), 2980 (m), 2919 (m), 2894 (m), 2834 (m, vCH), 2236 (s),
 2220 (s, vSiH), 1462 (m), 1455 (m), 1192 (m), 1179 (m), 1171 (m),
 1117 (w), 1102 (w), 1190 (sh), 961 (s), 949 (s, vSiCl), 884 (vs), 870
 (vs), 596 (s), 585 (s), 534 (w), 523 (w), 480 (w).
⇒ (H₂SiCl₂ · Me₂O)₂



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s, 9H, SiCH₃), 2.35 (s, 6H, NCH₃), 5.14 (s, 2H, HSi).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.7$ (q, $^1J_{\text{CH}} = 118.8$ Hz, SiC), 48.5 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 134.5$ Hz, $^3J_{\text{CNCH}} = 4.4$ Hz, NC).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -280.4$ (s, NSi), -315.5 (s, NMe₂).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 4.5$ (s, SiC), -48.1 (t, $^1J_{\text{SiH}} = 262.8$ Hz).

IR(Gas): 2969 (m), 2934 (m), 2863 (w), 2829 (w), 2791 (w, νCH), 2261 (m), 2215 (m, νSiH), 1458 (w), 1387 (w), 1262 (m), 1203 (w), 1107 (vs), 1040 (w), 997 (w), 972 (m), 949 (sh), 912 (s), 897 (m), 848 (vs), 824 (vs), 714 (w), 598 (m).

GC-MS: $m/z = 196$ (M^+), 181 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 73 (SiMe_3^+).

4.2.4 Versuch der Synthese von *N'*-Chlorsilyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylstannylhydrazin

Zu einer Lösung von 1.7 g *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin (4.5 mmol) in 10 mL Diethylether gibt man eine Spatelspitze α,α' -Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter. Hierzu kondensiert man 0.7 g Dichlorsilan (6.8 mmol) und erwärmt innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur. Anschließend beleuchtet man den Kolben 5 h mit einer Wolframlampe und rührt über Nacht. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation durch eine Folge von Kühlfallen (-40°C, -80°C, -196°C) aufgetrennt. In der auf -40°C temperierten Kühlfalle finden sich nur Spuren des Edukts. Die Anwesenheit des Produkts konnte weder durch GC-MS-, NMR- noch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

4.2.5 Versuch der Darstellung von *N'*-Fluorsilyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin

Zu 0.6 g wasserfreiem Zinkfluorid (6.1 mmol) kondensiert man etwa 5 mL Methylbutan und anschließend 0.8 g *N'*-Chlorsilyl-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin (4.1 mmol). Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Der Kolben wird für 3 h ins Ultraschallbad gehängt und die Mischung über Nacht gerührt. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile werden diese durch eine Folge von unterschiedlich temperierten Kühl-

fallen (-50°C, -80°C, -196°C) fraktionierend aufgetrennt. In der auf -50°C temperierten Kühlfalle findet man lediglich das unveränderte Edukt $\text{ClH}_2\text{Si-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$.

4.2.6 Versuch zur Darstellung von *N,N*-Dimethyl-*N'*-difluor(trifluormethyl)silyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin

Eine Lösung aus 2.7 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin (20 mmol) und 25 mL Hexan wird tropfenweise unter Eiskühlung mit 12 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (19 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt und nach vollständiger Zugabe zuerst auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 1 h refluxiert. Hierauf entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und kondensiert auf das unflüchtige *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazid 20 mL Methylbutan und 3.9 g Trifluormethyltrifluorsilan (25 mmol). Die Reaktionsmischung wird langsam über einen Zeitraum von 3 h von -96°C auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Im Anschluß daran kondensiert man alle flüchtigen Komponenten ab und arbeitet mittels fraktionierender Kondensation (-50°C, -90°C, -196°C) auf. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

4.2.7 Umsetzung von Tetrafluorgerman mit *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazid

Eine Lösung aus 5.6 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazin (42 mmol) und 50 mL Hexan wird tropfenweise unter Eiskühlung mit 25.6 mL einer *n*-Butyllithiumlösung (41 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt und nach vollständiger Zugabe zuerst langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 1 h refluxiert. Hierauf entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und kondensiert auf das unflüchtige *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-*N'*-trimethylsilylhydrazid 20 mL Dimethylether und 9.2 g Tetrafluorgerman (62 mmol). Die Reaktionsmischung wird langsam über einen Zeitraum von 3 h von -96°C auf -30°C erwärmt und für weitere 3 h gerührt. Im Anschluß daran kondensiert man alle flüchtigen Komponenten ab und arbeitet mittels fraktionierender Kondensation (-45°C, -90°C, -196°C) auf. Es konnte kein Produkt isoliert werden. Eine mehrfache Extraktion des unflüchtigen, gelblichen Feststoffs mit einem Gemisch aus Diethylether und Pentan (2:1) ergab, daß keine löslichen Bestandteile vorliegen.

4.2.8 Umsetzung von Tetrafluorgerman mit *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin

Zu einer Lösung aus 1.7 g *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylstannyl)hydrazin (4.5 mmol) in 15 mL Pentan kondensiert man 1.5 g Tetrafluorgerman (10 mmol) und erwärmt die Reaktionsmischung auf -96°C . Anschließend wird über mehrere Stunden hinweg auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abkondensiert und mittels fraktionierender Kondensation durch eine Folge von Kühlfallen (-45°C , -85°C , -196°C) aufgetrennt. Es konnte kein flüchtiges Produkt isoliert werden. Der unflüchtige, gelbliche Feststoff ist in gängigen organischen Solventien nicht löslich.

4.3 Aminomethane (E-C-N)

4.3.1 Darstellung von *N,N*-Dimethylaminomethyltrifluorsilan $\text{F}_3\text{Si-CH}_2\text{-NMe}_2$

Zu einer Suspension aus 4.5 g Antimontrifluorid (25 mmol) in 15 ml Toluol kondensiert man 4.6 g *N,N*-Dimethylaminomethyltrichlorsilan (24 mmol) und erwärmt sehr langsam auf Raumtemperatur. Danach kondensiert man alle flüchtigen Bestandteile ab und trennt diese fraktionierend durch eine Folge von Kühlfallen (-50°C , -60°C , -78°C , -196°C) auf. Das Produkt friert in der auf -78°C temperierten Kühlfalle in Form von farblosen Kristallen aus, welche bei -39°C zu einer farblosen, klaren, temperaturlabilen Flüssigkeit schmelzen, die bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gelagert werden sollte (0.8 g, 5.5 mmol, 24%).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.79$ (s, 2H, H_2C), $\delta = 1.96$ (s, 6H, H_3C).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 40.9$ (t, $^1J_{\text{CH}} = 122.4$ Hz, CH_2), $\delta = 48.5$ (qq, $^1J_{\text{CH}} = 133.2$ Hz, $^3J_{\text{CNCH}} = 5.1$ Hz, CH_3).

$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -373.2$ (s).

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -61.9$ (s).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -65.6$ (qt, $^1J_{\text{SiF}} = 236.9$ Hz, $^2J_{\text{SiCH}} = 4.6$ Hz).

IR(Gas): 2988 (m), 2963 (m), 2915 (w), 2882 (w), 2836 (m), 2784 (s, νCH), 1464 (m), 1410 (w), 1314 (w), 1259 (m), 1161 (m), 1134 (w), 1100 (w), 1030 (s, νSiF), 972 (vs), 891 (vs), 835 (w).

MS(EI, 70eV): $m/z = 143 (M^+)$, $126 (M^+ - CH_3)$, $114 (M^+ - 2CH_3)$, $85 (F_3Si^+)$.

4.3.2 Versuche zur Synthese von Dimethylamino-bis(trimethylsilyl)methan

a) Umsetzung von Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan mit Lithiumdimethylamid

Eine -78°C kalte Vorlage aus 1.3 g Lithiumdimethylamid (25 mmol) in 20 mL Tetrahydrofuran wird tropfenweise mit einer Lösung aus 2.9 g Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan (13 mmol) in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt. Innerhalb von 60 min bringt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und rührt über Nacht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der unflüchtige Rückstand mehrmals mit je 10 mL Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanfraktionen werden *in vacuo* stark eingeengt. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

b) Reaktion von Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan mit flüssigem Dimethylamin

Auf 3.0 g Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan (13 mmol) kondensiert man etwa 50 mL gasförmiges *N,N*-Dimethylamin und rührt ca. 16 h unter Trockeneisrückflusskühlung. Nach vollständigem Abdampfen des Amins, erhält man eine klare Flüssigkeit, die sich jedoch als das unveränderte Edukt erweist.

4.3.3 Darstellung von Tris(chlorgermylmethyl)amin (Cl_3GeCH_2)₃N

In der Glove-Box vermennt man 1.2 g Germaniumdichlorid-Dioxanaddukt (5.1 mmol) mit 0.3 g Tris(chlormethyl)amin (1.7 mmol). Bereits nach wenigen Minuten verflüssigt sich das Gemenge vollständig. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Filtration durch einen Spritzenfilter erhält man 0.9 g (1.5 mmol, 29%) einer farblosen, klaren Flüssigkeit. Diese wird bei mehrtägiger Lagerung im Kühlschrank zu einem weißen, wachsigen Feststoff, der sich weder kristallisieren noch unzerlegt destillieren läßt. Ab ca. 70°C tritt im Vakuum noch vor dem Schmelzpunkt thermische Zersetzung ein.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.35$ (s, 6H, H_2C).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 67.0$ (s).

MS(EI, 70eV): $m/z = 593$ (M^+), 414 ($\text{M}^+ - \text{GeCl}_3$), 235 ($\text{M}^+ - 2\text{GeCl}_3$), 85 (F_3Si^+).

Elementaranalyse: $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_9\text{Ge}_3\text{N}$ (592.99 g/mol), berechnet: C: 6.1, H: 1.0, N: 2.4, gefunden: C: 6.0, H: 0.9, N: 2.2.

4.3.4 Reaktion von Tris(chlorgermylmethyl)amin mit Lithiumaluminiumhydrid

Eine Lösung aus 1.0 g Tris(chlorgermylmethyl)amin (1.7 mmol) in 5 mL Diethylether wird tropfenweise zu 0.4 g Lithiumaluminiumhydrid gelöst in 5 mL Diethylether bei -78°C getropft. Nach vollständiger Zugabe rührt man noch 30 min bei dieser Temperatur bevor man langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung beginnt ab -50°C immer gelber zu werden. Nach Abfiltrieren aller unlöslichen Bestandteile entfernt man das Lösungsmittel vorsichtig im reduzierten Vakuum (100 mbar). Es läßt sich kein Produkt isolieren. Der gelbe, unlösliche Niederschlag deutet jedoch auf die Bildung von polymerem Germaniumdihydrid hin.

4.3.5 Versuch der Synthese von *N*-Methyl-*N,N*-bis(trichlorgermylmethyl)amin

In der Glove-Box vermischt man 0.3 g Bis(chlormethyl)methylamin (2.4 mmol) mit 1.1 g Germaniumdichlorid-Dioxanaddukt (4.8 mmol). Das Gemenge verflüssigt sich augenblicklich unter Bildung einer klaren, flüssigen Phase und einer in dieser unlöslichen, gelben, festen Phase. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion abgebrochen. Die flüssige Phase erweist sich als ein Gemisch aus 1,4-Dioxan und unumgesetzten Bis(chlormethyl)methylamin, wohingegen die feste, gelbe Phase vermutlich polymeres Germaniumdichlorid darstellt.

4.3.6 Reaktion von Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt mit *N,N*-Dimethyl-*N*-fluormethylamin

Zu einer Suspension von 3.9 g Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt (17 mmol) in 5 mL Methylbutan kondensiert man 1.4 g *N,N*-Dimethyl-*N*-fluormethylamin (19 mmol) und erwärmt die Reaktionsmischung auf -78°C . In Anschluß daran erwärmt man langsam über mehrere Stunden auf Raumtemperatur und rührt für 1 h. Eine Analyse der flüssigen Methylbutan-

Phase ergab, daß neben dem Lösungsmittel auch 1,4-Dioxan nachweisbar ist. Die weiße Feststoffphase hingegen ließ sich in keinem organischen Lösungsmittel, selbst unter starkem Erwärmen, auflösen. Sublimationsversuche führten zur thermischen Zersetzung der Substanz, die sich bei Temperaturen von über 110°C immer mehr braun färbte und am Ende als braune, honigartig zähe Masse vorlag. Es ist anzunehmen, daß Germaniumdichlorid zusammen mit *N,N*-Dimethyl-*N*-fluormethylamin ein Addukt oder Salz bildet.

5 Röntgenexperimentaltel

Im folgenden Abschnitt sind die kristallographischen Daten zu den vorgestellten Kristallstrukturanalysen zusammengefaßt.

Verbindung	H ₂ SiI ₂	F ₃ CF ₂ Si-O-NMe ₂	[O(Me ₂ Si-O-NHMe ₂) ₂] ²⁺ [Al(pftbo) ₄] ⁻ Cl ⁻	Ge(ONMe ₂) ₄
Verwendete Strahlung	Mo	Mo	Mo	Mo
Summenformel	H ₂ SiI ₂	C ₃ H ₆ F ₅ NOSi	C ₂₄ H ₂₆ AlClF ₃₆ N ₂ O ₇ Si ₂	C ₈ H ₂₄ GeN ₄ O ₄
Molekülmasse[a.m.u.]	283.91	195.16	1257.02	312.91
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	Pnma	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [Å]	14.508(1)	8.941(1)	11.695(1)	8.9412(4)
b [Å]	4.742(1)	10.139(1)	12.523(1)	9.1281(4)
c [Å]	9.007(1)	8.765(1)	16.198(1)	9.2285(4)
α [°]	90	90	83.78(1)	96.516(3)
β [°]	122.924(10)	90	85.99(1)	96.585(2)
γ [°]	90	90	85.15(1)	91.3672(16)
V [Å ³]	520.13(13)	794.57(15)	2345.5(3)	742.87(6)
Dichte ρ_{calc} [g cm ⁻³]	3.626	1.632	1.780	1.399
Z	8	4	2	2
F(000) [e]	488	392	1244	328
μ [mm ⁻¹]	12.129	0.331	0.336	2.072
Temperatur [K]	153 (2)	150 (2)	198 (2)	143 (2)
θ -Bereich [°]	3.35 – 31.48	3.07 – 28.67	1.64 – 27.91	2.98 – 27.39
h-Bereich	0 ≤ h ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11	-15 ≤ h ≤ 14	0 ≤ h ≤ 11
k-Bereich	0 ≤ k ≤ 6	-13 ≤ k ≤ 13	-16 ≤ k ≤ 15	-11 ≤ k ≤ 11
l-Bereich	-13 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 11	-21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ l ≤ 11
Gemessene	10412	1835	15968	31651
Unabhängige Reflexe	804	1036	11120	3104
R _{int}	0.049	0.0148	0.0413	0.0880
verfeinerte Parameter	20	70	658	194
R / wR2	0.0571 / 0.1345	0.0387 / 0.0981	0.1836 / 0.4253	0.0779 / 0.1838
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	1.893 / -3.993	0.0279 / -0.257	1.135 / -0.683	1.244 / -0.912

Verbindung	Ge(OiPr) ₄	(Me ₃ Sn) ₂ -NNMe ₂	F ₃ Si-N(SnMe ₃)NMe ₂	[Me ₂ O · Cl ₂ SiH ₂] ₂
Verwendete Strahlung	Mo	Mo	Mo	Mo
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ GeO ₄	C ₈ H ₂₄ N ₂ Sn ₂	C ₅ H ₁₅ F ₃ N ₂ SiSn	C ₄ H ₁₆ Cl ₄ O ₂ Si ₂
Molekülmasse[a.m.u.]	308.96	385.71	306.98	294.15
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	I ₄ /a	P ₂ ₁ /c	Pbca	P $\bar{1}$
a [Å]	8.0693(6)	15.6424(7)	13.5469(2)	6.166(1)
b [Å]	8.0693(6)	7.5735(2)	11.1839(1)	7.630(4)
c [Å]	24.7868(13)	12.7087(4)	14.7578(2)	7.896(2)
α [°]	90	90	90	108.85(3)
β [°]	90	105.9583(13)	90	92.45(2)
γ [°]	90	90	90	95.41(3)
V [Å ³]	1613.96(19)	1447.55(9)	2235.73(5)	348.9(2)
Dichte ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.271	1.770	1.824	1.400
Z	4	4	8	2
F(000) [e]	656	744	1200	152
μ [mm ⁻¹]	1.900	3.417	2.390	0.990
Temperatur [K]	133 (2)	143 (2)	143 (2)	133 (2)
θ-Bereich [°]	2.65 – 30.09	3.01 – 28.48	2.74 – 31.91	2.73 – 30.02
h-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11	-20 ≤ h ≤ 20	0 ≤ h ≤ 20	-8 ≤ h ≤ 8
k-Bereich	-11 ≤ k ≤ 11	-9 ≤ k ≤ 0	0 ≤ k ≤ 16	-10 ≤ k ≤ 10
l-Bereich	0 ≤ l ≤ 34	0 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ l ≤ 0	-11 ≤ l ≤ 11
Gemessene	4677	62034	84634	4063
Unabhängige Reflexe	1185	3541	3816	2036
R _{int}	0.0665	0.1040	0.0520	0.0232
verfeinerte Parameter	67	126	135	87
R / wR2	0.0355 / 0.0860	0.0514 / 0.1169	0.0297 / 0.0646	0.0257 / 0.0676
ρ _{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	0.789 / -1.047	0.841 / -0.851	0.934 / -0.578	0.343 / -0.545

Verbindung	(F ₃ Si-CH ₂ -NMe ₂) ₂	MeN(CH ₂ Cl) ₂	FCH ₂ NMe ₂
Verwendete Strahlung	Mo	Mo	Cu
Summenformel	C ₃ H ₈ F ₃ NSi	C ₃ H ₇ Cl ₂ N	C ₃ H ₈ FN
Molekülmasse[a.m.u.]	143.18	128.00	77.10
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pnma	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	5.7893(1)	8.805(1)	4.377(3)
b [Å]	7.1947(1)	11.320(1)	9.124(2)
c [Å]	14.7497(2)	5.893(1)	10.946(3)
α [°]	88.4683(6)	90	90
β [°]	87.8522(5)	90	90
γ [°]	68.9523(5)	90	90
V [Å ³]	572.909(15)	587.37(13)	437.1(3)
Dichte ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.660	1.447	1.172
Z	4	4	4
F(000) [e]	296	264	168
μ [mm ⁻¹]	0.366	0.963	0.866
Temperatur [K]	143(2)	150 (2)	130(2)
θ -Bereich [°]	2.76 – 31.94	3.60 – 27.48	6.31 – 74.29
h-Bereich	0 ≤ h ≤ 8	-11 ≤ h ≤ 11	-5 ≤ h ≤ 1
k-Bereich	-9 ≤ k ≤ 10	-14 ≤ k ≤ 14	-11 ≤ k ≤ 11
l-Bereich	-21 ≤ l ≤ 21	-7 ≤ l ≤ 7	-13 ≤ l ≤ 13
Gemessene	47796	1176	1482
Unabhängige Reflexe	3602	706	896
R _{int}	0.0260	0.0165	0.0506
verfeinerte Parameter	210	46	79
R / wR2	0.0500 / 0.1356	0.0274 / 0.0637	0.0653 / 0.1603
ρ_{fin} (max / min) [eÅ ⁻³]	0.447 / -0.413	0.271 / -0.200	0.422 / -0.634

6 Experimentaltteil der Gasphasenelektronenbeugung

Verbindung	$F_3CF_2Si-O-NMe_2$		$F_3Si-NMeNMe_2$		$F_3Si-N(SiMe_3)NMe_2$	
	1	2	1	2	1	2
Datensatz	1	2	1	2	1	2
Kameraabstand [mm]	286.94	129.55	285.15	128.18	285.38	127.66
Wellenlänge [Å]	0.0602	0.0602	0.0602	0.0602	0.0602	0.0602
T Düse [°C]	20	20	20	20	20	20
T Probe [°C]	-20	-20	-36	-32	0	0
Δs [nm^{-1}]	2	4	2	4	2	4
s_{min} [nm^{-1}]	20	80	40	100	40	108
s_1 [nm^{-1}]	40	100	60	120	60	128
s_2 [nm^{-1}]	102	232	110	272	102	256
s_{max} [nm^{-1}]	118	268	130	320	120	300
Korrelationsparameter	0.3492	-0.1214	0.2707	-0.2800	0.1397	-0.2322
Skalierungsfaktor	0.954(13)	0.736(14)	0.754(1)	0.696(5)	0.868(8)	0.714(19)
R_D	0.023		0.013		0.023	
R_G	0.034		0.015		0.021	

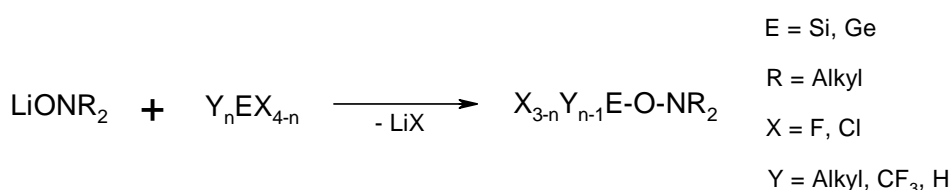
Kapitel F

Zusammenfassung

Chemische Verbindungen mit Donor- und Akzeptorfunktionen in geminaler Position besitzen vielfältige Reaktivitätsmuster, wobei Carbenoide und Nitrenoide auf Basis von M-CR₂-X- und M-NR-X-Einheiten (M = Li, Mg, Si etc., X = Halogen, Alkoxid) die bekanntesten Beispiele darstellen. Mechanistisch gesehen, spielt bei solchen Reaktionen die Ausbildung von intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den geminalen Zentren eine ausschlaggebende Rolle. Die intermediär gebildeten Dreiring-Struktur motive finden sich auch als Schlüsselschritt in den Reaktivitätsmustern von Gruppe-14-Elementverbindungen mit geminalen Donor- und Akzeptorzentren, z. B. in den bekannten dyotropen Umlagerungsreaktionen von Silylhydroxylaminen (Si-O-N). In Verbindungen mit der Konstitutionseinheit E-A-N (E = Si, Ge, Sn; A = CR₂, NR, O) konnten solche Dreiringe als Strukturmotiv auch in isolierbaren Verbindungen aufgefunden werden. Diese Verbindungen verfügen, abhängig von der verbrückenden *Spacer*-Einheit A und der Anzahl und konformativen Position der elektronenziehenden Substituenten am Akzeptoratom E, über unterschiedlich stark ausgeprägte β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Die intramolekulare Wechselwirkung ist hierbei oftmals sehr stark phasenabhängig. So beobachtet man in der Gasphase meist längere E...N-Abstände und aufgeweitete E-A-N-Winkel im Vergleich zu den Festkörperstrukturen.

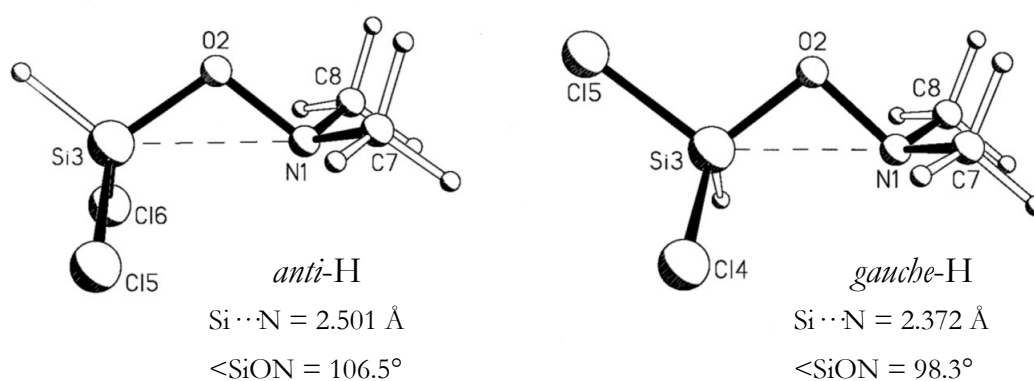
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige neue Si- und Ge-Verbindungen mit Hydroxylamin- (E-O-N-Atomabfolge), Hydrazin- (E-N-N-Atomabfolge) und Aminomethyl-Einheiten (E-C-N-Atomabfolge) dargestellt und strukturell charakterisiert, um ein detailliertes Verständnis dieser geminalen Systeme zu erreichen.

Die Darstellung von Hydroxylamin-Gruppe-14-Element-Verbindungen erfolgte über Salzmetathese von lithiierten Hydroxylaminen und Halogensilanen bzw. -germanen.



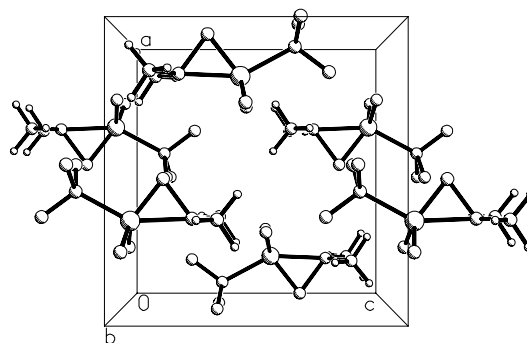
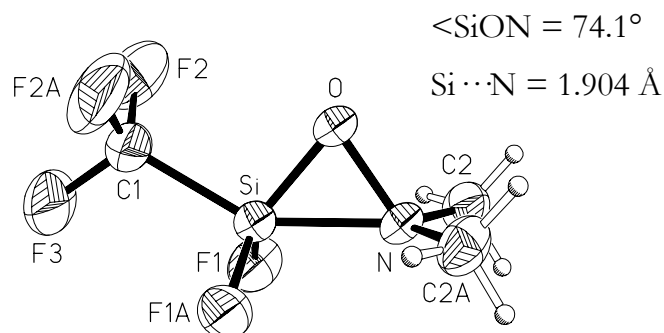
Bei den Produkten handelt es sich meist um farblose, im Vakuum leichtflüchtige Flüssigkeiten, welche sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Manche dieser Verbindungen sind bei Raumtemperatur instabil gegenüber Zersetzungs- und Umverteilungsreaktionen.

Das synthetisierte (Dichlorsilyl)hydroxylamin Cl₂HSi-O-NMe₂ wurde spektroskopisch charakterisiert.



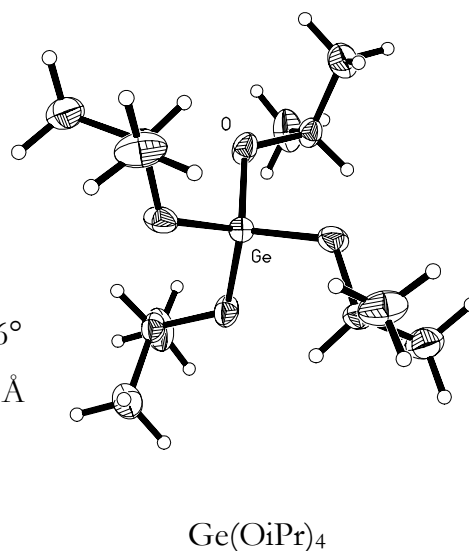
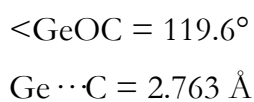
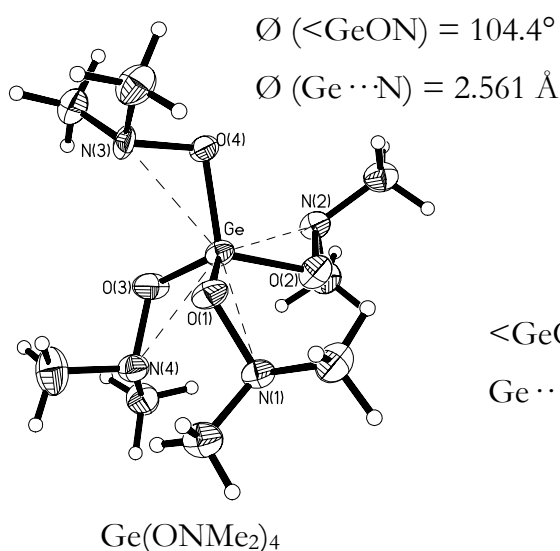
Mit *ab-initio*-Methoden konnte für die beiden möglichen Konformere dieser Verbindung gezeigt werden, daß das *gauche*-H-Konformer mit dem *anti*-ständigen Cl-Atom eine stärkere attraktive Wechselwirkung zwischen Silicium- und Stickstoffatomen besitzt, als das *anti*-H-Konformer. Der relative Energieunterschied zwischen beiden Konformeren beträgt nur 1.2 kJ/mol. Damit steht Cl₂HSi-O-NMe₂ entsprechend seines Substitutionsmusters am Si-Atom, was die Stärke der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung betrifft, zwischen den bereits literaturbekannten Verbindungen ClH₂Si-O-NMe₂ (starke Wechselwirkung im *anti*-Cl-Konformer) und Cl₃Si-O-NMe₂ (schwache Wechselwirkung).

Mit der Verwendung der pseudohalogenartigen Trifluormethylgruppe als stark elektro-negativem Substituenten in F₃CF₂Si-O-NMe₂ ist es gelungen, die Verbindung mit der stärksten bekannten β-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in Si-O-N-Systemen zu synthetisieren. F₃CF₂Si-O-NMe₂ besitzt im Festkörper (Kristallstruktur) einen Si-O-N-Winkel von 74.1° und einen Si···N-Abstand von 1.904 Å, der damit kürzer ist als die kovalente Si-C-Bindung mit 1.912 Å.



Im Vergleich zum bekannten $\text{F}_3\text{Si-O-NMe}_2$ zeigt sich also, daß die Substitution eines F-Atoms durch eine nicht zur Rückbindung befähigte F_3C -Gruppe die $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung noch deutlich verstärkt. Die beschriebene $\text{Si} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkung ist in der Gasphase nur geringfügig schwächer, was durch ein Elektronenbeugungsexperiment gezeigt wurde ($\angle \text{SiON} = 79.4^\circ$, $\text{Si} \cdots \text{N} = 2.031 \text{ \AA}$).

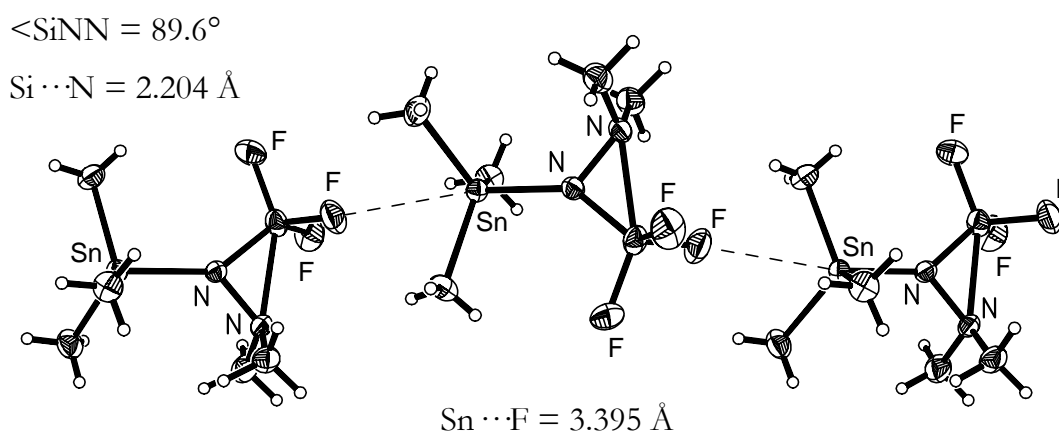
Versuche, die über trifluorierte Silylhydroxylamine gewonnenen Erkenntnisse auch auf das schwerere Homologe Germanium zu übertragen, verliefen bisher nicht erfolgreich. Bei dem Versuch, $\text{F}_3\text{Ge-O-NMe}_2$ aus GeF_4 und LiONMe_2 darzustellen, konnte als einziges stabiles Produkt die vierfach substituierte Verbindung $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$ isoliert werden. Die Kristallstruktur von $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$ wurde mit der des isoelektronischen $\text{Ge}(\text{OiPr})_4$ verglichen, das nicht zu einer attraktiven geminalen Wechselwirkung befähigt ist.



Der direkte Vergleich der Ge-O-N - bzw. Ge-O-C -Winkel und der $\text{Ge} \cdots \text{N}$ - bzw. $\text{Ge} \cdots \text{C}$ -Abstände zeigt dabei, daß die Hydroxylamin-Verbindung eine schwache β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Ge- und N-Atomen aufweist. Damit ist $\text{Ge}(\text{ONMe}_2)_4$ wie die analoge Si-Verbindung $\text{Si}(\text{ONMe}_2)_4$ ein seltenes Beispiel einer [4+4]-koordinierten Ver-

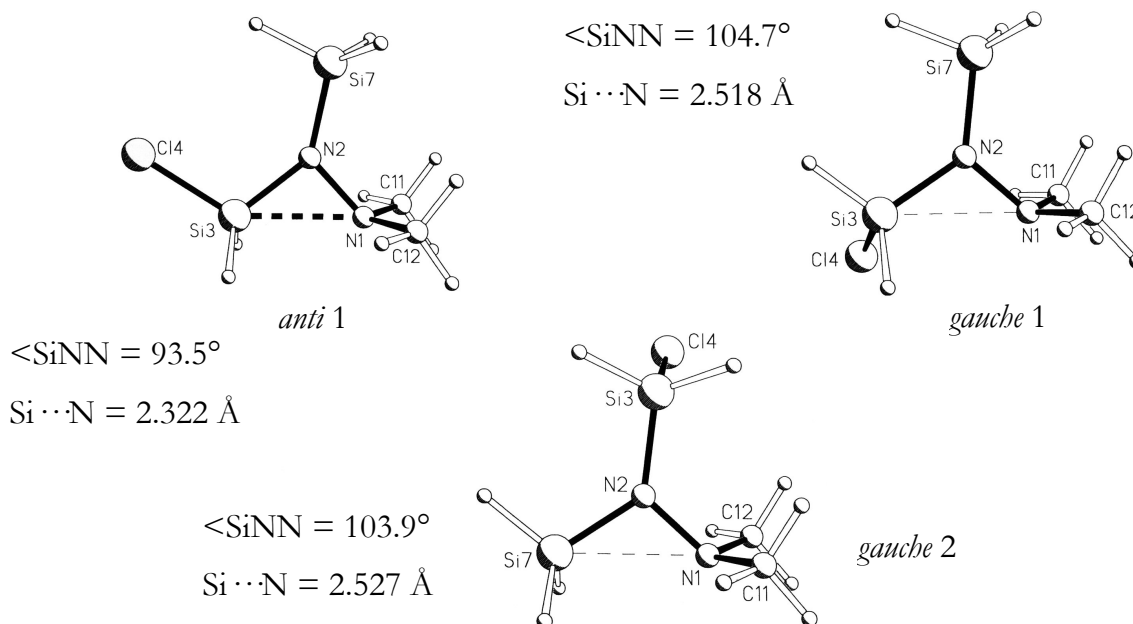
bindung. Der Versuch, ein entsprechend vierfach substituiertes Sn-Analogon zu synthetisieren, verlief bisher nicht erfolgreich.

Auf dem Gebiet der Silylhydrazine wurden Verbindungen des Typs $F_3Si-NR-NMe_2$ synthetisiert und die Rolle des Substituenten R am verbrückenden N-Atom untersucht. Aus eigenen Vorarbeiten war bekannt, daß elektropositive Substituenten wie Me_3Si -Gruppen zu einer Verstärkung der geminalen Wechselwirkung führen. Diese Ergebnisse konnten durch Bestimmung der Gasphasen-Strukturen von $F_3Si-NMeNMe_2$ und $F_3Si-N(SiMe_3)NMe_2$ (Elektronenbeugung) auch für die freien Moleküle bestätigt werden. Der Ersatz der Me_3Si -Gruppe am verbrückenden N-Atom durch die noch elektroposivere Me_3Sn -Gruppe führte jedoch nicht zu einer Verstärkung der β -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si- und N-Atomen. Zusätzlich zu der nichtklassischen $Si \cdots N$ -Wechselwirkung bilden sich in $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$ im Kristall auch intermolekulare $Sn \cdots F$ -Kontakte aus.



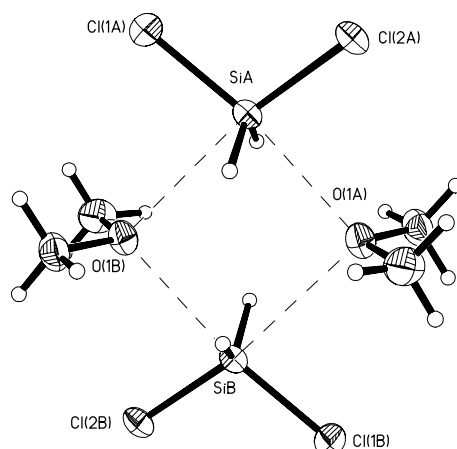
Die Darstellung von $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$ wurde durch eine selektive Defluorstannylierungs-Reaktion von $(Me_3Sn)_2NNMe_2$ durch SiF_4 erreicht. Unter Verwendung von einem Überschuß an SiF_4 konnte keine doppelt trifluorsilylierte Verbindung $(F_3Si)_2NNMe_2$, hergestellt werden.

Die Reaktion von $LiN(SiMe_3)NMe_2$ mit Cl_2SiH_2 ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Bei Verwendung des nichtkoordinierenden Lösungsmittels Methylbutan konnte das gewünschte Produkt $ClH_2Si-N(SiMe_3)NMe_2$ erhalten werden, das bisher spektroskopisch aber noch nicht strukturanalytisch untersucht wurde. Um dennoch eine Vorstellung von den Bindungsverhältnissen zu haben, wurde eine *ab-initio*-Rechnung für die strukturell ähnliche Verbindung $ClH_2Si-N(SiH_3)NMe_2$ auf MP2/6-311G**-Niveau durchgeführt, für die als Minima drei energetisch sehr ähnliche Konformere gefunden wurden.



Erwartungsgemäß zeigte das *anti1*-Konformer mit dem Cl-Atom in *anti*-Position zum β -N-Atom die stärkste Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Si- und N-Atomen. Für die anderen beiden Konformere, die H-Atome in *anti*-Position zum β -N-Atom aufweisen, sind die entstandenen Si-N-N-Winkel trotz des unterschiedlichen Substitutionsmusters der involvierten Silyl-Gruppe sehr ähnlich.

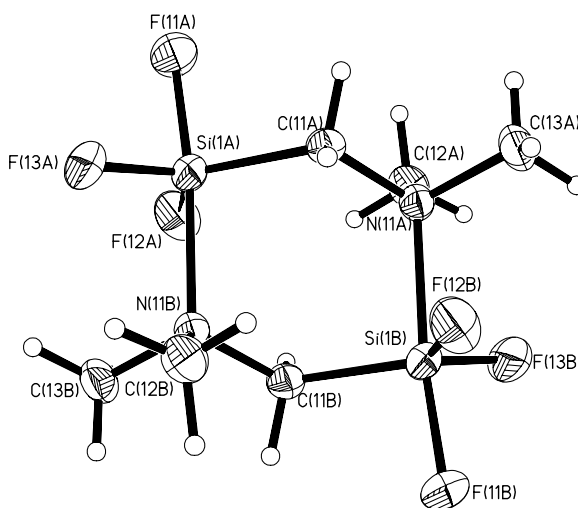
Bei Verwendung von Me_2O als Lösungsmittel in der Reaktion von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ mit Cl_2SiH_2 ist jedoch keine Reaktion zu beobachten und es kann nur das Addukt von Me_2O an Cl_2SiH_2 , $[\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{SiH}_2]_2$, isoliert werden. Dieses Addukt stellt ein neues Strukturmotiv von Chlorsilan-Ether-Addukten dar.



Ob die Adduktbildung von Dichlorsilan die Reaktion mit dem Lithiumhydrazid verhindert, ist bisher noch nicht geklärt.

Alle bisherigen Versuche zur Darstellung der Trifluorgermyl-Analoga von $F_3Si-N(SiMe_3)NMe_2$ und $F_3Si-N(SnMe_3)NMe_2$ verliefen bei der Verwendung von GeF_4 anstelle von SiF_4 nicht erfolgreich.

Bei den Aminomethyl-Verbindungen mit Kohlenstoff als *Spacer*-Atom zwischen den geminalen Si- und N-Zentren, konnte $F_3Si-CH_2-NMe_2$ durch vorsichtige Fluorierung von $Cl_3Si-CH_2-NMe_2$ mit SbF_3 dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden. Der starke Elektronenzug der Trifluorsilylgruppe führt bei dieser Verbindung zur Ausbildung einer intermolekularen, dimeren Sechsring-Struktur. Damit weicht diese Si-C-N-Verbindung mit ihrer intermolekularen Aggregation deutlich von den Si-O-N- und Si-N-N-Verbindungen ab, die eine intramolekulare Aggregation bevorzugen. Die Koordinationsgeometrie beider Si-Atome ist hierbei trigonal-bipyramidal. Die Si-C-N-Winkel sind mit 120° stark aufgeweitet.



Diese Aggregationsform war bislang nur von Gruppe-13-Element-Verbindungen mit geminalen Donorzentren bekannt [z. B. $(Me_2Al-CH_2-NMe_2)_2$, $(Me_2Ga-O-NMe_2)_2$].

Auf der Suche nach neuen Synthesemöglichkeiten für halogenierte Germanium-Verbindungen mit Ge-C-N-Einheiten, konnte durch eine Insertionsreaktion von $GeCl_2 \cdot$ Dioxan in $N(CH_2Cl)_3$ die dreifach Trichlorgermyl-substituierte Verbindung $N(CH_2GeCl_3)_3$ dargestellt werden. Die Insertion verläuft hierbei bereits bei Raumtemperatur ohne jegliches Solvens. Eine Hydrierungsreaktion mit $LiAlH_4$ zu $N(CH_2GeH_3)_3$ resultierte lediglich in der Bildung von polymerem $(GeH_2)_x$. Analoge Insertionsreaktionen von $GeCl_2 \cdot$ Dioxan in $MeN(CH_2Cl)_2$ bzw. FCH_2NMe_2 konnten bisher nicht bewirkt werden.

Die in dieser Arbeit dargestellten Si- und Ge-Verbindungen mit geminalen N-Donoratomen konnten weitere Einblicke in die elektronische Struktur und das Aggregationsverhalten von geminalen Systemen liefern. Bisherige Konzepte, welche die Stärke der Donor-Akzeptor-

Wechselwirkung in Abhängigkeit von Aggregatzustand, Position und Anzahl der elektronenziehenden Halogensubstituenten sowie Art und Substitution der *Spacer*-Gruppe erklären, konnten bestätigt und erweitert werden. Die vorliegenden Studien an Modellverbindungen können verwendet werden, um entsprechende β -Donorwechselwirkungen in anderen, komplexer gebauten Organosilylverbindungen mit Hydroxylamin- bzw. Aminomethylsubstituenten abzuschätzen, die u. a. in der Industrie Anwendung als Vernetzer bzw. als funktionelle Endgruppen in Silikonpolymeren erfahren. Auf der Seite der grundlegenden Untersuchungen stellt das Gebiet, neue, flexiblere *Spacer*-Atome wie z. B. Schwefel, Selen oder Phosphor zwischen Donor- und Akzeptorzentren einzuführen, eine weitere Herausforderung dar, bei der vermutlich noch die ein oder andere strukturelle „Überraschung“ wartet und neue Reaktivitätsmuster gefunden werden können.

Dank

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. N. W. Mitzel für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Auswahl der überaus interessanten Thematik der Dissertation, die intensive und geduldige Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und das große Interesse am Fortgang der Arbeit. Weiterhin für die *in-situ*-Präparation der Einkristalle, die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen, die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen, die vorbehaltlos gewährte finanzielle Unterstützung sowie die Ermöglichung der Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen.

Herrn em. Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Eingliederung in seinen eigenen Arbeitskreis und Ermöglichung die Infrastruktur seines Lehrstuhls, samt der vielfältigen technischen Ausrüstung zu nutzen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. St. Vepřek für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. D. W. H. Rankin und Mitarbeitern für die Durchführung und Auswertung der Gasphasenelektronenbeugungsexperimente (University of Edinburgh).

Frau H. Froh, Frau M. Donaubauer und Frau H. Edelkamp (WWU Münster) für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft in administrativen Angelegenheiten.

Herrn Dr. G. Wegner, sowie den Herren Dr. O. Minge und S. Reiter für die Durchführung der GC-MS-Analysen.

Herrn H. Rabeneck und Frau G. Schrovenwever (beide WWU Münster) für die sorgfältige Durchführung der Elementaranalysen und Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Herrn Dr. D. Le Van und Frau I. Dudde, sowie Herrn Dr. K. Bergander (alle WWU Münster) für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren.

Frau D. Arnold und Frau D. Defayay (WWU Münster) für die Synthese einiger Vorstufen.

Meinen Laborkollegen Dr. C. Lustig, D. Arnold und M. Woski (TU München), sowie D. Defayay, X. Tian, A. Gabor und M. Ullrich (WWU Münster) für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meinen fleißigen Praktikantinnen und Praktikanten J. Mayer, W. Kleist, E. Mayer, A. Miess, C. Zapilko (TU München), sowie F. Schappacher, V. Wiemann, M. Maruszczuk und M. Korth (WWU Münster) für die Mitarbeit im Rahmen der Fortgeschrittenen- bzw. Vertiefungsfachpraktika.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises um Prof. Dr. H. Schmidbaur: Dr. R. J. F. Berger, Dr. E. Schmidt, Dr. H. Ehlich, Dr. J. E. D. T. Wilton-Ely, Dr. G. Wegner, Dr. A. Hamel, Dr. R.-Y. Liao, Dr. O. Minge, S. Reiter, U. Monkowius, B. Đorđević, S. Nogai, D. Schneider und Dr. P. Roembke für die Zusammenarbeit und Kollegialität nicht nur auf wissenschaftlichen Gebieten.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises um Prof. Dr. F. E. Hahn (WWU Münster) für ihre Hilfsbereitschaft und Kooperation besonders während der Eingewöhnungsphase in Münster.

Herrn Dr. M. Eschen und Herrn J.-M. Deckwart (WWU Münster) für zahlreiche Hilfestellungen bei der Computerinstallation und -administration.

Herrn Dr. F. Rogel, Frau J. Kösters, Frau T. Pape und Herrn Dr. R. Fröhlich (WWU Münster) für die Einkristall-Präparation sowie Aufnahme, Lösung und Verfeinerung der röntgenographischen Daten.

Weiterhin allen namentlich nicht aufgeführten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Institute und Fakultäten der TU München und WWU Münster, die durch ihre Hilfsbereitschaft und ihr Engagement zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern und meiner Freundin Manuela für ihre vielfältige Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Literaturverzeichnis

- [1] E. G. Rochow, "Silicon", *Comprehensive Inorg. Chem.*, Band 1 **1973**, 1323.
- [2] C. Friedel, J. M. Crafts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28.
- [3] E. G. Rochow (General Electric), U. S. Patent US 2380995, **1941**.
- [4] R. Müller (VEB Siliconchemie), DDR Patent DD 5448, **1942**.
- [5] R. Elsing, *Härtemechanismen in Hartstoffschichten*, in: *Beschichten mit Hartstoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1991**.
- [6] U. König, *Moderne Entwicklungen auf dem Gebiet der CVD-Beschichtung von Hartmetallen*, in: *Beschichten mit Hartstoffen*, VDI-Verlag Düsseldorf, **1991**.
- [7] D. Fitzer, E. Hegen, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 316.
- [8] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH-Verlag Weinheim, **1994**.
- [9] W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, VCH-Verlag Weinheim, **1996**.
- [10] R. A. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, 29, 141.
- [11] A. C. Jones, *Chem. Brit.* **1995**, 389.
- [12] M. Peuckert, T. Vaahs, M. Brück, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 398.
- [13] T. Kunstmann, H. Angerer, J. Knecht, S. Vepřek, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1675.
- [14] F. H. P. M. Habraken, *LPCVD Silicon Nitride and Oxynitride Films*, Springer, New York, **1991**.
- [15] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2000**.

- [16] a) H. Lüdke, *Adhäsion* **1968**, 12, 353; b) West German Patent 2 058 526, **1971**; *C. A.* **1971**, 75, 142048.
- [17] M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes*, Vol. 2: *Derivatives of Nitrogen and Phosphorous*, Harwood Academic Publishers GmbH, Chur, Switzerland, **1991**.
- [18] J. Patzke, E. Wohlfahrt, *Chem. Ztg.* **1973**, 4, 176.
- [19] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silikone*, Verlag Chemie, Weinheim **1968**.
- [20] Gelest (ABCR), *Reactive Silicones* **1998**.
- [21] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Silicon Compounds*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim, **1993**, A24, 21.
- [22] N. W. Mitzel, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4143.
- [23] Y. Hamada, S. Mori, *Proceedings of the 29th Organosilicon Symposium*, March **1996**, Evanston USA.
- [24] B. C. Simonescu, V. Harabagiu, C. I. Simonescu, *Siloxane-Containing Polymers*, in: *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone (Ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, USA, **1996**, Kap. 10, 7751.
- [25] G. Wilkinson, F. A. G. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1st ed. Pergamon Press, Oxford **1982** Vol. 2, 412.
- [26] M. G. Voronkov, T. V. Kashik, E. Y. Lukevits, E. S. Deriglazova, A. E. Pestunovich, R. Y. Moskovich, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 778.
- [27] I. E. Saratov, I. V. Shpak, V. O. Reikhsfel'd, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 405.
- [28] V. P. Peshin, M. G. Voronkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 209, 400; *Engl. Transl.* **1973**, 209, 262.
- [29] U. Losehand, Dissertation, TU München **1999**.
- [30] N. W. Mitzel, U. Losehand, B. Bauer, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1998.
- [31] a) K. Wieghart, I. Tolksdorf, J. Weiss, W. Swiridoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 182; b) N. W. Mitzel, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2089.

- [32] K. Plössl, J. R. Norton, J. G. Davidson, E. K. Barefield, *Organometallics*, **1992**, *11*, 534.
- [33] H. H. Karsch, B. Deubelly, J. Hofmann, U. Pieper, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2089.
- [34] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.
- [35] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65.
- [36] Y. H. Chang, F. -T. Chiu, G. Zon, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 352.
- [37] a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1; b) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 473; c) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55.
- [38] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Wu, D. Cremer, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4471.
- [39] N. W. Mitzel, U. Losehand, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4291.
- [40] U. Losehand, Diplomarbeit, TU München **1997**.
- [41] C. Kiener, Diplomarbeit, TU München **1998**.
- [42] J. J. Berzelius, *Ann. Chim. Phys.* **1824**, *27*, 287.
- [43] J. Davy, *Phil. Trans.* **1812**, *102*, 352.
- [44] J. L. Gay-Lussac, L. J. Thenard, *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil* **1809**, *2*, 317.
- [45] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallog.* **1935**, *92*, 155.
- [46] a) R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1984**, *15*, 43; b) R. J. P. Corriu C Guérin, J. J. Moreau, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. S. Patai and Z. Rappoport Eds. (John Wiley, Chichester, **1989**), chapter 4.
- [47] V. O. Gel'mbol'dt, A. A. Ennan, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 371.
- [48] R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 17.
- [49] I. R. Beattie, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1963**, *17*, 382.
- [50] V. E. Shkol'ver, Yu. T. Struchkov, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, *58*, 211.

- [51] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [52] a) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 27; b) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 33; c) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 25.
- [53] C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, L. A. Flippin, J. J. Grabowski, G. K. King, R. J. Schmitt, S. A. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5012.
- [54] R. Müller, C. Dathe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *343*, 150.
- [55] H. C. Clark, K. R. Dixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 717.
- [56] J. J. Harris, B. Rudner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 515.
- [57] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 155.
- [58] R. K. Marat, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1167.
- [59] H. C. Clark, K. R. Dixon, J. G. Nicolson, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 450.
- [60] B. S. Ault, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3339.
- [61] R. Damrauer, S. E. Danahey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1490.
- [62] A. H. J. F. de Keijzer, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, R. F. Schmitz, G. W. Klump, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1127.
- [63] a) B. J. Helmer, R. West, R. J. P. Corriu, M. Poirer, G. Royo, A. de Saxcé, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 295; b) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1387.
- [64] a) D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 137.; b) D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1378.
- [65] J. L. Bréfort, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **1990**, *9*, 2080.
- [66] G. Klebe, K. Hensen, H. Fuess, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3125.
- [67] J. Boyer, C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, A. Kropton, M. Poirer, G. Royo, J. C. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 43.

- [68] A. A. Maharashvili, Y. I. Baukov, E. P. Kramarova, G. I. Oleneva, V. A. Pestunovich, Y. T. Struchkov, V. E. Shklover, *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, *28*, 114.
- [69] R. O. Day, T. K. Prakasha, R. R. Holmes, H. Eckert, *Organometallics* **1994**, *13*, 1285.
- [70] J. Wagler, U. Böhm, G. Roewer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1732.
- [71] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford **1989**.
- [72] J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 233.
- [73] M. G. Voronkov, V. M. D'yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 1.
- [74] J. W. Turley, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4026.
- [75] D. Gudat, L. M. Daniels, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8520.
- [76] D. Gudat, J. G. Verkade, *Organometallics* **1989**, *8*, 2772.
- [77] a) M. G. Voronkov, *Biological Activity of Silatrane*, in *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, G. Bendz, I. Lindquist, Eds., Plenum: New York **1978**, 395; b) M. G. Voronkov, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *84*, 77.
- [78] a) M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.* **1966**, *13*, 35; b) M. G. Voronkov, O. G. Yarosh, L. V. Shchukina, E. O. Tsetlina, S. N. Tandura, I. M. Korotaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, *49*, 614.
- [79] a) C. L. Frye, G. A. Vincent, W. A. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6805; b) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483.
- [80] A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 76.
- [81] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311.
- [82] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Wong Chi Man, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2333.
- [83] J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisl, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
- [84] V. A. Benin, J. C. Martin, M. R. Willcott, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2133.

- [85] A. Bockholt, T. Braun, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *New Donor-Stabilized Organosilicon Cations: Synthesis, Structure and Reactivity*, in: *Organosilicon Chemistry V*, N. Auner, J. Weis, Eds., Wiley-VCH, Weinheim **2003**, 51.
- [86] L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1583.
- [87] a) L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 456; b) L. Tansjö, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 465.
- [88] R. Tacke, M. Mühleisen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1359.
- [89] R. Müller, C. Dathe, H. J. Frey, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1614.
- [90] R. Müller, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 220.
- [91] A. D. Adley, P. H. Bird, A. R. Fraser, M. Onyszchuk, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1402.
- [92] D. Kummer, S. C. Chaudhry, W. Depmeier, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2241.
- [93] G. Klebe, D. Tran Qui, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 476.
- [94] C. Brélière, F. Carré, R. J. P. Corriu, M. Poirer, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics* **1989**, *8*, 1831.
- [95] C. Brélière, R. J. P. Corriu, G. Royo, W. W. C. Wong Chi Man, J. Zwecker, *Organometallics* **1990**, *9*, 2633.
- [96] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25.
- [97] C. Brélière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, M. Wong Chi Man, J. Lappasset, *Organometallics* **1994**, *13*, 307.
- [98] F. Carré, C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1097.
- [99] N. Kano, N. Nakagawa, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3450.
- [100] J. Braddock-Wilking, M. Schieser, L. Brammer, J. Huhmann, R. Shaltout, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 89.
- [101] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, R. Bolm, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.
- [102] C. Lustig, Dissertation, TU München **2002**.

- [103] M. Woski, Zulassungsarbeit, TU München **2001**.
- [104] W. Uhl, *Structure & Bonding Vol. 105, Group 13 Chemistry III Industrial Applications*, H. W. Roesky, D. A. Atwood Eds., Springer, Berlin, **2003**, 41.
- [105] a) W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, F. Schmock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 909; b) W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2255; c) W. Uhl, J. Molter, R. Koch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2021.
- [106] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 384.
- [107] a) S. Diemer, H. Nöth, W. Storch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1765; b) H. Hommer, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1187.
- [108] X. Tian, N. W. Mitzel, unveröffentlichte Ergebnisse **2003**.
- [109] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 483.
- [110] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, San Diego **2001**.
- [111] U. Wannagat, J. Pump, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 141.
- [112] P. A. Smith, *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. 2, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y. **1968**, Kap. 1.
- [113] F. P. Tsui, T. M. Vogel, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7144; b) A. Singh, A. K. Ray, R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 17, 1911.
- [114] F. Diedrich, U. Klingebiel, M. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 242.
- [115] R. West, P. Novakovski, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5616, 5620.
- [116] P. Boudjouk, R. West, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, 7, 65.
- [117] a) S. Schmatz, C. Ebker, T. Labahn, H. Stoll, U. Klingebiel, *Organometallics* **2003**, 22, 490; b) R. Wolfgramm, T. Müller, U. Klingebiel, *Organometallics* **1998**, 17, 3222.
- [118] N. W. Mitzel, Habilitationsschrift, TU München **2000**.
- [119] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2897. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2807.

- [120] U. Losehand, N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2537.
- [121] U. Losehand, N. W. Mitzel, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4291.
- [122] N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2095.
- [123] D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 107.
- [124] W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, J. M. Freeman, *J. Mol. Struct.* **1971**, 8, 432.
- [125] N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 692.
- [126] a) D. J. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4027; b) D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, 63.
- [127] N. W. Mitzel, C. Kiener, D. W. H. Rankin, *Organometallics* **1999**, 18, 3437.
- [128] K. Vojinović, Diplomarbeit, TU München **2001**.
- [129] K. Schenzel, K. Hassler, *J. Mol. Struct.* **1995**, 349, 161.
- [130] a) W. Habel, L. Mayer, P. Sartori, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 327; b) G. Fritz, M. Berndt, R. Huber, *Heteroatom Chem.* **1992**, 3, 443; c) G. Fritz, M. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 510.
- [131] a) T. Hashimoto, M. Aritsuka, S. Kohara, I. Harada, A. Mitsumoto (Mitsui Toatsu Chemicals), Japanese Patent JP 07010520, **1995**; b) I. Hasao, M. Aritsuka, A. Yoshikawa (Mitsui Toatsu Chemicals), Japanese Patent JP 02302311, **1990**.
- [132] H. J. Emeléus, A. G. Maddock, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 293.
- [133] a) K. Hassler, U. Katzenbeißer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 173; b) U. Herzog, *Chemistry of Organosilicon Compounds* **2001**, 3, 469.
- [134] a) J. Gobeau, *Naturwissenschaften* **1948**, 35, 246.
- [135] J. J. Lagowski, *Quart. Rev.* **1959**, 12, 233.
- [136] a) F. Kober, *MNU* **1979**, 32, 397; b) F. Kober, O. Adler, *J. Fluorine Chem.* **1975**, 5, 321.

- [137] H. Buerger, R. Eujen, P. Moritz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 401, 249.
- [138] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 27.
- [139] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **1995**, 136.
- [140] B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, H. Bürger, J. Eujen, J. E. Boggs, *Rev. Chim. minerale* **1986**, 23, 551.
- [141] B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, N. Auner, J. E. Boggs, *Acta Chem. Scand. A* **1988**, 42, 352.
- [142] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4603.
- [143] M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4475.
- [144] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1531.
- [145] a) D. C. Bradley, L. J. Kay, J. D. Swadwick, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1956**; 4916. b) D. C. Bradley, L. J. Kay, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3656.
- [146] C. M. Huntley, G. S. Laurenson, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 945.
- [147] N. W. Mitzel, U. Losehand, A. Richardson, *Organometallics* **1999**, 18, 2610.
- [148] U. Klingebiel, H. Hluchy, A. Meller, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 906.
- [149] K. Hensen, T. Stumpf, M. Bolte, C. Näther, H. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10402.
- [150] N. Furuya, T. Sukawa, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, C1.
- [151] N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 759.
- [152] M. Massol, J. Barrau, J. Satgé, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 895.
- [153] J. Satgé, M. Massol, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 15.
- [154] C. Lustig, N. W. Mitzel, unveröffentlichte Ergebnisse, **1999**.
- [155] J. Kouvetakis, A. Haaland, D. J. Shorokhov, H. V. Volden, G. G. Girichev, V. I. Sokolov, P. Matsunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6738.

- [156] S. P. Kolesnikov, B. L. Perl'mutter, O. M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *196*, 594.
- [157] D. Christen, H.-G. Mack, S. Ruediger, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3720.
- [158] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford **1997**.
- [159] D. F. Shriver, M. F. Drezdon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd ed., Wiley Interscience, New York **1986**.
- [160] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615.
- [161] SHELXTL-PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., **1990**.
- [162] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [163] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2792.
- [164] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.
- [165] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [166] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Klömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 104; c) M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 1746.

- [167] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455.
- [168] P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [169] K. Eichkorn, F. Weigand, O. Treutler, A. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [170] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
- [171] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7046; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [172] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [173] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [174] N. W. Mitzel, D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.*, **2003**, 3650.
- [175] A. C. Cope, T. T. Foster, P. H. Towle, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3929.
- [176] G. Zinner, W. Kliegel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1966**, *299*, 166.
- [177] N. W. Mitzel, U. Losehand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7320.
- [178] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83.
- [179] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [180] N. Wiberg, M. Veith, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3191.
- [181] U. Wannagat, F. Hoefler, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 976.
- [182] A. Tzschach, W. Uhlig, K. Kellner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 17.
- [183] Y. Kunsang, D. Y. Son, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 185.
- [184] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- [185] E. Fluck, P. Meiser, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 69.
- [186] H. Boehme, M. Hilp, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 104.
- [187] H. Beckers, H. Buerger, P. Bursch, I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 41.