Übergangsmetallkomplexe eines neuen ylid-artigen Silylens

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Antje Meltzer
aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Roderich Süssmuth
1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Drieß
2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Braun

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.06.2010

Berlin 2010
D83

„Inmitten der Schwierigkeiten liegt die Möglichkeit.“

Albert Einstein (1879 - 1955)

Für Patti

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Drieß im Zeitraum von Juni 2006 bis April 2010 angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Drieß für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, für dieses außerordentlich spannende Thema und die hervorragenden Arbeitsbedingungen bedanken. Bei Prof. Dr. Thomas Braun bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens und bei Prof. Dr. Roderich Süssmuth für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Service-Abteilungen, der Werkstätten und Materialausgaben bedanken: Dr. Heinz-Jürgen Kroth und Dr. Jan Dirk Epping von der NMR-Abteilung für ihre immer freundliche und hilfsbereite Art; Alice Stöckel, Dr. Maria Schlangen und Christine Klose für die Aufnahme der Massenspektren; Sigrid Imme für die freundliche Einführung in das IR-Gerät; Marina Borowski und Paula Nixdorf für das Messen der Kristallstrukturen sowie Dr. Elisabeth Irran für die freundliche Hilfe beim Lösen problematischer Kristallstrukturen. Ralf Reichert und Wiebke Matthes aus der Glasbläserwerkstatt danke ich für das unermüdliche Anschmelzen der NMR-Röhrchen und ihre stete gute Laune.

Ich danke Carsten Milsmann vom MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr für die quantenchemischen Rechnungen am Toluolkomplex und Dr. Shigeyoshi Inoue für die quantenchemischen Rechnungen zur Aktivierung kleiner Moleküle am freien Silylen.

Ich möchte mich natürlich auch bei meiner Arbeitsgruppe (den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern) bedanken. Dies gilt insbesondere für meine direkten Ansprechpartner Dr. Markus Brym und Dr. Petra Escarpa-Gaede, die mich in meiner Anfangszeit sehr unterstützt haben. Des Weiteren möchte ich mich vor allem bei Dr. Matt Asay, Dr. Gabor Balasz, Dr. Stefan Block, Dr. Anna Company, Dr. Stephan Enthaler, Dr. Jan Dirk Epping, Chika Inoue, Dr. Shigeyoshi Inoue, Sebastian Krackel, Juliane Koch, Nicolas Marinos, Kerim Samedov, Stefan Schutte, Marianna Tsaroucha, Wenyuan Wang und Dr. Shenglai Yao für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre, ihre fachliche und moralische Unterstützung bedanken.

Andrea Rahmel danke ich für die stete Hilfsbereitschaft in allen Fragen.

Meiner Nachfolgerin auf dem Thema der Silylen-Komplexe Miriam Stoelzel danke ich für ihre aufbauenden Worte kurz vor Schluss und wünsche ihr viel Erfolg mit ihrer Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Carsten Präsang für die Unterstützung meiner Arbeit, dafür, dass er jederzeit auch für die kleinsten Probleme ansprechbar ist, für die Durchsicht dieser Arbeit und auch für die regelmäßigen Erinnerungen, das Essen nicht zu vergessen.

Ich danke meiner Familie und vor allem Patrick Knappe für die unermüdliche Geduld und die zahllosen Ermunterungen.

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervor gegangen:

Zeitschriftenbeiträge:

„The Striking Stabilization of $Ni^0(\eta^6$-Arene) Complexes by an Ylide-Like Silylene Ligand“, A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann, M. Driess, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3216 / *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3170.

„Diketiminate Silicon(II) and Related NHSi Ligands Generated in the Coordination Sphere of Nickel(0)“, A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7232.

„Steering S-H and N-H Bond Activation by a Stable N-Heterocyclic Silylene: Different Addition of H_2S, NH_3, and Organoamines on a Silicon(II) Ligand versus Its $Si(II)\rightarrow Ni(CO)_3$ Complex“, A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.

Poster und Vorträge:

„Janus-artige Silylene und Germylene als molekularer Baukasten“ (Vortrag),
3. Koordinationschemie-Treffen, 18. - 20.02.**2007**, Berlin.

„Steering Ligands for Consecutive Catalysis“ (Vortrag),
UniCat-A4-Workshop, 19.02.**2008**, Berlin.

„In Search for Steering Ligands“ (Vortrag),
UniCat-A4-Workshop, 23.01.**2009**, Berlin.

„Zwitterionic Silylenes As Potential Steering Ligands in Catalysis“ (Poster),
UniCat-SAB-Meeting, 05.03.**2009**, Berlin.

„Bemerkenswerte Ligandeneigenschaften eines ylid-artigen Silylens“ (Poster),
GDCh-Wissenschaftsforum, 30.08 - 02.09.**2009**, Frankfurt am Main.

„Remarkable Ligand Properties of an Ylide-Like Silylene“ (Poster - Posterpreis),
5th European Silicon Days, 20. - 22.09.**2009**, Wien.

„Cooperative Activation of Small Molecules by an Ylid-like Silylene-Ni(0)-Complex“
(Vortrag), UniCat-A4-Workshop, 13.11.**2009**, Berlin.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **V**

1. Einleitung **1**

2. Aufgabenstellung und Strategien zur Synthese **17**

3. Diskussion **21**

3.1. Reaktivität gegenüber halogenhaltigen Metallkomplexen 21

3.1.1. Reaktion des Silylens **5** mit Me_3SnCl 21

3.1.2. Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden 24

3.2. Substitution an Metallkomplexen 27

3.2.1. Reaktion des Silylens mit $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ 28

3.3. η^6-Aren-Komplexe 32

3.3.1. Beschreibung der LSi:→Ni(η^6-Aren)-Komplexe 34

3.3.2. Kinetische Untersuchungen 40

3.3.3. Theoretische Rechnungen 45

3.4. Variation des η^6-Toluol-Komplexes 46

3.5. Weitere Aren-Komplexe 49

3.5.1. Pyridin-Aktivierung 50

3.6. Substitution des Toluolliganden 57

3.6.1. Substitution durch Phosphane 57

3.6.2. Substitution durch Carbonyl 60

3.7. Carbonylkomplexe 63

3.7.1. Addition von $B(C_6F_5)_3$ an **56** 63

3.7.2. Addition eines Protons an **56** 66

3.7.3. Aktivierung kleiner Moleküle durch das Silylen **5** 67

3.7.4. Addition von H_2O an **56** 71

3.7.5. Addition von HOTf an **56** 74

3.7.6. Addition von H_2S an **56** 77

3.7.7. Addition von NH_3 an **56** 80

3.7.8. Addition von NH_2R (R = ^{i}Pr, NHPh) an **56** 84

3.7.9. Addition von PH_3 an **56** 87

3.8. Ein Weg zu heterobimetallischen Komplexen 92
3.8.1. Deprotonierung von **57** 93
3.8.2. Addition von Alaninmethylester an **56** 98
3.8.3. Addition von HO-$(CH_2)_3$-SPh an **56** 99
3.8.4. Addition von HO-$(CH_2)_3$-PPh_2 an **56** 103
3.8.5. Ein Nickel-Rhodium-Komplex 107

4. Zusammenfassung **111**

5. Experimenteller Teil **119**
5.1. Ausgangsverbindungen 121
5.2. Darstellung neuer Verbindungen 122
5.2.1. LSi(Cl)$SnMe_3$ **30** 122
5.2.2. LSi:→Pt$(PPh_3)_2$) **39** 123
5.2.3. LSi:→Ni(η^6-Toluol) **42** 124
5.2.4. LSi:→Ni(η^6-C_6H_6) **48** 124
5.2.5. LSi:→Ni(η^6-*p*-Xylol) **49** 125
5.2.6. LSi:→Ni(η^6-Mesitylen) **50** 126
5.2.7. $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni(η^6-Toluol) **51** 126
5.2.8. LSi(py)Ni(C_8H_{13}) **53** 127
5.2.9. LSi:→Ni$(PPh_3)_2$ **55** 128
5.2.10. LSi:→Ni$(CO)_3$ **56** 129
5.2.11. HLSi(OH):→Ni$(CO)_3$ **57** 130
5.2.12. $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni$(CO)_3$ **59** 130
5.2.13. [HLSi:→Ni$(CO)_3$][B$(C_6F_5)_4$] **60**·[B$(C_6F_5)_4$] 131
5.2.14. HLSi(OTf):→Ni$(CO)_3$ **73** 132
5.2.15. HLSi(SH):→Ni$(CO)_3$ **74** 132
5.2.16. HLSi(NH_2):→Ni$(CO)_3$ **75** 133
5.2.17. HLSi(NH^iPr):→Ni$(CO)_3$ **78** 134
5.2.18. HLSi(NH-NHPh):→Ni$(CO)_3$ **79** 134
5.2.19. HLSi(PH_2)-Ni$(CO)_3$ **80** 135
5.2.20. LSi:→Ni$(CO)_2$(PH_2Cy) **81** 136
5.2.21. [HLSi(μ-OLi):→Ni$(CO)_3$]$_2$ **82** 136
5.2.22. HLSi(Ala.OMe):→Ni$(CO)_3$ **85** 137
5.2.23. HLSi(O-$(CH_2)_3$-SPh):→Ni$(CO)_3$ **87** 137
5.2.24. HLSi(O-$(CH_2)_3$-PPh_2):→Ni$(CO)_3$ **88** 138
5.2.25. HLSi(O-$(CH_2)_3$-PPh_2):→Ni$(CO)_3$[Rh] [**88**-Rh] 139
5.2.26. Arenaustausch 140

6. Literatur **141**

Anhang **149**

A. Kinetik 149

B. Kristallographischer Anhang 153

C. Rechnungen 170

C.1. Quantenchemische Rechnungen am η^6-Toluol-Komplex **42** 170

C.2. Aktivierung kleiner Moleküle 170

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Ar	Arylrest (hier: 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$)
ber.	berechnet
^{n}BuLi	*n*-Butyllithium
^{t}Bu	tert-Butyl
br	breit
CID	collision induced dissociation
COD	Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
Dipp	Diisopropylphenyl (2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$)
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
Et	Ethyl
gef.	gefunden
EI	Elektronenstoßionisation (electron impact ionization)
EPR	Elektron Paramagnetische Resonanz
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMQC	heteronuclear multiple-quantum correlation
^{i}Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
J	skalare Kopplungskonstante
L	Ligand
LH	2-((2,6-Diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-penten (2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$)N=C(Me)C(H)=C(Me)NH(2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$)
m	mittel (medium) (IR) Multiplett (NMR)

M	Metall(zentrum)
Me	Methyl
Mes	Mesitylen (2,4,6-$Me_3C_6H_2$)
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
NHSi	*N*-heterocyclisches Silylen
NICS	Nuclear Independent Chemical Shift
OTf	Triflat-Ion ($^-OSO_2CF_3$)
Ph	Phenyl
st	stark (strong) (IR)
s	Singulett
t	Triplett
Tb	2,4,6-$((Me_3Si)_2CH)_3C_6H_2$
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl (Me_3Si)
Trip	Triisopropylphenyl (2,4,6-$^iPr_3C_6H_2$)
w	schwach (weak) (IR)

1. Einleitung

Silicium hat in seinen Verbindungen (als SiO_2 und in Form von Silicaten) bereits seit dem Altertum wesentliche Bedeutung als Werkstoff und in der Neuzeit findet es aufgrund seiner Eigenschaften als Elementhalbleiter in hochreiner Form in der Elektrotechnik und Elektronik wie auch der Photovoltaik Verwendung. Als ein weiterer wirtschaftlich bedeutender Bereich sei die Polymerchemie genannt. In diesem Bereich werden beispielsweise Siliciumorganyle in großem Maßstab synthetisiert und zu Siliconen weiterverarbeitet.
Neben den genannten großtechnischen Anwendungen hat die Siliciumchemie in jüngerer Vergangenheit auch in anderen Forschungsbereichen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dabei diente in maßgeblicher Weise die außerordentlich reichhaltige Chemie des Kohlenstoffs als Vorbild. Während diese vor allem von der Fähigkeit des Kohlenstoffs geprägt ist, stabile, niedrigkoordinierte Verbindungen zu bilden, bevorzugt Silicium eher einen vier- oder auch hypervalenten Zustand. Inspiriert von der großen Vielfalt und den Möglichkeiten der organischen Chemie besteht ein großes Interesse an den homologen Siliciumverbindungen. Dabei ist man sich jedoch durchaus bewusst, dass trotz der formalen Ähnlichkeit teilweise erhebliche Unterschiede in Struktur und Reaktivität bestehen. Dessen ungeachtet existieren in vielen Fällen gewisse Parallelen. Nicht zuletzt deshalb ist die Forschung an den carbenanalogen Siliciumverbindungen, den Silylenen, zunehmend von Bedeutung. So erhofft man sich einerseits neue Erkenntnisse in der Aufklärung wichtiger Reaktionen, in denen Silylene als hochreaktive Intermediate vermutet werden, andererseits wird bereits ein großes Potential der Silylene in der Übergangsmetallkatalyse vorausgesagt.

Carbene haben sich von einer Laborkuriosität über kurzlebige Intermediate bis hin zur breiten Anwendung als Liganden in zahlreichen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen und industriellen Anwendungen, z.B. in der Pharmaindustrie bei der Synthese komplexer Natur- und Wirkstoffe oder auch bei der Darstellung polymerer Werkstoffe, entwickelt. Von den Carbenen sind Metallkomplexe mit nahezu allen Übergangsmetallen des Periodensystems bekannt, die dabei sowohl in niedrigen als auch in hohen Oxidationsstufen auftreten können. Insbesondere die *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) haben heutzutage eine enorme Bedeutung als neutrale, starke 2-Elektronen-σ-Donorliganden erlangt und eine Vielzahl von Monographien, Übersichtsartikeln, Zeitschriftenbeiträge und Patenten beschäftigen sich allein mit der Synthese und Anwendungen von Imidazol-2-ylidenen als häufigste NHCs.
NHCs haben sich als hervorragende Liganden in zahlreichen Übergangsmetall-katalysierten

Reaktionen etabliert.[1–4] Zu nennen wäre hier insbesondere die Olefinmetathese, für deren Entwicklung und Aufklärung Grubbs, Schrock und Chauvin 2005 mit dem Nobelpreis geehrt wurden.[5–7] Während der Bisphosphan-Ruthenium-Komplex („Grubbs I“) noch eine geringere Aktivität in der Olefinmetathese zeigt als der Molybdän-Carbenkomplex von Schrock et al., konnten durch Substitution eines Phosphanliganden mit einem NHC-Liganden die Aktivität beträchtlich gesteigert werden. Durch diese Weiterentwicklung zu den sogenannten „Grubbskatalysatoren der 2. Generation“ gelang es ebenfalls, die Stabilität der Katalysatoren stark zu erhöhen (Abb. 1.1). So sind diese Komplexe beispielsweise stabil in protischen Lösungsmitteln und zeigen eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.[8–11]

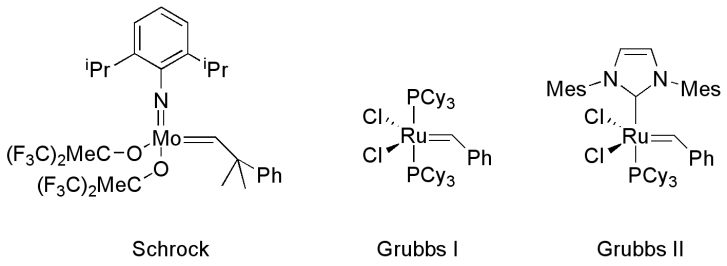


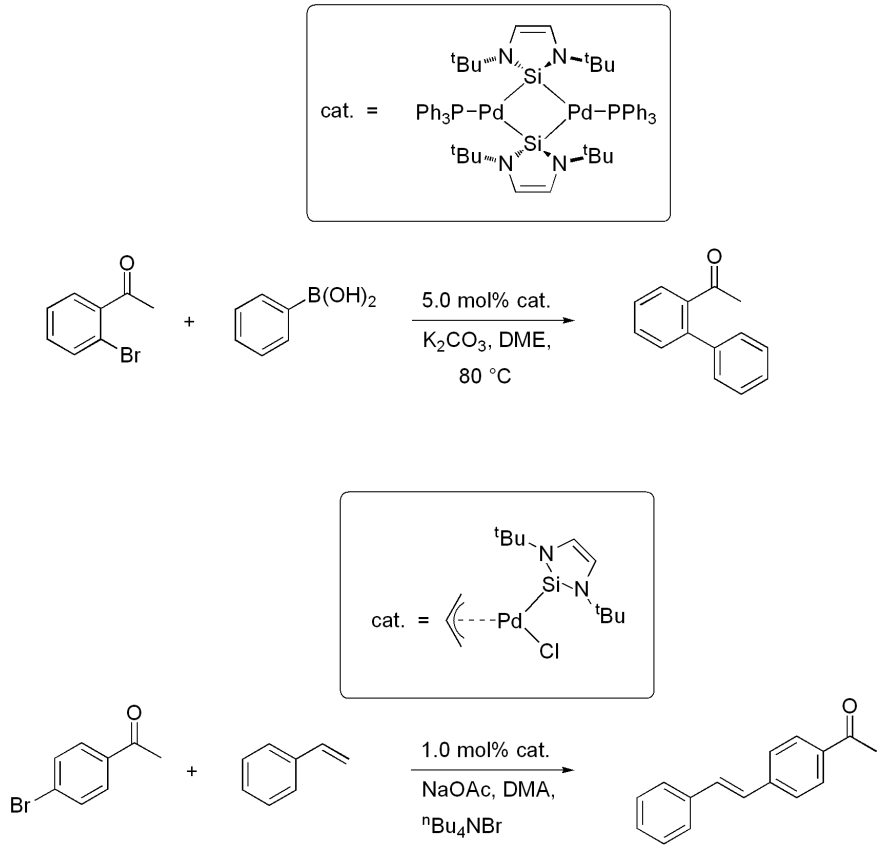
Abb. 1.1.: In der Metathese aktive Molybdän- und Ruthenium-Carbenkomplexe.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld der NHC-Liganden sind die Pd-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen wie z.B. die Heck- oder die Suzuki-Kupplung. Durch Modifizierungen des NHC-Ligandensystems werden auch hier maßgeschneiderte Katalysatoren dargestellt, die eine hohe Stereoselektivität zeigen, eine Vielzahl von funktionellen Gruppen tolerieren, stabil gegenüber protischen Lösungsmitteln sowie erhöhten Temperaturen sind und sich gleichzeitig durch eine sehr hohe Aktivität auszeichnen.[12,13]

Silylene sind, analog zu ihren leichteren Verwandten den Carbenen, ebenfalls monomere, divalente Verbindungen mit lediglich sechs Valenzelektronen. Im Gegensatz zum Kohlenstoff sind jedoch niedrigvalente Siliciumverbindungen deutlich instabiler und die bislang bekannten Silylene sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität von einer gezielten, breiten Anwendung als Liganden z.B. in der Übergangsmetall-Katalyse noch relativ weit entfernt. Sie spielen vor allem als hochreaktive Intermediate in der Siliciumchemie eine große Rolle. Man vermutet Silylene und ihre Übergangsmetallverbindungen vor allem als kurzlebige Zwischenstufen in zahlreichen Reaktionen von großem synthetischen Interesse wie in der Müller-Rochow-Synthese von Methylchlorsilanen,[14] bei Hydrosilylierungen[15,16] oder der dehydrierenden Kupplungen von Silanen zu Polysilanen.[17]
Bisher ist nur in wenigen katalytischen Reaktionen die Beteiligung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen nachgewiesen worden z.B. in der katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen[15] oder Olefinen.[16,18] Ein wichtiger Aspekt der Silylenchemie ist daher die Darstellung isolierbarer Metallkomplexe, die als Modellverbindungen zur Aufklärung von Reakti-

onsmechanismen bedeutender Reaktionen beitragen können, von denen viele bis heute nur unvollständig verstanden sind. Dabei sollten sich diese möglichen Modellkomplexe strukturell und elektronisch relativ nahe an den katalytisch aktiven Silylen-Intermediaten orientieren und somit leiten sich diese Verbindungen hauptsächlich von den hochreaktiven Silylenen ab.

Während Übergangsmetallkomplexe der NHC-Liganden sehr stark verbreitet sind, steht die Erforschung von *N*-heterocyclischen Silylenen (NHSis) mit deren möglichen Anwendungen noch am Anfang. In Analogie zu den NHC-Komplexen konnten bereits für zwei Palladiumkomplexe mit NHSi-Liganden katalytische Aktivitäten in der Heck-Reaktion bzw. in der Suzuki-Kupplung beobachtet werden (Schema 1.1).[19,20]



Schema 1.1: NHSi-Komplexe als Katalysatoren in der Suzuki- bzw. in der Heck-Kupplung.

Es zeigt sich bereits deutlich, dass sich die NHSi-Liganden aufgrund der hohen Reaktivität der Si-M-Bindung erheblich von den NHC-Liganden unterscheiden. Letztere steuern die Reaktivität in zahlreichen Reaktionen eher als unbeteiligte Zuschauerliganden („spectator ligands"), während die NHSi direkt beteiligt werden können. Dies eröffnet neue Reaktionswege, die mit NHCs derzeit nicht möglich sind. Sogenannte „beteiligte Liganden" („non-innocent ligands") können in den Reaktionsprozess kooperativ eingreifen, indem sie selbst

einer chemischen Umwandlung unterliegen und so die Bindungsaktivierung und damit einen möglichen katalytische Prozess durch synergistische Zusammenarbeit zwischen Metallzentrum und Ligand erheblich erleichtern.[21]

Stabile Silylene

Aufgrund der enormen Bedeutung von stabilen Carbenen in der synthetischen organischen Chemie, besteht auch ein Interesse an den entsprechenden schwereren Homologen. Aber wie bei ihren leichteren Verwandten war die Möglichkeit der Darstellung von stabilen und isolierbaren Silylenen lange umstritten. Ihre Chemie beschränkte sich anfangs auf Abfangreaktionen oder spektroskopische Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb von 77 K in einer Argon- oder Kohlenwasserstoff-Matrix.[22,23]
Das hochreaktive Silicium-Zentrum in diesen koordinativ ungesättigten Verbindungen kann durch sterisch anspruchsvolle Gruppen geschützt werden (= kinetische Stabilisierung, siehe Abb. 1.2). Bis auf drei Ausnahmen von Sekiguchi et al. ((^{t}Bu$_3$Si)MSi: mit M = ^{t}Bu$_3$Si, Li, K)[24,25] weisen alle bekannten Silylene einen Singulett-Grundzustand auf. Dabei befindet sich das freie Elektronenpaar in einem sp^2-Hybridorbital und das p-Orbital am Silicium-Zentrum ist unbesetzt. Eine zusätzliche elektronischen Stabilisierung der Silylene kann durch benachbarte Donoren wie z.B Stickstoffatome erreicht werden, die das freie p-Orbital durch π-Elektronendonation füllen können (= thermodynamische Stabilisierung). Die Stabilität der Silylene ist abhängig von der Singlett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E_{S\text{-}T}$ und hängt mit der Dimerisierungsenergie zu den entsprechenden Disilenen zusammen. Die Dimerisierung einfacher Silylene ist dabei energetisch stark bevorzugt, während sie für *N*-heterocyclische Silylene endotherm ist.[26]

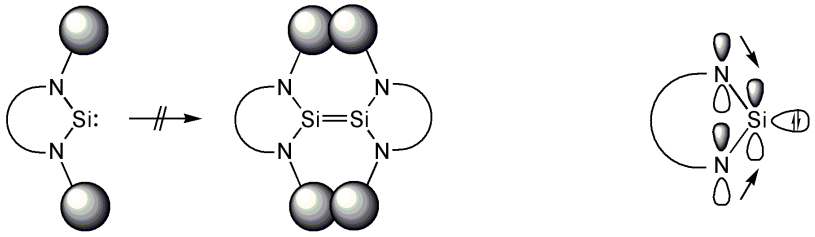


Abb. 1.2.: Kinetischer und thermodynamischer Ansatz zur Stabilisierung von Silylenen.

Beide Stabilisierungsfaktoren, die thermodynamische und die kinetische Stabilisierung, können sehr unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Reine sterische Abschirmung findet man beispielsweise bei den sperrigen Aryl- bzw. Alkylsilylenen, wobei mit zunehmendem sterischen Anspruch der Substituenten auch die Stabilität steigt. Mes$_2$Si: (Mes = 2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$)

von West et al.[27] und $Trip_2Si$: (Trip = 2,4,6-$^{i}Pr_3C_6H_2$) von Sekiguchi et al.[28] werden als hochreaktive Intermediate bei der Synthese von Disilenen gebildet und konnten nur in Matrixexperimenten bei 77 K nachgewiesen werden. Trip(1,2,3-^{t}Bu-cyclopropenyl)Si: von Fink et al.[29] ist dagegen bis 200 K stabil und das noch besser abgeschirmte Tb(Mes)Si: (Tb = 2,4,6-$((Me_3Si)_2CH)_3C_6H_2$) von Tokitoh et al.[30] wird sogar erst bei 70 °C durch Dissoziation des entsprechenden Disilens erzeugt. Keine dieser Verbindungen ließ sich allerdings bisher isolieren.

Der große Durchbruch in der Synthese thermisch stabiler, isolierbarer Silylene gelang kurz nachdem Arduengo das erste stabile Carben beschrieben hat.[31] 1994 veröffentlichten West und Denk et al. die Synthese des ersten isolierbaren Silylens **1** und eröffneten so ein neues Kapitel der Siliciumchemie.[32] Bald darauf wurden weitere thermisch stabile Silylene entwickelt und ihre Anzahl ist bisher auf 14 angewachsen. Von ihnen sind jedoch nur die Silylene **1**, **2**, **3**, **4** und **5** (Abb. 1.3) näher untersucht.

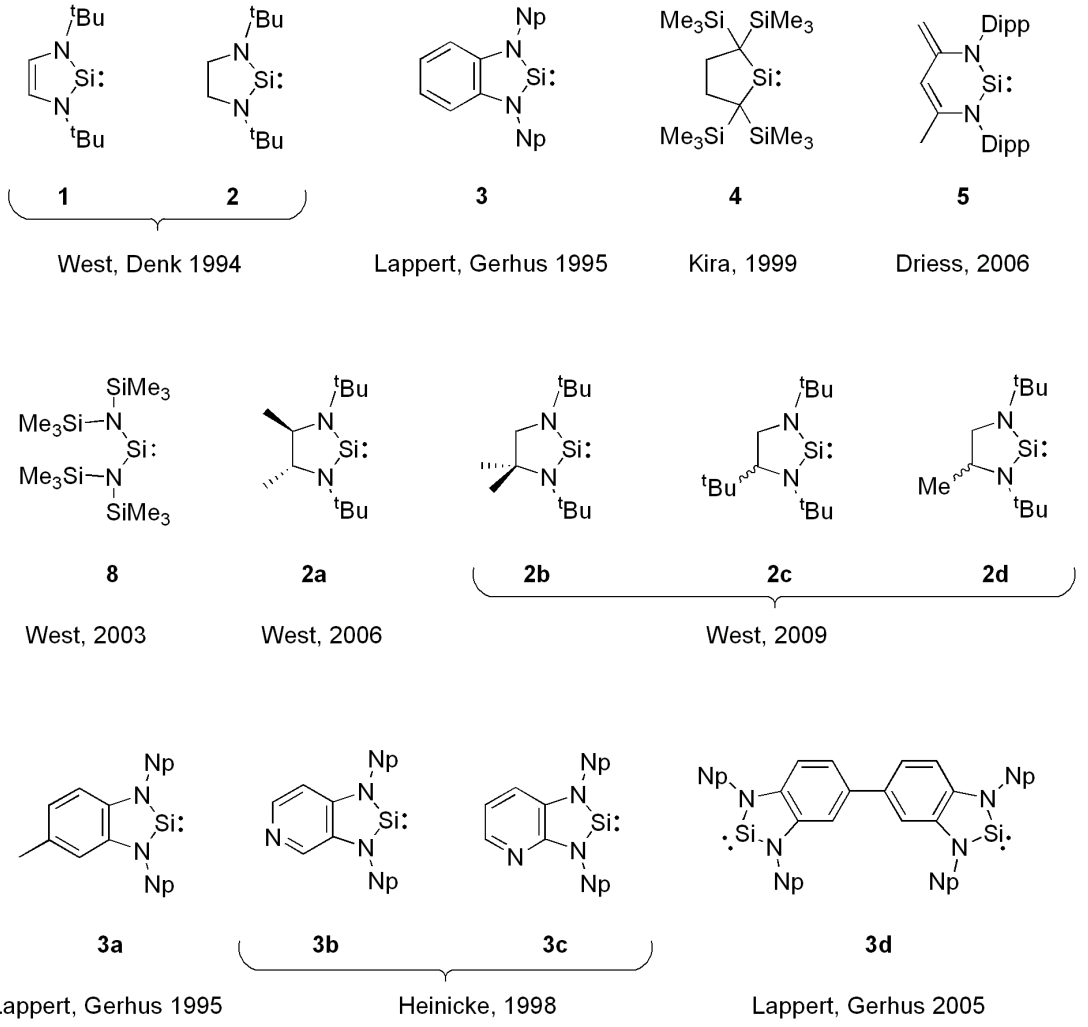
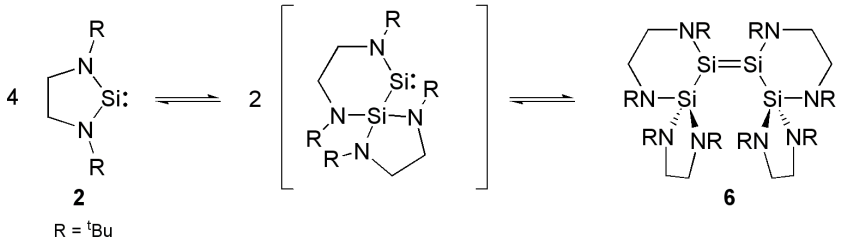


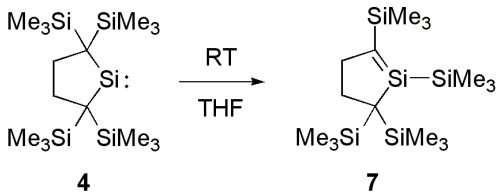
Abb. 1.3.: Stabile Silylene (^{t}Bu = *tert*-Butyl, Np = Neopentyl, Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Vom Silylen **1** existiert auch die ungesättigte Variante **2**, die allerdings wesentlich instabiler und nur in verdünnten Lösungen beständig ist. In konzentrierten Lösungen oder im festen Zustand kommt es nach kurzer Zeit zu einer Insertion des Silylen-Si-Atoms in die Si-N-Bindung eines zweiten Moleküls, welches daraufhin zum Disilen **6** dimerisiert (Schema 1.2).[33]



Schema 1.2: Tetramerisierung von **2** zum Disilen **6**.

Wie auch das Silylen **1** von West und Denk et al. ist das Silylen **3** von Lappert und Gerhus et al. ebenfalls ein fünfgliedriges Bis(amino)silylen. Letzteres trägt im Rückgrat zusätzlich einen annelierten Phenylring (Abb. 1.3). Des Weiteren befinden sich an den Stickstoffatomen Neopentylgruppen, die, im Vergleich zu den tert-Butylgruppen im Silylen **1**, aufgrund ihrer Flexibilität den sterischen Anspruch senken.[34] Bei einer stärkeren Verringerung des sterischen Anspruchs der N-gebundenen Substituenten z.B. durch Ethyl- oder Isobutylgruppen konnten jedoch keine stabilen Silylene erhalten werden.[35] Sowohl **1** als auch **3** profitieren zusätzlich von einer aromatischen Stabilisierung durch die Delokalisation der 6π-Elektronen über das Ringsystem.[36–38]
Sowohl vom Silylen **2** als auch vom Silylen **3** existieren Verbindungen, die im Rückgrat der Moleküle Variationen aufweisen (**2a-d** und **3a-d** siehe Abb. 1.3).[39–42]



Schema 1.3: Umlagerung des Dialkylsilylens **4**.

Ein wichtiger Beitrag auf dem Gebiet der stabilen Silylene ist das cyclische Dialkylsilylen **4** von Kira et al.[43] Dieses benötigt keine Donoratomstabilisierung durch benachbarte Aminogruppen. Es wird vor allem durch die sperrigen Trimethylsilyl-Gruppen sterisch abgeschirmt, die auch durch Hyperkonjugation das elektronenarme Siliciumzentrum stabilisieren. Verbindung **4** ist im festen Zustand monomer, allerdings nur unterhalb von 0 °C für längere Zeit beständig. In Lösung lagert es sich bei Raumtemperatur langsam durch intramolekulare 1,2-

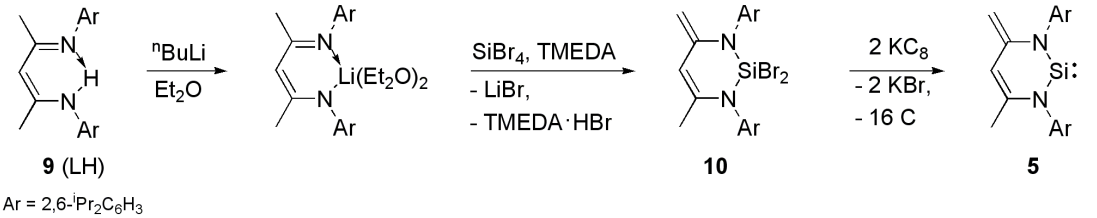
Migration einer TMS-Gruppe (TMS = Me_3Si) zum cyclischen Silen **7** um (Schema 1.3).[44]

2006 wurde das Silylen **5** in unserer Arbeitsgruppe entwickelt.[45] Im Gegensatz zu den bisher bekannten, stabilen *N*-heterocyclischen Silylenen (NHSi), handelt es sich in diesem Fall um ein sechsgliedriges Ringsystem, bei dem das Si-Zentrum durch einen β-Diketiminatoliganden stabilisiert wird. Das Si-Zentrum wird hier durch die sperrigen Dipp-Gruppen (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl) sterisch sehr gut abgeschirmt.

Ungewöhnlich ist auch das Diaminosilylen **8** von West et al. (Abb. 1.3).[46] Es ist bisher das einzige acyclische Silylen, das isoliert werden konnte und bis -20 °C stabil ist. Die sperrigen TMS-Gruppen verhindern eine Dimerisierung, bei Raumtemperatur zersetzt es sich allerdings rasch.

Das Silylen 5

Die Darstellung des Silylens **5** erfolgt, wie auch bei den anderen stabilen Silylenen, über eine reduktive Dehalogenierung eines Dihalogensilan-Vorläufermoleküls. Dazu wird 2-((2,6-Diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-penten **9** (im Folgenden als „LH“ abgekürzt) zunächst lithiiert und mit $SiBr_4$ und TMEDA als Hilfsbase in das Dibromsilan **10** überführt. Dieses wird anschließend mit KC_8 zum Silylen **5** reduziert (Schema 1.4).[45]



Schema 1.4: Synthese des Silylens **5**.

Die Reaktivität des Silylens **5** unterscheidet sich jedoch signifikant von der anderer stabiler Silylene. Hierfür ist hauptsächlich das elektronenziehende Butadien-Rückgrat des Liganden verantwortlich. Das Silylen lässt sich sowohl durch eine allyl-artige als auch eine heterofulven-artige mesomere Grenzstruktur beschreiben (Abb. 1.4). Eine mögliche aromatische Stabilisierung, wie sie bei den fünfgliedrigen Systemen **1** und **3** nachgewiesen wurde,[37] konnte mithilfe der Berechnung des NICS-Wertes (nucleus independent chemical shift) abgeschätzt werden. Dabei werden die kernunabhängigen chemischen Verschiebungen in unterschiedlichem Abstand zum Ringzentrum berechnet (NICS(0) = im Zentrum, NICS(1)

= 100 pm oberhalb des Ringzentrums). Negative NICS-Werte weisen auf eine aromatische Stabilisierung hin, während positive Werte Antiaromatizität anzeigen. Die Berechnung der NICS-Werte für das Silylen **5** bestätigte jedoch, dass es sich nicht um eine 6π-aromatische Struktur handelt (NICS(0) = 3.6 ppm und NICS(1) = 1.4 ppm). Vielmehr kann es als ein zwitterionisches Silylen mit drei reaktiven Zentren betrachtet werden; dies wird auch durch zahlreiche Reaktionen bestätigt. Dabei wird das unbesetzte p-Orbital am Silicium-Zentrum, wie auch bei den anderen NHSi, von Nukleophilen angegriffen. In dem Molekül existieren jedoch zwei Donorzentren, zum einen das freie Elektronenpaar am Siliciumzentrum und zum anderen die elektronenreiche Methylengruppe im Ligandenrückgrat, die beide von Elektrophilen angegriffen werden können. Es konnte bereits gezeigt werden, dass Elektrophile wie z.B. Borane, Protonen oder Trimetylsilylgruppen bevorzugt an die exocyclische Methylengruppe binden.[45,47,48]

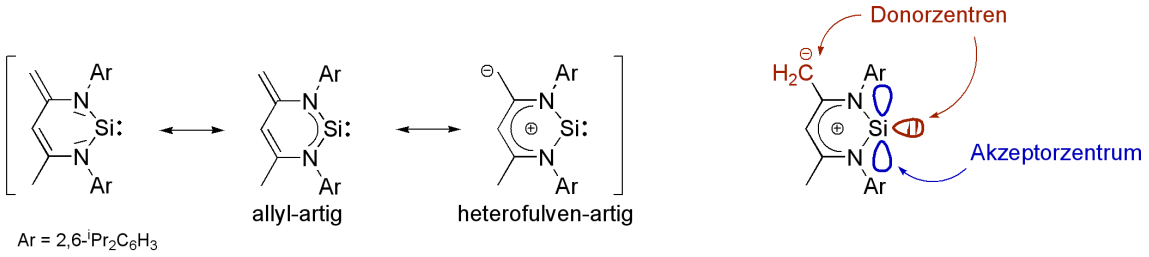
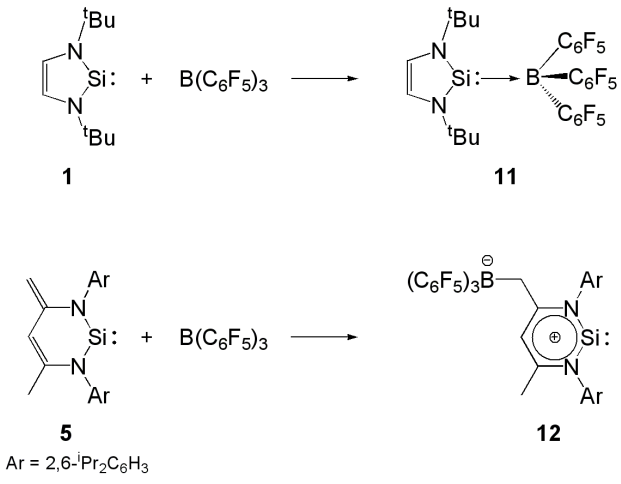


Abb. 1.4.: Mesomere Grenzformeln und reaktive Zentren des Silylens **5**.

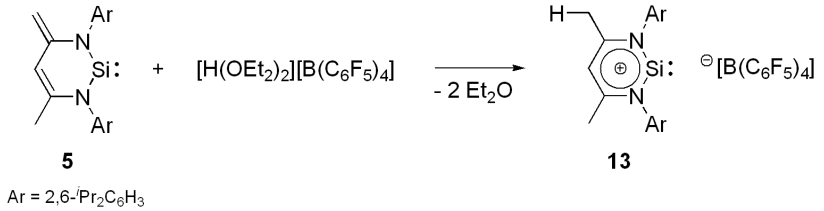
Während beispielsweise das Silylen **1** gegenüber dem Boran $B(C_6F_5)_3$ als Lewis-Base reagiert und das entsprechende Silylboran **11** bildet,[49] addiert $B(C_6F_5)_3$ beim Silylen **5** an die exocyclische Methylengruppe und bildet das zwitterionische Addukt **12** (Schema 1.5).[47]



Schema 1.5: Vergleich der Silylene **1** und **5** bezüglich der Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren.

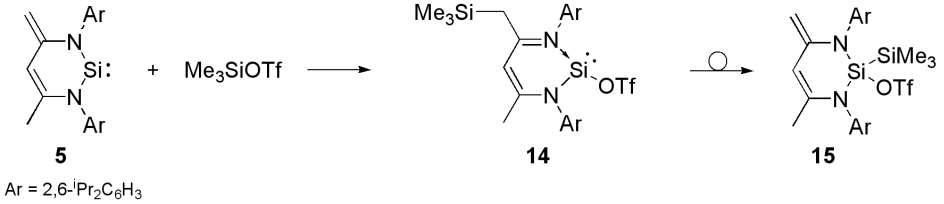
Bei der Reaktion des Silylens **5** mit einer geeigneten Brønstedt-Säure („Jutzi-Säure“ =

$[H(OEt_2)_2]^+[B(C_6F_5)_4]^-$[50]) wird ebenfalls die Methylengruppe im Rückgrat protoniert und es konnte das entsprechende „freie“ Silylenium-Kation **13** isoliert werden (Schema 1.6).[47] Dieser Effekt wird auch durch theoretische Rechnungen unterstützt, die besagen, dass für die analoge Modellverbindung des Silylens **5** mit 2,6-$Me_2C_6H_3$-Substituenten an den N-Atomen, die Protonenaffinität der exocyclischen Methylengruppe um 149 kJ/mol höher ist als die des Si-Zentrums.[45]
Die Addition des Protons an das Silylen **5** hat dabei erheblichen Einfluss auf die elektronische Struktur. So wird die Anwesenheit einer 6π-aromatischen Stabilisierung im Silylenium-Kation unter anderem durch die negativen NICS-Werte belegt (NICS(0) = -1.4 ppm, NICS(1) = -3.9 ppm).[47]



Schema 1.6: Protonierung des Silylens **5** zum Silyleniumkation **13**.

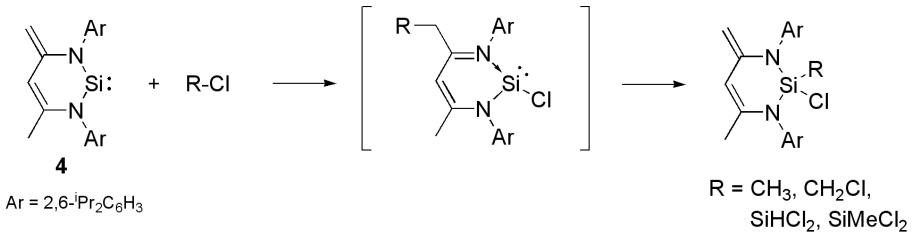
Die Reaktion mit Trimethylsilyltriflat verläuft interessanterweise über zwei Stufen (Schema 1.7). Zunächst bildet sich bei tiefen Temperaturen das 1,4-Additionsprodukt **14** (= kinetisches Produkt), welches sich jedoch bei Raumtemperatur langsam zu dem entsprechenden 1,1-Additionsprodukt **15** umlagert (= thermodynamisches Produkt). Als Triebkraft dient hierbei die starke Lewis-Basizität des freien Elektronenpaars am Siliciumzentrum.[45]



Schema 1.7: Reaktion des Silylens **5** mit Trimethylsilyltriflat (TMSOTf).

Ähnlich verhalten sich auch halogenierte Alkane und Silane. Diese reagieren mit **5** ausschließlich zu den entsprechenden C-X- bzw. Si-X-Insertionsprodukten (X = Cl, Br, I). Diese oxidativen Additionen lassen sich jedoch nur mit relativ einfachen Halogenalkanen oder -silanen wie z.B. MeI durchführen. Auch polyhalogenierte Verbindungen wie CH_2Cl_2, $CHCl_3$ oder $MeSiCl_3$ liefern selektiv das 1,1-Additionsprodukt (Schema 1.8). Eine weitere 1,1-Insertion mit zusätzlichem Silylen wird vermutlich aus sterischen Gründen nicht beobachtet. Sterisch anspruchsvollere Halogenalkane oder -silane wie beispielsweise Me_2CCl_2 oder $PhSiCl_3$ zeigen jedoch keinerlei Reaktion mit dem Silylen **5**. Dies steht im starken Kontrast

zur Reaktivität anderer *N*-heterocyclischer Silylene. Diese bilden in analogen Reaktionen eine ganze Reihe unterschiedlicher Produkte (einfache sowie doppelte 1,1-Addukte, Disilane oder Dihalogensilane), wobei sie auch mit sterisch anspruchsvolleren Verbindungen reagieren können. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Während die vielfältigen Produkte auch bei sperrigen Substraten bei den anderen Silylenen mit einem Radikalmechanismus erklärt werden können,[51] spielt möglicherweise beim Silylen **5** auch hier der 1,4-dipolare Charakter die entscheidende Rolle. Es wird vermutet, dass zunächst das entsprechende 1,4-Addukt als Intermediat gebildet wird, welches sich dann zu dem thermodynamisch stabileren 1,1-Additionsprodukt umlagert.[52]



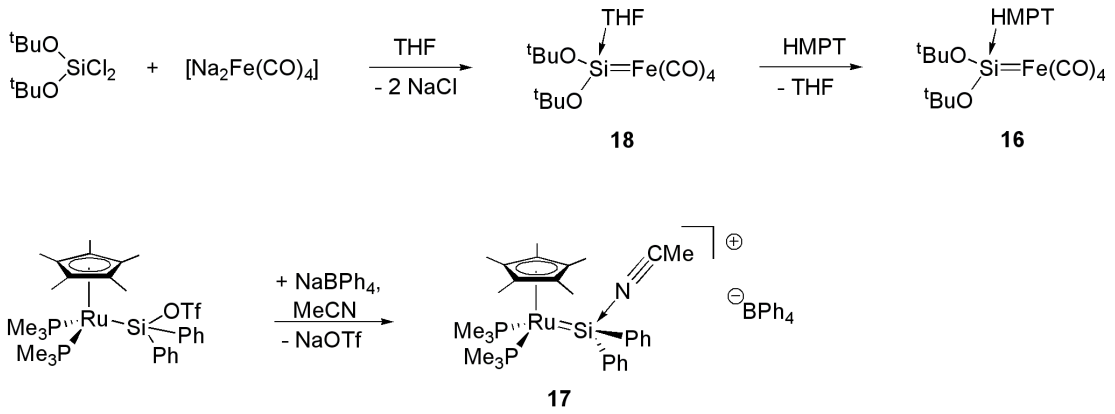
Schema 1.8: Reaktivität des Silylens **5** gegenüber Halogenalkanen und -silanen.

Übergangsmetall-Silylen-Komplexe

Wie auch bei den Carbenen[53,54] wurden die ersten stabilen Silylenverbindungen in Form von Übergangsmetallkomplexen erhalten. 1987 konnten unabhängig voneinander Zybill et al.[55] und Tilley et al.[56] die Darstellung der ersten isolierbaren Silylenkomplexe **16** und **17** vorstellen (Schema 1.9).

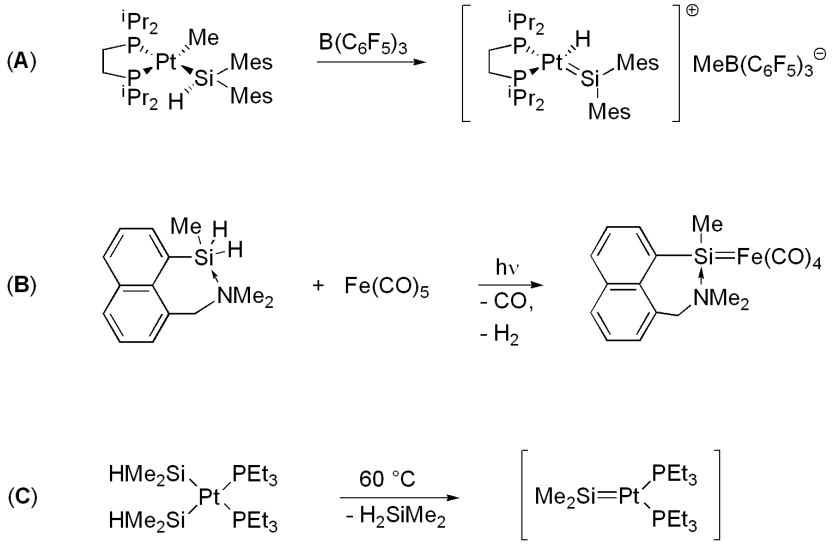
Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt auf zwei unterschiedlichen Wegen. Durch eine Salzmetathese, ausgehend von einem Dichlorsilan und einem Tetracarbonylferrat(II), erhalten Zybill et al. in THF zunächst den neutralen Komplex **18**. Dieser ist relativ labil, lässt sich mit HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) jedoch in den stabileren Komplex **16** überführen.[55] Die Methode der Salzeliminierung ist für die Darstellung von Silylenkomplexen sehr effektiv und wird vielfach angewendet, da sich die verschiedensten Metallat-Dianionen mit Dihalogensilanen umsetzen lassen. Der limitierende Faktor ist hierbei vor allem der sterische Anspruch der Substituenten.[57]

Tilley et al. beschritten in ihrer Synthese dagegen einen anderen Weg. Sie spalteten aus einem Silyl-Vorläuferkomplex eine anionische Abgangsgruppe ab und substituieren diese gegen ein schwachkoordinierendes Gegenion wie z.B. BPh_4^-.[56] Mit dieser Methode gelangten sie konsequenter Weise zu einem kationischen Komplex.



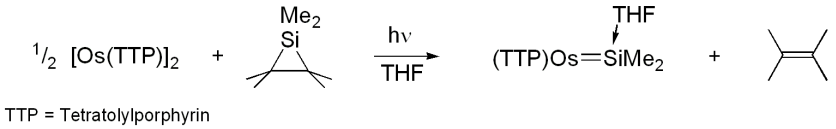
Schema 1.9: Die ersten isolierbaren Silylenkomplexe **16** (Zybill) und **17** (Tilley).

Seit dieser Zeit konnten zahlreiche weitere Übergangsmetall-Silylen-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden.[57–59] Die meisten von ihnen gehören der Gruppe der basenstabilisierten Silylenkomplexe an. Es gelang allerdings auch eine Reihe basenfreier Varianten zu synthetisieren und zu isolieren.[60–63] Andere Syntheserouten zur Darstellung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen beinhalten unter anderem eine 1,2-Wasserstoffverschiebung von einem Si-H auf das benachbarte Metallzentrum[64] (Reaktion (**A**), Schema 1.10), die Eliminierung von Wasserstoff aus einem Silylmetallhydrid infolge einer oxidativen Addition eines reaktiven Metallkomplexes in eine Si-H-Bindung[65,66] (Reaktion (**B**), Schema 1.10) oder die thermische Eliminierung von Dimethylsilan aus *cis*-Dimethylsilylplatin(II)[67] (Reaktion (**C**), Schema 1.10).



Schema 1.10: Synthesemethoden für Übergangsmetall-Silylen-Komplexe: (**A**) 1,2-H-Migration, (**B**) H_2-Eliminierung, (**C**) Silaneliminierung.

Eine weitere wichtige Methode zur Darstellung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen ist die direkte Reaktion eines koordinativ ungesättigten Metallfragments mit einem freien Silylen, das beispielsweise photochemisch oder thermisch erzeugt werden kann.[68] Dies lässt sich auch auf *N*-heterocyclische Silylene anwenden.



Schema 1.11: Abfangreaktion eines photochemisch erzeugten, freien Silylens mit einem Metallkomplex.[68]

Mit dem Zugang zu stabilen Silylenkomplexen konnte auch die Reaktivität dieser Verbindungen besser untersucht werden.
Silylenkomplexe lassen sich in drei Gruppen einteilen.
Zum einen gibt es die sogenannten basenstabilisierten Komplexe. In diesen sind die Si-Zentren vierfach koordiniert. Die Stärke der dativen Bindung des Donorliganden in das LUMO der Si=M-Doppelbindung kann dabei sehr unterschiedlich sein. Bei einer schwachen Bindung ist das Si(II)-Zentrum sp^2-hybridisiert und, mit Ausnahme des Donorliganden, annähernd planar von den beiden Substituenten und dem Metallzentrum umgeben. Eine starke Bindung zum Donorliganden bewirkt dagegen eine tetraedrische Koordination und das Siliciumzentrum kann als sp^3-hybridisiertes Si(IV) betrachtet werden. Die Silicium-Metall-Bindung entspricht in diesem Fall einer hochpolaren Einfachbindung in der die positiven Ladung am Siliciumatom lokalisiert ist.
Basenfreie Silylenkomplexe sind dagegen dreifach koordinierte Siliciumverbindungen. Sie zeichnen sich vor allem durch ein elektronenreiches Metallzentrum, dass mittels d_π-p_π-Donation das elektronenarme Siliciumzentrum stabilisieren kann. Dies kann auch durch die Anwesenheit von +M-Donorsubstitutenten (z.B. Thiolat- oder Alkoxygruppen) am Silylen-Si-Atom erreicht werden. Ebenso können sterisch anspruchsvolle Substituenten die Si=M-Bindung schützen. Das direkt ans Metallzentrum gebundene Si-Zentrum ist stark Lewis-sauer und kann daher sehr leicht Lewis-Basen koordinieren und in ein basenstabilisierten Silylenkomplex überführt werden.
Eine eigene wichtige Klasse stellen die Komplexe dar, die sich von den stabilen, isolierbaren *N*-heterocyclischen Silylenen ableiten. Auch hier sind die Siliciumatome dreifach koordiniert. Infolge der intramolekularen Donorstabilisierung durch die benachbarten Stickstoffatome ist die Elektrophilie jedoch signifikant verringert.
Die Bindungssituation in den Silylenkomplexen lässt sich mit der in Fischer-Carbenkomplexen vergleichen. Die Silicium-Metall-Bindung enthält einen signifikanten Mehrfachbindungsanteil und kann durch zwei dative Wechselwirkungen beschrieben werden. Bei der σ-Hinbindung überträgt das freie Elektronenpaar am Silylen-Si-Atom Elektronendichte auf ein unbesetztes

d_σ-Orbital des Metallzentrums. Die π-Rückbindung erfolgt von einem gefüllten Metall-d-Orbital in das leere Si-p-Orbital. Diese ist jedoch im Allgemeinen relativ schwach.

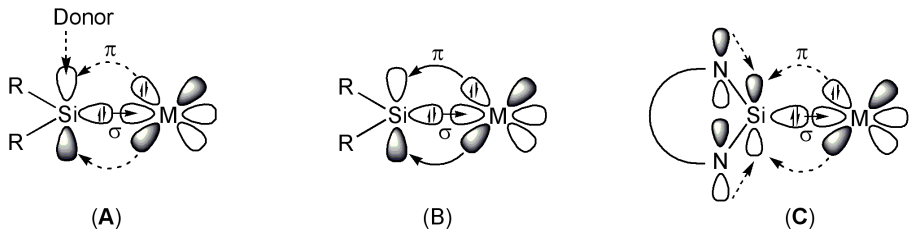
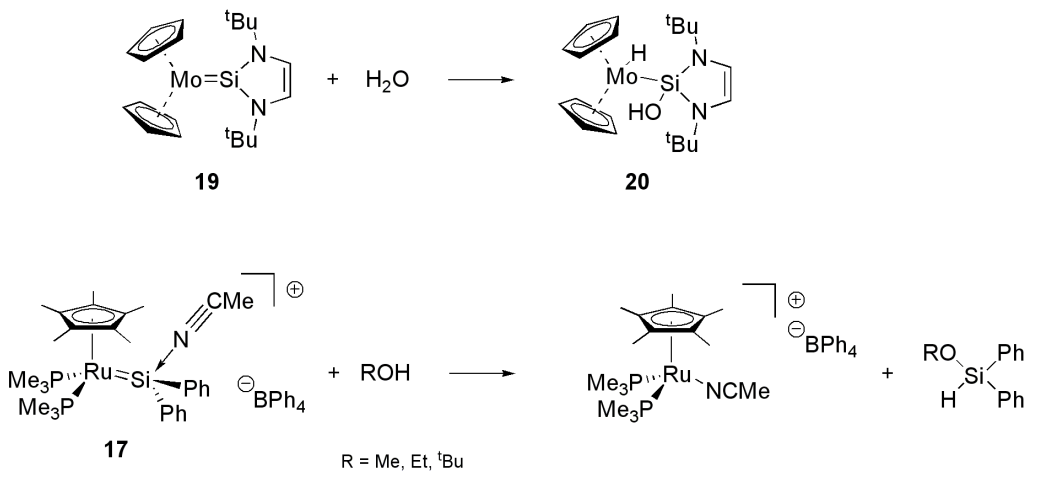


Abb. 1.5.: Beschreibung der Si=M-Bindung in donorstabilisierten (**A**) und basenfreien Silylenkomplexen (**B**) sowie in NHSi-Komplexen (**C**).

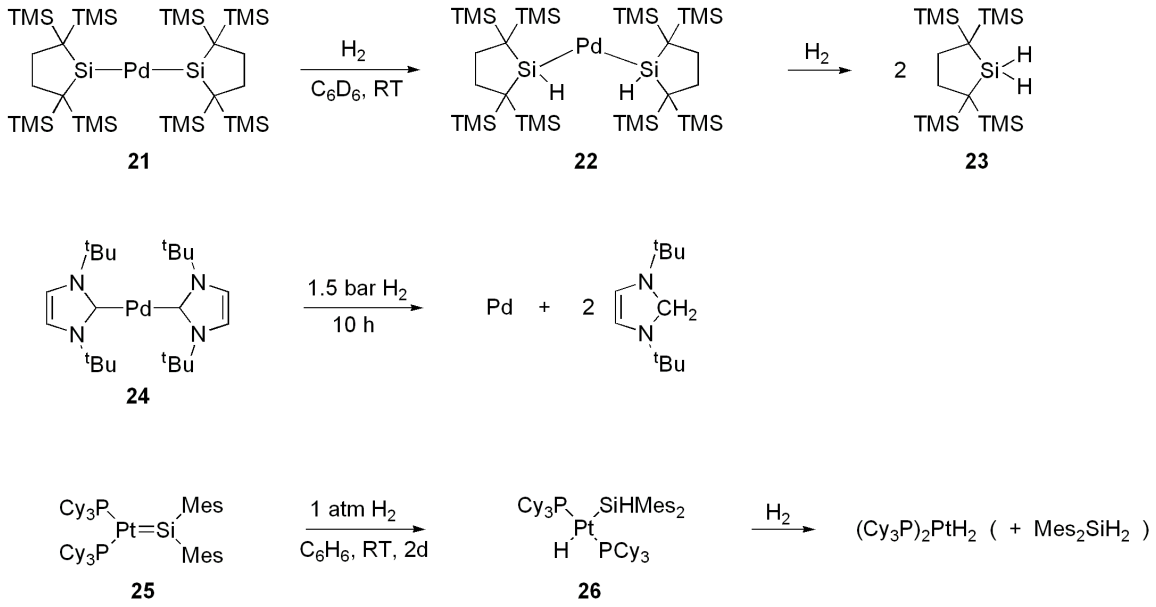
Es existieren zahlreiche Untersuchungen über die Natur der M-E-Bindung (E = C, Si) in Metall-Silylen-Komplexen im Vergleich zu Metall-Carben-Komplexen.[69–71] Jacobsen und Ziegler berechneten beispielsweise die σ- und π-Bindungsanteile in verschiedenen, einfachen Silylen-Chrom-Komplexen ($[(CO)_5Cr{=}SiR_2]$, mit SiR_2 = SiH_2, SiF_2, $SiCl_2$, $SiMe_2$, SiMe(OMe)), im Vergleich zu den analogen Carben-Komplexen. Es zeigte sich, dass in den Silylenkomplexen die π-Bindung relativ schwach ausgeprägt ist und die Silylene im Vergleich zu den Carbenen einen größeren σ-Bindungsanteil haben.[72] Die Silicium-Metall-Bindung ist daher stark polarisiert ($Si^{\delta+}$-$M^{\delta-}$)[70,72] und das elektronenarme Siliciumzentrum tendiert dazu, sich z.B. durch die Koordination von geeigneten Lewis-Basen wie THF oder Acetonitril (siehe Schema 1.9) zu stabilisieren.
Hier zeigen sich deutlichen Reaktivitätsunterschiede zwischen den Carben- und Silylenkomplexen. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Carbenkomplexen, insbesondere in NHC-Komplexen, ist vergleichsweise robust und die NHC-Liganden sind eher „passive“ Zuschauerliganden, die an einer Vielzahl von Reaktionen nicht direkt teilnehmen. Einige NHC-Komplexe sind sogar beständig gegenüber Wasser und Luftsauerstoff.[73–76] Im Gegensatz dazu ist die hochpolare Metall-Silicium-Bindung wesentlich reaktiver und das stark Lewis-saure Siliciumzentrum am Metall bestimmt die Reaktivität bei einer Vielzahl von Reaktionen. Dies erklärt unter anderem die ausgesprochene Empfindlichkeit von Silylenkomplexen gegenüber Feuchtigkeit. Die meisten Silylenkomplexe reagieren mit Wasser zu schwer charakterisierbaren Produktgemischen. In einigen Fällen konnten jedoch definierte Produkte erhalten werden. Dabei werden die Reaktionen mit einem primären nukleophilen Angriff auf das elektronenarme Siliciumzentrum eingeleitet. Bei der Hydrolyse des NHSi-Mo-Komplex **19** von Jutzi et al. wird ein Wassermolekül regioselektiv an die Si-Mo-Bindung unter Ausbildung des Hydroxysilyl-Mo-Hydrido-Komplexes **20** addiert (Schema 1.12).[77] Bei der Reaktion mit reaktiveren Silylenkomplexen kann es auch zur Si-M-Bindungsspaltung und zur formalen oxidativen Addition des H_2O an das Silylen unter Ausbildung von Hydroxysilanen oder Siloxanen kommen. Analog dazu findet auch bei der Reaktion des basenstabilisierten Ruthenium-Silylen-Komplexes **17** mit einem Überschuss an Alkohol (MeOH, EtOH oder

^{t}BuOH) eine quantitative Zersetzung zum entsprechenden Alkoxysilan und zum Acetonitril-Komplex statt (Schema 1.12).[78]



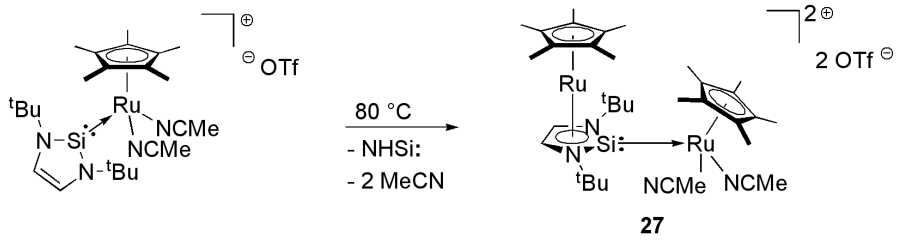
Schema 1.12: Reaktivität von Silylenkomplexen gegenüber Wasser und Alkoholen.

Die Untersuchungen zur Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen mit NHSi-Liganden ist im Vergleich zu den reaktiveren Silylenen rar. Kira et al. konnten beispielsweise nachweisen, dass der Bis(silylen)palladium-Komplex **21** sehr rasch bei Raumtemperatur H_2 addieren kann (Schema 1.13). Dabei ist der entstehende 12-Elektronenkomplex **22** im Gegensatz zum linearen 14-Elektronenkomplex **21** signifikant gewinkelt (Si-Pd-Si 97.0°).[79] Der Komplex **22** zersetzt sich bei einem Überschuss H_2 langsam zum entsprechenden Dihydrosilan **23**. Das freie Silylen **4** reagiert dagegen nicht mit molekularem Wasserstoff.
Der analoge $(NHC)_2Pd$-Komplex **24** zersetzt sich ebenfalls bei einem Überschuss H_2 zum entsprechenden Dihydroimidazol, während der freie Carbenligand nicht mit H_2 reagiert. Eine zum Bis(hydrosilyl)palladium-Komplex **22** analoge Zwischenstufe konnte jedoch nicht identifiziert und isoliert werden.[80]
Der basenfreie Mono-Silylen-Platin-Komplex **25** von Tilley et al. reagiert dagegen in Benzol mit H_2 langsam zum 1,2-Additionsprodukt **26**. Der Mechanismus ist nicht vollständig geklärt, es wird allerdings vermutet, dass zunächst eine oxidative Addition des H_2 an das Platinzentrum stattfindet mit einer anschließenden 1,2-Wasserstoffwanderung eines Hydrids zum Silylenliganden. Eine direkte 1,2-Addition an die Pt=Si-Bindung kann gleichwohl nicht ausgeschlossen werden. Es findet in diesem Fall ebenso eine langsame Zersetzung statt, allerdings findet man bei Raumtemperatur mittels ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie kein hydriertes Silylen sondern $(Cy_3P)_2PtH_2$. Erhöht man dagegen die Temperatur kann ein Gemisch von Mes_2SiH_2 und $(Cy_3P)_2PtH_2$ beobachtet werden.[81]



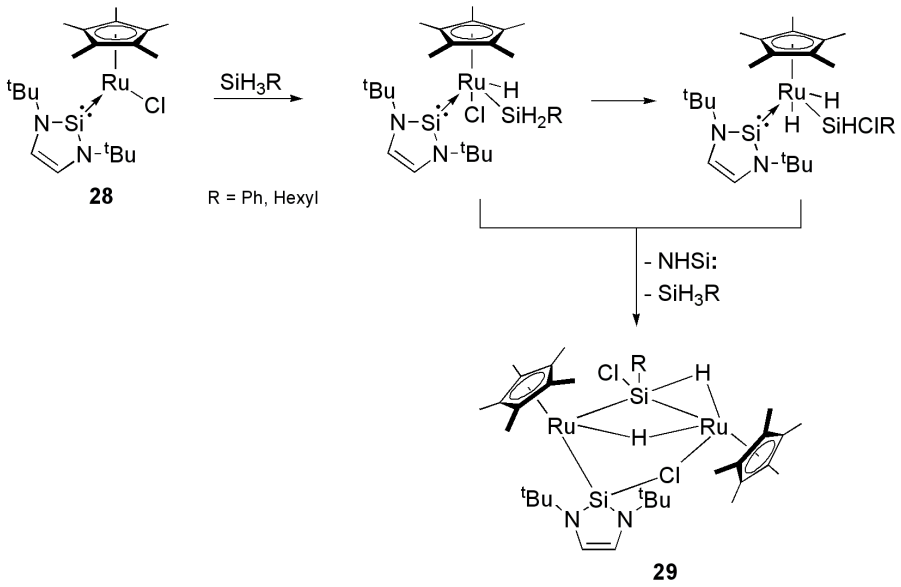
Schema 1.13: Reaktivität von vergleichbaren Silylen- und Carben-Komplexen mit H_2.

Des weiteren konnten Tilley et al. zeigen, dass das Silylen **1** im Komplex **27** nicht nur als ein σ-Donorligand sondern auch als ein η^5-koordinierter π-Elektronendonorligand dienen kann (Schema 1.14).[82]



Schema 1.14: Silylen **1** als η^1- und η^5-Ligand.

Die Reaktion des Silylenkomplexes **28** mit primären Silanen verläuft zum ungewöhnlichen zweikernigen Komplex **29**, bei dem das Si(II)-Zentrum des Silylenliganden zu Si(IV) oxidiert wurde (Schema 1.15). Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht vollständig verstanden. Vermutlich findet zunächst eine primäre oxidative Addition des Silans an **28** statt gefolgt von einem Austausch der Ru-Cl- und Si-H-Substituenten und einer Reaktion der beiden Zwischenstufen zum Endprodukt **29**.[82] In dem vergleichbaren Phosphan-Komplex Cp*(^{i}Pr$_3$P)RuCl bleibt der Phosphanligand dagegen unangetastet und die analoge Reaktion mit dem Silan $PhSiH_3$ verläuft rasch unter oxidativer Addition zum entsprechenden Cp*(^{i}Pr$_3$P)Ru(Cl)(H)(SiH_2Ph). Dies unterstreicht ebenfalls das besondere Potential der NHSi als beteiligte Liganden, während Phosphane wie auch NHCs als Zuschauerliganden an vielen vergleichbaren Reaktionen nicht direkt teilnehmen.



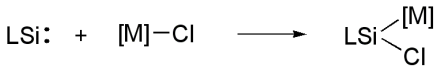
Schema 1.15: Reaktion des Silylen-Komplexes **28** mit primären Silanen.

Die Anzahl an bekannten Übergangsmetallkomplexen mit NHSi-Liganden ist bisher noch relativ klein und auch über die Reaktivität dieser Verbindungen ist bis dato nicht viel bekannt. Insbesondere von dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Silylen **5** waren zu Beginn dieser Arbeit noch keine Metallkomplexe bekannt. Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese von Übergangsmetallkomplexen des Silylens **5** und die Erforschung ihrer Struktur und Reaktivität.

2. Aufgabenstellung und Strategien zur Synthese von stabilen Übergangsmetall-Silylen-Komplexen

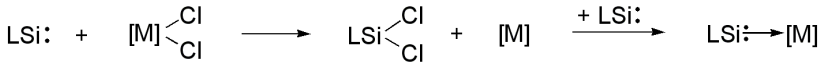
Die Chemie der *N*-heterocyclischen Silylene (NHSis) unterscheidet sich teilweise erheblich von der der reaktiven Silylene. Die Hauptursache dafür liegt vor allem bei den benachbarten Stickstoffatomen, die als π-Elektronendonoren das leere p-Orbital am Siliciumzentrum füllen können und somit die Lewis-Acidität am Siliciumzentrum erheblich senken. Die NHSi reagieren daher hauptsächlich mit dem freien Elektronenpaar als Lewis-Basen und sind gute 2-Elektronen-σ-Donorliganden für Übergangsmetallkomplexe.
Der Vorteil von NHSi-Liganden liegt in ihrer Stabilität. Sie kommen beispielsweise ohne zusätzliche Basenstabilisierung aus und ermöglichen die einfache Darstellung von dreifachkoordinierten (basenfreien) Übergangsmetall-Silylen-Komplexen. Neben den in der Einleitung vorgestellten Synthesemethoden für Silylenkomplexe ermöglichen die NHSi aufgrund ihrer einfachen Handhabung eine direkte Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen, dabei können prinzipiell vier verschiedene Reaktionspfade durchschritten werden:

1. *Insertion in eine Metall-Halogen-Bindung*: Bei Reaktionen mit Metallhalogeniden kann sich das Silylen in die Metall-Halogen-Bindung einschieben. Dabei wird allerdings kein Silylen- sondern ein Silyl-Metall-Komplex gebildet.



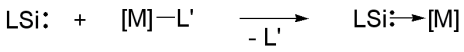
Schema 2.1: Insertion eines Silylens in eine Metall-Halogen-Bindung.

2. *Reduktion einer Metall-Halogen-Verbindung*: Bei Reaktionen mit halogenhaltigen Metallverbindungen kann das Silylen auch als Reduktionsmittel wirken und die Halogenide unter Bildung eines Dihalogensilans vollständig abstrahieren. Das gebildete, niedrigkoordinierte Metallfragment kann nun im nächsten Schritt ein weiteres Äquivalent Silylen zum entsprechenden Silylen-Metall-Komplex anlagern. Bei dieser Reaktion wird ein Äquivalent Silylen als Reduktionsmittel geopfert, um zum gewünschten Silylen-Metall-Komplex zu gelangen.



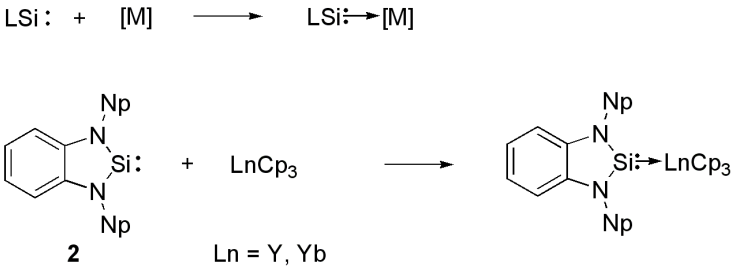
Schema 2.2: Silylen als Reduktionsmittel.

3. *Ligandensubstitution*: Silylene sind wie Carbene oder Phosphane neutrale, starke σ-Donorliganden und können am Metallzentrum vorhandene Liganden wie z.B. Carbonyle, Phosphane oder Olefine in einer klassischen nukleophilen Substitutionsreaktion ersetzen.



Schema 2.3: Substitution am Metallkomplex.

4. *Addition an das Metallzentrum*: Das Silylen kann auch direkt an das Metallzentrum addieren. Dies ist zugleich die gradlinigste Methode zur Darstellung von Silylen-Metall-Komplexen. Voraussetzung hierfür ist ein Metallkomplex mit einer freien Koordinationsstelle sowie ein sterisch wenig anspruchsvolles Silylen, das sich problemlos anlagern kann. Eine solche Reaktion wird z.B. bei der Umsetzung des Silylens **3** mit Tris(cyclopentadienyl)-Komplexen von Lanthanoiden (Ln = Y und Yb) gefunden.[83]



Schema 2.4: Ligandenanlagerung.

Zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeit waren noch keine Übergangsmetallkomplexe des Silylens **5** bekannt und auch die Reaktivität von **5** war wenig untersucht.[45] Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, zunächst die Reaktivität des Silylens **5** gegenüber Übergangsmetallverbindungen nach den oben genannten Methoden 1-3 und die Darstellung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen zu untersuchen.
Die letzte der oben dargestellten Synthesemöglichkeiten (4) wurde für das Silylen **5** aus sterischen Gründen nicht näher untersucht, da die Arylgruppen an den Stickstoffatomen das Siliciumzentrum sehr gut abschirmen und somit eine einfache Addition an ein Metallzentrum verhindern würden.
Zunächst werden verschiedene Reaktionen des Silylens mit halogenhaltigen Metallverbindun-

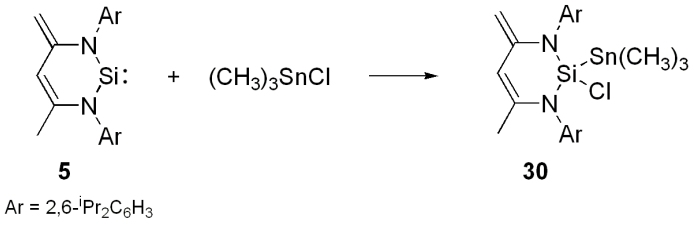
gen vorgestellt und es wird der Frage nachgegegangen, ob das Silylen **5** in der Lage ist, sich in eine Metall-Halogen-Bindungen einzuschieben oder ob es die Metallhalogenverbindung reduzieren kann. In den folgenden Abschnitten werden dann einige Substitutionsreaktionen vorgestellt und die entstandenen Silylenkomplexe hinsichtlich ihrer Reaktivität weiter untersucht.

3. Diskussion

3.1. Reaktivität gegenüber halogenhaltigen Metallkomplexen

3.1.1. Reaktion des Silylens 5 mit Me_3SnCl

Wie in der Einleitung erwähnt, reagiert das Silylen **5** bereitwillig und selektiv mit halogenhaltigen Alkanen und Silanen wie z.B. $CHCl_3$ oder $MeSiCl_3$ zum 1,1-Additionsprodukt.[52] Auch die analoge Reaktion des Silylens **5** mit der Hauptgruppenmetallhalogen-Verbindung Me_3SnCl führt zum entsprechenden Sn-Cl-Insertionsprodukt **30**. Ein mögliches 1,4-Additionsprodukt, wie es für die Reaktionen mit Halogenalkanen und -silanen diskutiert wird (siehe Schema 1.8, S. 10),[52] konnte nicht beobachtet werden.



5 **30**

Ar = 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$

Schema 3.1: Insertion des Silylens **5** in eine Sn-Cl-Bindung.

Bei der Reaktion des Silylens **5** mit Me_3SnCl in Toluol bildet sich das Silylstannan **30**. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Aufnehmen des Rohproduktes in Hexan konnte **30** nach Filtration als farbloser Feststoff in guten Ausbeuten (72 %) isoliert werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **30** zeigt die Anwesenheit der exocyclischen Methylengruppe. Die CH_2-Protonen sind chemisch nicht äquivalent und erscheinen somit als zwei separate Singuletts bei δ = 3.44 und 4.07 ppm. Das charakteristische Resonanzsignal für das γ-H-Atom im Ligandenrückgrat ist im Vergleich zum freien Silylen kaum verschoben und erscheint bei δ = 5.43 ppm. Durch die 1,1-Addition des Me_3SnCl an das Siliciumzentrum wird die ursprüngliche C_s-Symmetrie des Silylens **5**, mit einer Spiegelebene in der C_3N_2Si-Ringebene, aufgehoben und die vier Isopropylgruppen der aromatischen Reste sind anisochron. Daraus resultieren nun vier Septetts für die Methingruppen im Bereich von δ = 3.5 - 4.0 ppm sowie

acht Dubletts für die CH_3-Gruppen im Bereich von δ = 1.1 - 1.4 ppm. Im ^{13}C-NMR sind ebenfalls insgesamt vier Signale für die CH-Gruppen (δ = 28 - 30 ppm), acht Signale für die CH_3-Gruppen (δ = 24 - 27 ppm) und 12 Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome zu erkennen.
Die chemische Verschiebung des Silylstannans **30** im ^{29}Si-NMR liegt bei δ = -17.5 ppm und ist vergleichbar mit anderen vierfach koordinierten 1,1-Additionsprodukten des Silylens **5** mit Halogenalkanen und -silanen (δ = -41.7 ppm bis -26.3 ppm).[52] Die chemische Verschiebung im ^{119}Sn-NMR beträgt δ = -116.5 ppm. Der analytische Vorteil von Zinnverbindungen sind die beiden NMR-aktiven Kerne ^{117}Sn und ^{119}Sn. Beide haben einen Kernspin I = $^1/_2$ bei einer natürlichen Häufigkeit von 7.6 % (^{117}Sn) und 8.6 % (^{119}Sn). Der dritte NMR-aktive Kern (^{115}Sn mit I = $^1/_2$, 0.35 % natürliche Häufigkeit) ist deutlich weniger empfindlich und wird daher hier nicht beobachtet. Somit treten sowohl im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum für die Methylgruppen des $Sn(CH_3)_3$-Fragments als auch im ^{29}Si-NMR-Spektrum jeweils zwei charakteristische Sn-Satelliten auf, die sich durch die Kopplung der jeweiligen Kerne mit ^{117}Sn bzw. mit ^{119}Sn ergeben ($^2J(^{117}\text{Sn,H})$ = 51.4 Hz und $^2J(^{119}\text{Sn,H})$ = 54.0 Hz, $^1J_{^{117}\text{Sn,C}}$ = 297 Hz und $^1J_{^{119}\text{Sn,C}}$ = 311 Hz, $^1J_{^{117}\text{Sn,Si}}$ = 903 Hz und $^1J_{^{119}\text{Sn,Si}}$ = 945 Hz).
Die Struktur von **30** konnte ebenfalls mittels EI-Massenspektrometrie verifiziert werden. Der Molekülionenpeak bei m/z = 644 (6 %) zeigt das erwartete Isotopenmuster. Fragmentationen wie z.B. der Verlust einer (m/z = 629, 7 %) oder drei CH_3-Gruppen (m/z = 599, 4 %) und die Abspaltung des $SnMe_3$-Fragments (m/z = 479, 36 %) können ebenso mit den entsprechenden Isotopenmustern nachgewiesen werden.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer gesättigten Hexanlösung bei -20 °C erhalten. Verbindung **30** kristallisiert in Form von farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Wie erwartet ist das Siliciumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt aus der Ebene des Liganden (aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1 und N2) um 60.0 pm heraus (siehe Abb. 3.2 und Tab. 3.1). Der Faltungswinkel, der zwischen der C_3N_2-Ligandenebene und der N_2Si-Ebene aufgespannt wird, beträgt 34.4° und ist noch etwas größer als beim 1,1,1-Trichlorethan-Addukt $LSi(C(Me)Cl_2)Cl$ **31** (33.1°) und deutlich größer als im Trichlorsilan-Additionsprodukt **32**.[52]
Der N1-Si-N2-Winkel beträgt 104.8° und ist gegenüber den vergleichbaren Insertionsprodukten **31** und **32** etwas verringert, während die Si-N-Bindungen innerhalb des Ringsystems mit durchschnittlich 172.7 pm etwas verlängert sind. Die Si-N-Bindungen sind im Vergleich zu typischen Si-N-Einfachbindungen relativ kurz. Dies weist auf einen erhöhten s-Charakter der Si-N-Bindungen mit einer gewissen π-Wechselwirkung hin, die gegenüber **31** und **32** etwas schwächer ausgeprägt ist.
Die Si-Sn-Bindungslänge beträgt 258.8 pm und ist nur wenig kürzer als im vergleichbaren *N*-heterocyclischen (Chlorosilyl)stannan **33** (263.0 - 264.2 pm) von Denk et al.[84] oder im Silylstannan **34** (259.7 - 260.4 pm) von Malella et al. (Abb. 3.1).[85] Die Si-Cl-Bindungslänge

ist mit 211.0 pm etwas länger als in den analogen 1,1-Insertionsprodukten des Silylens mit $MeCCl_3$ (**31**: 206.6 pm) oder $HSiCl_3$ (**32**: 208.2 pm), liegt jedoch im Bereich der vergleichbaren Verbindung **33** (209.3 - 211.6 pm).
Die Abstände der exocyclischen C-C-Bindungen (C1-C2 und C4-C5) liegen beide zwischen denen einer typischen Einfachbindung und einer typischen Doppelbindung. Dies kann mit einer Lagefehlordnung erklärt werden, bei der sich die C=C-Doppelbindung einmal auf der Position C1-C2 befindet und einmal auf der Position C4-C5, sodass sich insgesamt für beide eine gemittelte Bindungslänge ergibt.

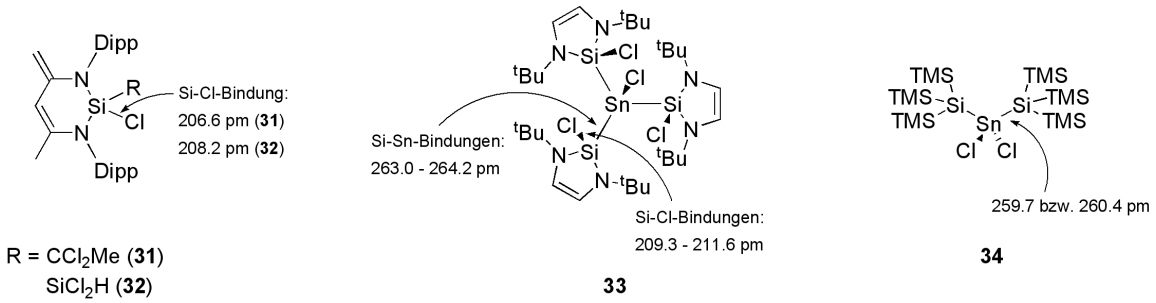


Abb. 3.1.: Vergleich der Si-Sn- und Si-Cl-Bindungslängen im 1,1,1-Trichlorethan-Addukt **31** und im Trichlorsilan-Addukt **32** sowie in den Silylstannanen **33** und **34** (TMS = $Si(CH_3)_3$, Dipp = 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$).

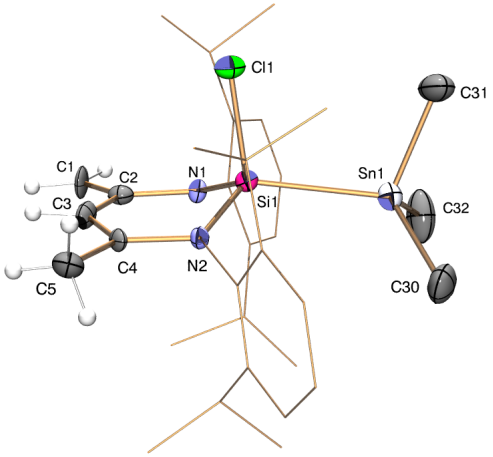


Abb. 3.2.: Molekülstruktur von **30**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.1.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **30** im Vergleich mit **31** und **32**[52] (α = Faltungswinkel zwischen der C_3N_2-Ligandenebene (C2, C3, C4, N1, N2) und der N_2Si-Ebene (N1, N2, Si)).

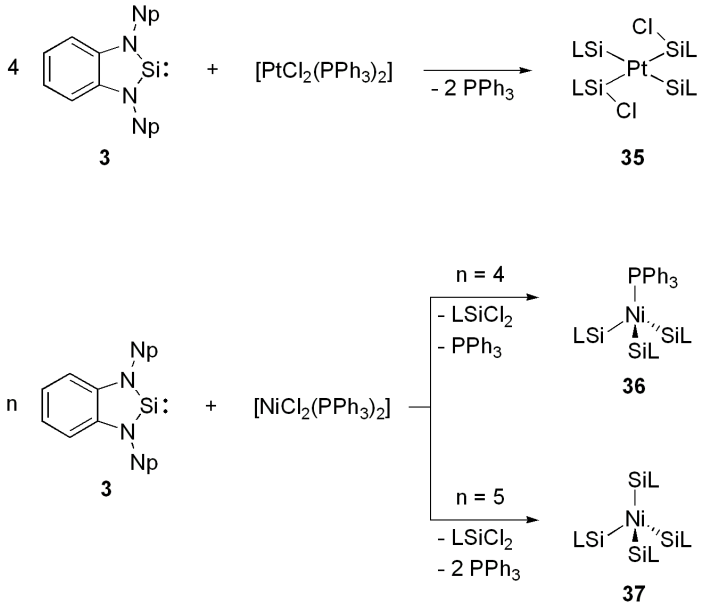
	$LSi(SnCl_3)Cl$ **30**	$LSi(C(Me)Cl_2)Cl$ **31**	$LSi(Si(H)Cl_2)Cl$ **32**
Si-Sn	258.8	-	-
Si-Cl	211.0	206.6	208.2
Si-N1	173.0	172.2	170.2
Si-N2	172.4	171.4	171.3
C1-C2	140.8	137.6	135.3
C2-C3	140.5	144.6	143.2
C3-C4	140.2	136.8	135.7
C4-C5	144.8	146.0	146.7
C2-N1	142.7	141.5	141.7
C4-N2	141.4	140.9	141.6
N1-Si-N2	104.8	105.1	105.6
α	34.4	33.1	23.7

3.1.2. Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden

Neben den Untersuchungen der Reaktivität des Silylens mit hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen ist das Ziel dieser Arbeit vor allem die Untersuchung des Silylens bezüglich der Reaktivität mit Übergangsmetallkomplexen. Dazu wurde das Silylen **5** zunächst mit verschiedenen Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt. Als Vorbild dienten Reaktionen, die auch mit den Silylenen **1** und **3** durchgeführt wurden, um die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Ligandeneigenschaften von **5** leichter mit denen bekannter Silylene vergleichen zu können.

Lappert, Gerhus et al. zeigten beispielsweise, dass das Silylen **3** sowohl in eine Metall-Halogen-Bindung insertieren als auch eine halogenhaltige Metallverbindung reduzieren kann (siehe Schema 3.2).[86] Die Reaktion von vier Äquivalenten des Silylens **3** mit $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ in Benzol liefert bei Raumtemperatur den Komplex *trans*-$[Pt(LSiCl)_2(LSi)_2]$ **35**, in dem sich jeweils zwei Silylene in eine Pt-Cl-Bindung einschieben, während zwei weitere Silylenliganden

die vorhandenen Phosphane substituierten. Bei der Reaktion des Silylens **3** mit dem analogen Nickelkomplex $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ reduziert dagegen das Silylen die Ni(II)-Verbindung unter Cl-Abstraktion zum Ni(0). Dabei wird als reaktive Zwischenstufe eine (Chlorosilyl)-Ni(II)-Verbindung angenommen. Durch Anlagerung von drei Silylenliganden und Substitution eines Phosphans bildet sich der Phosphan-Nickel-Silylen-Komplex **36**; bei der Reaktion mit insgesamt fünf Äquivalenten Silylen entsteht der homoleptische Nickel-Silylen-Komplex **37**.



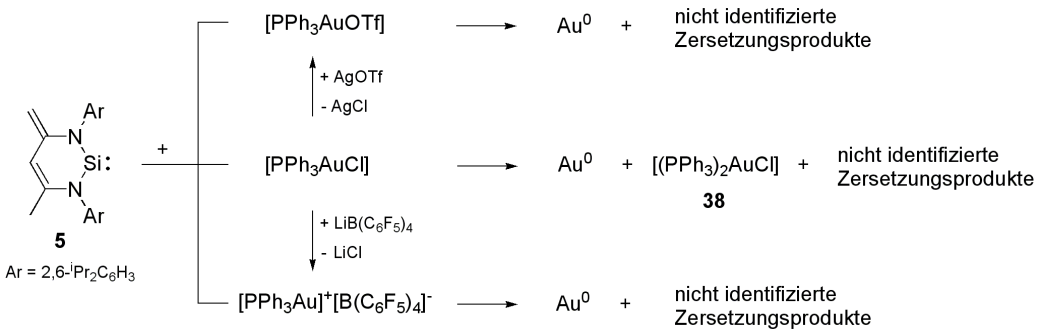
Schema 3.2: Reaktionen des freien Silylens **3** mit halogenhaltigen Übergangsmetallkomplexen.

Die entsprechenden Reaktionen mit dem zu untersuchenden Silylen **5** zeigten dagegen weder mit $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ noch mit $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ eine einheitliche Insertion in die M-Cl-Bindung. Auch nach mehreren Tagen Rühren einer Reaktionslösung des Silylens **5** mit $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ bei Raumtemperatur in Toluol konnten mittels ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie lediglich die Ausgangsverbindungen nachgewiesen werden. Wechselt man das Lösungsmittel zu THF oder DME oder erwärmt die Reaktionslösung auf ca. 50 °C erhält man eine komplizierte Mischung von Produkten. Im Produktgemisch der Reaktion in THF konnten mittels $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie unter anderem Spuren von Silylen-bis(triphenylphosphan)platin(0) **39** (δ = 48.1 ppm, $^1J_{P,Pt}$ = 3759 Hz, siehe Abschnitt 3.2.1) neben nicht umgesetztem Platinedukt (δ = 13.4 ppm, $^1J_{P,Pt}$ = 3673 Hz) nachgewiesen werden. Es ließ sich jedoch kein einheitliches Produkt isolieren.
Auch bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ in Toluol bei Raumtemperatur konnte nur ein Produktgemisch erhalten werden, aus dem sich kein einheitliches Produkt isolieren ließ.
Die fehlende Bereitschaft des Silylens **5** mit den beiden Verbindungen zu reagieren liegt möglicherweise an der geringen Löslichkeit von $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ und $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ in Toluol. In

anderen Lösungsmitteln wie z.B. THF oder DME sind jedoch nur komplizierte Produktgemische erhalten worden. Möglicherweise spielt auch die relativ große sterische Abschirmung des Silicium-Zentrums durch die Dipp-Gruppen eine Rolle.

Interessant ist ebenfalls die Reaktion des Silylens **5** mit [(PPh_3)AuCl]. Evans und Mingos beschrieben die isolobale Natur des (PPh_3)Au^+-Fragments mit H^+ und CH_3^+.[87] Die d-Orbitale im (PPh_3)Au^+-Kation sind alle voll besetzt und die freien p_x- und p_y-Orbitale liegen energetisch zu hoch, um einen entscheidenden Einfluss auf die Bindungssituation zu haben. Das einfach besetzte, sp-hybridisierte Grenzorbital ähnelt dagegen in seiner Symmetrie und seiner relativen Energie dem isolobalen H^+. Auch in vielen Reaktionen verhält sich das (PPh_3)Au^+-Elektrophil ähnlich wie ein Proton.[88,89]
Aufgrund des sterischen Anspruches des (PPh_3)Au-Fragments könnte eine Insertion des Silylens **5** in die Au-Cl-Bindung erschwert sein. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass es als Elektrophil, ähnlich wie Me_3Si^+ oder Et_3Si^+,[45] in einer 1,4-Addition an die exocyclische Methylengruppe im Ligandenrückgrat bindet, während das Cl^--Ion an das elektronenarme Silicium bindet. Die Au(I)-Verbindung erweist sich jedoch als ein zu starkes Oxidationsmittel. Die Reaktion des Silylens **5** mit [(PPh_3)AuCl] in Toluol führte zu einer Redoxreaktion, die sich unter anderem durch die Abscheidung von feinverteiltem Gold in Form von lila-schwarzem Niederschlag äußerte (siehe Schema 3.3). Aus der Reaktionslösung konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse als [(PPh_3)$_2$AuCl] **38**[90] identifiziert werden konnten. Dieses kann sich durch Anlagerung von freiem Phosphan oder durch direkten Phosphan-Transfer von einem Gold-Phosphan-Cluster in der Reaktionslösung bilden.[91]
Wie bereits von unserer Arbeitsgruppe beschrieben, ist der Angriff eines Elektrophils auf die exocyclische Methylengruppe bei Verbindungen mit schwach koordinierenden Gegenionen gegenüber der Koordination an das freie Elektronenpaar am Silicium-Zentrum bevorzugt.[45] Um die Addition des Au-Elektrophils an die CH_2-Gruppe zu fördern, wurde daher der Chloroligand in [(PPh_3)AuCl] mit Silbertriflat bzw. $LiB(C_6F_5)_4$ durch das schwach koordinierende Triflat-Ion sowie durch $B(C_6F_5)_4^-$ unter der Bildung von „freien“ (PPh_3)Au^+-Kationen substituiert. Allerdings konnte auch mit diesen Verbindungen keine Addition von (PPh_3)Au^+ an die Methylengruppe nachgewiesen werden. Stattdessen wurde die Bildung von feinverteiltem Gold beobachtet.

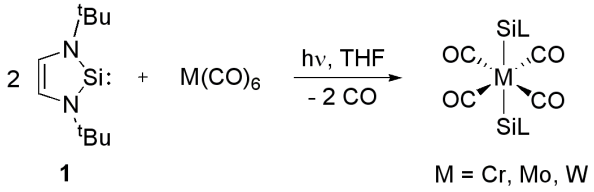
Reaktionen mit anderen halogenhaltigen Metallkomplexen (sowohl mit frühen als auch mit späten Übergangsmetallen) zeigten ebenfalls nur sehr unbefriedigende Ergebnisse. Entweder es findet keine Reaktion statt wie z.B. mit [$NiCl_2$(dppe)] oder [Cp_2ZrCl_2] oder es konnte wie z.B. bei der Reaktion mit [$Rh(PPh_3)_3Cl$] oder [$RuCl_2(cod)]_x$ aus dem Reaktionsgemisch kein Produkt identifiziert werden. Daher wurden die Untersuchungen mit weiteren halogenhaltigen Metallverbindungen nicht weiter verfolgt.



Schema 3.3: Reaktionen des freien Silylens **5** mit $[PPh_3Au]^+$-Verbindungen.

3.2. Substitution an Metallkomplexen

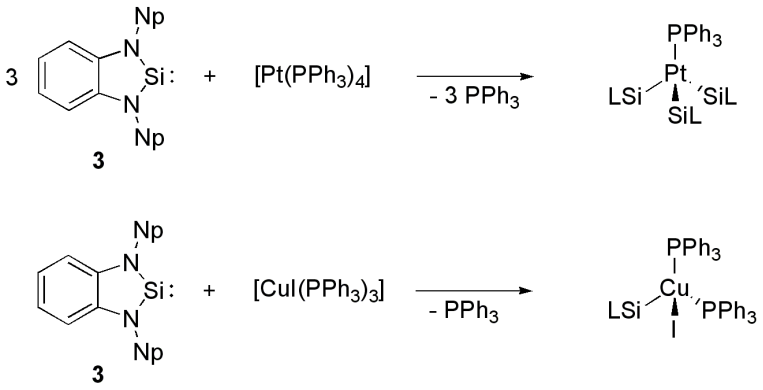
Ein geeigneter Ansatz zur Darstellung von Silylen-Metall-Komplexen ist die Substitution von z.B. Phosphan-, Carbonyl- oder Olefin-Liganden am Metallzentrum. Auch hierbei zeigten sich signifikante Unterschiede in der Reaktivität des untersuchten Silylens **5** im Vergleich zu den anderen NHSis **1** und **3**.
Das Silylen **1** lässt sich beispielsweise in THF-Lösung in Gegenwart von $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) durch Bestrahlung zu den entsprechenden Bis(silylen)metallcarbonyl-Komplexen umsetzen.[92]



Schema 3.4: Reaktionen des Silylens **1** mit Metallcarbonylkomplexen.

Und für das Silylen **3** sind einige Beispiele bekannt, in denen es in der Lage ist, Phosphanliganden zu substituieren (Schema 3.5).[93]

Analoge Reaktionen mit dem Silylen **5** führten dagegen nicht zu den entsprechenden Silylen-Metall-Komplexen. Mit dem Silylen **5** konnten weder mit $[W(CO)_5(thf)]$, das *in situ* durch Bestrahlen von $[W(CO)_6]$ in THF erhalten werden kann, noch mit $[W(CO)_3(MeCN)_3]$ die entsprechenden Silylen-Wolframcarbonyl-Komplexe gebildet werden. Mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie konnte jeweils das freie Silylen nachgewiesen werden. Und auch bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Pt(PPh_3)_4]$ konnten in der Reaktionslösung lediglich die Ausgangsverbindungen beobachtet werden.

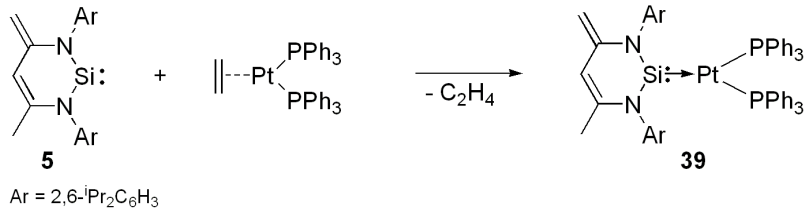


Schema 3.5: Substitutionen von Phosphanliganden durch das Silylen **3**.

Die Ursache liegt möglicherweise bei den sperrigen Dipp-Substituenten an den Stickstoffatomen des Silylens, die das Silicium-Zentrum stark abschirmen. In Analogie zu den Kegelwinkeln bei Phosphanen[94] ergibt sich für das Silylen **5** ein Kegelwinkel von etwa $\theta \approx 155°$. Insbesondere für Substitutionsreaktionen, die nach einem assoziativen Mechanismus verlaufen würden, ist so ein nukleophiler Angriff des Silylens **5** auf ein Metallzentrum erschwert.

3.2.1. Reaktion des Silylens mit $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$

Mehr Erfolg verspricht die Substitution des Ethylenliganden im dreifach koordinierten $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$-Komplex, da das trigonal-planar koordinierte Metallzentrum leichter für einen nukleophilen Angriff durch das sterich anspruchsvolle Silylen **5** zugänglich ist. Aufgrund der Labilität des Ethylenliganden ist $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ ein idealer Precursor für zahlreiche Platinkomplexe.[95–97]



Schema 3.6: Synthese des Silylen-Platin-Komplexes **39**.

Bei der Umsetzung von $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ mit dem Silylen **5** in Toluol wird jedoch nicht nur der erwartete Silylen-Komplex **39** gebildet. Bei der Aufarbeitung mit Hexan bleibt ein gelber unlöslicher Feststoff zurück, welcher nach Umkristallisation aus Toluol als der Platinkomplex $[Pt(PPh_3)_3]$ röntgenspektroskopisch identifiziert werden konnte. Die ^{31}P-Resonanz die-

ser Verbindung erscheint bei $\delta = 49.5$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{1}J_{\mathrm{P,Pt}} = 4462$ Hz und entspricht der Literatur.[98]
Aus der Hexanlösung fällt bei -20 °C der Silylen-Platin-Komplex **39** als rotbraunes Pulver in moderaten Ausbeuten (21 %) aus. Auch durch mehrmaliges Umkristallisieren konnten keine Einkristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Struktur von **39** lässt sich jedoch durch Multikern-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie des Pulvers eindeutig belegen.
Zusätzlich konnte aus der Hexanlösung auch der dinukleare Platinkomplex $[(PPh_3)Pt(\mu\text{-}PPh_2)]_2$ in Form von orange-roten Blöcken kristallisiert und röntgenspektroskopisch identifiziert werden.[99]

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Platin-Silylen-Komplexes **39** ist deutlich die exocyclische Methylengruppe erkennbar. Beide Protonen sind magnetisch nicht äquivalent und erzeugen jeweils ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 3.27$ und 4.01 ppm. Die ^{13}C-Resonanz bei $\delta = 87.2$ ppm lässt sich der CH_2-Gruppe zuordnen. Das Singulett im ^{1}H-NMR-Spektrum bei $\delta = 1.60$ ppm erscheint mit einer Intensität von drei Protonen und entspricht somit nur einer einzigen exocyclischen CH_3-Gruppe. Dies weist klar auf ein intaktes Ligandenrückgrat hin.
Das Resonanzsignal des γ-H-Atoms ist im Vergleich zum freien Silylen ($\delta = 5.45$ ppm) im ^{1}H-NMR-Spektrum merklich verschoben und erscheint bei $\delta = 5.60$ ppm. Auch das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR weist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 48.1$ ppm auf eine erfolgreiche Umsetzung des $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ ($\delta = 33.7$ ppm, $^{1}J_{\mathrm{P,Pt}} = 3740$ Hz) hin. Die ^{195}Pt- und ^{29}Si-Satelliten des Signals haben Kopplungskonstanten von $^{1}J_{\mathrm{P,Pt}} = 3756$ Hz und $^{2}J_{\mathrm{P,Si}} = 117$ Hz. Die Si-P-Kopplungskonstante erscheint ebenfalls im entsprechenden ^{29}Si-NMR-Spektrum und ist vergleichbar mit anderen Silylenbis(phosphan)platin(0)-Komplexen.[81] Das Triplett-Aufspaltungsmuster zeigt, dass das Silicium mit zwei Phosphorkernen koppelt und somit am Platinzentrum beide Phosphanliganden gebunden bleiben, während das Silylen an das Pt koordiniert.
Sowohl im ^{1}H- als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheint eine reduzierte Anzahl an Signalen für die vier Isopropylgruppen der Arylreste (^{1}H-NMR: vier Dubletts im Bereich $\delta = 0.6$ - 1.4 ppm für die acht CH_3-Gruppen und zwei Septetts bei $\delta = 3.73$ und 4.01 ppm für die vier CH-Gruppen; ^{13}C-NMR: vier Signale für die acht CH_3-Gruppen im Bereich $\delta = 24.6$ - 26.0 ppm und zwei Signale für die CH-Gruppen bei $\delta = 28.9$ und 29.2 ppm). Dies weist darauf hin, dass die C_s-Symmetrie des Silylenliganden mit einer Spiegelebene entlang der C_3N_2-Ligandenebene erhalten blieb. In dieser Ebene befinden sich auch das Si-Atom und das Pt-Atom. Dies wird ebenfalls für andere dreifach koordinierte Komplexe des Silylens **5** gefunden, die in den folgenden Abschnitten dieser Arbeit diskutiert werden.

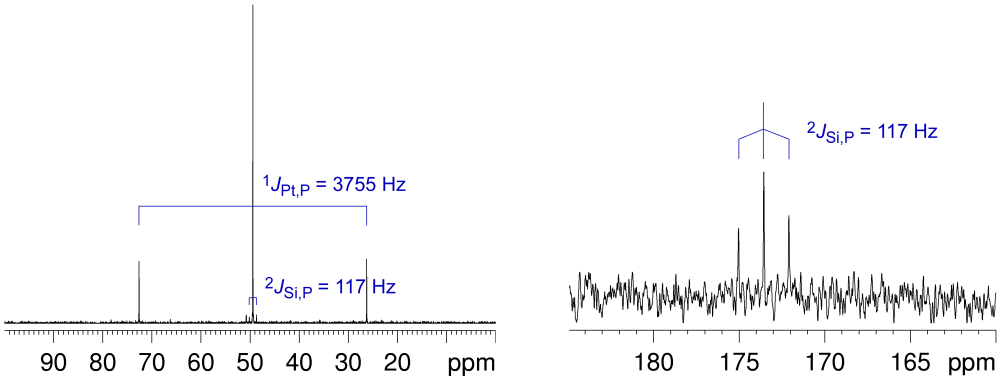


Abb. 3.3.: $^{31}P\{^1H\}$- (links) und ^{29}Si-NMR-Spektrum (rechts) von LSi:→$Pt(PPh_3)_2$ **39**.

Ein interessantes Phänomen zeigt sich im ^{13}C-NMR-Spektrum bei den Triphenylphosphangruppen. Hier erscheint sowohl für die C_{ipso}- als auch für die C_{ortho}-Atome der PPh_3-Gruppen ein Pseudo-Triplett. Dies ergibt sich aus dem ABX- bzw. AA'X-Spinsystem für die betrachteten ^{13}C-Kerne (= X-Kern). Aufgrund der sehr geringen relativen Häufigkeit der ^{13}C-Isotope ist das jeweils betrachtete ^{13}C-Atom mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit der einzige ^{13}C-Kern im Molekül. Somit sind die beiden Phosphoratome nicht mehr äquivalent (A = P-Atom mit nur ^{12}C-haltigen Phenylringen, B = P-Atom mit einem ^{13}C-haltigen Phenylring). Aufgrund des Isotopeneffekts des direkt an das Phosphoratom (B) gebundene ^{13}C-Atoms, ändert sich auch die chemische Verschiebung des B-Kerns. Diese Änderung $\Delta\delta_{AB}$ ist jedoch in den meisten Fällen vernachlässigbar klein, sodass beide Kerne als chemisch äquivalent betrachtet werden können und sich das Spinsystem zum AA'X-Spinsystem vereinfacht. Durch die Kopplung des ^{13}C-Kerns mit den beiden Phosphoratomen ($^1J_{P,C}$ und $^3J_{P',C}$) sowie der Kopplung $^2J_{P,P'}$ kommt es im X-Teil zu einer Aufspaltung der Resonanz in fünf Linien (siehe Abb. 3.4). Die relative Höhe der einzelnen Linien ist dabei abhängig vom Verhältnis der Werte für $^1J_{P,C}$, $^3J_{P',C}$ und $^2J_{P,P'}$, sodass die beiden äußeren Linien manchmal nicht mehr beobachtet werden können. Der Frequenzabstand der beiden mittleren Linien beträgt dabei $|^1J_{P,C} + {}^3J_{P',C}|$ und der Frequenzabstand zwischen den äußersten Linien und der zentralen Linie gibt $^2J_{P,P'}$ wieder. Charakteristisch für ein ABX-Spektrum ist eine zusätzliche Aufspaltung der zentralen Linie.[100]

Im Fall des LSi:→$Pt(PPh_3)_2$-Komplexes **39** kann allerdings nicht zwischen einem ABX- und einem AA'X-Spinsystem unterschieden werden, es ist aufgrund der geringen Auflösung keine mögliche Aufspaltung der zentralen Linie des C_{ipso}-Multipletts erkennbar. Die beiden äußeren Linien sind jeweils nicht zu erkennen, sodass sich für die C_{ipso}- und C_{ortho}-Atome die in Abb. 3.5 dargestellten pseudo-Tripletts ergeben. Aus den beiden äußeren Triplettlinien kann der Wert $|^1J_{P,C} + {}^3J_{P',C}|$ bestimmt werden, der für C_{ipso} 38.3 Hz beträgt und für C_{ortho} 15.3 Hz.

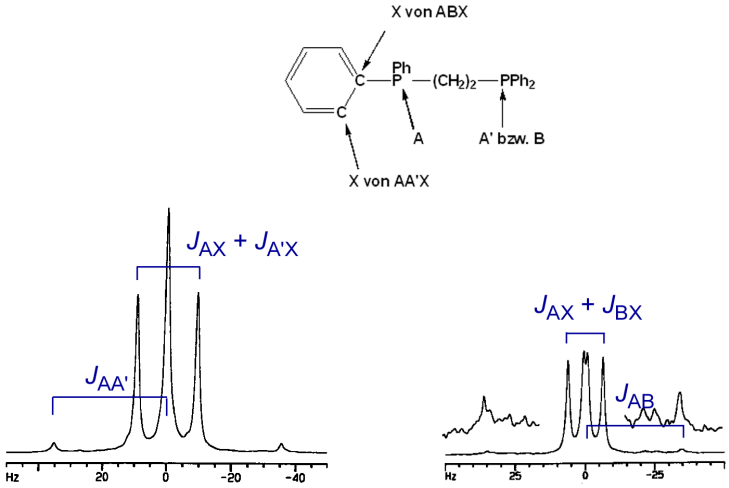


Abb. 3.4.: Beispiele für ein AA'X- (links: PPh-C_{ortho} von dppe ($^2J_{PC}$ = 18.5 Hz, $^5J_{P'C}$ = 0 Hz, $J_{PP'}$ = 35 Hz)) und ein ABX-Aufspaltungsmuster (rechts: PPh-C_{ipso} von dppe ($^1J_{PC}$ = 12.6 Hz, $^4J_{P'C}$ = 0 Hz, $J_{PP'}$ = 35 Hz, $\Delta\nu_{PP'}$ = 4 Hz)).[100]

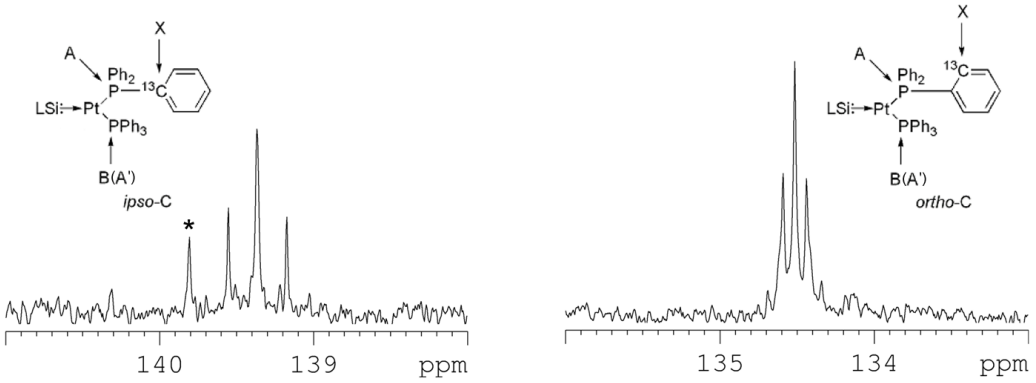
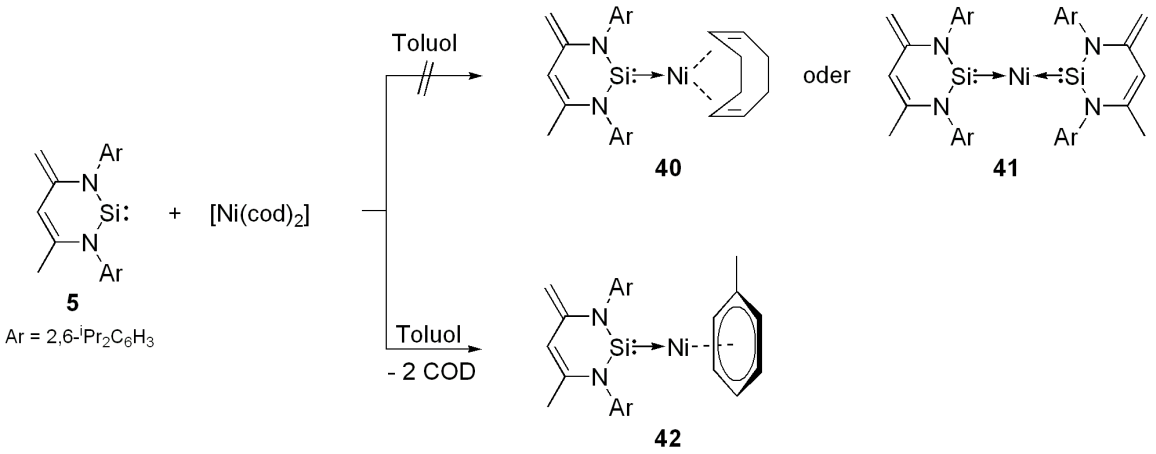


Abb. 3.5.: Aufspaltung der ^{13}C-NMR-Resonanzen von C_{ipso} und C_{ortho} der PPh_3-Liganden in (**39**) aufgrund eines ABX (bzw. AA'X)-Spinsystems. (Das Signal bei δ = 139.8 ppm (*) gehört nicht zum Aufspaltungsmuster des C_{ipso}.)

3.3. η^6-Aren-Komplexe



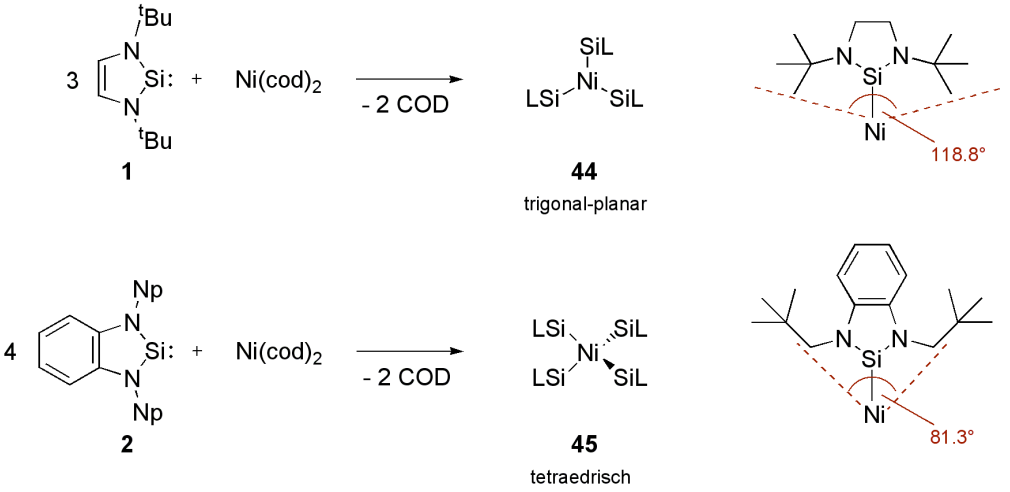
Schema 3.7: Darstellung des Silylen-(η^6-Toluol)-Nickel-Komplexes **42**.

Bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Ni(cod)_2]$ in Toluol wird nicht der mögliche heteroleptische 16-Elektronenkomplex **40** mit einem Silylenliganden und einem cod-Liganden oder der homoleptische 14-Elektronenkomplexe **41** mit zwei Silylenliganden gebildet. Auch bei Verwendung von einem Überschuss an Silylen (LSi:/$[Ni(cod)_2]$ = 4/1) konnte kein Bis(silylen)nickel-Komplex beobachtet werden. Stattdessen bildet sich der ungewöhnliche Silylen-(η^6-Toluol)-Nickel-Komplex **42**.

Interessant ist hierbei der benötigte eineinhalbfache Überschuss an Silylen **5**. Wird das Silylen **5** stöchiometrisch mit $[Ni(cod)_2]$ umgesetzt, so kann mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie nicht umgesetztes $[Ni(cod)_2]$ nachgewiesen werden. Erhöht man den Silylenanteil auf mehr als 1,5 Äquivalente, so kann freies Silylen beobachtet werden. Diese ungewöhnliche Stöchiometrie ließ zunächst vermuten, dass in Lösung ein dynamischen Prozess auftritt, bei dem das NMR-Spektrum nur ein gemitteltes Spektrum von zwei Verbindungen aufzeigt. Jedoch zeigt eine Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Messung der Reaktion in Toluol-d_8 keine weiteren Signale. EPR-Spektroskopische Messungen konnten ebenfalls keine möglichen paramagnetischen Verbindungen nachweisen, welche NMR-inaktiv wären. Die Ursache für die ungewöhnliche Stöchiometrie ist noch ungeklärt.

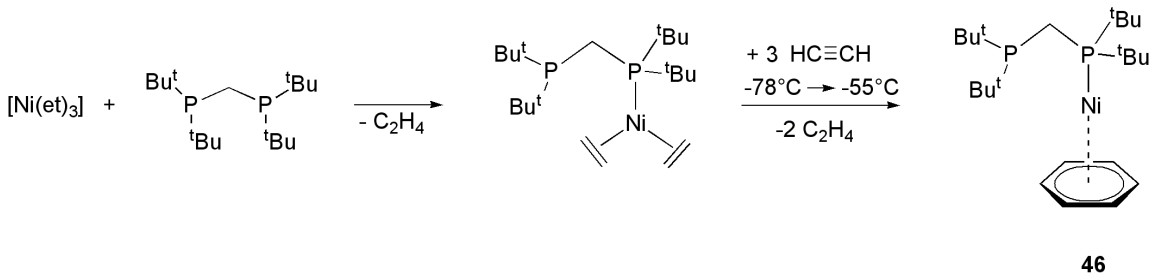
In Abwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittel z.B. bei der Durchführung der Reaktion in Hexan konnte nur ein kompliziertes Produktgemisch erhalten werden, bei dem sich mittels NMR-Spektroskopie (in C_6D_{12}-Lösung) kein Produkt identifizieren ließ. Bei Messung der Reaktionslösung in C_6D_6 konnten dagegen einige der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum dem (η^6-C_6D_6)-Komplex **43** (siehe Abschnitt 3.3.1) sowie freiem COD zugeordnet werden. Es wird daher vermutet, dass sich in Hexanlösung unter anderem der 16-Valenzelektronenkomplex **40** bildet, bei dem in Anwesenheit von C_6D_6 der cod-Ligand substituiert wird. Es gelang jedoch nicht, aus der Hexanlösung ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Im Gegensatz dazu erhielten West et al.[101] und Gerhus, Lappert et al.[86] in analogen Reaktionen homoleptische Silylen-Nickel-Komplexe. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des jeweiligen Silylens bildet sich bei der Reaktion von Silylen **1** mit $[Ni(cod)_2]$ in THF der trigonal-planare 16-Elektronenkomplex **44**, während mit Silylen **3** in Benzol der vierfach koordinierte 18-Elektronenkomplex **45** entsteht.

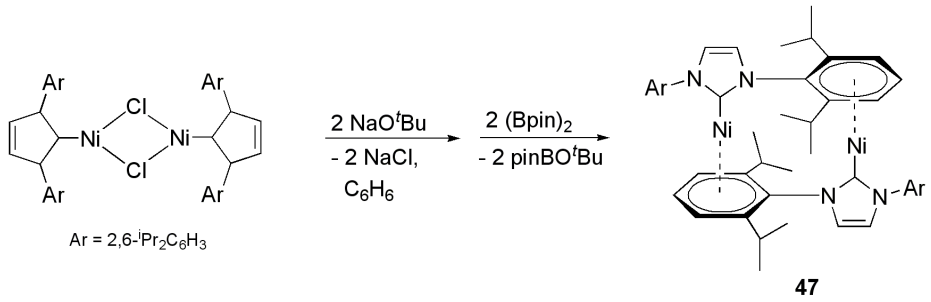


Schema 3.8: Reaktionen des Silylens **1** und des Silylens **3** mit $[Ni(cod)_2]$.

Nickel(0)-(η^6-Aren)-Verbindungen sind im Allgemeinen hoch reaktiv und zersetzen sich bereits bei sehr niedrigen Temperaturen. In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Beispiele bekannt. So kennt man schon seit einiger Zeit sogenannte „solvatisierte Nickelatome“ als Quelle für nullwertige Nickelkomplexe. Hierfür werden Ni-Atome mit Toluolgas bei -196 °C cokondensiert.[102] Da die Toluolliganden sehr labil sind und sich sehr leicht gegen andere Liganden austauschen lassen, ist das Bis(toluol)nickel noch reaktiver als Tris(ethylen)nickel(0). So sind auch schwer zugängliche Komplexe wie z.B. einige homoleptische Stannylenkomplexe synthetisierbar.[103] Bis(toluol)nickel ist allerdings thermisch nicht stabil und zersetzt sich oberhalb -50 °C unter Freisetzung von Toluol und fein verteilten Nickelpartikeln.
Bislang sind nur zwei weitere Beispiele bekannt, in denen Nickel(0)-(η^6-Aren)-Komplexe stabil genug sind, um auch röntgenspektroskopisch untersucht werden zu können: der Phosphan-Ni^0(η^6-Benzol)-Komplex **46**[104] und der dimere NHC-Komplex **47**[105] (siehe Schema 3.9 und Schema 3.10). Verbindung **46** wird aus dem entsprechenden Phosphan-bis(η^2-Ethylen)Ni-Komplex durch Cyclotrimerisierung von Acetylen am Nickelzentrum erhalten. Verbindung **47** bildet sich durch Reduktion des Chloro-verbrückten Nickel-Carben-Komplexes $[(NHC)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ mit NaO^tBu und Bis(pinacolato)diboran(6) und Stabilisierung des Monomers [(NHC)Ni] mit einem Arylrest eines zweiten Moleküls. In aromatischen Lösungsmitteln wie beispielsweise C_6D_6 wird die Dissoziation des Dimers unter Bildung der entsprechenden $[(NHC)Ni(C_6D_6)]$-Verbindung angenommen.



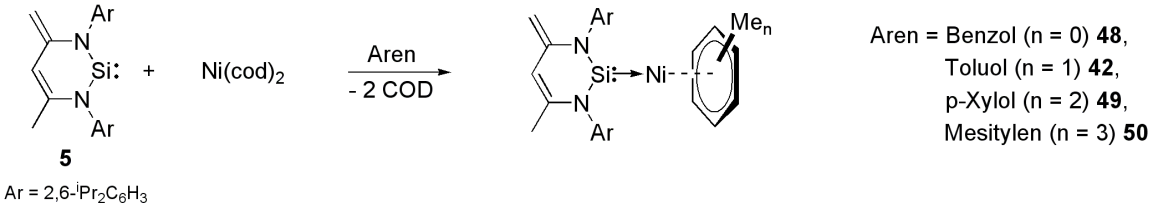
Schema 3.9: Bildung des η^6-Arenkomplexes **46**.



Schema 3.10: Bildung des η^6-Arenkomplexes **47**.

3.3.1. Beschreibung der LSi:→Ni(η^6-Aren)-Komplexe

Dem Protokoll der Darstellung des (η^6-Toluol)-Komplexes **42** folgend, wurden weitere Aren-Komplexe dargestellt, um den in Abschnitt 3.3.2 diskutierten Austausch der Arenliganden näher zu untersuchen. Dazu wurde ein Überschuss von Silylen **5** mit [Ni(cod)$_2$] in den entsprechenden Arenen (Benzol, *para*-Xylol bzw. Mesitylen) als Lösungsmittel umgesetzt. Nach Aufarbeitung in Hexan konnten die LSi:→Ni(η^6-Aren)-Komplexe **42** sowie **48**, **49** und **50** in moderaten Ausbeuten (von 20 - 66 % bezogen auf [Ni(cod)$_2$]) isoliert werden.



Schema 3.11: Synthese der Silylen-Ni^0(Aren)-Komplexe **48**, **42**, **49** und **50**.

Während die Verbindungen **48**, **42** und **50** in Form von orangeroten Blöcken sehr gut aus gesättigten Hexanlösungen kristallisieren, bildet der *p*-Xylol-Komplex **49** stattdessen dünne Plättchen, welche stark miteinander verwachsen sind. Es konnten keine Einkristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.
Strukturell unterscheiden sich die (η^6-Aren)-Komplexe kaum voneinander. Die Ni-Zentren sind auf der einen Seite vom Silylenliganden gebunden und auf der anderen Seite vom planaren Arenliganden annähernd symmetrisch η^6-koordiniert. Der Abstand des Nickelatoms zum Arenliganden (Abstand Ni1 vom Zentroid der Ebene der Aren-C-Atome) beträgt 159.3 - 160.7 pm und ist somit vergleichbar mit dem Phosphan-Ni^0(η^6-Benzol)-Komplex **46**[104] (160.6 pm). Daraus ergibt sich eine mittlere Bindungslänge für Ni-$C_{Arenring}$ von 211.9 - 213.1 pm.
Der Silylenligand ist innerhalb der C_3N_2-Ebene planar und das Si-Atom befindet sich mit einer Abweichung von 4.1 - 10.2 pm in dieser Durchschnittsebene. Beide Ebenen (C_3N_2 und Aren) stehen praktisch senkrecht aufeinander (88.3 - 89.2°).
Die beiden Si-N-Bindungen sind mit jeweils 173.3 - 174.0 pm vergleichbar mit denen des freien Silylens **5** und sind etwas kürzer als typische Si-N-Einfachbindungen ($\approx$ 1.76 pm) und weisen damit auf eine gewisse π-Donorstabilisierung durch die beiden Aminosubstituenten in das freie p-Orbital des Siliciumatoms hin. Die N1-Si-N2-Bindungswinkel sind mit 99.3 - 100.1° vergleichbar mit dem des freien Silylens (99.3°).

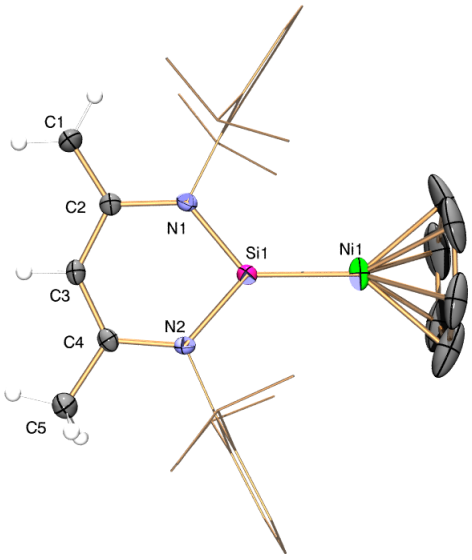


Abb. 3.6.: Molekülstruktur des Ni(0)-Benzol-Komplexes **48**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

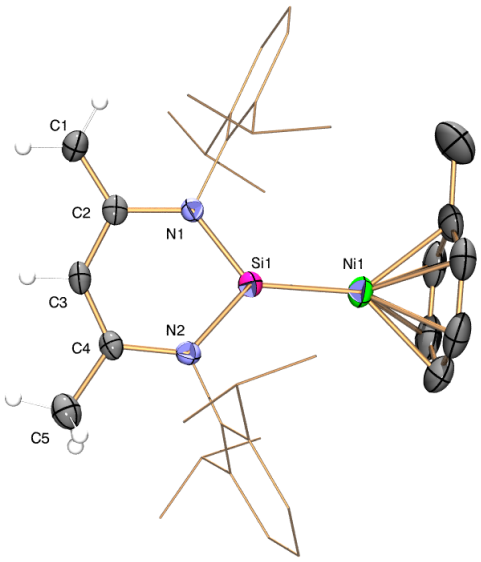


Abb. 3.7.: Molekülstruktur des Ni(0)-Toluol-Komplexes **42**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

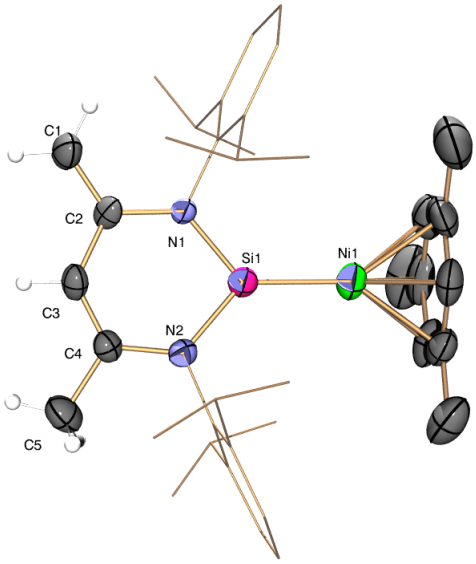


Abb. 3.8.: Molekülstruktur des Ni(0)-Mesitylen-Komplexes **50**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.2.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für **48**, **42**, **50** sowie **5**.[45] (Die Aren-Ebene wird durch die 6 Ring-C-Atome aufgespannt. Die Ligandenebene wird durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und Si aufgespannt.)

	Benzolkomplex **48**	Toluolkomplex **42**	Mesitylenkomplex **50**	freies Silylen **5**
Si-Ni	206.5	206.1	206.0	-
Si-N1	173.6	173.3	173.5	173.5
Si-N2	173.6	173.3	174.0	173.4
C1-C2	139.9	138.8	136.7	141.3
C2-C3	140.8	141.4	143.0	140.2
C3-C4	138.4	136.5	134.3	139.0
C4-C5	143.6	145.0	150.3	143.6
C2-N1	140.5	140.8	141.1	141.6
C4-N2	140.6	141.4	140.5	141.7
Ni-Aren	160.4	159.3	160.7	-
N1-Si-N2	99.3	100.1	99.3	99.3
Aren-Ligand	88.3	89.2	88.9	-

Vor allem im Benzol-Komplex **48** und im Toluol-Komplex **42** ist ein deutlicher Unterschied in den Bindungslängen der beiden exocyclischen C1-C2- und C4-C5-Bindungen zu den erwarteten Bindungslängen erkennbar. Die Tatsache, dass die C1-C2-Bindungslängen relativ lang für eine C=C-Doppelbindung (139.9 pm bei **48** und 138.8 pm bei **42**) und C4-C5 zu kurz für eine C-C-Einfachbindung (143.6 pm bei **48** und 145.0 pm bei **42**) sind, kann mit einer Lagefehlordnung erklärt werden. Dabei befindet sich die C=C-Doppelbindung mit der Methylengruppe jeweils einmal auf der Position C1-C2 und einmal auf der Position C4-C5. Dies ist beim freien Silylen **5** besonders stark ausgeprägt, bei dem die C1-C2- und die C4-C5-Bindungen praktisch gleich lang sind und einen Abstand im Bereich zwischen einer typischen C=C-Doppelbindung und einer C-C-Einfachbindung aufweisen.[45]

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **48**, **42**, **49** und **50** in C_6D_6-Lösung zeigen deutlich das Vorhandensein der exocyclischen Methylengruppe an. Beide Protonen sind nicht äquivalent und sie erscheinen somit als zwei Singuletts mit der Intensität von jeweils einem H-Atom im Bereich von δ = 3 - 4 ppm. Die vier Isopropylgruppen der aromatischen Substituenten sind in Lösung, infolge der C_s-Symmetrie der Verbindungen mit einer Spiegelebene entlang der C_3N_2-Ebene, paarweise äquivalent und so erscheinen insgesamt vier Dubletts für die Me-

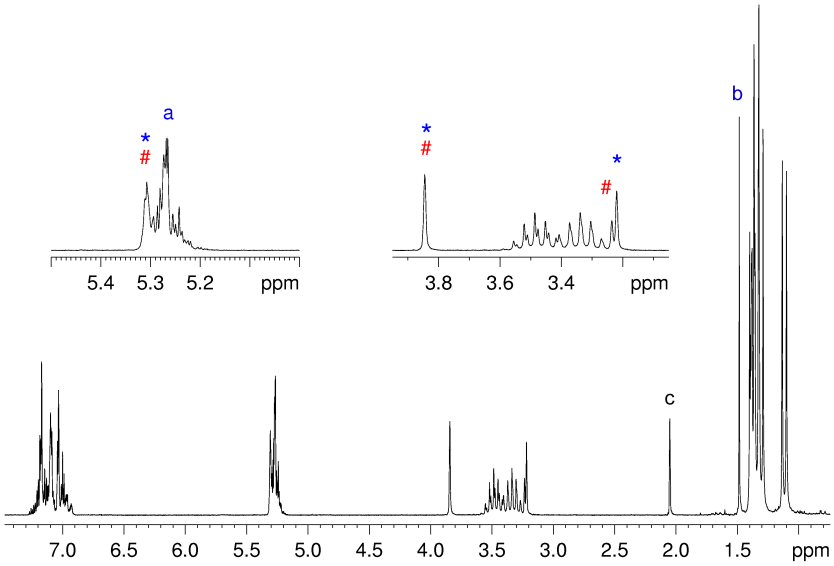


Abb. 3.9.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Toluol-Komplexes **42** in C_6D_6 nach etwa 8 min. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung des Toluol-Komplexes **42** (*) und des C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu der CH_3-Gruppe des koordinierten Toluols in **42** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Toluols.

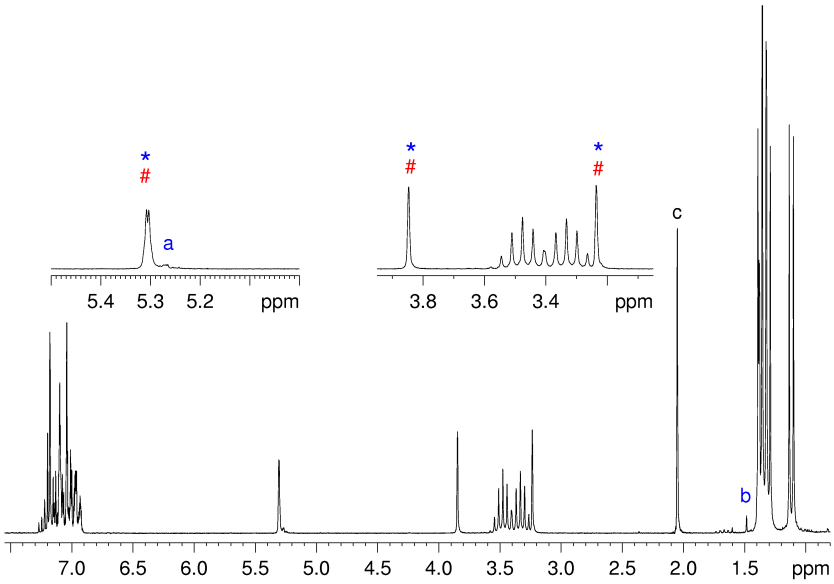


Abb. 3.10.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Toluol-Komplexes **42** in C_6D_6 nach 291 min. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung des Toluol-Komplexes **42** (*) und des C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu der CH_3-Gruppe des koordinierten Toluols in **42** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Toluols.

thylgruppen im Bereich 1.00-1.50 ppm und zwei Septetts für die Methinprotonen im Bereich δ = 3.3 - 3.8 ppm. Das Resonanzsignal des γ-H-Atoms erscheint jeweils bei 5.37 ppm. Der Unterschied zum freien Liganden **5** (5.45 ppm[45]) ist dabei relativ gering.
Die koordinierten Aromaten sind sehr stark abgeschirmt, daher erscheinen die aromatischen Ringprotonen im Bereich von δ = 5.2 - 5.3 ppm und die Methylgruppen von Toluol, *p*-Xylol bzw. Mesitylen im Bereich δ = 1.45 - 1.61 ppm. Interessanterweise nehmen die Signale für die koordinierten Aromaten mit der Zeit langsam an Intensität ab, während ein zweiter Signalsatz an Intensität zunimmt (siehe z.B. ^{1}H-NMR-Spektren von **42** in Abb. 3.9 und Abb. 3.10; die ^{1}H-NMR-Spektren von **49** und **50** sind im Anhang A abgebildet). Dies deutet auf einen langsamen Ligandenaustausch in C_6D_6 hin, welcher im folgenden Abschnitt 3.3.2 näher untersucht wird. Das koordinierte C_6D_6 erscheint im ^{13}C-NMR, in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren (η^6-Aren)-Komplexen, als Triplett bei δ = 95.1 ppm mit einer Kopplung von ^1J(C,D) = 26 Hz.[104]

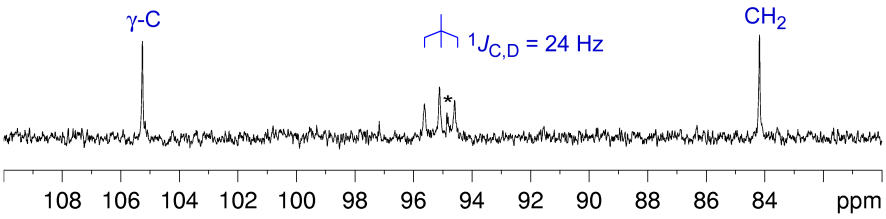
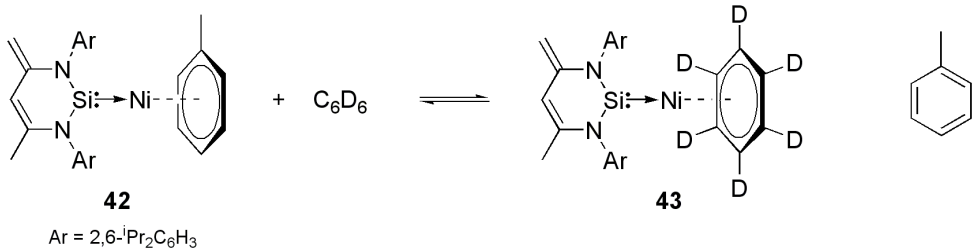


Abb. 3.11.: Triplett des koordinierten C_6D_6 im ^{13}C-NMR-Spektrum des Toluol-Komplexes **42** in C_6D_6 infolge des Ligandenaustausches von Toluol gegen C_6D_6. (Das Signal bei δ = 94.8 ppm (*) gehört nicht zum Aufspaltungsmuster des C_6D_6.)

Die ^{29}Si-NMR Resonanzen sind im Vergleich zum freien Silylen-Liganden **5** um ca. 7 - 11 ppm zu tieferem Feld verschoben. Normalerweise führt die Koordination von NHSis an ein Metallzentrum zu einer relativ starken Tieffeldverschiebung von etwa $\Delta\delta$ = 20 - 60 ppm.[86,92,101,106] Die Ursache für die geringe Entschirmung ist in dem Einfluss des [Ni^0(Aren)]-Fragments zusammen mit den besonderen Donor/Akzeptor-Eigenschaften des Silylenliganden zu finden (siehe Abschnitt 3.3.3). Das [Ni^0(Aren)]-Fragment ist relativ elektronenreich und ein eher schwacher σ-Akzeptor aber ein guter π-Donor. Der Silylenligand verfügt aufgrund seiner zwitterionischen Resonanzstruktur nicht nur über gute σ-Donoreigenschaften sondern ist gleichzeitig ein guter π-Akzeptor. Beide Faktoren ergänzen sich hervorragend und führen zu einer verstärkten Si←Ni-π-Rückbindung. Dadurch herrscht am Si-Zentrum eine erhöhte Elektronendichte, die trotz Koordination an ein Metallzentrum nur für eine geringe Tieffeldverschiebung des ^{29}Si-Signals sorgt.

3.3.2. Kinetische Untersuchungen

Die (η^6-Aren)-Komplexe **42**, **49** und **50** sind außergewöhnlich stabil. Feste Proben dieser Verbindung können in einem NMR-Röhrchen unter Stickstoff auf 145 - 180 °C erhitzt werden. Dabei beginnen sie sich dunkel zu verfärben und zu schmelzen. Löst man dann die Proben in C_6D_6, so zeigen die ^{1}H-NMR-Spektren, dass die Verbindungen immer noch intakt sind. Es sind keine Zersetzungsprodukte erkennbar.
Abgeschmolzene NMR-Proben der drei η^6-Aren-Komplexe **42**, **49** und **50** in C_6D_6 zeigen in Lösung ebenfalls keinerlei Zersetzungserscheinungen bei Temperaturen von 50 und 80 °C über mehrere Tage.
Es findet lediglich ein Austausch der Aren-Liganden gegen C_6D_6 statt, der relativ langsam vonstatten geht und nach einiger Zeit eine Gleichgewichtslage erreicht.



Schema 3.12: Austausch des Toluolliganden in **42** gegen C_6D_6.

Um die Ligandenaustauschreaktion näher zu untersuchen wurden jeweils 0.100 mmol der Verbindungen **42**, **49** und **50** in der Glovebox in ein abschmelzbares NMR-Röhrchen eingewogen. Dazu wurden 0.7 ml C_6D_6 gegeben und das Röhrchen sofort unter Einfrieren mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Direkt vor den NMR-Messungen wurden die Röhrchen wieder aufgetaut und die Probe vollständig gelöst (c = 0.143 M). Die Vorlaufzeit bis zur ersten Messung betrug jeweils nur wenige Minuten. Dann wurden im Abstand von 600 s über einen Zeitraum von fünf Stunden die ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Reaktion mit Verbindung **42** hat in dieser Zeit die Gleichgewichtslage erreicht. Die relative Abnahme des Toluolkomplexes **42** in C_6D_6-Lösung ist in Abb. 3.12 dargestellt.

Bei den Verbindungen **49** und **50** war die Gleichgewichtslage nach 5 h noch nicht erreicht, daher wurden weitere Messpunkte im Abstand von mehreren Tagen bzw. Wochen aufgenommen. Die graphische Darstellung der relativen Abnahme des Xylolkomplexes **49** und des Mesitylenkomplexes **50** in C_6D_6-Lösung ist im Anhang in Abb. A.3 (S. 150) und Abb. A.6 (S. 152) gezeigt. Die Gleichgewichtskonzentrationen (c_∞) lassen sich durch Integration der Methylenprotonen, der Protonen der komplexierten Arene und der γ-H-Protonen aus den ^{1}H-NMR-Spektren sowie aus der Ansatzgröße bestimmen. Die relative Stabilität

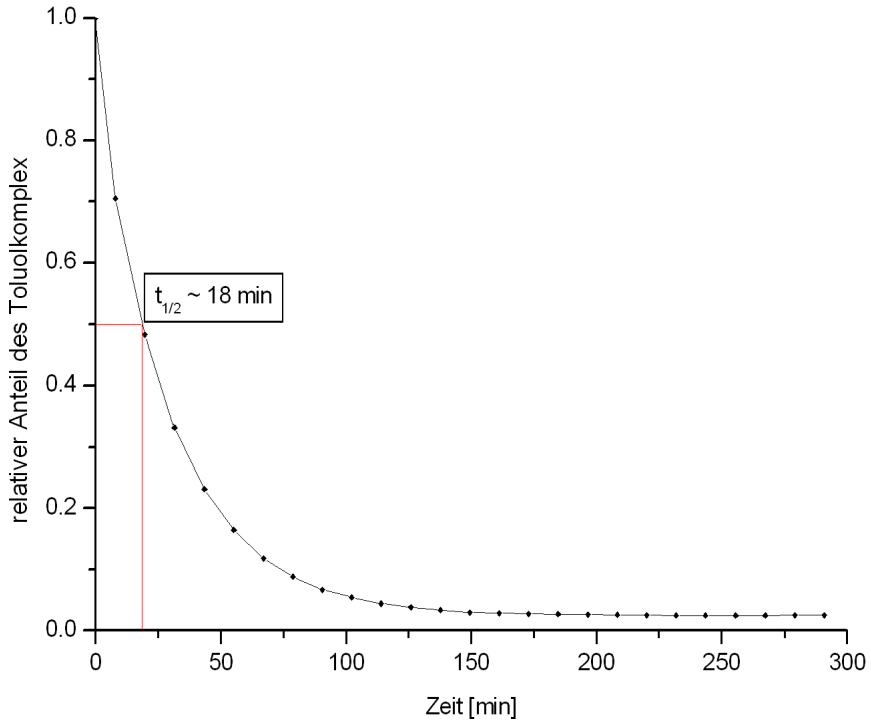


Abb. 3.12.: Abnahme des relativen Anteils des Toluolkomplexes **42** in C_6D_6-Lösung.

der Verbindungen bzgl. des C_6D_6-Komplexes **43** kann mithilfe der Freien Enthalpie ΔG aus diesen Gleichgewichtskonzentrationen nach Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 berechnet werden.

$$K = \frac{[C_6D_6 - Komplex][Toluol]}{[C_6D_6][Toluol - Komplex]} \tag{3.1}$$

$$\Delta G = -RTlnK \tag{3.2}$$

Dies ist für den Austausch des Toluolkomplexes **42** in C_6D_6 exemplarisch in Tab. 3.3 aufgeführt. Nach etwa fünf Stunden wird die Gleichgewichtslage erreicht, in dem etwa 2.5 % der Ausgangsverbindung weiterhin als Toluolkomplex (3.67 mmol/l) vorliegen und etwa 97.5 % in den C_6D_6-Komplex (0.140 mol/l) umgewandelt wurden. Somit erhält man für die Gleichgewichtskonstante K = 0.48 und für die Freie Enthalpie ΔG = 1.8 kJ/mol.
Ebenso nehmen die Halbwertzeiten der η^6-Aren-Komplexe **42**, **49** und **50** in C_6D_6 mit zunehmendem sterischen Anspruch von ca. 20 min bis ca. 22 Tage zu (siehe Tab. 3.4).
Die energetischen Unterschiede zwischen den verschiedenen η^6-Aren-Komplexe ist relativ gering.

Tab. 3.3.: Ansatzgröße und Gleichgewichtskonzentrationen c_∞ für den Arenaustausch bei Komplex **42** in C_6D_6 mit der sich daraus ergebenden Gleichgewichtskonstanten K und der Freien Enthalpie ΔG.

	Ansatzgröße	c_∞	K	ΔG
LSi:→Ni-Toluol **42**	100 mmol	0.00367 mol/l	0.48	1.8
C_6D_6	0.7 ml	11.1 mol/l		
LSi:→Ni-(C_6D_6) **43**	-	0.140 mol/l		
Toluol	-	0.140 mol/l		

Tab. 3.4.: Kinetische und thermodynamische Daten des Arenaustausches von **42**, **49** und **50**.

Komplex[a]	Silylen[b]	ΔG [kJ/mol][c]	Halbwertzeiten[d]
LSi:→Ni-(Toluol)	-	-1.8	18 min
LSi:→Ni-(Toluol)	1 Äquiv.	-1.9	22 min
LSi:→Ni-(Toluol)	2 Äquiv.	-1.7	23 min
LSi:→Ni-(*p*-Xylol)	-	-3.5	166 min
LSi:→Ni-(Mesitylen)	-	-2.8	22 d

[a] c = 0.143 M. [b] Überschuss an Silylen. [c] Relativ zu **43**. [d] In C_6D_6.

Der Austausch von η^6-Arenliganden an Übergangsmetallen ist wohlbekannt und vor allem für Komplexe mit Metallen der Gruppen 6 und 8 mechanistisch gut untersucht.[107–110] Die Bedingungen unter denen ein Arenaustausch abläuft variieren sehr stark. Viele Substitutionsreaktionen in inerten Lösungsmitteln sind sehr träge, können aber durch Zusatz von Lewis-Basen oder Lewis-Säuren sowie koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. Ether, Ketone, Nitrile) stark beschleunigt werden.
Die Substitution bei $[(CO)_3Cr(\eta^6\text{-Aren})]$ erfordert sehr hohe Temperaturen (170 °C). Durch Zusatz von Donormolekülen (z.B. Cyclohexanon) kann die Temperatur auf 80 °C gesenkt werden und die Reaktionsgeschwingigkeit kann signifikant erhöht werden.[110,111]
Eine Ausnahme bildet hier der Ni^{II}-Komplex $[(\eta^6\text{-Toluol})Ni(C_6F_5)_2]$, bei dem der Arenaustausch in Chloroform schon bei Raumtemperatur abläuft.[112]

Der Mechanismus des Arenaustausches wurde von Semmelhack et al. am Beispiel von $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3]$ mit verschiedenen Arenen untersucht und für den unkatalysierten Austausch wurde ein assoziativer Mechanismus mit schrittweisem Haptizitätswechsel vorgeschlagen.[110] Dabei wurde beobachtet, dass die Gleichgewichtslage stärker auf die Produktseite verschoben werden kann, wenn das eintretende Aren elektronenreicher ist als das Abgangsaren und es wurden die relativen Stabilitäten der Aren-Komplexe über die Gleichgewichtsreaktion bestimmt (siehe Abb. 3.13).

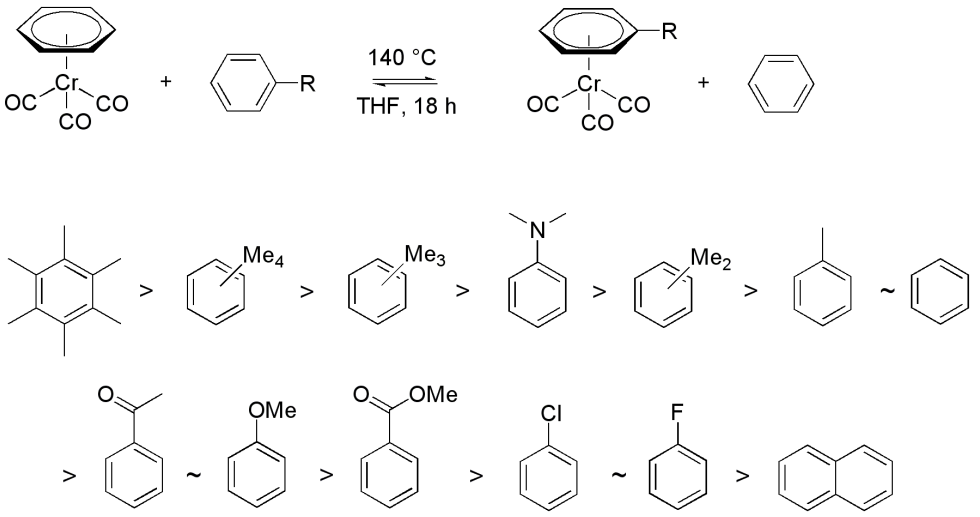


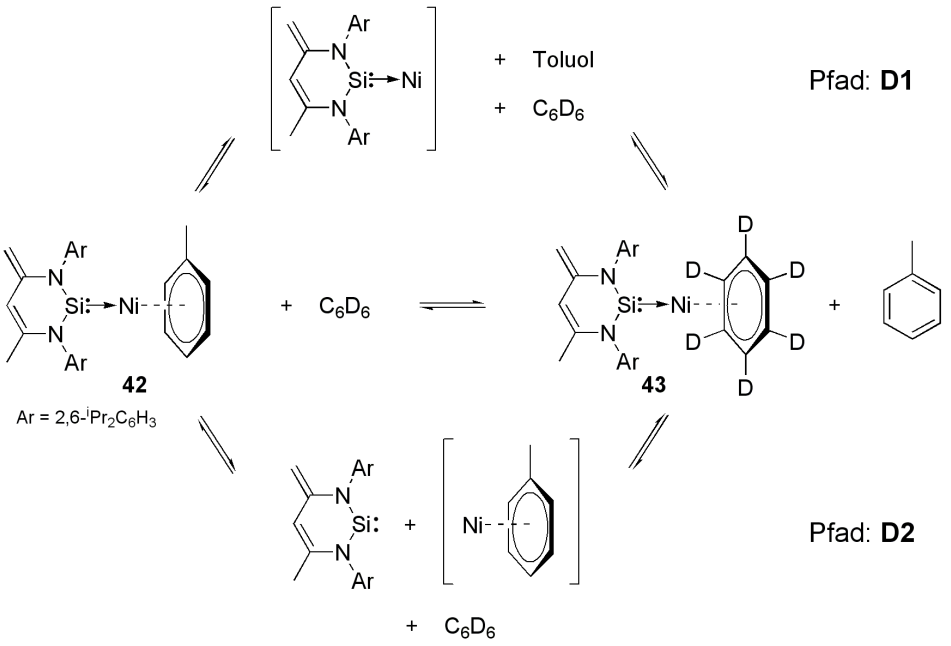
Abb. 3.13.: Relative Stabilität der [(η^6-Aren)Cr(CO)$_3$]-Komplexe.

Die Gleichgewichtskonstanten für den Arenaustausch liegen in der Größenordnung um 1 ($K = 10^{-2}$ - 10).[111] Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht in eine beliebige Richtung verschoben werden kann, wenn z.B. ein großer Überschuss des Austauscharens verwendet wird.

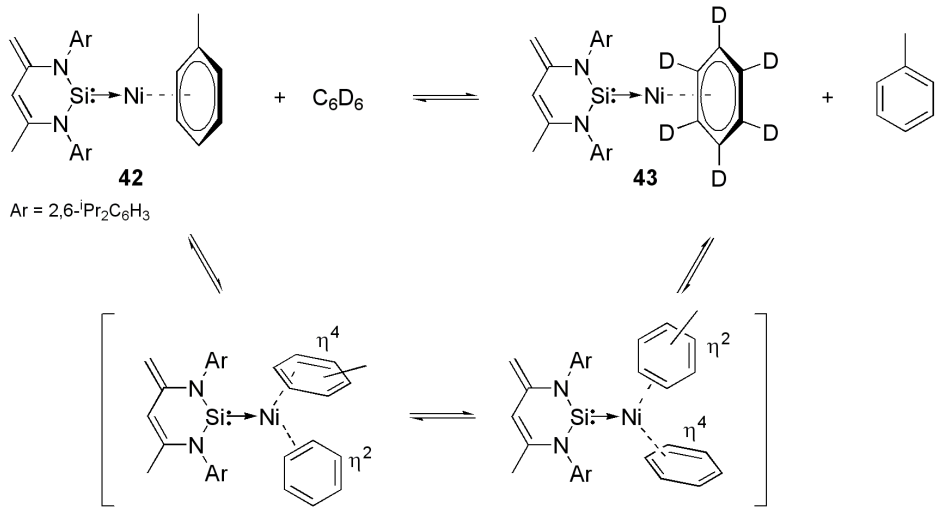
Für den Austausch der Arenliganden in den Silylen-(η^6-Aren)Nickel-Komplexen sind mehrere Mechanismen denkbar. Die Substitution kann sowohl über einen assoziativen (**A**) (siehe Schema 3.14) als auch über einen dissoziativen Mechanismus mit einer [LSi→Ni^0]-Zwischenstufe (**D1**) oder einer [Ni^0-Aren]-Zwischenstufe (**D2**) verlaufen (siehe Schema 3.13).
Beim dissoziativen Mechanismus (**D1**) kommt es zunächst zu einer vollständigen Abspaltung des Aren-Liganden und zur Bildung des 12-Elektronen-Komplexes [LSi→Ni^0] als Zwischenstufe, bevor dann das zweite Aren koordiniert wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Dissoziation des Aren-Liganden. Die Austauschrate ist unabhängig von der Konzentration des zweiten Arens. Dieser Mechanismus ist allerdings unwahrscheinlich, da die mögliche Zwischenstufe als koordinativ ungesättigte Spezies sehr energiereich wäre.

Der dissoziativen Mechanismus (**D2**) entspricht zunächst einer Abspaltung des Silylen-Liganden, dabei bildet sich das [Ni^0-(η^6-Aren)]-Intermediat. Auch hier ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung des Liganden vom Metallzentrum.
Im assoziativen Mechanismus (**A**) kommt es zu einem schrittweisen Haptizitätswechsel unter Bildung der 18-Elektronen-Zwischenstufen [LSi→Ni(η^4-Aren)(η^4-C$_6$D$_6$)] und [LSi→Ni(η^2-Aren)(η^4-C$_6$D$_6$)].

Wie in Tab. 3.4 gezeigt, hat die Zugabe von freiem Silylen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Gleichgewichtskonstante K und die Freie Enthalpie ΔG.



Schema 3.13: Mechanismen der dissoziativen Arenaustauschreaktionen (**D1**) und (**D2**).



Schema 3.14: Mechanismus des assoziativen Arenaustauschs (**A**).

Somit lässt sich ein Mechanismus nach **D2** ausschließen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem sterischen Anspruch der Arenliganden die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch sinkt. Diese Hinweise sprechen für einen assoziativ verlaufenden Mechanismus. Dies wird auch durch experimentelle Befunde und theoretische Rechnungen beim Austausch der Arenliganden in [(η^6-Aren)Cr(CO)$_3$] unterstützt. Die Ergebnisse für den Arenaustausch bei den Nickel-Silylenkomplexen stimmen sehr gut mit diesen früheren Befunden der [(η^6-Aren)Cr(CO)$_3$]-Komplexen überein.

Da sich die Silylenkomplexe unter Nickelabscheidung in THF und Acetonitril zersetzten, konnte eine Beschleunigung der Austauschrate durch Donorlösungsmittel, wie sie beispielsweise für [(η^6-Aren)Cr(CO)$_3$]-Komplexe beschrieben wurde, nicht untersucht werden.

3.3.3. Theoretische Rechnungen

Neben den kinetischen Untersuchungen zur Bestimmung der relativen Stabilität der (η^6-Aren)-Komplexe wurden von Carsten Milsmann aus dem Arbeitskreis Wieghardt am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie quantenchemische Rechnungen an dem Toluol-Komplex **42** durchgeführt.

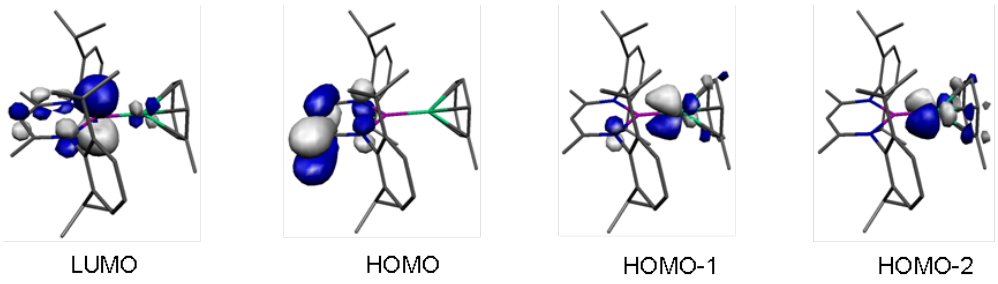


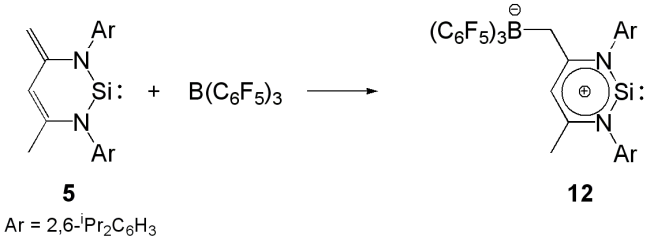
Abb. 3.14.: Berechnete LUMO-, HOMO-, HOMO-1- und HOMO-2-Orbitale des Toluol-Komplexes **42**.

Für den Komplex **42** wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt und die sich daraus ergebende elektronische Struktur des Komplexes berechnet. In Abb. 3.14 sind die berechneten LUMO-, HOMO-, [HOMO-1]- und [HOMO-2]-Orbitale dargestellt. Interessanterweise handelt es sich bei dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) nicht um die Si-Ni-Bindung. Dieses besteht stattdessen hauptsächlich aus der elektronenreichen Butadien-Einheit im Ligandenrückgrat und aus einem gewissen Anteil der konjugierten Elektronenpaare an den Stickstoffatomen. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) besteht im wesentlichen aus dem freien 3p$_x$-Orbital am Siliciumzentrum. Dies weist darauf hin, dass der Silylenligand auch während der Koordination an das Metallzentrum seine besondere Reaktivität mit dem elektronenreichen Ligandenrückgrat behält und erklärt den leichten Angriff von

Elektrophilen an der Methylengruppe. Das Siliciumzentrum kann dagegen sehr leicht durch Nukleophile angegriffen werden.
Das HOMO-1 und das HOMO-2 sind beinahe entartet. Sie bestehen überwiegend aus den Ni-3d-Orbitalen mit einem signifikanten Anteil der Si-3p-Orbitale (HOMO-1: Überlappung des Ni-$3d_{xz}$- mit dem Si-$3p_x$-Orbital, HOMO-2: Ni-$3d_{yz}$- mit Si-$3p_y$-Orbital). Daraus lassen sich signifikante Anteile einer zweifachen Si←Ni-π-Rückbindung zu erkennen, die die außergewöhnliche Stabilität des Komplexes **42** erklärt. Aufgrund der starken π-Akzeptorfähigkeit des Silylenliganden kann das sehr elektronenreiche $Ni^0(\eta^6$-Aren)-Fragment sehr gut stabilisiert werden.

3.4. Variation des η^6-Toluol-Komplexes

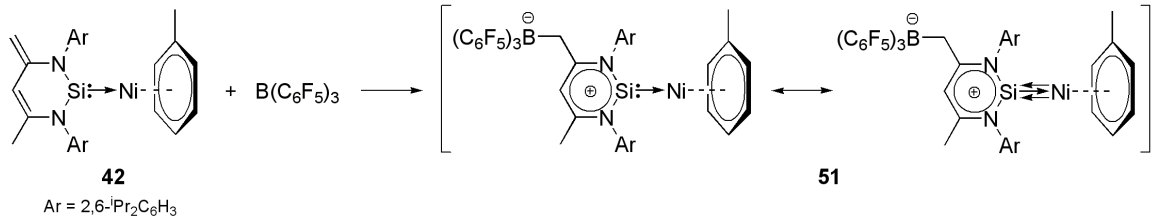
In unserer Arbeitsgruppe konnte bereits gezeigt werden, dass das freie Silylen **5** aufgrund seiner zwitterionischen Struktur Lewis-Säuren wie Tris(pentafluorphenyl)boran an die elektronenreiche exocyclische Methylengruppe addieren kann.[47]



Schema 3.15: Bildung des zwitterionischen Boranadduktes **12**.

Analog zum freien Silylen **5** und gemäß den theoretischen Rechnungen (Abschnitt 3.3.3) behält der koordinierte Silylenligand im Toluolkomplex **42** seine ylid-artige Resonanzstruktur und kann ebenfalls die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ an die elektronenreiche Methylengruppe im Ligandenrückgrat addieren. Dadurch lassen sich die elektronischen Eigenschaften des Silylenliganden modifizieren, während dieser am hochreaktiven $[Ni^0(\eta^6$-Toluol)]-Fragment koordiniert bleibt und ohne dass die Si-Metall-Bindung angegriffen wird.

Die Reaktion des Silylen-(η^6-Toluol)-Nickel-Komplexes **42** mit $B(C_6F_5)_3$ in Toluol verläuft bei -20 °C nahezu quantitativ und es bildet sich ein roter, schwerlöslicher Niederschlag von Verbindung **51**.
Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus der Toluol-Reaktionslösung



Schema 3.16: Bildung des zwitterionischen Boranadduktes **51**.

erhalten werden, wenn nach Zugabe von $B(C_6F_5)_3$ zum Toluolkomplex **42** bei -20 °C nur kurz gerührt wurde, bis sich alles gelöst hat. Danach wurde das Rühren eingestellt und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.
Durch die Addition der Lewissäure an die nukleophile Methylengruppe wird innerhalb des Ligandenringsystems eine formal positive Ladung erzeugt, was die π-Akzeptoreigenschaften des Si-Zentrums im Vergleich zum Silylenkomplex **42** noch einmal erheblich verstärkt. Durch die erhöhte π-Rückbindung verkürzt sich in diesem Molekül der Si-Ni-Abstand und ist mit 203.7 pm die bisher kürzeste bekannte Si-Ni-Bindung. Gleichzeitig ist die Ni→Aren-Rückbindung zum η^6-gebundenen Toluolliganden etwas schwächer. Der Abstand des Ni-Atoms vom Toluolzentroid ist mit 161.6 pm etwas länger als im Silylen-Komplex **42** (159.2 pm) und die Ni-$C_{Arenring}$-Bindungen betragen durchschnittlich 213.5 pm (**42**: 212.0 pm). Mit der verstärkten Si←Ni-π-Rückbindung geht ebenfalls eine schwächere N-Si-π-Wechselwirkung einher. Die beiden N-Si-Bindungen im Komplex **51** sind, ebenso wie im freien Boranaddukt **12**,[47] um ca. 3 % länger als im freien Silylen **5** bzw. im Silylenliganden in Komplex **42** und liegen im Bereich von Si-N-Einfachbindungen. Der N1-Si-N2-Winkel ist um etwa 4.6° kleiner als in **42**, was für einen erhöhten p-Charakter der Si-N-Bindungen spricht. Die Ligandenebene mit dem dreifach-koordinierten Si-Zentrum ist wie im Silylenkomplex **42** planar und das Toluolmolekül ist annähernd senkrecht dazu an das Ni-Zentrum koordiniert (der Winkel zwischen der C_3N_2-Ligandenebene und dem Toluol beträgt 82.2°). Beide exocyclischen C-C-Bindungen (C1-C2 (150.5 pm) und C4-C5 (150.1 pm)) liegen im Bereich einer typischen Einfachbindung und der C1-B-Abstand ist ebenfalls vergleichbar mit dem freien Liganden **12**. Die beiden C-C-Bindungen innerhalb des Ringsystems, C2-C3 (139.5 pm) und C3-C4 (137.7 pm), liegen beide im Bereich von konjugierten C-C-Bindungen und die auch C-N-Bindungen (C2-N1 (135.4 pm) und C4-N2 (134.8 pm)) sind signifikant kürzer. Dies deutet auf eine stärkere Konjugation im Ligandenrückgrat hin, die auch schon für den freien Liganden **12** gefunden wurde.

Das γ-H-Signal von **51** ist im ^{1}H-NMR-Spektrum im Vergleich zur Ausgangsverbindung **42** sehr weit zu tieferem Feld bis in den aromatischen Bereich (6.5 - 7.4 ppm) hinein verschoben und wird von den anderen Signalen überlagert. Dieser Trend zeigt sich ebenfalls beim freien Liganden **12** (δ = 6.79 ppm) im Vergleich zum freien Silylen **5** (δ = 5.45 ppm) und kann

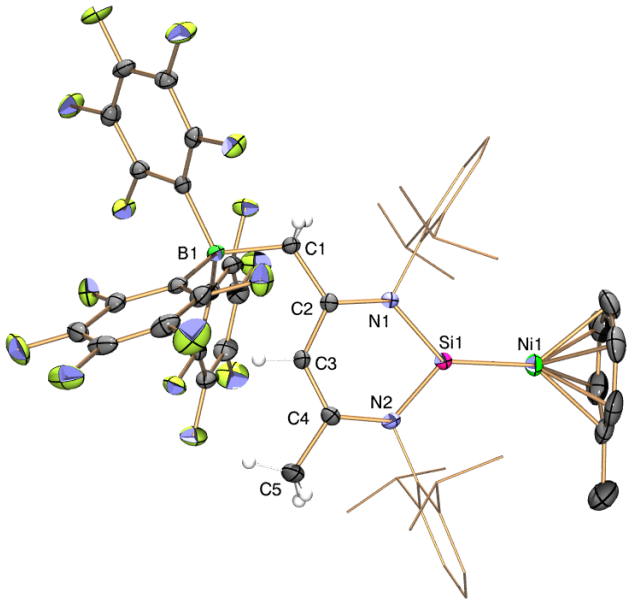


Abb. 3.15.: Molekülstruktur des Boranadduktes **51**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

auf die delokalisierte positive Ladung zurückgeführt werden. Die exocyclische CH_2-Gruppe ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung **42** zu höherem Feld verschoben und erscheint als Singulett bei 2.98 ppm.
Das ^{29}Si-NMR-Signal erscheint interessanterweise relativ stark hochfeldverschoben (δ = 79.4 ppm im Vergleich zur Ausgangsverbindung **42** δ = 99.2 ppm), obwohl das Ligandenrückgrat durch die Boranaddition stärker elektronenziehend sein sollte. Aufgrund der starken Si←Ni-π-Rückbindung wird jedoch das Si-Zentrum sehr stark abgeschirmt.
Das ^{11}B-NMR-Signal erscheint im typischen Bereich für vierfach-koordinierte Bor-Verbindungen bei δ = -15.1 ppm und ist vergleichbar mit dem freien Liganden (**12**: δ = -17.2 ppm). Wie erwartet sind die ^{13}C-NMR-Signale der aromatischen C-Atome der C_6F_5-Gruppen relativ schlecht aufgelöst und nur als sehr schwache, breite Dubletts mit $^2J_{C,F} \approx$ 240 Hz zu erkennen. Die ^{19}F-NMR-Signale erscheinen bei δ = -131.4 ppm (*o*-CF), -160.8 ppm (*p*-CF) und -165.2 ppm (*m*-CF).

In C_6D_6-Lösung findet ebenfalls wie beim Komplex **42** eine langsame Substitution des Toluolliganden statt. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von **42** in aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde jedoch auf eine kinetische Untersuchung dieses Austauschprozesses verzichtet.

Tab. 3.5.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel[°] für **51**, **42** sowie **12**. (Die Aren-Ebene wird durch die 6 Ring-C-Atome aufgespannt. Die Ligandenebene wird durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und Si aufgespannt.)

	Boranaddukt **51**	Toluolkomplex **42**	Boranaddukt **12**
Si-Ni	203.7	206.1	-
Si-N1	178.8	173.3	177.2
Si-N2	177.9	173.3	176.3
C1-C2	150.5	138.8	149.4
C2-C3	139.5	141.4	139.2
C3-C4	137.7	136.5	137.6
C4-C5	150.1	145.0	149.5
C2-N1	135.4	140.8	136.6
C4-N2	134.8	141.4	136.4
C1-B	166.8	-	165.6
Ni-Aren	161.6	159.2	-
N1-Si-N2	95.5	100.1	96.5
Aren-Ligand	82.2	89.2	-

3.5. Weitere Aren-Komplexe

Neben Benzol, Toluol, p-Xylol und Mesitylen wurde auch versucht, andere Arene zu koordinieren. Dies kann prinzipiell mit drei Methoden geschehen:

(**A**) Das Aren wird als Lösungsmittel bei der Synthese von LSi→Ni-(Aren) aus LSi: und $[Ni(cod)_2]$ eingesetzt,

(**B**) das Aren wird bei der Synthese von LSi→Ni-(Aren) aus LSi: und $[Ni(cod)_2]$ stöchiometrisch eingesetzt, als Lösungsmittel dient Hexan und

(**C**) es findet ein Austausch des Toluolliganden in Komplex **42** in Hexan mit stöchiometrischen Mengen oder mit einem großem Überschuss des neuen Arens statt.

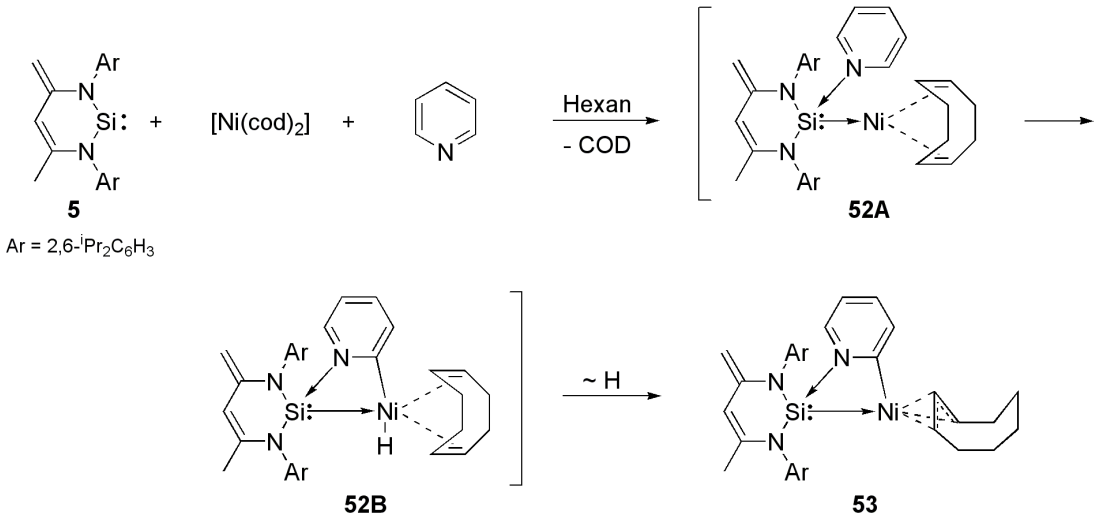
Zunächst wurde mit der Methode (**C**) versucht, den Toluolliganden in **42** zu substituieren. Dazu wurden die Arene z.B. Naphthalin und *N,N*-Dimethylanilin zu einer Hexanlösung des Toluol-Komplexes **42** hinzu gegeben. Mit beiden Arenen sind Substitutionsreaktionen an $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3]$[111] bzw. $[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Mo(CO)_3]$[109] berichtet worden. Allerdings fanden diese in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF statt. THF ist als Katalysator für Substitutionsreaktionen an **42** jedoch nicht geeignet, da sich der Ni(0)-Komplex dabei zersetzt. Wie entsprechend der Substitutionsreaktionen an Cr(0)- und Mo(0)-Komplexen erwartet werden kann, ist Naphthalin ein schwächerer Ligand als Toluol. Daher wurde die Reaktion mit einem Überschuß an Naphthalin durchgeführt, um das Gleichgewicht in Richtung des erhofften Produkts verschieben zu können. Es konnte jedoch mittels NMR-Spektroskopie keine Substitution des Toluolliganden von **42** beobachtet werden. Und auch bei der Reaktion mit *N,N*-Dimethylanilin konnte keine Substitution des Toluolliganden festgestellt werden.
Die Darstellung von labileren η^6-Aren-Komplexen ist auf diesem Wege somit nicht möglich.

3.5.1. Pyridin-Aktivierung

In Heterocyclen wie z.B. Pyridin ist das Stickstoffatom relativ nukleophil und Pyridin bevorzugt daher vor allem die σ-Koordination über das freie Elektronenpaar am Stickstoff; die η^6-Koordination des π-Systems findet man eher selten.[113] Hinzu kommt, dass Pyridin ein elektronenärmerer Aromat als Benzol oder Toluol ist. Es ist daher nicht verwunderlich, dass es bei der Reaktion des Toluol-Komplexes **42** mit Pyridin zu keiner Substitutionsreaktion kommt. Stattdessen zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von fein verteiltem Nickel.
Ebenso kommt es bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Ni(cod)_2]$ und Pyridin als Lösungsmittel zu einer kompletten Zersetzung der Edukte, die sich unter anderem in einem schwarzen Nickel-Niederschlag äußert.

Setzt man dagegen das Pyridin in stöchiometrischen Mengen zu dem Gemisch des Silylens **5** und $[Ni(cod)_2]$ mit Hexan als nichtkoordinierendem Lösungsmittel hinzu, so kann Verbindung **53** isoliert werden. Die Bildung des Cyclooctenyl(pyridyl)-Komplexes **53** kann über den in Schema 3.17 dargestellten Mechanismus erklärt werden. In Hexan wird zunächst nur ein cod-Ligand durch das Silylen zum Silylen-Ni(cod)-Komplex substituiert. Durch Koordination des Pyridins an das freie p-Orbital des Siliciumzentrums kann der elektronenarme Silylenligand in diesem 16-Valenzelektronenkomplex **52A** stabilisiert werden. Infolge der Koordination an ein Lewis-saures Zentrum erhöht sich die Acidität der C-H-Bindung des Pyridinliganden in ortho-Position und das Nickelzentrum kann oxidativ addieren. Die intermediäre Pyridyl(hydrido)-Nickelspezies **52B** ist jedoch instabil und überträgt das Hydrid auf das

cod und unter Isomerisierung der Doppelbindung bildet sich der (η^3-Cyclooctenyl)-Ligand. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch von Nakao et al. für die Lewissäure-katalysierten Pyridinfunktionalisierung mit Ni(0)-Komplexen beschrieben.[114]



Schema 3.17: Synthese von **53**.

Aus gesättigter Hexanlösung können bei -20 °C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form von orangeroten Nadeln in sehr guten Ausbeuten (86.5 %) erhalten werden. Verbindung **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Siliciumzentrum ist verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert. Es liegt mit den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 sowie mit dem Nickelatom annähernd in einer Ebene. Die Winkelsumme um das Si-Atom (Σ = ∢(N1-Si-Ni)+∢(N2-Si-Ni)+∢(N1-Si-N2)) beträgt dabei 356.5°. Dies ist vergleichbar mit dem Pyridyl-Silylen-Wolfram-Komplex **54** von Tobita et al. (353.9°, Abb. 3.16).[115] Das Si-Atom in **53** ragt 36.4 pm aus der Ebene des Liganden heraus und der Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ebene und der N_2Si-Ebene beträgt 18.9°. Dieser ist wesentlich kleiner als bei den anderen, bisher bekannten vierfach koordinierten Verbindungen des Silylens **5**.[52]
Der Pyridylligand steht praktisch senkrecht auf der C_3N_2-Ebene mit einem Winkel von 89.5°. Das N3-Atom ist sp^2-hybridisiert, die Geometrie um das N3-Atom ist planar und die Winkelsumme beträgt 360°. Die Si-N3-Bindung ist mit 187.7 pm sehr lang und ist etwas länger als im Komplex **54** (183.2 pm). Verbindung **53** wird somit als Lewisbasen-stabilisierter Nickel(II)-Silylen-Komplex betrachtet.

Die Si-Ni-Bindung ist mit 220.6 pm wesentlich länger als in den (η^6-Aren)-Komplexen, was für eine deutlich verminderte Si←Ni-π-Rückbindung spricht. Die Si-N-Bindungen innerhalb des Ligandenringsystems liegen mit 175.3 und 175.4 pm im Bereich einer Einfachbindung

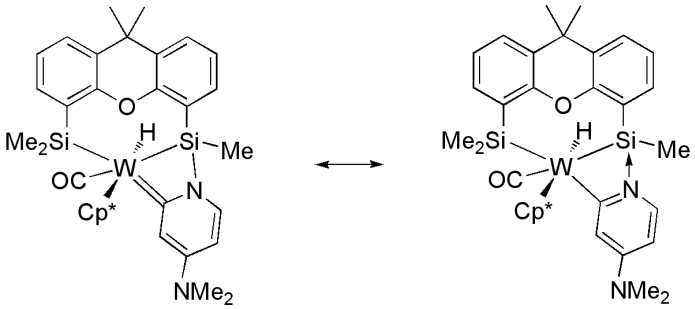


Abb. 3.16.: Beschreibung von Verbindung **54** als Carben-Silyl-Komplex **54A** und als Pyridyl-Silylen-Komplex **54B**.[115]

und der N1-Si1-N2-Winkel beträgt 101.8°. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Rückgrat des Silylenliganden noch intakt ist. Die C1-C2-Bindung liegt mit 134.7 pm eindeutig im Bereich einer Doppelbindung während C4-C5 mit 149.8 pm einer C-C-Einfachbindung entspricht. Der Cyclooctenylligand liegt in der Wannenform vor und ist η^3-artig an das Nickel koordiniert, wobei die C-Ni-Bindung zum zentralen C30-Atom der η^3-Allyleinheit mit 196.9 pm deutlich kürzer ist als die beiden anderen Ni-C_{Allyl}-Bindungen (C31-Ni1 208.0 pm, C37-Ni1 207.1 pm). Dies kann ebenso in vergleichbaren η^3-Allylkomplexen beobachtet werden.[116] Der Cyclooctenylligand ist ein wenig zur Seite geneigt und die Ebene, die durch die drei Allyl-C-Atome aufgespannt wird, steht in einem Winkel von 60.2° zu der gemittelten Ebene, die durch die Atome Si, Ni, N3 und C42 verläuft.

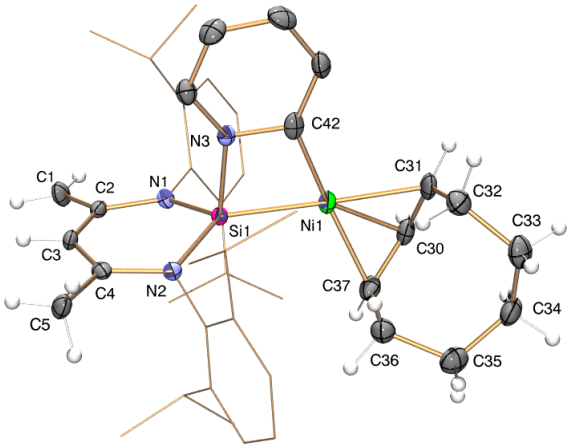


Abb. 3.17.: Molekülstruktur des (η^3-Cyclooctenyl)(κ-pyridyl)-Komplexes **53**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C5 sowie am Cyclooctenylliganden befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.6.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für den Silylenpyridylnickel-Komplex **53** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

Bindungslängen [pm] und Winkel [°]			
Si-Ni	220.6	N1-C2	141.3
Si-N3	187.7	N2-C4	141.0
Si-N1	175.4	C42-Ni	189.0
Si-N2	175.3		
C1-C2	134.7	N1-Si-N2	101.8
C2-C3	144.5	N1-Si-Ni	125.5
C3-C4	135.1	N2-Si-Ni	129.2
C5-C5	149.8	α	18.9

Beim Auflösen der Kristalle von **53** können mittels Multikern-NMR-Spektroskopie zwei Spezies im Verhältnis von etwa 5:2 nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass **53** in Lösung isomerisiert. Eine mögliche Erklärung wäre die Rotation des Allylliganden um die (η^3-C_3H_3)-Ni-Bindungsachse.[117] Da der Silylenligand unsymmetrisch ist und der Cyclooctenylligand ein wenig zur Seite geneigt ist (siehe Abb. 3.17), befinden sich die NMR-aktiven Kerne von **53** (^{1}H, ^{13}C und ^{29}Si) bei einer Rotation jeweils in einer unterschiedlichen Umgebung und sind somit bei den entsprechenden Isomeren **A** und **B** (Abb. 3.18) nicht mehr äquivalent. Ist dann die Rotation auf der NMR-Zeitskala langsam, so können beide Rotamere nebeneinander beobachtet werden.
Denkbar ist ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren von **53**, bei denen der Cyclooctenylligand entweder in der Wannen- oder in der Sesselkonformation vorliegt.

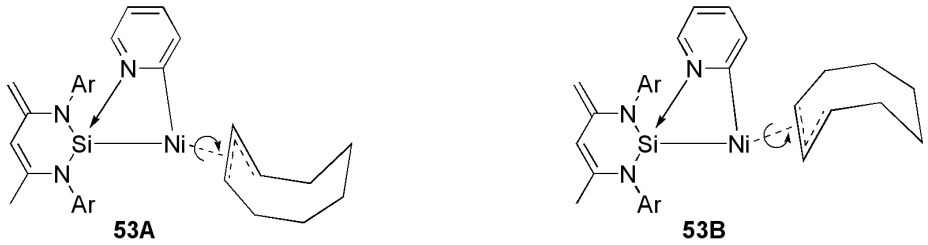


Abb. 3.18.: Allylrotation bei Verbindung **53** und Bildung der beiden Isomere **A** und **B**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **53** ist relativ unübersichtlich, da alle vier Isopropylgruppen der Arylreste inäquivalent sind und somit jeweils acht Dubletts für die Methylgruppen sowie vier Septetts für die Methin-Protonen für jedes der beiden Isomere erzeugen. Zusätzlich kommt es zu Überlagerungen der Protonen des Cyclooctenylliganden, die ebenfalls inäquivalent sind.

Die Intensitäten der Resonanzsignale der beiden Isomere sind allerdings unterschiedlich genug (5:2), sodass die meisten Signale eindeutig einer der beiden Verbindungen zugeordnet werden können (siehe Abb 3.19).

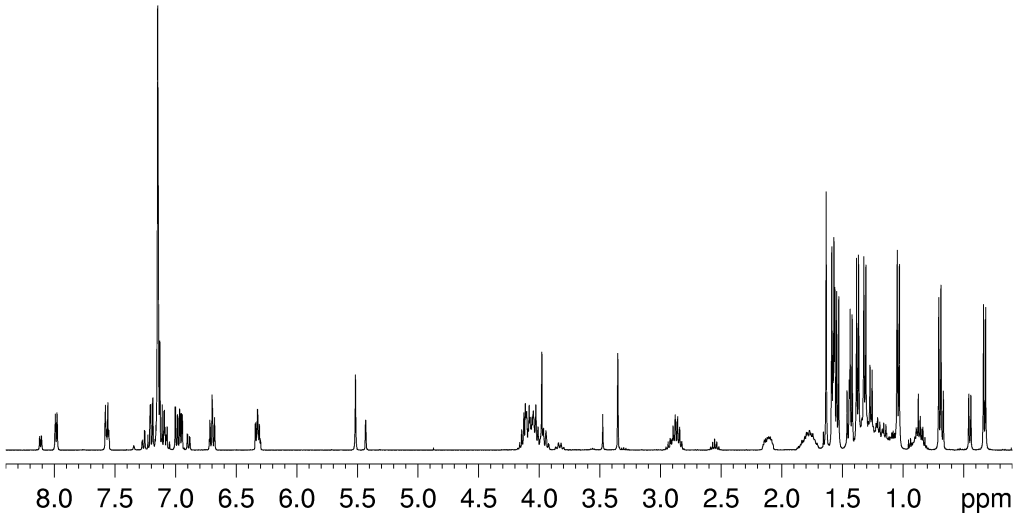


Abb. 3.19.: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **53**.

Deutlich erkennbar sind beispielsweise die beiden Resonanzsignale der exocyclischen Methylengruppe für das Isomer **53A** bei δ = 3.36 und 3.99 ppm, sowie ein Singulett bei δ = 1.64 ppm mit der Intensität von drei Protonen, das der exocyclischen Methylgruppe zugeordnet werden kann. Dies zeigt deutlich, dass das Rückgrat des Silylenliganden weiterhin intakt ist. Vom Isomer **53B** kann lediglich das Signal bei δ = 3.48 ppm der CH_2-Gruppe zugeordnet werden, das zweite Signal ist von einer Reihe anderer Signale im Bereich von δ = 4.0 bis 4.15 ppm überlagert. Auch hier entspricht das Resonanzsignal bei δ = 1.57 ppm drei Protonen für nur eine CH_3-Gruppe im Ligandenrückgrat.
Die beiden Singuletts bei δ = 5.44 ppm (**B**) und 5.52 ppm (**A**) wurden den jeweiligen γ-H-Protonen des Silylenliganden zugeordnet. In diesem Bereich sollten sich ebenfalls die jeweiligen Resonanzsignale der Protonen am zentralen C1-Atom der η^3-Allyleinheit des Cycloctenylliganden befinden (Zuordnung der Atome siehe Abb. 3.20). In vergleichbaren Rhodium- und Osmium-Cyclooctenyl-Komplexen erscheint das Signal dieses Protons in einem Bereich von δ = 5 bis 6 ppm und ist infolge der Kopplung mit den beiden benachbarten CH-Gruppen (an C2 und C8) zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstante von etwa $^{3}J_{H,H}$ = 8 Hz aufgespalten.[118–120] Ein ^{1}H-^{13}C-korreliertes 2D-NMR-Spektrum von **53** (Abb. 3.22) belegt eindeutig, dass das zentrale Allyl-Proton sehr stark abgeschirmt ist und das Resonanzsignal bei 4.1 ppm wird von weiteren Signalen überlagert.

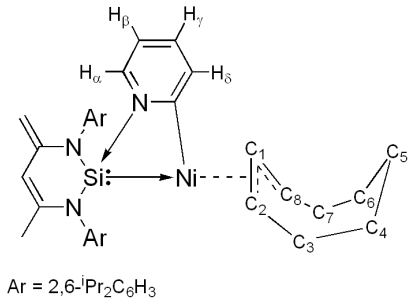


Abb. 3.20.: Zuordnung der NMR-Signale für **53**.

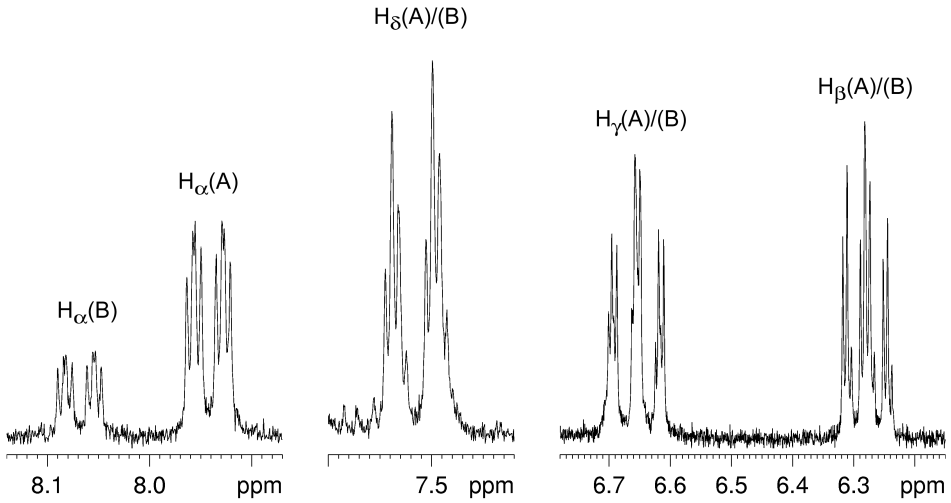


Abb. 3.21.: Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum der Pyridylsignale von **53A** und **53B**.

Sehr gut zu erkennen sind die Resonanzsignale für die aromatischen Pyridylprotonen (siehe Abb. 3.21). Diese sind aufgrund des ABCD-Spinsystems stark aufgespalten. Das Proton in α-Position erscheint mit einem ddd-Aufspaltungsmuster für **53A** bei $\delta = 7.98$ ppm und für **53B** bei $\delta = 8.11$ ppm. Das Proton in β-Position erzeugt ebenfalls ein ddd-Aufspaltungsmuster für **53A** bei $\delta = 6.33$ ppm und **53B** bei $\delta = 6.31$ ppm. Die Kopplungskonstanten $^{3}J_{\beta,\gamma}$ und $^{3}J_{\delta,\gamma}$ sowie $^{4}J_{\beta,\delta}$ und $^{5}J_{\alpha,\delta}$ sind dagegen einander zu ähnlich. Somit erscheinen die Signale für das H_γ aufgrund der unzureichenden Auflösung als Triplett vom Dublett und die Signale vom H_δ als Dublett vom Triplett. Die jeweiligen Kopplungskonstanten der beiden Isomere unterscheiden sich kaum voneinander und können den einzelnen Signalen gut zugeordnet werden ($^{3}J_{\alpha,\beta} = 5.8$ Hz, $^{3}J_{\beta,\gamma} = 7.5$ Hz, $^{3}J_{\delta,\gamma} = 7.8$ Hz, $^{4}J_{\alpha,\gamma} = 1.5$ Hz, $^{4}J_{\beta,\delta} = 1.4$ Hz, $^{5}J_{\alpha,\delta} = 1.2$ Hz).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum von **53** ist ebenfalls recht komplex. Im Bereich zwischen 23.0 und 32.1 ppm erscheinen jeweils acht Resonanzsignale für die Isopropyl-CH_3-Gruppen, vier für die Isopropyl-CH-Gruppen und fünf für die CH_2-Gruppen des Cyclooctenylliganden. Die η^3-Allyleinheit lässt sich dagegen recht gut zuordnen. Das zentrale C1-Atom erscheint jeweils bei $\delta = 106.0$ (**53A**) und 103.3 ppm (**53B**) in guter Übereinstimmung mit der Litera-

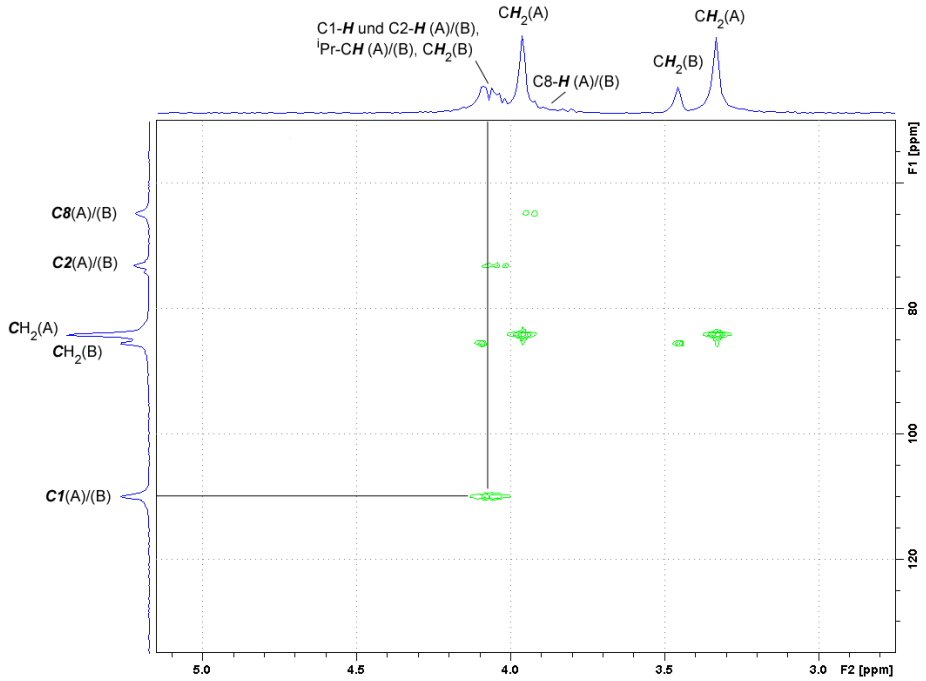


Abb. 3.22.: Ausschnitt aus dem HMQC-NMR-Spektrum von **53**.

tur.[118–120] Die beiden anderen Allyl-C-Atome sind magnetisch inäquivalent und erscheinen bei δ = 73.2 (C2, **53A**) und 73.9 ppm (C2, **53B**) sowie bei δ = 64.8 (C8, **53A**) und 64.3 ppm (C8, **53B**). Die beiden Signale bei δ = 197.3 (**53A**) und δ = 196.8 ppm (**53B**) können den jeweiligen Nickel-gebundenen C-Atomen des Pyridylliganden zugeordnet werden. Das charakteristische Resonanzsignal des γ-^{13}C-Atoms des Silylenliganden erscheint bei δ = 110.0 (**53A**) und 110.1 ppm (**53B**).
Die ^{29}Si-Resonanzen der beiden Isomere erscheinen bei δ = -13.2 (**53A**) und -14.0 ppm (**53B**) und sind vergleichbar mit anderen vierfachkoordinierten Verbindungen des Silylens **5**.[52]

Es ist bekannt, dass Heteroaromaten wie Pyridin eher zur Bildung von σ-Komplexen neigen, dass aber unter bestimmten Bedingungen auch eine Koordination des π-Systems möglich ist. Dazu muss das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff sterisch abgeschirmt werden. Biedermann et al. berichten die Darstellung von η^6-koordinierten Pyridinderivaten wie Pentamethylpyridin oder 2,4,6-Trimethylpyridin an ein $Cr(CO)_3$-Fragment, ohne dass gleichzeitig eine σ-Koordination über das Stickstoffatom zu beobachten ist.[121]
Eine Abschirmung des Pyridin-Stickstoffatoms durch Methylgruppen führt in diesem Fall jedoch nicht zum Erfolg. Bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Ni(cod)_2]$ und 2,6-Dimethylpyridin in Hexan kommt es wiederum zur Zersetzung unter Nickelabscheidung.
Auch eine Substitution des Toluolliganden in **42** durch 2,6-Dimethylpyridin konnte nicht beobachtet werden.

Tab. 3.7.: Übersicht zu den Ergebnissen für weitere LSi:→Ni(Aren)-Komplexe.

Aren	Aren als Lösungsmittel (**A**)	Aren stöchiometrisch (**B**)	Substitution des Toluol in **42** (**C**)
Naphthalin	-	keine Reaktion	keine Reaktion
Pyridin	Zersetzung	**53**	Zersetzung
2,6-Dimethylpyridin	-	Zersetzung	keine Reaktion
N,N-Dimethylanilin	Zersetzung	keine Reaktion	keine Reaktion
Bipyridin	-	keine Reaktion	Zersetzung

3.6. Substitution des Toluolliganden

3.6.1. Substitution durch Phosphane

Neben der Substitution durch weitere Arene ist es naheliegend, den Toluolliganden im Komplex **42** auch durch andere Liganden auszutauschen. Phosphane sind gute σ-Donorliganden, die über unterschiedlich stark ausgeprägte π-Akzeptoreigenschaften verfügen. Zur Substitution wurde zunächst eine Reihe einfacher Phosphane mit unterschiedlichem sterischem Anspruch wie PMe_3, PPh_3 und PCy_3 eingesetzt. Der Raumbedarf der Substituenten am Phosphoratom wird durch den Tolman-Kegelwinkel θ angegeben, welcher als der Winkel definiert ist, bei dem die Spitze des Kegels 2.28 Å vom Phosphorzentrum entfernt ist und die van-der-Waals-Radien der äußersten Atome den Kegel berühren (siehe Abb. 3.23).[94] Der sterische Anspruch nimmt somit von PMe_3 ($\theta = 118°$) über PPh_3 ($\theta = 145°$) zum PCy_3 ($\theta = 170°$) stark zu, sodass unterschiedliche Substitutionsmuster erwartet werden. PMe_3 als kleinstes Phosphan sollte dreimal an das Nickelzentrum zum 18-Valenzelektronenkomplex LSi-Ni$(PMe_3)_3$ koordinieren können, während PPh_3 und PCy_3 nur zweimal oder einmal koordinieren sollten.

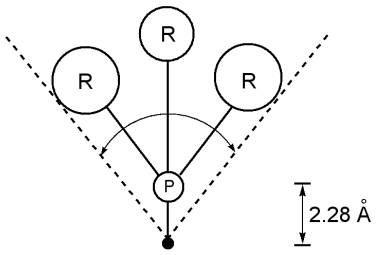
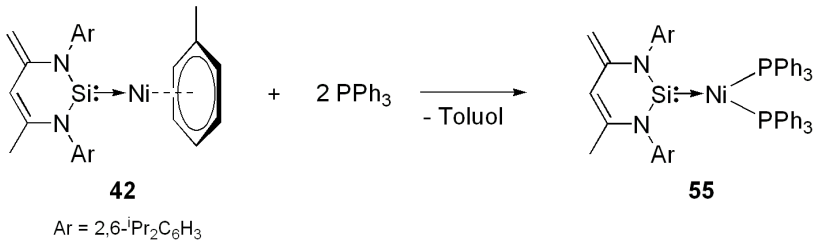


Abb. 3.23.: Bestimmung des Tolman-Kegelwinkels bei Phosphanen.

Es konnte jedoch nur bei der Reaktion mit PPh_3 der erwartete Bis(triphenylphosphan)-nickel-Komplex **55** erhalten werden. Bei der Reaktion des Toluolkomplexes **42** mit PMe_3 wurden komplizierte Produktgemische erhalten, aus denen sich kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Bei der Reaktion mit PCy_3 fand dagegen keine Substitution statt. Im letzteren Fall konnten mittels ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie lediglich die entsprechenden Ausgangsverbindungen beobachtet werden.



Schema 3.18: Austausch des Toluolliganden in **42** gegen PPh_3.

Bei der Reaktion des Toluolkomplexes **42** mit Triphenylphosphan kommt es zum Austausch des Toluolliganden gegen zwei PPh_3 und zur Bildung des 16-Valenzelektronenkomplexes **55**. Verbindung **55** ist in Hexan relativ schwer löslich und kann aus einer gesättigten Hexanlösung bei -20 °C in Form eines dunkelroten Niederschlages ausgefällt werden. Es konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, die Bildung von **55** lässt sich jedoch eindeutig mittels Multikern-NMR-Spektroskopie und einer korrekten Elementaranalyse verifizieren.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist die exocyclische Methylengruppe eindeutig nachweisbar. Beide Protonen erscheinen jeweils als ein Singulett mit der Intensität von jeweils einem H-Atom bei δ = 3.23 und 3.98 ppm. Das Singulett bei δ = 1.65 ppm erscheint mit der Intensität von drei Protonen und kann einer einzigen Methylgruppe im Ligandenrückgrat zugeordnet werden. Das Resonanzsignal bei δ = 87.1 ppm im ^{13}C-Spektrum lässt sich der CH_2-Gruppe zuordnen und bestätigt ebenfalls ein intaktes Ligandenrückgrat.
Infolge der erwarteten C_s-Symmetrie des Moleküls, mit einer Spiegelebene innerhalb des cy-

clischen C_3N_2Si-Ligandensystem sowie durch das Ni-Atom, sind die Methyl- sowie die Methingruppen der Diisopropylphenyl-Substituenten jeweils paarweise äquivalent. Sie erzeugen im ^{1}H-NMR je vier Dubletts für die CH_3-Gruppen und zwei Septetts für die CH-Gruppen. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum ist für die Isopropylgruppen und die aromatischen C-Atome nur eine reduzierte Anzahl an Signalen zu erkennen.
Das charakteristische Resonanzsignal des γ-H-Atoms ist gegenüber der Ausgangsverbindung um etwa 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Ähnlich wie beim analogen Platinkomplex **39** können für die C_{ortho}- und C_{ipso}-Atome der PPh_3-Gruppen eine Aufspaltung zu einem Pseudo-Triplett beobachtet werden (siehe S. 30). Das ^{31}P-NMR zeigt ein einzelnes Singulett bei 28.0 ppm. Daneben sind jeweils die Siliciumsatelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{Si,P}$ = 66.1 Hz zu erkennen. Diese Kopplung findet sich im ^{29}Si-NMR-Spektrum wieder, in dem ein charakteristisches Triplett bei δ = 121.5 ppm erscheint. Die Multiplizität des Signals weist auf eine Kopplung des Siliciumzentrums mit zwei Phosphorkernen hin und die Kopplungskonstante von 66.1 Hz ist im charakteristischen Bereich für $^2J_{Si,P}$-Kopplung bei Nickelkomplexen.[122,123] Die ^{29}Si-Resonanz ist im Vergleich zur Ausgangsverbindung um ca. 20 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies weist auf eine stärkere Entschirmung des Siliciumkerns durch eine geringere π-Rückbindung vom Nickelzentrum zum Silicium hin, welche aus dem 16-Valenzelektronenzustand des Nickels resultiert.

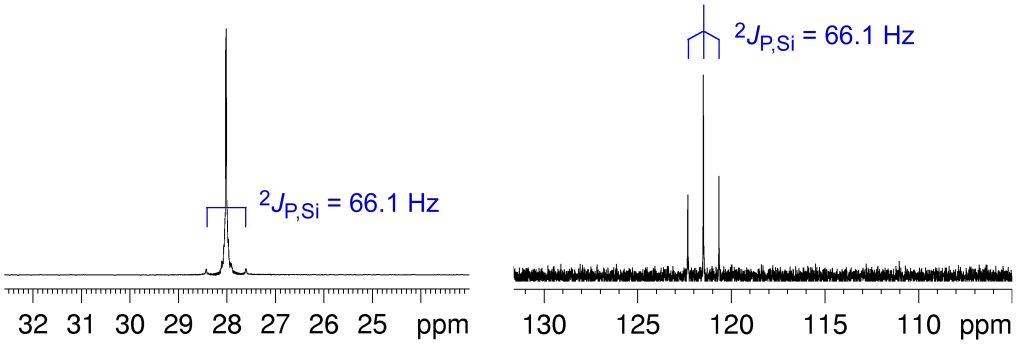
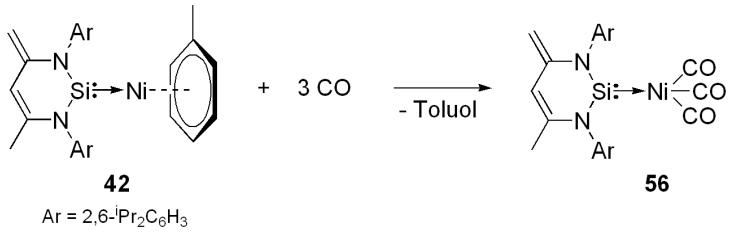


Abb. 3.24.: ^{31}P{^{1}H}- (links) und ^{29}Si-NMR-Spektrum (rechts) von LSi=Ni(PPh_3)$_2$ **55**.

Zusätzlich zu den Monophosphanen wurden außerdem Diphosphane (dppm = Bis(diphenylphosphino)methan und dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan) eingesetzt. Diese sollten aufgrund des Chelateffekts eine erhöhte Dissoziationsstabilität verglichen mit stöchiometrisch analogen Bis(phosphan)-Komplexen mit einzähnigen Liganden zeigen. Mit den zweizähnigen Diphosphan-Liganden konnten jedoch keine Substitutionsreaktionen beobachtet werden und in den Reaktionslösungen ließen sich mittels ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie nur die entsprechenden Ausgangsverbindungen nachweisen. Während die Substitution mit dppm möglicherweise an der Ringspannung des erwarteten viergliedrigen Ni(dppm)-Fragments scheiterte, sollte bei der Substitution mit dppe ein weniger gespann-

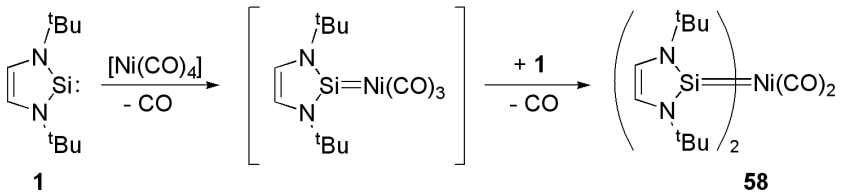
tes fünfgliedriges Ringsystem gebildet werden. Sterische Ursachen liefern keine ausreichende Erklärung für die nicht beobachtete Umsetzung mit dppe, da die Bildung des Bis(triphenylphosphan)-Nickel-Komplexes **55** problemlos verläuft.

3.6.2. Substitution durch Carbonyl



Schema 3.19: Synthese von LSi:→$Ni(CO)_3$ **56**.

Der Toluolligand in **42** lässt sich sehr leicht durch Carbonylliganden substituieren. Dazu wird eine Toluollösung von **42** in einer CO-Atmosphäre bei Normaldruck für einige Zeit gerührt. Dabei verfärbt sich die anfangs rote Lösung gelb. Die Reaktion verläuft gemäß ^{1}H-NMR-spektroskopischer Bestimmung quantitativ zum $Ni(CO)_3$-Komplex **56**, als Nebenprodukt lassen sich etwa 2 % des Hydrolyseproduktes [HLSi(OH):→$Ni(CO)_3$] **57** (siehe Abschnitt 3.7.3) identifizieren.
1994 beschrieben West et al. den ersten thermisch stabilen Übergangsmetallkomplex eines NHSis. Dabei wurde das Silylen **1** mit $[Ni(CO)_4]$ zum Bis(silylen)nickel-Komplex $[(NHSi)_2Ni(CO)_2]$ **58** umgesetzt (siehe Schema 3.20). Ein monosubstituierter $Ni(CO)_3$-Komplex konnte dagegen, auch bei Verwendung eines großen Überschusses an $[Ni(CO)_4]$, nicht beobachtet werden. In dem Komplex **58** ist das Nickel tetraedrisch von den beiden Silylen- und den CO-Liganden koordiniert. Die beiden Si-Ni-Bindungen sind mit 220.7 und 221.6 pm relativ kurz. Ein Vergleich der Carbonyl-^{13}C-Resonanz und der CO-Valenzschwingungen mit analogen Bis(phosphan)-Komplexen konnten zeigen, dass der $[(NHSi)_2Ni(CO)_2]$-Komplex **58** mit $[(PPh_3)_2Ni(CO)_2]$ vergleichbar ist.[124]



Schema 3.20: Synthese des Silylen-Nickel-Carbonyl-Komplexes **58**.

Der Vorteil des Reaktionsweges über den Ni(η^6-Toluol)-Komplex **42** besteht darin, dass das äußerst giftige und in größeren Mengen schwer zugängliche [Ni(CO)$_4$][1] vermieden wird. Zudem lässt sich auf diese Weise selektiv der erste monosubstituierte Nickelcarbonlykomplex mit einem Silylenliganden synthetisieren.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **56** zeigt deutlich die vorhandene exocyclische Methylengruppe bei δ = 3.34 und 3.93 ppm und das Signal bei δ = 1.36 ppm, das der exocyclischen Methylgruppe zugeordnet werden kann, entspricht der Intensität von drei Protonen. Dies weist auf ein weiterhin intaktes Ligandenrückgrat hin. Das Resonanzsignal des γ-H-Atoms ist im Vergleich zum Ni(η^6-Toluol)-Komplex **42** deutlich hochfeldverschoben (δ = 5.07 ppm). Die Isopropylgruppen der Arylsubstituenten sind wie in der Ausgangsverbindung **42** paarweise äquivalent und erzeugen für die CH$_3$-Gruppen insgesamt vier Dubletts im Bereich δ = 1.1 - 1.4 ppm und für die CH-Gruppen zwei Septetts im Bereich δ = 3.4 - 3.6 ppm. Dies deutet auf eine C$_s$-Symmetrie des Molekül in Lösung hin, wie sie auch bei Verbindung **42** gefunden wird und lässt vermuten, dass Siliciumzentrum weiterhin dreifach koordiniert ist.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum lässt sich ebenfalls eine reduzierte Anzahl der Resonanzsignale infolge der erwarteten C$_s$-Symmetrie erkennen. Die chemische Verschiebung bei δ = 88.2 ppm kann dem C-Atom der exocyclischen Methylengruppe zugeordnet werden, was ebenso auf das unversehrte Ligandenrückgrat hindeutet. Das charakteristische Resonanzsignal bei tiefem Feld bei δ = 195.4 ppm kann den Carbonylen zugeordnet werden.
Die ^{29}Si-Resonanz erscheint bei δ = 142.1 ppm und liegt im Bereich für dreifach koordinierte Verbindungen des Silylens **5**. Sie ist gegenüber der Ausgangsverbindung (δ = 99.1 ppm) signifikant zu tieferem Feld verschoben. Die stärkere Entschirmung des Si-Kerns deutet auf eine schwächere π-Rückbindung vom Ni(CO)$_3$-Fragment aufgrund der elektronenziehenden CO-Liganden im Vergleich zum elektronenreicheren Ni(η^6-Toluol)-Fragment hin.
Die Struktur von **56** lässt sich auch mit der EI-Massenspektrometrie verifizieren. Der Molekülionenpeak nicht beobachtet werden, es lassen sich aber Fragmentationen des Moleküls nachweisen, die auf dem Verlust von zwei (m/z = 530, 2 %) oder drei Carbonylliganden (m/z = 502, 10 %), von drei Carbonylliganden und einer CH$_3$-Gruppe (m/z = 530, 11 %) sowie dem Ni(CO)$_3$-Fragment und einer CH$_3$-Gruppe (m/z = 429, 20%) beruhen. Der Basispeak kann dem Verlust des Ni(CO)$_3$-Fragments und einer ^{i}Pr-Gruppe (m/z = 403) zugeordnet werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Ligand L einen großen Einfluss auf die C-O-Bindungsstärke benachbarter Carbonylliganden in einem Komplex der allgemeinen Form [LM(CO)$_x$] ausübt. Daher werden die CO-Schwingungsfrequenzen dazu genutzt, die Stärke dieses Liganden im Vergleich mit isostrukturellen Verbindungen abzuschätzen. Die C-O-Bindungs-

[1] [Ni(CO)$_4$] ist in Deutschland kommerziell nicht mehr erhältlich und die Darstellung genügender Mengen [Ni(CO)$_4$] hat sich trotz anders lautender Literaturvorschriften bisher als schwierig erwiesen.

stärke ist dabei sowohl von der σ-Donor- als auch von der π-Akzeptorstärke des Liganden L abhängig. Der zu untersuchende Ligand, wie auch CO, konkurrieren um die gleiche Bindungssituation am Metallzentrum. Schwache σ-Donorliganden ermöglichen CO eine relativ starke M←CO-σ-Hinbindung. Dies führt trotz einer Verringerung der Elektronendichte aus dem bindenden CO-HOMO aufgrund elektrostatischer Effekte zu einer leichten Stärkung der C-O-Bindung und zu einer Erhöhung der CO-Schwingungsfrequenz. Starke π-Akzeptorliganden erzeugen ebenfalls eine starke C-O-Bindung mit daraus resultierenden hohen Schwingungsfrequenzen, da beide um die π-Rückbindung konkurrieren.[125]

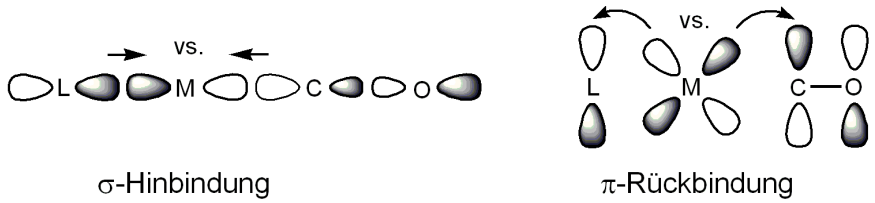
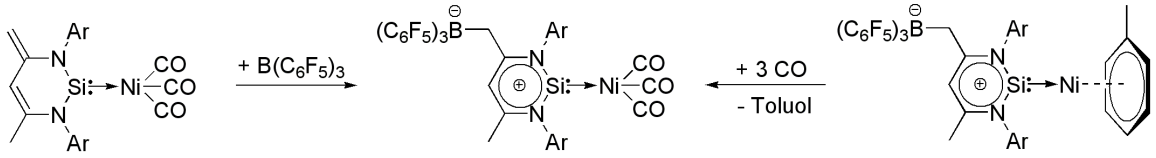


Abb. 3.25.: Darstellung der konkurrierenden Bindungssituation bei Metallcarbonylkomplexen.

Die Stärke der σ-Donor/π-Akzeptor-Eigenschaften des Silylenliganden **5** lassen sich mithilfe der $\nu(CO)_{A1}$-Schwingung mit denen *N*-heterocyclischer Carbene sowie Phosphane von bekannten $Ni(CO)_3$-Komplexen vergleichen. 1970 untersuchte Tolman die Donor/Akzeptoreigenschaften einer ganzen Reihe unterschiedlicher Phosphane[126] anhand der $\nu(CO)$-Schwingungen der entsprechenden $Ni(CO)_3$-Komplexe und 2005 veröffentlichten Nolan et al. eine Untersuchung zu sterischen und elektronischen Eigenschaften einiger *N*-heterocyclischer Carbene[127] anhand ihrer Nickelcarbonylkomplexe. Dabei konnte gezeigt werden, dass die NHC-Liganden nur sehr geringe Unterschiede in ihrer elektronischen Struktur aufweisen und sich nur sehr wenig in den $\nu(CO)$-Schwingungen unterscheiden ($\nu(CO)$ = ca. 2050 cm^{-1}). Phosphanliganden haben dagegen einen sehr unterschiedlichen Einfluss und die Carbonylschwingung der $Ni(CO)_3$-Komplexe variieren über einen relativ weiten Bereich von $\nu(CO)$ = 2056 cm^{-1} für das elektronenreiche $P(^tBu)_3$ bis hin zu $\nu(CO)$ = 2111 cm^{-1} für PF_3, welches ein sehr guter π-Akzeptorligand ist.
Für den Silylenkomplex **56** erscheint die $\nu(CO)_{A1}$-Schwingung in Toluollösung bei ν = 2076 cm^{-1} (die beiden $\nu(CO)_E$-Schwingungen erscheinen bei 2006 und 2017 cm^{-1}). Ein Vergleich mit entsprechenden Carbenen zeigt, dass das Silylen weniger basisch ist, was auf seine besseren π-Akzeptor-Eigenschaften zurückzuführen ist. Die Carbonylschwingung von **56** liegt außerdem im Bereich der Phosphan-Komplexe, woraus eine vergleichbare Donor/Akzeptor-Stärke des Silylenliganden **5** mit der von PPh_2H ($\nu(CO)$ = 2073 cm^{-1}) und $PPhH_2$ ($\nu(CO)$ = 2077 cm^{-1}) abgeleitet werden kann.

3.7. Carbonylkomplexe

3.7.1. Addition von $B(C_6F_5)_3$ an 56



Schema 3.21: Bildung des zwitterionischen Boranadduktes **59**.

Wie beim Ni(η^6-Toluol)-Komplex **42** ist auch im $Ni(CO)_3$-Komplex **56** die exocyclische Methylengruppe des Silylenliganden stark nukleophil. Durch Reaktion von **56** mit dem Elektrophil $B(C_6F_5)_3$ konnte der zwitterionische Komplex **59** in moderaten Ausbeuten (41 % isolierte Ausbeute) dargestellt werden. Eine alternative Route zur Synthese von **59** ist die Substitution des Toluolliganden im zwitterionischen Komplex **51**. Hierbei wurde **51** in Toluol suspendiert und ähnlich wie bei der Synthese von LSi:→$Ni(CO)_3$ für einige Zeit in einer CO-Atmosphäre gerührt. Das Ende der Reaktion ist durch ein vollständiges Auflösen der dunkelroten Verbindung **51** und einem Farbumschlag nach gelb zu erkennen. Im Gegensatz zum Toluolkomplex **51** ist der zwitterionische Carbonylkomplex **59** relativ gut in Toluol löslich. Die Verbindung **59** lässt sich aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C in Form von gelben Prismen kristallisieren. Sie erweist sich jedoch als relativ instabil und zersetzt sich sowohl in fester, kristalliner Form als auch in Lösung (Toluollösung bei -20 °C) langsam unter Nickelabscheidung.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **59** zeigt für die CH_2-Gruppe infolge der Addition des Borans ein breites Singulett bei δ = 3.08 ppm. Wie beim zwitterionischen Toluolkomplex **51** ist auch im Carbonylkomplex **59** das Resonanzsignal des γ-H-Atoms aufgrund der delokalisierten positiven Ladung im Ligandenringsystem sehr weit zu tieferem Feld bis in den aromatischen Bereich (6.5 - 7.4 ppm) hinein verschoben und wird dort von anderen Signalen überlagert. Die Isopropylgruppen sind ebenfalls paarweise äquivalent, sodass die Methylgruppen vier Dubletts bei δ = 0.9 - 1.4 ppm und die CH-Gruppen zwei Septetts bei δ = 2.30 und 2.56 ppm erzeugen. Dies ist mit der C_s-Symmetrie des Moleküls und einer Spiegelebene entlang der C_3N_2Si-Ligandenebene vereinbar. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen für die Methyl- und Methin-^{13}C-Atome nur vier bzw. zwei Signale. Der γ-^{13}C-Kern erzeugt ein Resonanzsignal bei δ = 113.2 ppm und ist gegenüber der Ausgangsverbindung **56** um 5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die ^{13}C-Resonanz der Carbonylgruppen erscheint bei δ = 192.4 ppm. Die ^{11}B-Resonanz erscheint bei δ = -15.1 ppm. Sie liegt im typischen Bereich

für eine vierfach koordinierte Borverbindung und unterscheidet sich nicht von dem Signal des zwitterionischen Toluolkomplexes **51**. Das Resonanzsignal des Siliciumkerns ist, ähnlich wie bei den entsprechenden Toluolkomplexen **42** und **51**, gegenüber dem Silylen-$Ni(CO)_3$-Komplex **56** etwas zu höherem Feld verschoben und zeigt sich bei δ = 134.3 ppm. Dies kann mit einer verstärkten π-Rückbindung erklärt werden, welche die Elektronendichte am Si-Kern trotz der positiven Partialladung innerhalb des Ringsystems erhöht und diesen im Vergleich zu **56** (142.1 ppm) stärker abschirmt.
Die Carbonyl-Streckschwingungen des Boran-Adduktes **59** erscheinen im IR-Spektrum bei ν = 2033, 2043 und 2095 cm^{-1}. Die Stärkung der CO-Bindungen gegenüber dem Silylenkomplex **56** bewirkt eine signifikante Verschiebung der A_1-Bande um 19 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen und zeigt deutlich, dass der zwitterionische Silylenligand **12** im Komplex **59** ein wesentlich schwächerer Donorligand ist als das Silylen **5** im Silylenkomplex **56** und ist ein klarer Beleg für die verstärkte Si←Ni-π-Rückbindung in dem Molekül.
Von der zwitterionischen Verbindung konnte kein Massenspektrum aufgenommen werden, da es für die EI-Massenspektrometrie nicht geeignet ist. Auch die Elementaranalyse weicht aufgrund des eingeschlossenen Lösungsmittels und leichten Verunreinigungen durch die Zersetzungsprodukte (wie z.B. Nickel) von den berechneten Werten ab. Die Struktur des Moleküls konnte jedoch zweifelsfrei durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden, die die NMR- und IR-Daten bestätigt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C gewonnen werden. Verbindung **59** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wovon jeweils zwei voneinander unabhängig sind sowie mit zwei Molekülen Toluol. Der cyclische Silylenligand ist planar und auch das Ni-Atom befindet sich mit einer Abweichung von 6.5 pm in der C_3N_2Si-Ebene des Silylenrings (siehe Abb. 3.26 und Tab. 3.8). Der Ni-Si-Abstand hat sich mit 217.9 pm im Vergleich zum zwitterionischen Toluolkomplex **51** deutlich verlängert. Dies ist vor allem auf die verringerte π-Rückbindung beim $Ni(CO)_3$-Komplex zurückzuführen, da die Carbonylliganden ebenfalls sehr gute π-Akzeptorliganden sind und das Silylen stärker mit ihnen konkurriert als mit einem η^6-Toluolliganden. Gleichzeitig ist in **59** auch die π-Rückbindung der benachbarten Stickstoffatome in das freie p-Orbital des Si-Atome leicht erhöht und die entsprechenden Si-N-Bindungen sind um ca. 2 pm leicht verkürzt während der N-Si-N-Bindungswinkel um 2.5° aufgeweitet ist. Die Auswirkung der Substitution des Toluolliganden gegen Carbonyl auf das Ligandenrückgrat ist relativ gering, hier unterscheidet sich **59** kaum von **51**. Die Addition des Borans an die elektronenreiche Methylengruppe ist deutlich zu erkennen, die C1-C2-Bindung liegt mit einem Abstand von 149.9 pm eindeutig im Bereich einer typischen Einfachbindung, ebenso wie die C1-B-Bindung (166.3 pm).

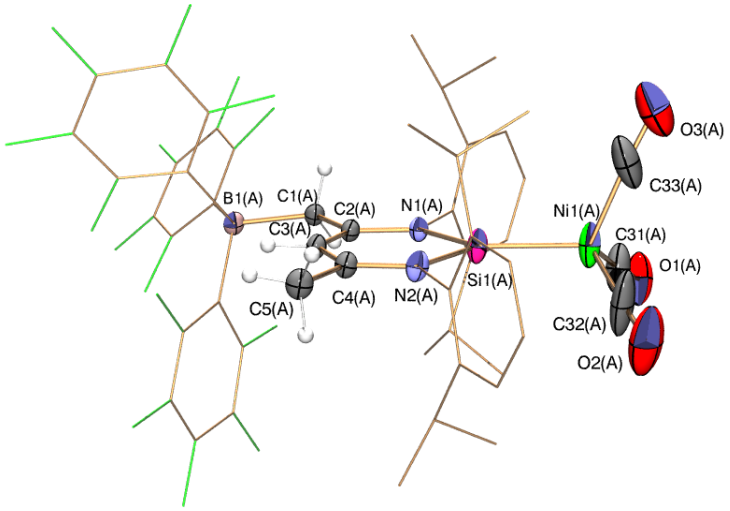


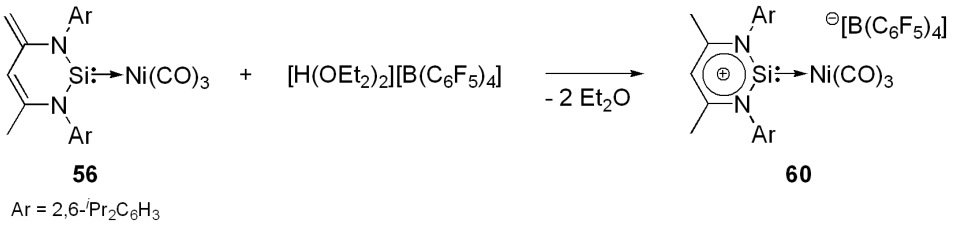
Abb. 3.26.: Molekülstruktur des Boranadduktes **59**. Dargestellt ist nur eins der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.8.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni$(CO)_3$ **59** im Vergleich mit $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni(η^6-Toluol) **51**.

	Ni$(CO)_3$-Komplex **59**	Toluolkomplex **51**
Si-Ni	217.9	203.7
Si-N1	176.2	178.8
Si-N2	175.5	177.9
C1-B	166.3	166.8
C1-C2	149.9	150.5
C2-C3	139.4	139.5
C3-C4	138.2	137.7
C4-C5	148.7	150.1
N1-C2	136.4	135.4
N2-C4	136.6	134.8
ØC-O	114.4	-
N1-Si-N2	98.0	95.5

3.7.2. Addition eines Protons an 56

Ebenso wie Lewis-Säuren lassen sich auch Brønstedt-Säuren an die elektronenreiche Methylengruppe im Ligandenrückgrat addieren. Für die Protonierung des freien Silylens zum Silylenium-Kation **13** hat sich die relativ starke Brønstedt-Säure $[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ als sehr nützlich erwiesen.[47] Diese enthält das für die Stabilisierung stark elektrophiler Kationen notwendige, sehr schwach koordinierende und nahezu unreaktive Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$. Die Addition eines Protons an die exocyclische Methylengruppe des freien Silylens **5** bewirkt dabei eine aromatische Stabilisierung des Silylenium-Kations **13**. Dies kann unter anderem durch die negativen NICS-Werte belegt werden. Und auch die stärkere Entschirmung des γ-H-Atoms der kationischen Verbindung **13** im ^{1}H-NMR-Spektrum im Vergleich zur neutralen Verbindung **5** (**13**: δ = 6.79 ppm; **5**: δ = 5.45 ppm) sowie die Hochfeldverschiebung der ^{29}Si-Resonanz (**13**: δ = 69.3 ppm; **5**: δ = 88.4 ppm) kann mit einer 6π-aromatischen Delokalisierung erklärt werden.[47]



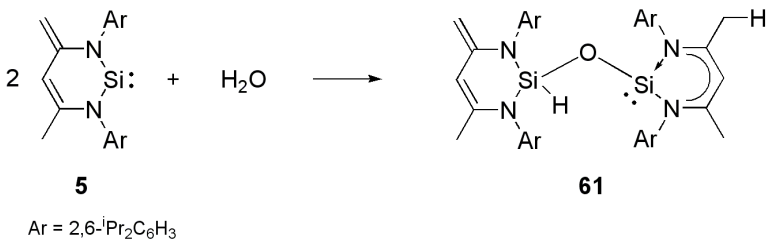
Schema 3.22: Bildung des kationischen Silylenium-Komplexes **60**.

Der Silylen-$Ni(CO)_3$-Komplex **56** wurde mit $[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ in Toluol für kurze Zeit bei -40 °C gerührt. Die Reaktionszeit betrug ca. 30 min, längeren Reaktionszeiten führten zu größere Mengen an Zersetzungsprodukten. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und **60** konnte als rotes Öl erhalten werden. Die Verbindung konnte mit Multikern-NMR-Spektroskopie sowie IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **60** beweist die Addition des Protons an die CH_2-Gruppe. Die beiden Resonanzsignale bei δ = 3.34 und 3.93 ppm für die Methylengruppe des Eduktes sind verschwunden, dafür entspricht das Signal bei δ = 1.74 ppm den sechs Protonen der beiden äquivalenten, exocyclischen Methylgruppe. Sowohl im ^{1}H-NMR-Spektrum als auch im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheint eine reduzierte Anzahl von Signalen für die Isopropylgruppen (^{1}H-NMR: nur zwei Dubletts für die CH_3-Gruppen und ein Septett für die CH-Gruppen; ^{13}C-NMR: ebenfalls nur zwei Signale für die CH_3-Gruppen und eines für die CH-Gruppen). Daraus lässt sich schließen, dass es sich in Lösung um ein hochsymmetrisches Molekül mit zwei Spiegelebenen handelt (Ebene 1 liegt in der Ebene des cyclischen C_3N_2Si-Liganden, in der sich auch das Ni-Atom befindet; Ebene 2 steht senkrecht dazu und verläuft durch das Ni-Atom, das Si-Atom und das C3-Atom) und es zu keiner Reaktion am Si-Zentrum gekommen

ist, die die Symmetrie verringern würde. Das γ-H-Atom des kationischen Silylen-Ni(CO)$_3$-Komplexes **60** ist gegenüber der Ausgangsverbindung **56** stärker entschirmt, jedoch nicht so sehr wie im Boranaddukt **59** (**60**: δ = 6.08 ppm, **56**: δ = 5.39 ppm, **59**: von anderen Signalen im Bereich von δ = 6.5 - 7.4 ppm überlagert). Dies steht im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten des freien Silylenium-Kations **13** und des Silylens **5**. Auch die ^{13}C-Resonanz des γ-C-Atoms ist deutlich verschoben (δ = 111.9 ppm). Das Resonanzsignal bei δ = 191.6 ppm im ^{13}C-NMR lässt sich eindeutig den CO-Gruppen zuordnen.
Die ^{29}Si-Resonanz liegt mit δ = 131.2 ppm im Bereich für einen dreifach koordinierten Silylenliganden und zeigt, im Einklang mit den anderen NMR-spektroskopischen Daten, dass keine weitere Additionsreaktion am Si-Zentrum stattgefunden hat. Das ^{29}Si-Resonanzsignal ist im Vergleich zum neutralen Silylen-Komplex **56** (δ = 142.1 ppm) zu etwas höherem Feld verschoben. Dieser Trend spiegelt sich ebenso bei den freien Liganden **13** und **5** wieder.
Das IR-Spektrum des kationischen Silylen-Ni(CO)$_3$-Komplexes **60** zeigt in Toluol eine deutliche Verschiebung der ν(CO)-Schwingungen gegenüber dem neutralen Silylenkomplex **56** zu höheren Wellenzahlen. Mit $\nu(CO)_{A1}$ = 2098 cm^{-1} ist Schwingungsfrequenz des kationischen Silylenium-Liganden sogar noch etwas höher als beim zwitterionischen Boranaddukt und erreicht beinahe PF_3 ($\nu(CO)_{A1}$ = 2111 cm^{-1}), welcher als exzellenter π-Akzeptorligand bekannt ist.

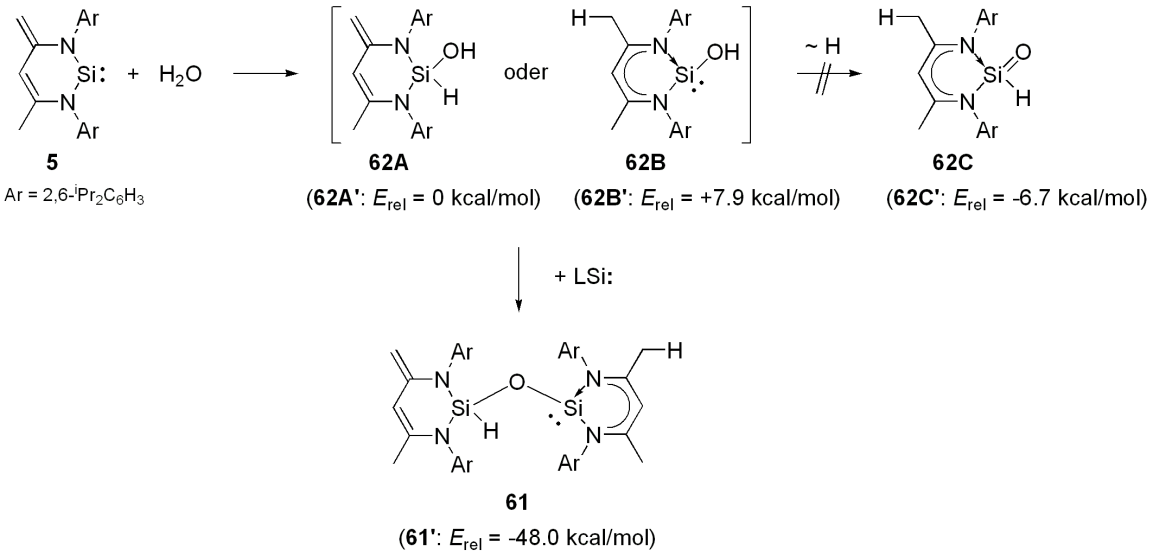
3.7.3. Aktivierung kleiner Moleküle durch das Silylen 5

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, enthält das freie Silylen **5** drei reaktive Zentren. Das freie p-Orbital am Silicium ist sehr elektrophil, während die Methylengruppe im Rückgrat des Liganden und auch das freie Elektronenpaar am Si-Zentrum Donorfunktionen aufweisen. Dies führt zu sehr umfangreichen Reaktionsmöglichkeiten des Silylens mit Brønstedt-sauren Verbindungen.
Wie bereits in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden konnte, liefert beispielsweise die langsame Hydrolyse des Silylens das interessante gemischt-valente Siloxysilylen **61**, bei dem ein Si(II)- und ein Si(IV)-Zentrum über ein Sauerstoff verbrückt sind.[48]



Schema 3.23: Hydrolyse des Silylens **5** zum Dimer **61**.

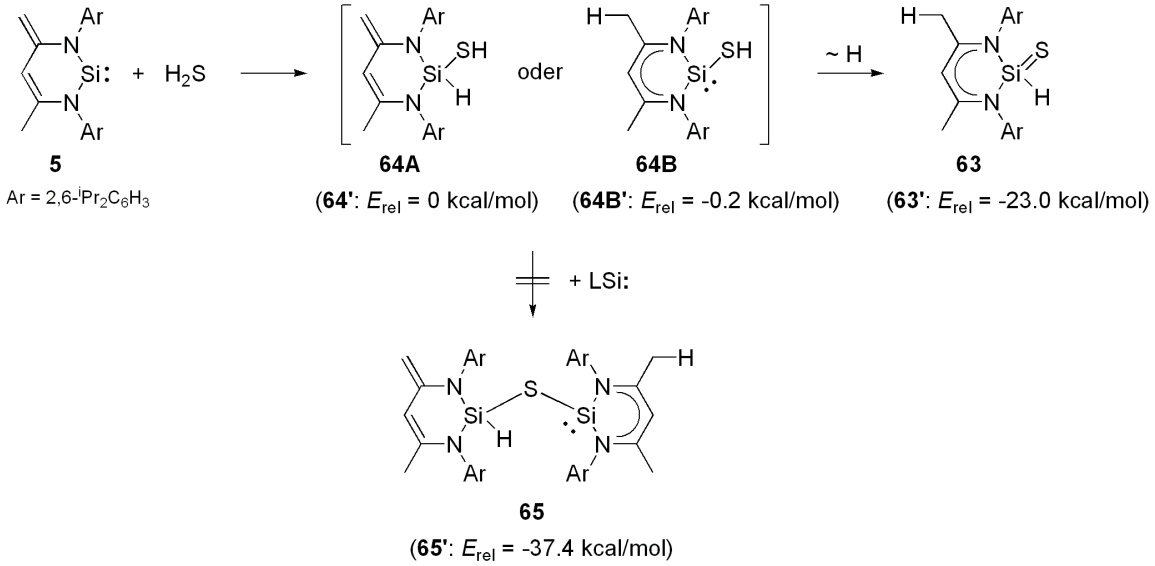
Der genaue Mechanismus dieser Hydrolyse ist unklar, daher wurden die relativen Energien der möglichen Zwischenstufen und Produkte der Reaktion für die phenylsubstituierte Modellverbindungen anstelle der 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$-Gruppen berechnet (B3LYP/6-31G(d)-Level, siehe Schema 3.24). Das erhaltene Produkt **61** kann dabei entweder über eine primäre oxidative 1,1-Addition des H_2O an das Silylen zum Zwischenprodukt **62A** mit anschließender 1,4-Addition eines zweiten Silylens gebildet werden oder über eine primäre 1,4-Addition zum Zwischenprodukt **62B** mit folgender Insertion eines weiteren Silylens in die O-H-Bindung. Die Rechnungen zeigen, dass das 1,1-Zwischenprodukt **62A'** um 7.9 kcal/mol stabiler ist als **62B'**, sodass die Primärreaktion wahrscheinlich die Insertion in die O-H-Bindung ist. Des Weiteren zeigen die Rechnungen, dass die Addition eines zweiten Äquivalents Silylen zum Produkt **61'** um 41.3 kcal/mol gegenüber dem Silanon **62C'** bevorzugt wird.



Schema 3.24: Relative Energien der möglichen Produkte der Reaktion des Silylens **5'** mit H_2O.

Im Vergleich dazu liefert die ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Reaktion des freien Silylens **5** mit H_2S das Silathioformamid **63**.[128] Vermutlich verläuft auch hier die Reaktion entweder über ein intermediäres 1,1-Additionsprodukt **64A** oder über das intermediäre 1,4-Additionsprodukt **64B** mit einer anschließenden Migration des SH-Wasserstoffatoms. Theoretische Rechnungen (B3LYP/6-31G(d)-Level, für Ph-substituierte Modellverbindungen anstelle der 2,6-$^{i}PrC_6H_3$-Gruppen) haben gezeigt, dass beide Zwischenstufen energetisch praktisch gleich sind (Schema 3.25). Die Folgereaktion zum Produkt **63** verläuft sehr schnell und die möglichen Zwischenstufen **64A** oder **64B** konnten weder durch Tieftemperatur- noch mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Die Insertionsreaktion eines zweiten Äquivalents Silylen, wie bei der Reaktion mit H_2O, wird ebenfalls nicht beobachtet, obwohl das Dimer **65'** thermodynamisch um 14.4 kcal/mol gegenüber dem Umlagerungsprodukt **63'** bevorzugt sein sollte. Dies liegt vermutlich an der wesentlich höheren Acidität

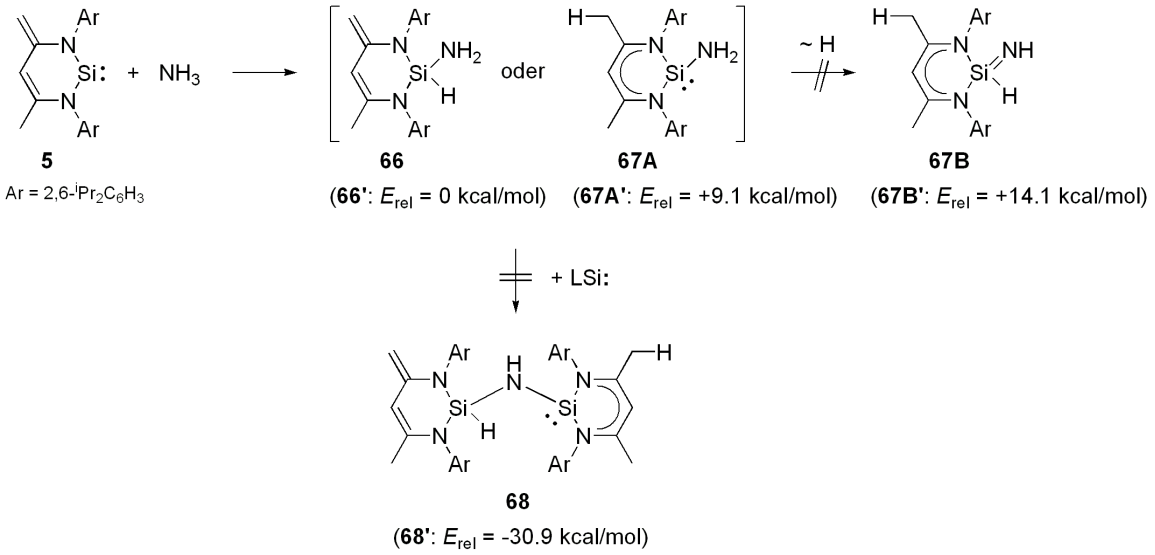
des S-H-Protons im Vergleich zur O-H-Gruppe und einer damit verbundenen rascheren intra- oder intermolekularen H-Wanderung.



Schema 3.25: Reaktion des Silylens **5** mit H_2S sowie die relativen Energien der möglichen Produkte für das Ph-substituierte Modellsystem **5'**.

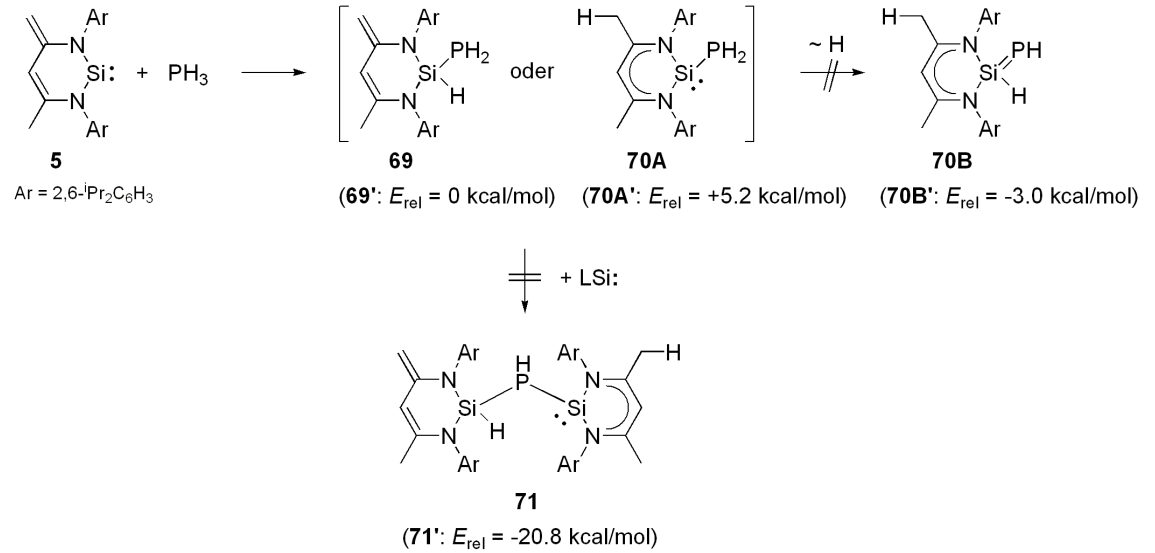
Kürzlich haben Roesky et al. gezeigt, dass das Silylen **5** auch mit weniger E-H-aciden Element-Wasserstoff-Verbindungen wie z.B. Ammoniak, Hydrazin und Methylhydrazin reagieren kann.[129,130] Die Acidität der N-H-Protonen scheint jedoch nicht mehr ausreichend groß zu sein, um die basische CH_2-Gruppe im Rückgrat zu protonieren und es werden ausschließlich die entsprechenden 1,1-Additionsprodukte erhalten. Für die Reaktion von NH_3 mit der Silylen-Modellverbindung **5'** ergaben theoretische Rechnungen (B3LYP/6-31G(d)-Level für Ph-substituierte Modellverbindungen anstelle der 2,6-^{i}PrC$_6$H$_3$-Gruppen, siehe Schema 3.26), dass das 1,1-Additionsprodukt **66** auch thermodynamisch gegenüber dem 1,4-Additionsprodukt **67A'** (E_{rel} = +9.1 kcal/mol) bevorzugt ist und dass eine H-Migration wie bei der Reaktion mit H_2S zu **67B'** endergonisch (E_{rel} = +14.7 kcal/mol) wäre. Die Insertion eines weiteren Äquivalents Silylen, wie bei der Reaktion mit H_2O, wäre zwar thermodynamisch begünstigt (**68'**: E_{rel} = -30.9 kcal/mol), findet vermutlich aus kinetischen Gründen jedoch nicht statt.

Im Vergleich dazu liefert die ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Reaktion des freien Silylens **5** mit dem homologen PH_3 ebenfalls ausschließlich das 1,1-Insertionsprodukt **69**.[131] Theoretische Rechnungen (B3LYP/6-31G(d)-Level für Ph-substituierte Modellverbindungen anstelle der 2,6-^{i}PrC$_6$H$_3$-Gruppen, siehe Schema 3.27) zeigen, dass die 1,1-Insertion des Silylens in die P-H-Bindung zu **69'** thermodynamisch gegenüber dem 1,4-Additions-



Schema 3.26: Reaktion des Silylens **5** mit NH_3 sowie die relativen Energien der möglichen Produkte für das Ph-substituierte Modellsystem **5'**.

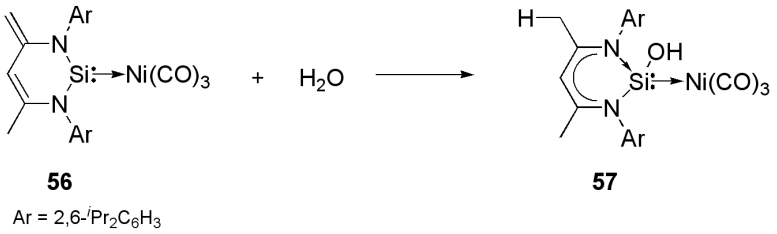
produkt **70A'** (E_{rel} = +9.1 kcal/mol) bevorzugt ist. Eine H-Migration zu **70B'** wäre zwar um 3 kcal/mol begünstigt und auch die Insertion eines weiteren Äquivalents Silylen in eine P-H-Bindungen zum Dimer **71'** sollte unter Energiegewinn verlaufen (E_{rel} = -20.8 kcal/mol). Beide Verbindungen wurden allerdings nicht beobachtet und deren Bildung scheint daher kinetisch gehemmt zu sein.



Schema 3.27: Reaktion des Silylens **5** mit PH_3 sowie die relativen Energien der möglichen Produkte für das Ph-substituierte Modellsystem **5'**.

3.7.4. Addition von H_2O an 56

Im Gegensatz zum freien Silylen ist im Silylenkomplex **56** die Donorfunktion des freien Elektronenpaares durch die Koordination an das Nickelzentrum geschützt und steht nicht mehr für eine Reaktion zur Verfügung. Daher verläuft die Reaktionen von **56** mit H_2O ausschließlich in einer 1,4-Addition des Substrates an den Silylenliganden.

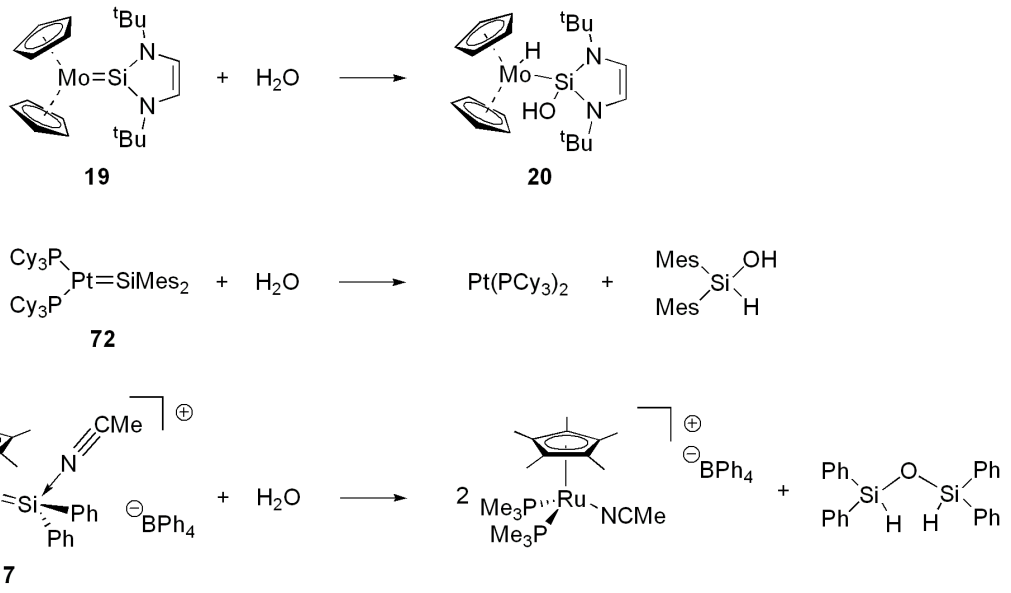


56 **57**

Ar = 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$

Schema 3.28: Synthese des Hydroxysilylens **57**.

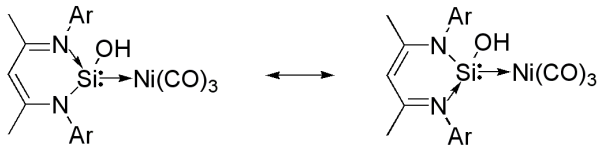
Dies steht wiederum in deutlichem Kontrast zu der Reaktivität anderer bekannter Silylenkomplexe. Diese reagieren aufgrund der polaren $Si^{\delta+}$-$M^{\delta-}$-Bindung über eine 1,2-Addition des H_2O an die Silicium-Metall-Bindung wie z.B. bei dem Molybdocenkomplex **19**.[77] In diesem Fall bildet sich durch regioselektive 1,2-Addition der Hydroxysilyl-Mo-Hydrido-Komplex **20**. Bei reaktiveren Silylenkomplexen wie z.B. bei den Silylenkomplexen **72**[81] und **17**[132] kann es sogar zur Si-M-Bindungsspaltung unter oxidativer Addition des Silylens in die O-H-Bindung und unter Bildung von Hydroxysilanen oder Siloxanen kommen (Abb. 3.29).



17

Schema 3.29: Reaktionen von Silylenkomplexen mit H_2O.

Die langsame Hydrolyse des Silylenliganden im $Ni(CO)_3$-Komplex **56** verläuft innerhalb von etwa einer Woche bei Raumtemperatur quantitativ zu Verbindung **57**. Dazu wird ein Kolben mit einer Hexanlösung von **56** über eine Glasbrücke mit einem zweiten Kolben verbunden, welcher etwa 1 - 2 Tropfen Wasser in Hexan enthält. Diese Apparatur lässt man bei Raumtemperatur stehen und **56** kann mit dem langsam in die Reaktionslösung diffundierenden Wasser reagieren. Versetzt man dagegen eine Toluollösung von **56** bei ca. -78 °C mit einer stöchiometrischen Menge H_2O, so erzeugt man lokale Konzentrationsspitzen und die Hydrolyse verläuft unkontrolliert und es lässt sich mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie der vollständig hydrolysierte Ligand LH **9** nachweisen.
Das Produkt **57** ist kein Hydroxosilyl-Komplex sondern besser ein donorstabilisierter Hydroxysilylen-Komplex, bei dem das freie Elektronenpaar an das Nickelzentrum koordiniert ist.



Schema 3.30: Mesomere Grenzstrukturen des Hydroxysilylens **57**.

Die Verbindung **57** ist in Hexan relativ schwer löslich und fällt als gelber Niederschlag aus. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **57** zeigt eine chemische Verschiebung des γ-H-Kerns bei $\delta = 5.09$ ppm. Die Resonanzsignale der Methylengruppe der Ausgangsverbindung sind verschwunden und ein neues Signal bei $\delta = 1.51$ ppm mit einer Intensität von sechs Protonen kann den beiden CH_3-Gruppen des Ligandenrückgrats zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR ist ebenfalls das Resonanzsignal der CH_2-Gruppe nicht mehr nachweisbar, sondern nur noch ein Signal bei $\delta = 23.8$ ppm, das von den beiden CH_3-Gruppen erzeugt wird. Es hat also eindeutig eine Protonierung an der exocyclischen CH_2-Gruppe stattgefunden. Das Signal des OH-Protons ist bei $\delta = 2.32$ ppm als relativ scharfes Singulett nachweisbar.
In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren läßt sich wiederum nur ein reduzierter Satz an Signalen für die Isopropylgruppen der Arylsubstituenten ermitteln. Dies weist auf eine Spiegelebene senkrecht zur Ligandenebene hin, die durch die Atome C3, Si1, Ni1 und O4 verläuft (zur Benennung der Atome siehe Abb. 3.27).
Die ^{29}Si-Resonanz von **57** erscheint bei $\delta = 35.0$ ppm und ist somit im Vergleich zum Silylenkomplex **56** über 100 ppm zu höherem Feld verschoben.
Die OH-Gruppe füllt durch die Bindung an das Siliciumzentrum das freie p-Orbital am Si-Atom. Dieses steht somit nicht mehr für eine Si←Ni-π-Rückbindung zur Verfügung und die Ni→CO-π-Rückbindung wird gestärkt, wodurch die C-O-Bindung geschwächt wird. Außerdem ist das Hydroxysilylen infolge der erhöhten Elektronendichte am Siliciumzentrum ein besserer Elektronendonor. Dies zeigt sich in den charakteristischen Carbonylstreckschwin-

gungen, die für **57** in Toluollösung bei ν = 1969, 1982 und 2050 cm^{-1} erscheinen und gegenüber dem Silylenkomplex **56** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind ($\nu(CO)_{A1}$ = 2076 cm^{-1}). Damit ist der Hydroxysilylen-Ligand ein wesentlich besserer Donor als das freie Silylen **5**.
Der Molekülionenpeak konnte im EI-Massenspektrum nicht beobachtet werden, es lassen sich jedoch Fragmentierungen des Moleküls nachweisen. Die Abspaltung von einer CO-Gruppe erzeugt ein Signal bei m/z = 576 (1 %), von zwei CO-Gruppen bei m/z = 548 (4 %), von drei CO-Gruppen bei m/z = 520 (8 %) und vom gesamten $Ni(CO)_3$-Fragment bei m/z = 462 (12 %). Der Basispeak entspricht dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments sowie einer CH_3-Gruppe (m/z = 447).
Die korrekte Zusammensetzung von **57** konnte ebenfalls durch eine Elementaranalyse bestätigt werden.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C gewonnen werden. **57** kristallisiert in Form von gelben Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle aus. Das Molekül liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch die Atome C3, Si1, Ni1 und O4 verläuft. Daher wurden nur die Hälfte der Atomlagen bestimmt, die übrigen Atomlagen ergeben sich durch die Symmetrieoperation x,-y+1/2,z.
Das Si-Atom ist durch die 1,4-Addition des H_2O verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt aus der C_3N_2-Ebene um 58.3 pm heraus. Die beiden C-C-Bindungen im Ligandenrückgrat liegen nun mit 147.9 pm eindeutig im Bereich einer C-C-Einfachbindung. Die Si-O4-Bindungslänge beträgt 176.8 pm und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Der N1-Si-N1#-Winkel beträgt 96.3°.

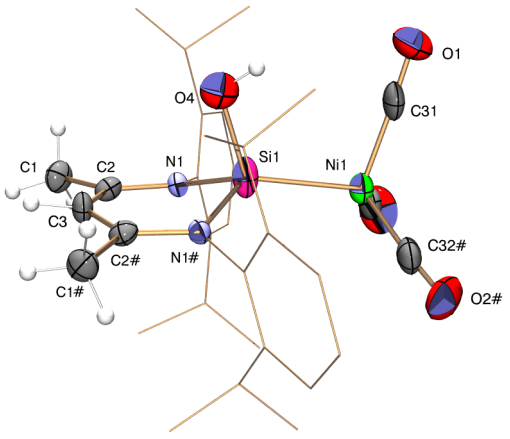


Abb. 3.27.: Molekülstruktur des H_2O-Additionsproduktes **57**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C1# und O4 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.9.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für HLSi(OH):→$Ni(CO)_3$ **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C2#, N1, N1# und N1, Si, N1#).

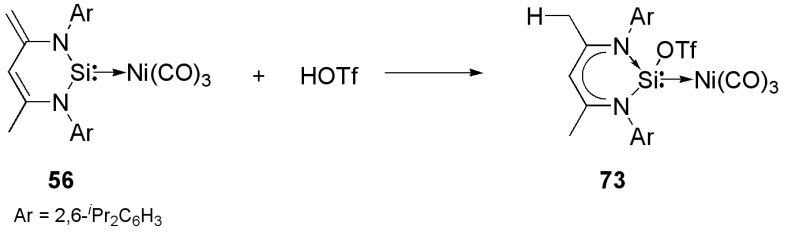
Bindungslängen [pm]		Winkel [°]	
Si-Ni	224.0	N1-Si-N1#	96.3
Si-O4	176.8	N1-Si-O4	96.7
Si-N1	180.7	N1#-Si-O4	96.7
C1-C2	147.9	N1-Si-Ni	123.2
C2-C3	138.7	α	28.5
N1-C2	135.8		
ØC-O	113.2		

Sowohl die Si-Ni-Bindung (224.0 pm) als auch die benachbarten Si-N-Bindungen mit 180.7 pm relativ lang. Dies ist auf die Addition der OH-Gruppe an das Siliciumzentrum und den daraus resultierenden geschwächten π-Rückbindungen zurückzuführen, die sich auch im IR-Spektrum zeigen. Trotz einer Schwächung der C-O-Bindung mit der daraus folgenden relativ niedrigen CO-Schwingungsfrequenz ist die Auswirkung auf die C-O-Bindungslänge eher gering. Die durchschnittliche C-O-Abstand in **57** ist mit 113.2 pm innerhalb der Standardabweichung mit dem im Boran-Addukt **59** (114.4 pm) vergleichbar.

Eine zweite 1,4-Addition der OH-Funktion in **57** an einen weiteren Silylenkomplex **56**, wie sie beim freien Silylen **5** beobachtet wird, findet hier aus sterischen Gründen nicht statt.

3.7.5. Addition von HOTf an 56

Durch die 1,4-Addition von Trifluormethansulfonsäure an den Silylenliganden in **56** kann das schwachkoordinierende Triflat-Anion an das Siliciumzentrum gebunden werden. Es wird erwartet, dass die Triflat-Gruppe nur wenig Elektronendichte auf das Siliciumzentrum überträgt und der entsprechende Si(II)-Ligand im Vergleich zum Hydroxysilylen deutlich stärker ausgeprägte π-Akzeptoreigenschaften aufweist.



56

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

73

Schema 3.31: Synthese des Triflat-Komplexes **73**.

Um Konzentrationsspitzen und damit mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden wurde die Trifluormethansulfonsäure in DME gelöst bevor sie bei -60 °C zu einer Hexanlösung von **56** hinzu gegeben wurde. Der Triflat-Komplex **73** kann dann nach Aufarbeitung der Reaktionslösung aus einer gesättigten Hexanlösung bei -20 °C in Form von gelben Kristallen in moderater Ausbeute (31 %) isoliert werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **73** zeigt eindeutig die Protonierung der CH_2-Gruppe im Rückgrat des Silylenliganden. Die charakteristischen Signale der Methylengruppe sind verschwunden und stattdessen wird ein Singulett bei $\delta = 1.58$ ppm erzeugt, das den sechs Protonen der beiden exocyclischen CH_3-Gruppen zugeordnet werden kann. Ebenso wird kein Resonanzsignal mehr in der Methylenregion des ^{13}C-NMR gefunden. Das charakteristische Resonanzsignal des γ-H-Atoms ist im Vergleich zum Hydroxysilylen **57** signifikant zu tieferem Feld verschoben und erscheint bei $\delta = 5.52$ ppm. Die reduzierte Anzahl an Resonanzsignalen für die Isopropyl- und Methylgruppen im ^{1}H- und ^{13}C-NMR entspricht wiederum der erwarteten C_s-Symmetrie des Moleküls mit einer Spiegelebene senkrecht zur C_3N_2-Ligandenebene. Die Carbonyl-C-Atome erscheinen im ^{13}C-NMR gegenüber dem Edukt leicht entschirmt bei $\delta = 197.1$ ppm. Die ^{29}Si-Resonanz des Triflat-Komplexes **73** erscheint bei $\delta = 38.8$ ppm. Das Siliciumzentrum ist gegenüber der Hydroxo-Spezies **57** stärker entschirmt, da das Triflat-Ion ein schwach koordinierendes Anion ist und aufgrund der mesomeriestabilisierten negativen Ladung weniger Elektronendichte auf das Silicium überträgt als das Hydroxid-Ion.

Dies führt außerdem zu zu einer stärkeren Si←Ni-π-Rückbindung, woraus eine stärkere C-O-Bindung resultiert. Daher zeigt der Triflat-Komplex **73** gegenüber dem Hydroxokomplex **57** höhere ν(CO)-Schwingungsfrequenz. Die CO-Streckschwingungen von **73** erscheinen im IR-Spektrum bei ν = 1988, 2012 und 2066 cm^{-1} (**57** in KBr: ν = 1951, 1975 und 2043 cm^{-1}).

Die Struktur von **73** konnte ebenfalls mittels EI-Massenspektrometrie verifiziert werden. Der Molekülionenpeak ist zu erkennen, es gibt jedoch Fragmentationen, die auf den Verlust von zwei (m/z = 680, 9 %) und drei CO-Gruppen (m/z = 652, 32 %) zurückgeführt werden können. Der Basispeak kann dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments sowie des Triflats (m/z = 445) zugeordnet werden.

Aus einer gesättigten Hexanlösungen können bei -20 °C gelbe Einkristalle von **73** erhalten werden. Die Verbindung **73** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen **73** und einem Molekül Hexan in der Elementarzelle.
Das Si-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt aus der C_3N_2-Ligandenebene um 63.6 pm heraus. Dadurch ergibt sich ein Faltungswinkel α von 31.6° zwischen der C_3N_2-Ebene und der SiN_2-Ebene. Die gemittelte Ebene in der sich die Atome C3, Si1, Ni1, O4 und S1 befinden steht mit 88.9° praktisch senkrecht auf der C_3N_2-Ligandenebene. Die Si-O4-Bindung ist in **73** aufgrund der schwachen Bindung des Triflat-Ions mit 182.9 pm gegenüber dem Hydroxokomplex **57** (176.8 pm) beträchtlich verlängert. Die Si-Ni-Bindungslänge ist mit 219.4 pm etwa 2 % kürzer als im Hydroxo-Komplex, was zusammen mit den IR-spektroskopischen Daten die stärkere Si←Ni-π-Rückbindung belegt. Eine stärkere Konjugation zwischen dem Si-Atom und den benachbarten N-Atomen lässt sich allerdings in den Si-N-Bindungslängen nicht erkennen, sie sind im Mittel mit 180.8 pm genau so lang wie im Hydroxysilylen **57**. Der N1-Si-N2-Winkel ist jedoch mit 97.7° etwas größer als in **57** (96.3°), was für einen etwas erhöhten s-Charakter in den Si-N-Bindungen spricht. Die C1-C2-Bindung und auch die C4-C5-Bindung liegen beide eindeutig im Bereich einer Einfachbindung.

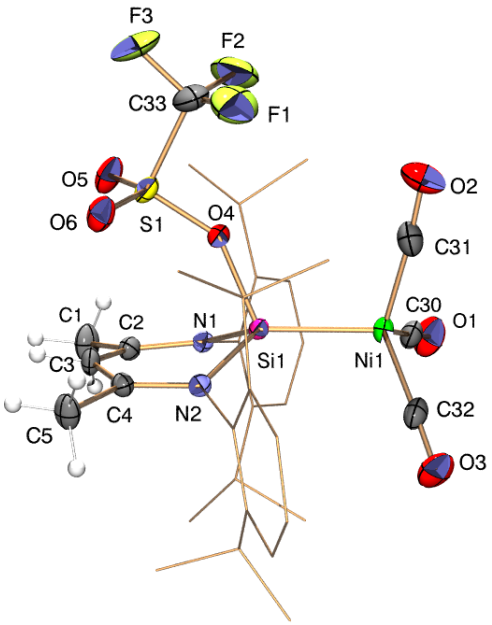


Abb. 3.28.: Molekülstruktur des Triflat-Komplexes **73**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

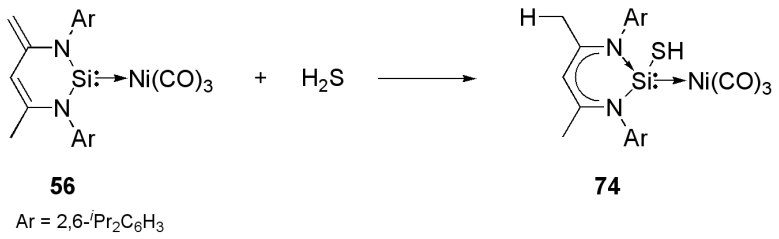
Tab. 3.10.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für HLSi(OTf):→$Ni(CO)_3$ **73** im Vergleich mit HLSi(OH):→$Ni(CO)_3$ **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

	HOTf-Additionsprodukt **73**	H_2O-Additionsprodukt **57**
Si-Ni	219.4	224.0
Si-O4	182.9	176.8
Si-N1	181.1	180.7
Si-N2	180.5	180.7
C1-C2	149.5	147.9
C2-C3	139.9	138.7
C3-C4	138.7	138.7
C4-C5	150.4	147.9
N1-C2	134.3	135.8
N2-C4	134.9	135.8
ØC-O	113.9	113.2
N1-Si-N2	97.7	96.3
α	31.6	28.5

3.7.6. Addition von H_2S an 56

Bei der Reaktion des freien Silylens **5** mit H_2S bildet sich das Silathioformamid **63** unter Ausnutzung aller drei reaktiven Zentren des Silylens (siehe Abb. 3.25).[128] Im Silylenkomplex **56** ist dagegen das freie Elektronenpaar durch die Koordination an das Nickelzentrum geschützt und so wird die Reaktion ausschließlich in Richtung 1,4-Addition steuert. Eine Zersetzung des Nickelsilylenkomplexes wurde nicht beobachtet.

Für die Reaktion wurde eine stöchiometrische Menge H_2S-Gas, das mittels einer kurzen $CaCl_2$-Säule getrocknet wurde, in eine auf -60 °C gekühlte Toluollösung des Silylen-Komplexes **56** eingeleitet. Das H_2S-Additionsprodukt **74** ist in Toluol relativ schwer löslich



Schema 3.32: Synthese des H_2S-Additionsproduktes **74**.

und fällt als grüner Niederschlag aus. Nach Umkristallisation aus warmer Toluollösung können danach gelbe Kristalle von **74** in mäßigen Ausbeuten (27 %) erhalten werden.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **74** zeigt wieder deutlich die Protonierung der exocyclischen Methylengruppe. Das Resonanzsignal bei δ = 1.52 ppm entspricht sechs Protonen und kann eindeutig den beiden terminalen CH_3-Gruppen zugeordnet werden. Das Resonanzsignal des SH-Protons erscheint als Singulett bei δ = 1.30 ppm mit der Intensität von einem Proton. Das γ-H-Atom erzeugt ein charakteristisches Resonanzsignal bei δ = 5.17 ppm. In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren sind für die Resonanzsignale der Isopropylgruppen der Arylsubstituenten ebenfalls nur eine reduzierte Anzahl an Signalen zu erkennen. Die Isopropylgruppen sind wieder paarweise äquivalent und weisen ähnlich wie beim Hydroxo-Komplex **57** auf eine spiegelsymmetrische Molekülstruktur hin. Die ^{13}C-Resonanz der Carbonylgruppen erscheint bei δ = 198.8 ppm. Das Siliciumatom erzeugt ein Resonanzsignal bei δ = 52.3 ppm und ist damit gegenüber dem Hydroxo-Komplex **57** (δ = 35.0 ppm) relativ stark entschirmt.
Die CO-Streckschwingungen von **74** erscheinen in Toluollösung bei ν = 1985 und 2054 cm^{-1} und sind vergleichbar mit dem Hydroxo-Komplex **57** ($\nu(CO)_{A1}$ = 2050 cm^{-1}). Der HLSi(SH)-Ligand kann somit als guter σ-Donorligand mit relativ schwachen π-Akzeptoreigenschaften betrachtet werden.
Die Struktur von **74** konnte ebenfalls mittels EI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Der Molekülionenpeak wird nicht beobachtet, es gibt jedoch Fragmentationen, die auf dem Verlust von drei CO-Gruppen (m/z = 536, 1 %) sowie des $Ni(CO)_3$-Fragments (m/z = 478, 15 %) beruhen. Der Basispeak kann dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments sowie einer Methylgruppe (m/z = 463) zugeordnet werden.

Verbindung **74** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das SH-Wasserstoffatom konnte in der Fourier-Map lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Das Siliciumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt um 66.5 pm aus der C_3N_2-Ligandenebene heraus. Der Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ligandenebene und der N_2Si-Ebene beträgt daher 31.8°. Der Si-S-Abstand ist 219.0 pm und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Die Si-Ni-Bindung ist mit 224.7 pm etwa genauso lang wie im Hydroxo-Komplex **57**. Die benachbarten Si-N-Bindungen sind mit etwa 184 pm jedoch deutlich länger und sind auch gegenüber typischen Si-N-Einfachbindungen

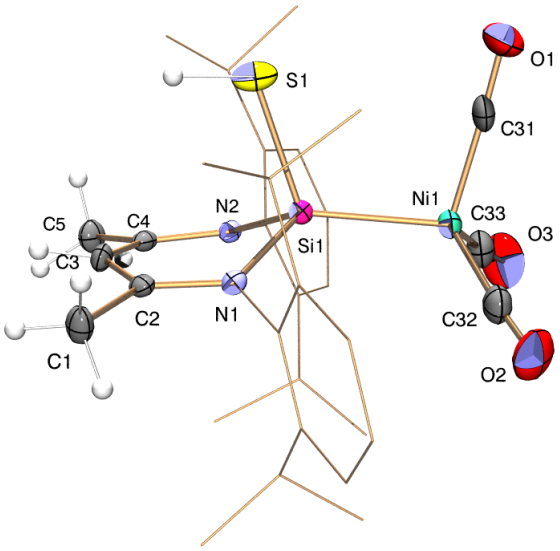


Abb. 3.29.: Molekülstruktur des H_2S-Komplexes **74**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

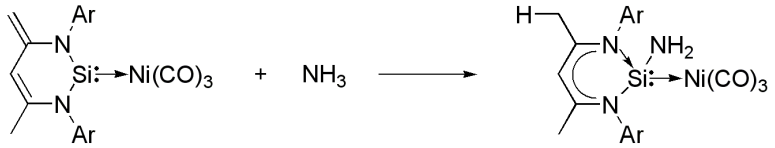
Tab. 3.11.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für HLSi(SH):→$Ni(CO)_3$ **74** im Vergleich mit HLSi(OH):→$Ni(CO)_3$ **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

	H_2S-Additionsprodukt **74**	H_2O-Additionsprodukt **57**
Si-Ni	224.7	224.0
Si-S1	219.0	-
Si-N1	184.1	180.7
Si-N2	184.4	180.7
C1-C2	150.2	147.9
C2-C3	138.6	138.7
C3-C4	138.9	138.7
C4-C5	150.2	147.9
N1-C2	134.7	135.8
N2-C4	134.6	135.8
ØC-O	114.1	113.2
N1-Si-N2	95.7	96.3
α	31.8	28.5

(170-176 pm)[133] etwas aufgeweitet. Der N-Si-N-Winkel ist gleichzeitig auf 95.7° verkleinert. Dies deutet auf eine fehlende p_π-p_π-Konjugation zwischen den Stickstoffatomen und dem Siliciumzentrum hin.

3.7.7. Addition von NH_3 an 56

Die Reaktion von relativ Brønstedt-sauren Molekülen (z.B. HOTf, H_2S, H_2O) mit dem Silylenkomplex **56** verläuft unter Protonierung der exocyclischen Methylengruppe zum charakteristischen 1,4-Additionsprodukt. Interessant ist nun die Frage, wie Element-Wasserstoff-Verbindungen reagieren, die eher als Basen bekannt sind wie z.B. Ammoniak ($pK_a(NH_3)$ = 41.0[134]). Mit vielen Übergangsmetallverbindungen reagiert NH_3 als einfacher Ligand zu Lewis-Säure/Base-Komplexen, indem es mit seinem freien Elektronenpaar an das elektronenarme Metallzentrum koordiniert. Die Aktivierung von N-H-Bindungen durch oxidative Addition an ein Metall ist dagegen relativ selten und z.B. für Iridium-Komplexe bekannt.[135] Roesky et al. konnten bereits zeigen, dass das freie Silylen **5** ebenfalls in der Lage ist NH_3 zu aktivieren.[129] Das freie Silylen **5** besitzt aufgrund des leeren p-Orbitals bei gleichzeitiger Anwesenheit eines freien Elektronenpaares die idealen Voraussetzungen, um sich in die N-H-Bindung einzuschieben und gehört somit auch zu den wenigen Hauptgruppenverbindungen, die NH_3 oxidativ addieren können.[136–139] Die elektronenreiche CH_2-Gruppe im Rückgrat wird dabei jedoch nicht protoniert, es kommt ausschließlich zu einer 1,1-Addition des NH_3 an das Siliciumatom (siehe Abb. 3.26).
Im Silylen-Komplex **56** ist dagegen das freie Elektronenpaar durch das $Ni(CO)_3$-Fragment geschützt und nimmt an den Reaktionen nicht mehr teil. Es sollte nun geklärt werden, ob NH_3 in diesem Fall einfach an das elektronenarme Siliciumzentrum koordiniert oder ob mit dem Silylenkomplex **56** ebenfalls eine N-H-Aktivierung möglich ist.



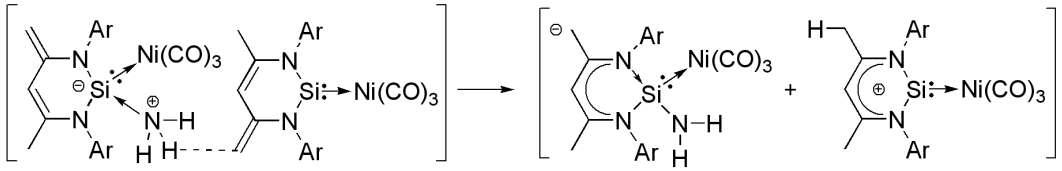
56 **75**

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

Schema 3.33: Synthese des NH_3-Additionsproduktes **75**.

Tatsächlich findet auch mit NH_3 eine 1,4-Addition an den Silylen-Komplex **56** statt. Dabei wird **56** mit einem Überschuss an NH_3 in Toluol umgesetzt. Die Reaktion verläuft gemäß ^{1}H-NMR-Spektroskopie nahezu quantitativ. Der $Ni(CO)_3$-Komplex des Aminosilylens ist als Feststoff bemerkenswert stabil. Kristalle von **75** überstehen die offene Lagerung an der

Luft über mehrere Wochen, ohne das ein Zersetzungsprodukt durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.
Die N-H-Bindung lässt sich dabei erstaunlich leicht aktivieren. Ein möglicher Mechanismus sieht zunächst die Ausbildung eines Lewis-Säure-Basen-Paares **76** vor (siehe Abb. 3.30). Dadurch wird einerseits die Acidität der N-H-Protonen und andererseits die Basizität der exocyclischen Methylengruppe erhöht. Der ylid-artige Charakter des Silylenliganden in **56** spielt bei dieser Reaktion eine entscheidende Rolle. So kann ein zweites Molekül **56** bei der Deprotonierung des NH_3 in **76** unterstützend eingreifen und mit seiner elektronenreichen CH_2-Gruppe das NH_3 deprotonieren. Als reaktive Zwischenstufen können sich dabei das Lewis-saure Silyleniumkation **60** und das stark basische Anion **77** bilden. Diese können dann durch Koordination eines weiteren NH_3-Moleküls und anschließende Deprotonierung bzw. durch Protonierung zum entsprechenden Produkt **75** weiter reagieren.



76 **56** **77** **60**

Abb. 3.30.: Mögliche Zwischenstufen bei der Aktivierung von N-H-Bindungen mithilfe eines zweiten Silylenkomplexes **56**.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **75** ist eindeutig die Protonierung der exocyclischen Methylengruppe zu erkennen. Die charakteristischen Resonanzsignale bei δ = 3.34 und 3.93 ppm sind verschwunden und das Singulett bei δ = 1.48 ppm entspricht den sechs Protonen der beiden CH_3-Gruppen. Die beiden Aminprotonen erzeugen ein relativ breites Signal bei δ = 1.52 ppm. Das charakteristische γ-H-Signal bei δ = 4.98 ppm ist im Vergleich zum Edukt (δ = 5.07 ppm) etwas zu höherem Feld verschoben. Die reduzierte Anzahl für die Isopropylgruppen sowie für die beiden exocyclischen Methylgruppen im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum weisen auf eine Spiegelebene senkrecht zur C_3N_2-Ligandenebene hin. Die ^{13}C-Resonanz bei δ = 200.6 ppm kann den ^{13}C-Atomen der Carbonylgruppen zugeordnet werden. Das vierfach koordinierte Si-Atom erzeugt eine Resonanz bei δ = 32.6 ppm im ^{29}Si-NMR-Spektrum. Der Siliciumkern ist noch stärker abgeschirmt als im Hydroxo-Komplex **57** (δ = 35.0 ppm), da die NH_2-Gruppe aufgrund ihres geringeren -I-Effektes die Elektronendichte am Si-Zentrum stärker erhöht als ein Sauerstoffatom.
Die CO-Streckschwingungen von **75** in Toluollösung erscheinen im IR-Spektrum bei ν = 1965, 1978 und 2046 cm^{-1}. Die $\nu(CO)_{A1}$-Schwingung ist gegenüber dem Hydroxo-Komplex **57** (ν = 2050 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und der Amino-Silylenligand stellt somit einen noch besseren Donorliganden dar.
Die Struktur von **75** konnte ebenfalls mittels EI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Der

Molekülionenpeak wird nicht beobachtet, es gibt jedoch Fragmentationen, die auf dem Verlust von zwei (m/z = 547, 1 %) und drei CO-Gruppen (m/z = 519, 3 %) sowie des $Ni(CO)_3$-Fragments (m/z = 461, 9 %) beruhen. Der Basispeak kann dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments sowie einer Methylgruppe (m/z = 446) zugeordnet werden.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C gewonnen werden. Verbindung **75** kristallisiert in Form von gelben Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle aus. Das Molekül liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch die Atome C3, Si1, Ni1 und N3 verläuft. Daher wurden nur die Hälfte der Atomlagen bestimmt, die übrigen Atomlagen ergeben sich durch die Symmetrieoperation x,-y+1/2,z. Die beiden am N3-Atom befindlichen H-Atome konnten in der Elektronendichte-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert werden.
Das Si-Atom ist durch die 1,4-Addition des NH_3 verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt aus der C_3N_2-Ebene um 70.3 pm heraus. Daraus ergibt sich ein Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ebene und der N_2Si-Ebene von 33.2°. Die beiden terminalen C-C-Bindungen im Ligandenrückgrat liegen mit 150.8 pm eindeutig im Bereich einer Einfachbindung. Die Si-N3-Bindungslänge beträgt 171.2 pm. Sie ist gegenüber einer typischen Si-N-Einfachbindung relativ kurz und die Geometrie am N3-Atom ist planar. Dies deutet auf ein sp^2-hybridisiertes Stickstoffatom mit einer relativ starken Si-N-Bindung hin. Gleichzeitig sind die benachbarten Si-N1- bzw. Si-N1#-Bindungen mit 185.2 pm etwa 4 % länger als eine typische Einfachbindung. Die beiden Si-N-Bindungen innerhalb des Ringsystems sind außerdem mit 4.5 pm deutlich länger als im H_2O-Additionsprodukt **57** und auch im Vergleich mit dem H_2S-Additionsprodukt **74** (184.2 pm) etwas verlängert. Dies weist auf eine relativ schwache Bindung zwischen den Stickstoffatomen des Ringsystems und dem Siliciumzentrum hin. Der N1-Si-N1#-Winkel ist gleichzeitig gegenüber **57** auf 94.1° etwas verkleinert, was für einen erhöhten p-Charakter der Si-N_{Ring}-Bindungen spricht. Der N1-Si-N3-Winkel (100.5°) ist dagegen etwas aufgeweitet und auch der N1-Si-Ni-Winkel (121.0°) ist relativ groß. Die Si-Ni-Bindung (225.5 pm) ist ebenfalls relativ lang. Infolge der starken Donation der NH_2-Gruppe steht das p-Orbital am Silicium für eine Si←Ni-π-Rückbindung praktisch nicht mehr zur Verfügung. Dies stimmt mit den IR-spektroskopischen Daten sehr gut überein, aus denen man entnehmen kann, dass der Si(II)-Ligand ein sehr guter Elektonendonor.

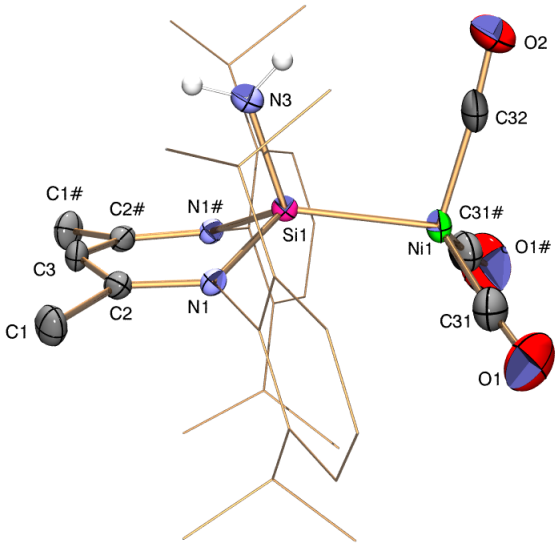
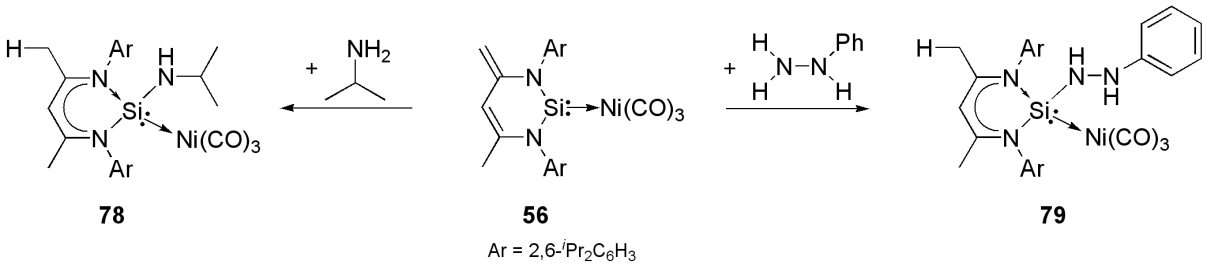


Abb. 3.31.: Molekülstruktur des Ammoniak-Additionsproduktes **75**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C1# und N3 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.12.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für $HLSi(NH_2){:}{\rightarrow}Ni(CO)_3$ **75** im Vergleich mit $HLSi(OH){:}{\rightarrow}Ni(CO)_3$ **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

	NH_3-Additionsprodukt **75**	H_2O-Additionsprodukt **57**
Si-Ni	225.5	224.0
Si-N3	171.2	-
Si-N1	185.2	180.7
C1-C2	150.8	147.9
C2-C3	138.8	138.7
N1-C2	134.0	135.8
ØC-O	114.0	113.2
N1-Si-N1#	94.1	96.3
N1-Si1-X	100.5 (X = N3)	96.7 (X = O4)
N1-Si-Ni	121.0	123.2
α	33.2	28.5

3.7.8. Addition von NH_2R (R = ^{i}Pr, NHPh) an 56



78 **56** **79**

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

Schema 3.34: Addition von NH_3-Derivaten an **56** zu **78** und **79**.

Auch bei der Addition von Ammoniakderivaten wie zum Beispiel Isopropylamin oder Phenylhydrazin gelingt die Aktivierung der N-H-Bindungen und die Reaktionen verlaufen über die charakteristische 1,4-Addition an den Silylenliganden in **56**.
Die 1,4-Addition der Substrate ist im ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig erkennbar. Die terminale CH_2-Gruppe wurde protoniert und erzeugt mit der zweiten Methylgruppe ein Singulett bei δ = 1.48 ppm (**78**) bzw. bei 1.51 ppm (**79**) mit der Intensität von sechs Protonen. Die NH-Gruppen erscheinen bei δ = 1.49 ppm für **78** sowie bei 3.98 und 4.95 ppm für **79** mit der Intensität von jeweils einem Proton. Die Isopropyl- und Methylgruppen sind im ^{1}H- und ^{13}C-NMR wie auch beim NH_3-Additionsprodukt paarweise äquivalent und zeigen daher eine reduzierte Anzahl an Resonanzsignalen. Dies lässt sich gut mit einer C_s-Symmetrie und einer Spiegelebene senkrecht zur C_3N_2-Ligandenebene vereinbaren. Sowohl das charakteristische γ-H des Isopropylamin-Komplexes **78** (γ = 5.05 ppm) als auch das des Phenylhydrazin-Komplexes **79** (γ = 5.13 ppm) sind im Vergleich zum Ammoniak-Additionsprodukt **75** zu tieferem Feld verschoben.
Die Substitution eines Protons der NH_2-Gruppe in **75** gegen ^{i}Pr oder NHPh hat ebenfalls einen Einfluss auf das C3-Atom (**78**: δ = 102.6 ppm, **79**: δ = 101.5 ppm), auf die ^{13}C-Resonanz der Carbonylgruppen wirkt sie sich jedoch kaum aus. Die Siliciumkerne des Isopropylamin-Komplexes und des Phenylhydrazin-Komplexes sind im Vergleich mit dem Ammoniak-Additionsprodukt (δ = 32.6 ppm) deutlich abgeschirmt und erzeugen im ^{29}Si-NMR jeweils ein Signal bei δ = 23.9 ppm (**78**) und 25.7 ppm (**79**).
Die Carbonyl-Streckschwingungen des Isopropylamin-Komplexes erscheinen in Hexan bei ν = 1968, 1981 und 2048 cm^{-1} und für den Phenylhydrazin-Komplex bei ν = 1973, 1985 und 2051 cm^{-1}. Sie liegen beide im Bereich des NH_3-Additionsproduktes **75** und die unterschiedlichen Reste am Amin-Stickstoffatom variieren die Donor-Akzeptor-Stärke des Si(II)-Liganden nur in geringem Maße. Alle drei Aminosilylen-Liganden können als starke σ-Donorliganden betrachtet werden, die sogar die Donorstärke *N*-heterocyclischer Carbene noch leicht übertreffen.[127]

Die N-H-Schwingungen werden für **78** bei ν = 3378 cm^{-1} und für **79** bei ν = 3372 cm^{-1} als schwache Banden beobachtet.
Die Struktur der beiden Verbindungen kann ebenfalls durch die EI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Die Molekülionenpeaks der Carbonylkomplexe sind zwar wieder nicht nachweisbar, jedoch können einige signifikanten Fragmente beobachtet werden. Für den Isopropylamin-Komplex **78** können die Peaks bei m/z = 589 (1 %) der Abspaltung von zwei Carbonylgruppen, m/z = 561 (5 %) der Abspaltung von drei Carbonylgruppen und m/z = 503 (17 %) der Abspaltung des $Ni(CO)_3$-Fragments zugeordnet werden. Der Basispeak bei m/z = 488 entspricht dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments und einer CH_3-Gruppe. Für den Phenylhydrazin-Komplex **79** konnten die Peaks bei m/z = 610 (1 %) dem Verlust von drei CO-Liganden und bei m/z = 522 (41 %) dem Verlust des $Ni(CO)_3$-Fragments zugeordnet werden. Der Basispeak bei m/z = 537 entspricht ebenfalls der Abspaltung von $Ni(CO)_3$ und einer Methylgruppe.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **78** und **79** konnten aus gesättigten Toluollösungen bei -20 °C in Form von gelben Prismen erhalten werden. Verbindung **78** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen in der Elementarzelle, während **79** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Die jeweiligen NH-Wasserstoffatome wurden in der Elektronendichte-Karte bestimmt und isotrop verfeinert.
Für beide Verbindungen ist deutlich die 1,4-Addition der NH_2R-Substrate zu erkennen (siehe Abb. 3.32 und 3.33). Die jeweiligen exocyclischen C-C-Bindungen liegen infolge der Addition des Protons beide mit durchschnittlich 150.6 pm eindeutig im Bereich einer Einfachbindung (Tab. 3.13). Die Siliciumatome sind jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dabei ragt das Si-Atom bei Verbindung **78** mit 73.6 pm stärker aus der C_3N_2-Ebene heraus als das Si-Atom bei **79** (64.3 pm). Für die Faltungswinkel α zwischen den jeweiligen C_3N_2- und N_2Si-Ebenen ergeben sich somit Werte von 35.0° (**78**) und 30.6° (**79**).
Die terminale Si-N3-Bindung des Isopropylamin-Komplexes ist mit 173.0 pm gegenüber dem NH_3-Additionsprodukt etwas verlängert. Beim Phenylhydrazin-Komplex ist sie mit 174.9 pm sogar noch etwas länger, kann jedoch immer noch als relativ kurze Si-N-Einfachbindung betrachtet werden. Die Geometrie um die jeweiligen N3-Atome ist annähernd planar, was für eine sp^2-Hybridisierung der Stickstoffatome spricht. Gleichzeitig nehmen die Si-Ni-Bindungslängen vom Isopropylamin-Komplex zum Phenylhydrazin-Komplex um etwa 2 pm ab (**78**: 225.5 pm, **79**: 223.6 pm). Ebenso sind die Si-N_{Ring}-Abstände im $NH_2{}^iPr$-Komplex gegenüber denen im NH_2NHPh-Komplex leicht verlängert. Dabei sind die relativ starken Abweichungen der jeweiligen Si-N1- und Si-N2-Abstände in **78** und **79** auf Packungseffekten im Kristall infolge der räumlichen Ausrichtung der NH^iPr- bzw. NHNHPh-Gruppe zurückzuführen. Diese Werte sprechen für eine stärkere Wechselwirkung des Silicium-Atoms mit der terminalen NH^iPr-Gruppe, die, aufgrund des +I-Effektes der Alkylgruppe, ein stärkerer

Donor als die NHNHPh-Gruppe ist. Dies wird ebenfalls durch die entsprechenden ^{29}Si-Resonanzsignale der beiden Verbindungen bestätigt. Gleichzeitig ergibt sich eine verminderte Si←Ni-π-Rückbindung im Isopropylamin-Komplex im Vergleich zum Phenylhydrazin-Komplex, die sich ebenfalls in den entsprechenden $\nu(CO)_{A1}$-Schwingungsfrequenzen widerspiegelt und auch die Wechselwirkung des Siliciumatoms mit den Ring-Stickstoffatomen ist in **78** etwas schwächer.

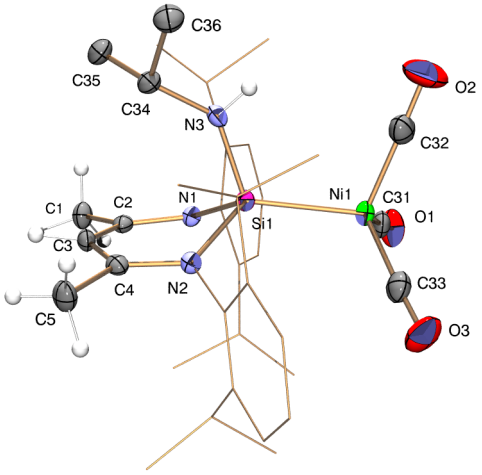


Abb. 3.32.: Molekülstruktur des $NH_2{}^iPr$-Komplexes **78**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C5 und N3 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

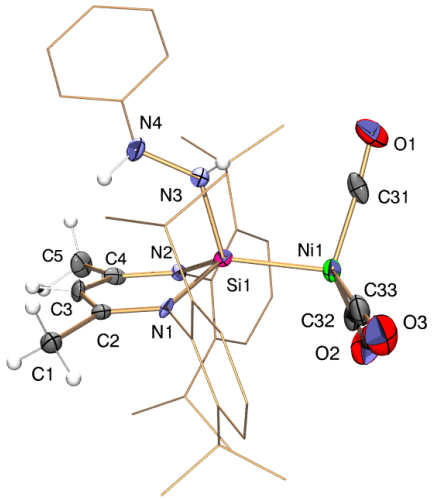


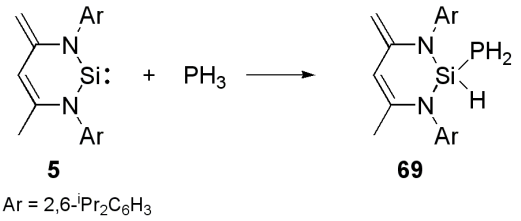
Abb. 3.33.: Molekülstruktur des NH_2-NHPh-Komplexes **79**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C5, N3 und N4 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.13.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für HLSi(NH^{i}Pr):→Ni(CO)$_3$ **78** und HLSi(NH-NHPh):→Ni(CO)$_3$ **79** im Vergleich mit HLSi(NH$_2$):→Ni(CO)$_3$ **75** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

	NH$_2$^{i}Pr-Komplex **78**	NH$_2$-NHPh-Komplex **79**	NH$_3$-Komplex **75**
Si-Ni	225.5	223.6	225.5
Si-N3	173.0	174.9	171.2
N3-N4	-	141.5	-
Si-N1	183.8	185.5	185.2
Si-N2	186.2	181.9	185.2
C1-C2	150.0	150.8	150.8
C2-C3	139.4	139.9	138.8
C3-C4	138.6	138.0	138.8
C4-C5	150.5	151.0	150.8
N1-C2	133.8	133.2	134.0
N2-C4	134.3	135.1	134.0
ØC-O	113.7	115.1	114.0
N1-Si-N2	94.1	94.8	94.1
N1-Si-N3	104.1	102.7	100.5
α	35.0	30.6	33.2

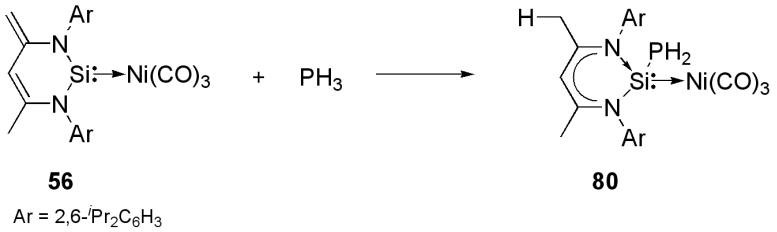
3.7.9. Addition von PH_3 an 56

Die Additionsreaktionen von Element-Wasserstoff-Verbindungen lässt sich auch auf das höhere Homologe PH$_3$ ausweiten. Bei der Reaktion von PH$_3$ mit dem freien Silylen **5** konnte ebenfalls eine Insertion in die P-H-Bindung beobachtet werden.[131] Für eine vollständige Umsetzung wird jedoch ein mindestens zehnfacher Überschuss an PH$_3$ und eine relativ lange Reaktionszeit von mehrere Tage benötigt. PH$_3$ ist im Vergleich zu NH$_3$ wesentlich acider (pK_a(PH$_3$) = 24.1, pK_a(NH$_3$) = 41.0),[134] trotzdem konnte keine Protonierung der exocyclischen Methylengruppe beobachtet werden.



Schema 3.35: Oxidative Addition des Silylens **5** an PH_3.

PH_3 ist ein relativ schwacher σ-Donor- und π-Akzeptorligand. Es existieren sowohl Donor-Akzeptor-Komplexe als auch Übergangsmetallkomplexe, bei denen PH_3 oxidativ addiert wurde.[140–142]



Schema 3.36: Synthese des PH_3-Additionsproduktes **80**.

Tatsächlich findet auch mit PH_3 die charakteristische 1,4-Addition an den Silylenliganden in Komplex **56** statt. Dafür wird **56** mit einem vierfachen Überschuss an PH_3 in Toluol umgesetzt. Die Reaktion des Silylenkomplexes verläuft im Gegensatz zur Reaktion mit dem freien Silylen relativ schnell, bereits kurz nach der Zugabe von PH_3 färbt sich die Reaktionslösung orangerot und nach etwa einer Stunde ist gemäß ^{1}H-NMR-Spektroskopie die Umsetzung vollständig.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **80** ist eindeutig die Protonierung der exocyclischen Methylengruppe zu erkennen. Die charakteristischen Resonanzsignale der CH_2-Gruppe sind verschwunden und das Singulett bei δ = 1.48 ppm entspricht den sechs Protonen der beiden CH_3-Gruppen. Die PH_2-Gruppe erzeugt ein Dublett bei δ = 2.40 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{P,H}$ = 187 Hz. Diese findet sich auch im ^{31}P-NMR-Spektrum wieder, wo das Resonanzsignal des Phosphoratoms bei δ = -193.7 ppm durch die Kopplung mit den beiden Protonen zu einem Triplett aufgespalten ist. Das charakteristische γ-H-Signal ist im Vergleich zum homologen NH_3-Additionsprodukt (δ = 4.98 ppm) δ = 5.22 ppm deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die reduzierte Anzahl der Resonanzsignale der Isopropylgruppen sowie der beiden exocyclischen Methylgruppen im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum entspricht der erwarteten C_s-Symmetrie des Moleküls mit einer Spiegelebene senkrecht zur C_3N_2-Ligandenebene. Die ^{13}C-Resonanz der Carbonylgruppen erscheint als Dublett bei δ = 199.0 ppm mit einer $^3J_{P,C}$-Kopplung von 1.8 Hz und auch die beiden C-Atome (C2 und C4) im Ligandenrückgrat erzeugen infolge der Phosphorkopplung ein Dublett (δ = 171.2 ppm,

$^{3}J_{P,C}$ = 2.8 Hz). Die ^{29}Si-Resonanz erscheint ebenfalls als Dublett relativ stark tieffeldverschoben bei δ = 67.3 ppm mit einer Kopplung von $^{1}J_{P,Si}$ = 64.1 Hz. Der Siliciumkern ist somit wesentlich stärker entschirmt als im NH_3-Additionsprodukt **75**, da die PH_2-Gruppe aufgrund des fehlenden +M-Effektes ein wesentlich schwächerer Donor ist als die NH_2-Gruppe.
Die CO-Streckschwingungen von **80** erscheinen im IR-Spektrum (KBr-Pressling) bei ν = 1960, 1977 und 2043 cm^{-1}. Die $\nu(CO)_{A1}$-Bande ist im Vergleich zum NH_3-Additionsprodukt um 4 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der Phosphanylsilylenligand in **80** kann somit ebenso wie der Aminosilylenligand in **75** als starker Donorligand mit vernachlässigbaren π-Akzeptoreigenschaften angesehen werden. Die schwache Bande bei 2308 cm^{-1} kann der P-H-Schwingung der PH_2-Gruppe zugeordnet werden.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C erhalten werden. **80** kristallisiert in Form von orangeroten Prismen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.
Die Wasserstoffatome am Phosphoratom wurden in der Elektronendichte-Karte lokalisiert. Dabei ist eines der beiden H-Atome fehlgeordnet. Die P-H-Abstände wurden auf 140 pm fixiert und die Positionen der Wasserstoffatome isotrop verfeinert.

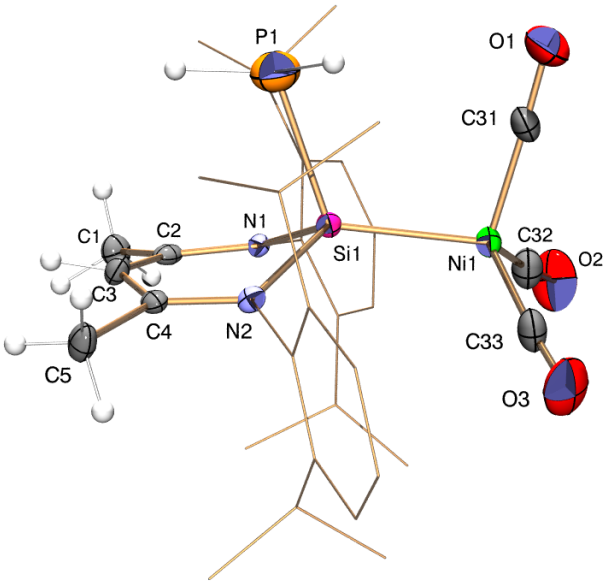


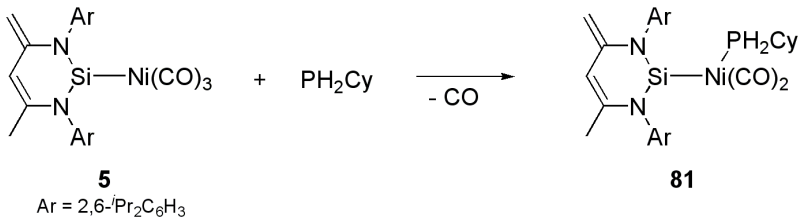
Abb. 3.34.: Molekülstruktur von **80**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3, C5 und P1 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.14.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für HLSi(PH2):→$Ni(CO)_3$ **80** im Vergleich mit HLSi(NH2):→$Ni(CO)_3$ **75** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2).

	PH_3-Additionsprodukt **80**	NH_3-Additionsprodukt **75**
Si-Ni	225.4	225.5
Si-X	(X = P1) 230.1	(X = N3) 171.2
Si-N1	185.8	185.2
Si-N2	185.0	185.2
C1-C2	150.1	150.8
C2-C3	139.3	138.8
C3-C4	139.0	138.8
C4-C5	150.3	150.8
N1-C2	133.7	134.0
N2-C4	134.4	134.0
ØC-O	113.9	114.0
N1-Si-N2	95.7	94.1
α	32.3	33.2

Das Si-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt aus der C_3N_2-Ebene um 68.0 pm heraus. Daraus ergibt sich ein Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ebene und der N_2Si-Ebene von 32.4° (siehe Abb. 3.34 und 3.14). Die beiden terminalen C-C-Bindungen im Ligandenrückgrat liegen mit durchschnittlich 150.2 pm deutlich im Bereich einer Einfachbindung. Die Si-P-Bindungslänge beträgt 230.1 pm. Diese ist gegenüber einer typischen Si-P-Einfachbindung (226 pm) nur leicht verlängert. Die Geometrie am Phosphoratom ist im Gegensatz zur Geometrie am Stickstoffatom in **75** pyramidal, was für eine sp^3-Hybridisierung spricht. Die benachbarten Si-N1- und Si-N2-Bindungen sind mit durchschnittlich 185.8 pm wie beim NH_3-Additionsprodukt **75** deutlich länger als typische Si-N-Einfachbindungen. Gleichzeitig ist der N1-Si-N2-Winkel mit 95.7° gegenüber **75** leicht aufgeweitet. Dies weist auf relativ schwache Bindungen zwischen den Stickstoffatomen und dem Siliciumatom innerhalb des Ringsystems hin. Die Si-Ni-Bindung ist mit 225.4 pm ebenfalls relativ lang, sodass man, wie bei **75**, von keiner nennenswerten π-Wechselwirkung zwischen dem Silicium und dem Nickel ausgehen kann. Dies stimmt mit den erhaltenen Daten aus dem IR-Spektrum sehr gut überein.

Im Gegensatz zur Reaktion mit PH_3 erfolgt die Reaktion mit dem primären Phosphan PH_2Cy vermutlich nicht in einer 1,4-Addition. Aus der Reaktionslösung der Reaktion von **56** mit Cyclohexylphosphan konnte kein Produkt isoliert werden. Die Multikern-NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung gibt jedoch klare Hinweise für eine Substitution eines Carbonylliganden durch das Phosphan. Neben dem möglichen Produkt **81** (ca. 67 %) konnten mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie auch erhebliche Mengen des Hydrolyseproduktes **57** (15 %) und die Ausgangsverbindung **56** (12 %) nachgewiesen werden.



5
Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

81

Schema 3.37: Substitution eines Carbonylliganden in **56** durch PH_2Cy.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **81** zeigt eindeutig die vorhandene exocyclische Methylengruppe bei δ = 3.29 und 3.93 ppm. Das Singulett bei δ = 1.41 ppm entspricht nur drei Protonen und kann der exocyclischen Methylgruppe zugeordnet werden. Ebenso ist das Resonanzsignal bei δ = 87.1 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum eindeutig der Methylengruppe zuordenbar. Dies zeigt, dass das Ligandenrückgrat noch intakt ist und keine Protonierung der CH_2-Gruppe stattgefunden hat. Die PH_2-Gruppe erzeugt im ^{1}H-NMR ein Dublett vom Dublett bei δ = 2.82 ppm mit einer kleinen Kopplung zwischen den beiden geminalen H-Atomen von 5.5 Hz und einer großen Kopplung mit dem Phosphorkern von $^1J_{P,H}$ = 302 Hz (siehe Abb. 3.35). Diese Kopplung findet sich ebenfalls im ^{31}P-NMR-Spektrum wieder, das Resonanzsignal des Phosphorkerns ist aufgrund der Kopplung mit zwei Protonen zu einem Triplett bei δ = -59.9 ppm aufgespalten. Auch dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass keine Reaktion an der P-H-Bindung stattgefunden hat.

Die Resonanzsignale der Cyclohexylgruppe sind im ^{1}H-NMR relativ breit. Im ^{13}C-NMR-Spektrum können sie jedoch klar zugeordnet werden. Das charakteristische γ-H ist im ^{1}H-NMR-Spektrum im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**56**: δ = 5.39 ppm) ein wenig zu tieferem Feld verschoben und erscheint bei δ = 5.46 ppm; das γ-C erscheint im ^{13}C-NMR-Spektrum bei δ = 107.8 ppm. Das Signal der Carbonylgruppen bei δ = 199.4 ppm ist im ^{13}C-NMR-Spektrum aufgrund der Phosphorkopplung zu einem Dublett aufgespalten ($^2J_{P,C}$ = 1.2 Hz).
Im ^{29}Si-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei δ = 139.7 ppm zu erkennen. Dies liegt eindeutig in dem Bereich für Metallkomplexe mit einem dreifachkoordinierten Silylenliganden und ist im Vergleich zum $Ni(CO)_3$-Komplex **56** (δ = 142.1 ppm) nur wenig zur höherem Feld verschoben. Eine Aufspaltung des Signals zu einem Dublett infolge der Kopplung mit

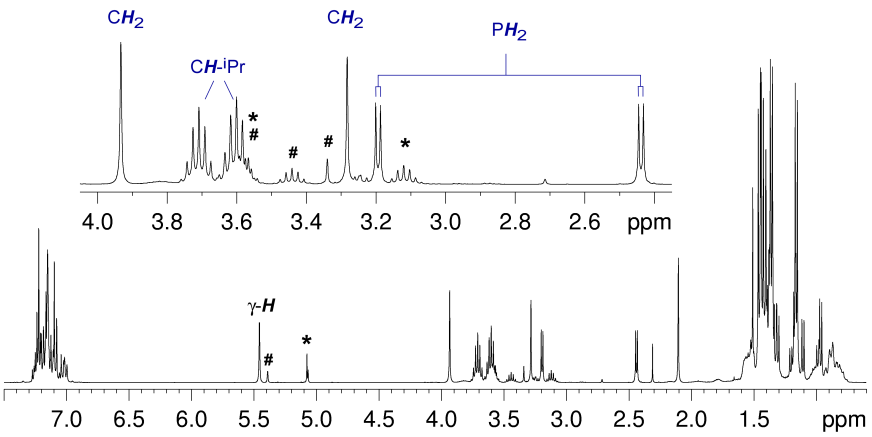


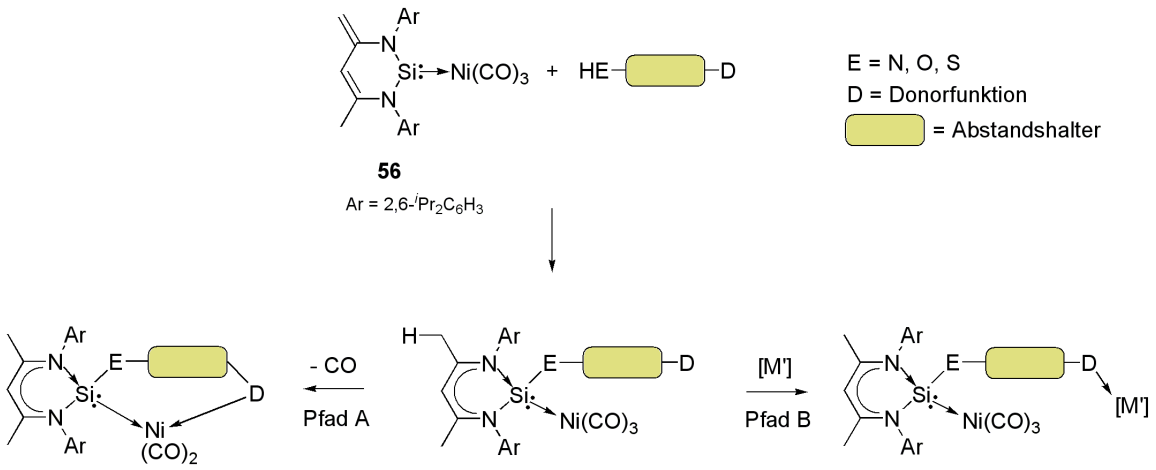
Abb. 3.35.: ^{1}H-NMR-Spektrum von **81** mit der Ausgangsverbindung **56** (**#**) und dem Nebenprodukt **57** (*).

dem Phosphoratom ist nicht zu erkennen. In dem vergleichbaren Bis(phosphan)nickel(0)-Silylen-Komplex **55** beträgt die $^{2}J_{\mathrm{SiP}}$-Kopplungskonstante 66.4 Hz. Auch in anderen Nickel-Silylphosphan-Komplexen konnten $^{2}J_{\mathrm{SiP}}$-Kopplungskonstanten um 50 - 60 Hz gefunden werden.[122,123] Es gibt jedoch auch Berichte von Nickel-Silyl-Phosphan-Komplexen in denen keine $^{2}J_{\mathrm{SiP}}$-Kopplung beobachtet werden konnte. So wurde für den Komplex $[(^{t}\mathrm{Bu}_2\mathrm{P})_2\mathrm{Ni}(\mathrm{SiMeCl}_2)_2]$ im ^{29}Si-NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Singulett beobachtet.[143] Und auch für den gemischten Silylen-Phosphan-Komplex $[(\mathrm{NHSi})_3\mathrm{Ni}(\mathrm{PPh}_3)]$ **36** (siehe Schema 3.2 auf S. 25) wurde keine $^{2}J_{\mathrm{SiP}}$-Kopplung berichtet.[86]

3.8. Ein Weg zu heterobimetallischen Komplexen

Im Hinblick auf spätere mögliche Anwendungen des Silylens **5** als Ligand in Übergangsmetallkatalysatoren ist es ebenfalls interessant, in wie weit sich heterobimetallische Komplexe mit **5** darstellen lassen. Dazu können einerseits die in Kapitel 3.7 beschriebenen Verbindungen genutzt werden, um diese an der Silicium-gebundenen funktionellen Gruppe weiter zu funktionalisieren. Dies kann beispielsweise über eine Deprotonierung der EH_n-Gruppe (E = O, S, N, P; n = 1, 2) z.B. mit ^{n}BuLi erfolgen.
Andererseits können auch bifunktionelle Liganden eingesetzt werden. Die oben vorgestellten Reaktionen des Silylen-Komplexes **56** mit kleinen Molekülen, die Element-Wasserstoff-Bindungen besitzen, haben gezeigt, wie einfach eine E-H-Bindung an den Silylen-Liganden addieren kann, während dieser an ein Metallzentrum koordiniert bleibt. Es lag daher nahe, die Substrate auf größere Moleküle zu erweitern, die ebenfalls eine EH-Funktion tragen und die außerdem über eine zweite Donorfunktion (D) verfügen. Die EH-Gruppe sollte,

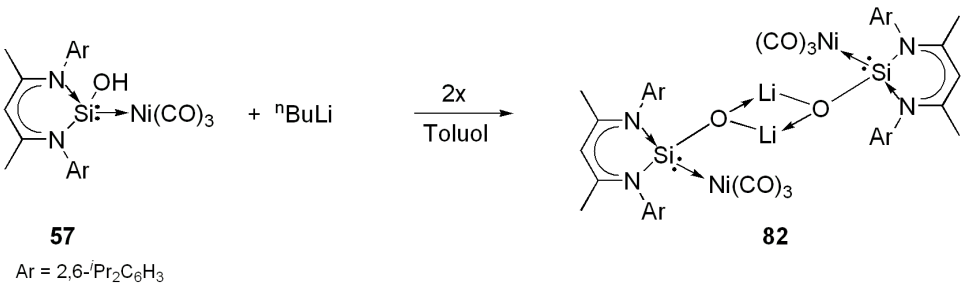
entsprechend der Kenntnisse aus den vorhergehenden Experimenten, problemlos an den Silylenliganden durch eine typische 1,4-Addition binden (Schema 3.38). Durch geeignete Wahl des Elements E können dabei die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des neuen Silylenliganden variiert werden. Der neue, so gebildete Komplex kann nun in zwei interessanten Folgereaktionen weiter umgesetzt werden. Einerseits kann die zweite Donorfunktion einen Carbonylliganden substituieren und über einen Ringschluss an das Nickelzentrum koordinieren (Pfad A). Bleibt die zweite Donorfunktion jedoch frei (Pfad B), so kann sie genutzt werden, den Liganden an ein zweites Metallzentrum [M'] zu koordinieren.



Schema 3.38: Reaktionsmöglichkeiten von zweizähnigen Substraten mit dem Silylen-Komplex **56**.

3.8.1. Deprotonierung von 57

Beim Hydroxysilylen-Ni(CO)$_3$-Komplex **57** erfolgt aus sterischen Gründen keine zweite 1,4-Addition eines weiteren Silylen-Komplexes **56**, wie sie beim freien Silylen **5** zu finden ist. Die OH-Gruppe ist jedoch acide und lässt sich mit ^{n}BuLi deprotonieren.



Schema 3.39: Deprotonierung des Hydroxysilylenliganden in **57** zu **82** .

Bei der Reaktion von **57** mit ^{n}BuLi in Toluol konnte die OH-Gruppe deprotoniert werden und es wurde die lithiierte Verbindung **82** erhalten. Diese ist in aromatischen Lösungsmitteln mäßig löslich und konnte aus einer gesättigten Toluollösung bei -20 °C als gelbes Pulver isoliert werden.
Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **82** kristallisierten aus der C_6D_6-Lösung im NMR-Rohr in Form von gelben Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zudem wurden viereinhalb Moleküle Benzol pro Komplexmolekül in der Elementarzelle eingebaut.
Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass Verbindung **82** im Festkörper als dimere Struktur vorliegt, bei der die beiden Silylen-Ni(CO)$_3$-Einheiten über eine O_2Li_2-Einheit verbrückt sind (siehe Abb. 3.36). Die beiden Liganden sind relativ stark gegeneinander verdreht, sodass sich die großen Arylsubstituenten sowie die beiden Ni(CO)$_3$-Fragmente möglichst fern voneinander anordnen. Der Diederwinkel C3-Si1-Si2-C103 beträgt dabei 114.6° und der Winkel zwischen den beiden gemittelten C_3N_2-Ebenen beträgt 22.8°.

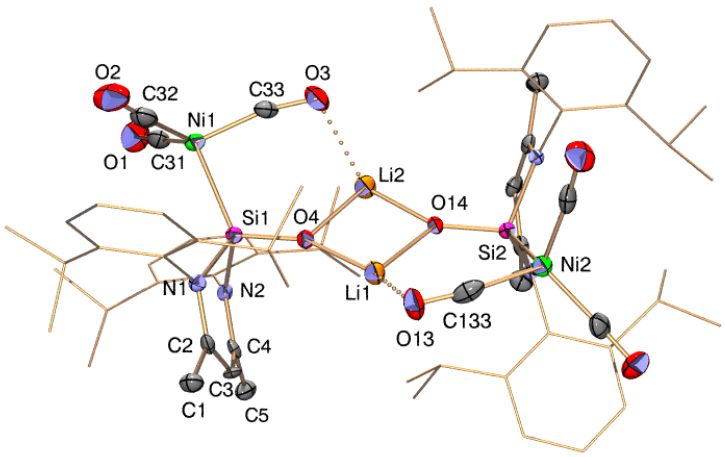


Abb. 3.36.: Molekülstruktur von **82**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der O_2Li_2-Vierring ist annähernd planar, die jeweiligen Atome ragen höchstens um 5.6 pm aus der gemittelten Ebene (aufgespannt durch die beiden Sauerstoffatome und die beiden Lithiumatome) heraus. Innerhalb dieses rautenförmigen O_2Li_2-Vierrings liegen die Bindungslängen zwischen 181.4 und 188.4 pm und sind jeweils alternierend etwas kürzer bzw. länger. Sie sind gegenüber den O-Li-Bindungen eines vergleichbaren Zirkonium-Komplexes [Cp*$_2$ZrOPh$_2$OLiOH]$_2$ **83**[144] von Sullivan et al. (O-Li-Abstände der O_2Li_2-Einheit: 179.5 und 184.2 pm) leicht verlängert (siehe Abb. 3.37). Ähnliche O-Li-Abstände finden sich auch im Bis(silanolato)-thf-Lithium-Komplex **84**[145] von Schmidt-Bäse und Klingebiel (O-Li-

Tab. 3.15.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für [HLSi(μ-OLi):→Ni(CO)$_3$]$_2$ **82** (α1 = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2, C3, C4, N1, N2 und N1, Si, N2 bzw. α2 = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C102, C103, C104, N11, N12 und N11, Si2, N12).

Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Teil 1		Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Teil 2	
Si1-Ni1	227.9	Si2-Ni2	227.6
Si1-O4	160.8	Si2-O14	160.1
O4-Li1	181.4	O14-Li2	183.6
O4-Li2	186.4	O14-Li1	188.2
O3-Li2	225.5	O13-Li1	221.1
Si1-N1	186.1	Si2-N11	187.1
Si1-N2	187.1	Si2-N12	187.2
C1-C2	151.0	C101-C102	149.1
C2-C3	138.1	C102-C103	139.5
C3-C4	139.4	C103-C104	139.6
C4-C5	150.3	C104-C105	150.4
N1-C2	134.7	N11-C102	135.0
N2-C4	132.9	N12-C104	133.5
C31-O1/C32-O2	ø114.3	C131-O11/C132-O12	ø113.9
C33-O3	115.7	C133-O13	118.5
Li1-Li2	228.2		
N1-Si-N2	93.6	N1-Si-N2	92.9
Ni1-Si1-O4	117.4	Ni2-Si2-O14	116.0
Ni1-C33-O3	167.8	Ni2-C133-O13	168.0
α1	36.6	α2	38.7
O4-Li1-O14	101.6	O4-Li2-O14	102.8
Li1-O4-Li2	77.1	Li1-O14-Li2	77.4

Abstände der O_2Li_2-Einheit: 184.8 - 186.1 pm). Die Bindungswinkel innerhalb des Vierrings betragen an den Sauerstoffatomen 77.1 bzw. 77.4° und an den Lithiumatomen 102.8 bzw. 101.8°. Auch dies stimmt mit den Bindungswinkeln in **83** (∢Li-O-Li: 78.8°, ∢O-Li-O: 101.1°) und **84** (∢Li-O-Li: Ø77.7°, ∢O-Li-O: Ø102.1°) sehr gut überein.

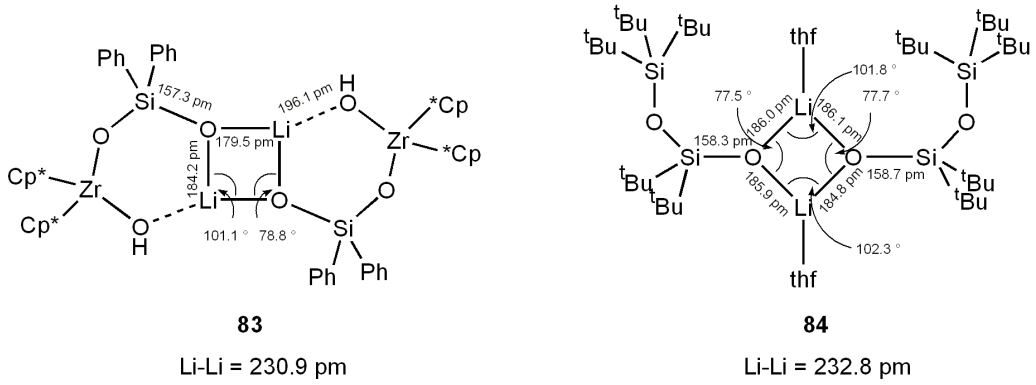


Abb. 3.37.: Vergleichbare Li_2O_2-Verbindungen **83** und **84**.

Die Lithiumatome in **82** sind dreifach koordiniert, indem sie neben den beiden Silanolat-Sauerstoffatomen (O4 und O14) zusätzlich ein Sauerstoffatom einer räumlich nahen Carbonylgruppen koordinieren. Dabei ist die Geometrie an den Lithiumatomen nicht planar sondern leicht pyramidalisiert. Der Li1-O13-Abstand (221.1 pm) und der Li2-O3-Abstand (225.5 pm) liegen noch innerhalb der van-der-Waals-Radien, sie sind jedoch wesentlich länger als zu den Zr-OH-Gruppen in **83** (196.1 pm) oder zu den koordinierten THF-Liganden in **84** (196.3 bzw. 198.2 pm). Die schwachen Koordinationen sind in der Kristallstruktur auch an der Geometrie der Carbonylgruppen gut zu erkennen. Die Sauerstoffatome O3 und O13 sind zu den jeweiligen Lithiumatomen hin geneigt und die Ni-C-O-Bindungswinkel der entsprechenden Carbonylgruppen sind nicht mehr linear, sondern betragen im Mittel 167.9°. Der Li1-Li2-Abstand im O_2Li_2-Vierring von Verbindung **82** beträgt 228.2 pm und ist somit etwas kürzer als in **83** (230.9 pm) und **84** (232.8 pm).
Die Siliciumatome in **82** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Durch die Koordination der OLi-Gruppe sind die jeweiligen Si-Atome sehr weit aus der C_3N_2-Ebene herausgehoben (Si1: 77.8 pm, Si2: 82.3 pm). Dadurch ergeben sich sehr große Faltungswinkel zwischen den entsprechenden C_3N_2- und den N_2Si-Ebenen von 36.6° (bei Si1) und sogar 38.7° (bei Si2).
Die beiden Silicium-Sauerstoff-Bindungen sind mit 160.8 und 160.1 pm wesentlich kürzer als in der Ausgangsverbindung **57** (176.8 pm). Sie stimmen mit den beiden Lithiumsilanolato-Verbindungen jedoch gut überein (**83**: 157.3 pm und **84**: gemittelt 158.5 pm). Die jeweiligen Si-N-Bindungen innerhalb des Ligandenringsystems sind mit gemittelten 186.9 pm signifikant länger als typische Si-N-Einfachbindungen, während die C-N- und C-C-Bindungen im Ligandenrückgrat sehr kurz sind. Dies weist auf eine stark ausgeprägte p_π-p_π-Wechselwirkung im Ligandenrückgrat hin, während die Si-N-Bindungen relativ schwach sind. Dies wird auch durch die kleinen N-Si-N-Bindungswinkel innerhalb der beiden Liganden (93.6 bzw 92.9°) belegt, die auf einen erhöhten p-Charakter in den Si-N-Bindungen hindeuten. Die Ni-Si-O-Winkel sind hingegen relativ groß (117.4 bzw. 116.°) und sprechen für einen erhöhten s-Charakter. Die Si-Ni-Bindungen sind mit etwa 227.8 pm ebenfalls relativ lang. Dies weist klar auf eine fehlende Si←Ni-π-Rückbindung hin, die sich ebenfalls in den IR-

spektroskopischen Daten sowie in der chemischen Verschiebung des ^{29}Si-Resonanzsignals zeigen.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Lithiumsilanolats **82** erscheinen für die CH_3-Gruppen der Isopropylgruppen insgesamt acht Dubletts und für die Methinprotonen vier Septetts. Den exocyclischen Methylgruppen können zwei Singuletts bei δ = 1.58 und 1.64 ppm zugeordnet werden. Und auch im ^{13}C-NMR-Spektrum können zehn Signale für die Methylgruppen und vier für die Methin-C-Atome beobachtet werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Verbindung **82** auch in C_6D_6-Lösung dimer ist, wobei beide Si(II)-Liganden isochron sind.
Aufgrund der Verdrehung der beiden Si(II)-Liganden gegeneinander sind die Isopropylgruppen sowie die beiden exocyclischen Methylgruppen in den jeweiligen Si(II)-Liganden nicht mehr paarweise äquivalent und sie zeigen daher jeweils eigene Signale. Das Resonanzsignal der beiden γ-H-Atome der Verbindung **82** erscheint bei δ = 5.25 ppm, um etwa 0.2 ppm gegenüber der Ausgangsverbindung **57** tieffeldverschoben. Die γ-^{13}C-Atome erzeugen ein ^{13}C-Resonanzsignal bei 100.7 ppm. Die Carbonylgruppen erzeugen nur eine einzige ^{13}C-Resonanz bei δ = 204.8 ppm, was darauf hindeutet, dass die CO-Li-Wechselwirkung relativ schwach ist und in Lösung fluktuiert.
Die ^{29}Si-Resonanz erscheint bei δ = 23.5 ppm und ist gegenüber dem Hydroxysilylen **57** um 12.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Dies ergibt sich aus der stärkeren Abschirmung des Siliciumkerns infolge des größeren +I-Effektes der OLi-Gruppe im Vergleich zur OH-Gruppe. Die $\nu(CO)_{A1}$-Bande ist im Vergleich zu **57** nochmals um 14 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und erscheint in Toluollösung bei 2036 cm^{-1}. Durch die Deprotonierung der OH-Funktion kann nun der formale O$^-$-Substituent vermehrt Elektronendichte auf das Siliciumzentrum übertragen, wodurch die Si←Ni-π-Rückbindung weiter geschwächt wird. Der Si(II)-Ligand in **82** ist somit der stärkste Donorligand in der bisherigen Reihe der Silylenliganden.

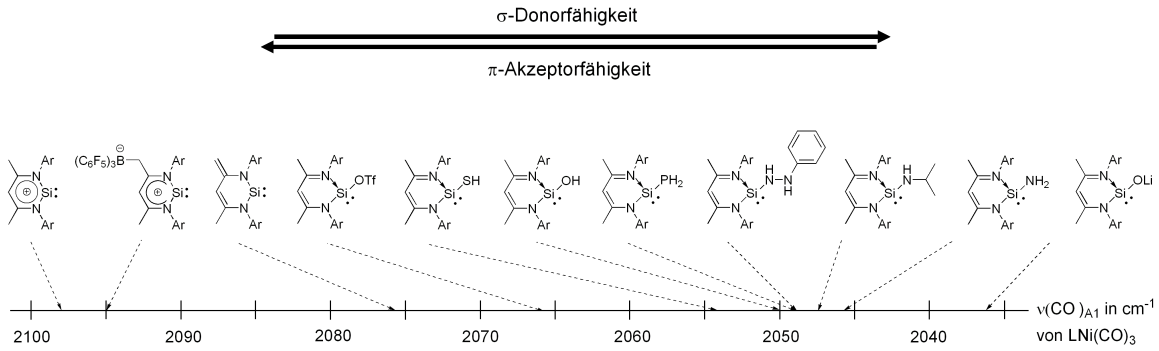
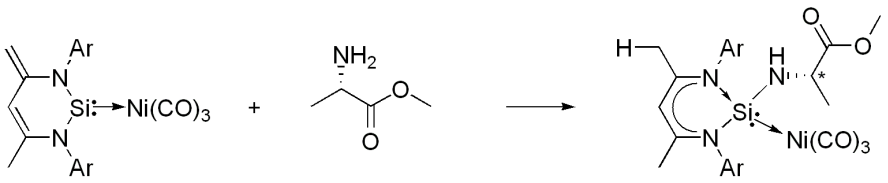


Abb. 3.38.: Silylenliganden nach zunehmender Donor- und abnehmender Akzeptorstärke geordnet.

3.8.2. Addition von Alaninmethylester an 56

Die Addition von verschiedenen N-H-aciden Verbindungen wie z.B. Isopropylamin an den Silylenliganden in **56** gelingt problemlos. Im nächsten Schritt wurde als Substrat ein kleiner, optisch aktiver Aminosäureester eingesetzt. Von der direkten Verwendung von kommerziell erhältlichen Aminosäuren wurde abgesehen, da die Carbonsäuregruppe mit der Aminogruppe konkurriert und so ein Produktgemisch zu erwarten wäre. Daher wird eine der beiden funktionellen Gruppen geschützt, in diesen Fall ist es die Carbonsäurefunktion über eine Veresterung mit Methanol zum L-Alaninmethylester.
Über die bewährte 1,4-Addition sollte der L-Alaninmethylesters mit der NH_2-Gruppe an den Silylenligand im Komplex **56** binden. Dadurch lässt sich einerseits eine weitere Donorfunktion in das Molekül einführen. Andererseits kann vor allem auch ein Stereozentrum eingeführt werden und bietet so die Möglichkeit, auf einfachem Weg eine Vielzahl neuer und chiraler Silylenliganden zu synthetisieren. Dies ist insbesondere für mögliche Anwendungen von NHSis als kooperierende Liganden in der Katalyse von großem Interesse.



56

Ar = 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$

85

Schema 3.40: Addition des Alaninmethylesters an **56**.

Bei der Reaktion des Alaninmethylesters mit dem Silylenkomplex **56** in Toluol wurde die Verbindung **85** erhalten. Anders als bei der Addition von Ammoniak oder Isopropylamin konnte in diesem Fall das Additionsprodukt **85** nicht sauber isoliert werden, da bei der Synthese des Alaninmethylesters kein absolut wasserfreies Produkt erhalten wurde. Daher bildeten sich bei der Reaktion mit **56** als Nebenprodukte bis zu 14 % des Hydroxysilylen-Komplexes **57** und 4 % LH **9**.
Das Produkt **85** ist ein gelbes Öl, welches im Gegensatz zum NH_3-Additionsprodukt **75** oder zum Aminosilylen-Komplex **78** sehr gut in Hexan löslich ist und sich von den Verunreinigungen nicht durch Ausfällen oder Kristallisieren trennen läßt. Es gelang jedoch **85**, eindeutig aus den Differenzspektren mittels Multikern-NMR- und IR-Spektroskopie zu charakterisieren.

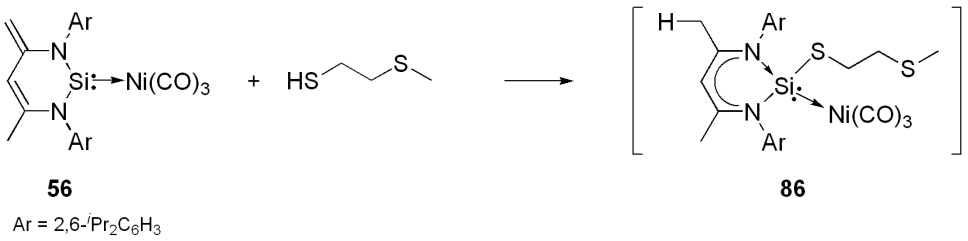
In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren kann neben den Signalen der beiden Nebenprodukte nur ein Signalsatz für eine weitere Spezies (**85**) erkannt werden. Aufgrund der Addition des

chiralen Alaninmethylester an den Silylenliganden im Komplex **56** weist die neue Verbindung **85** nur noch eine C_1-Symmetrie auf. Dies zeigt sich sehr gut in der Anzahl der ^{1}H- und ^{13}C-Resonanzsignale. Infolge der Addition des Protons an die exocyclische Methylengruppe enthält das Molekül zwei anisochrone Methylgruppen im Ligandenrückgrat, die im ^{1}H-NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei δ = 1.47 und 1.48 ppm mit einer Intensität von je drei Protonen erzeugen. Ebenso sind alle vier Isopropylgruppen der Arylreste inäquivalent und so erzeugen diese insgesamt acht Dubletts im Methylgruppenbereich und vier Septetts für die Methin-Protonen. Hinzu kommt ein Dublett für die Alanin-Methylgruppe und ein Quartett vom Dublett für das Alanin-CH-Atom. Die CH_3-Gruppe des Methylesters erzeugt ein scharfes Singulett bei δ = 3.40 ppm. Das charakteristische Resonanzsignal des γ-H-Atoms erscheint bei δ = 5.01 ppm und ist somit vergleichbar mit dem Isopropylamin-Additionsprodukt **78** (δ = 5.05 ppm). Das Amin-H-Atom erzeugt infolge der Kopplung mit dem CH-Atom ein Dublett bei δ = 2.85 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{H,H}$ = 9.4 Hz und der Intensität von nur noch einem Proton.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum lassen sich, neben den Signalen des H_2O-Additionsproduktes **57** und von LH **9**, alle Signale eindeutig dem erwarteten Produkt zuordnen. Dabei zeigt jeder einzelne Kohlenstoffkern infolge der C_1-Symmetrie des Moleküls ein eigenes Signal.
Die ^{29}Si-Resonanz erscheint bei δ = 29.8 ppm und ist vergleichbar mit dem Isopropylamin-Komplex **78** (δ = 28.3 ppm).
Die CO-Streckschwingungen von **85** liegen in Hexanlösung bei ν(CO) = 2050(s), 1982(vs, br) und 1975(sh) cm^{-1}. Im Vergleich mit der $\nu(CO)_{A1}$-Schwingung von **78** (2048 cm^{-1}) zeigt sich, dass der Alaninmethylester einen sehr ähnlichen Einfluss auf die Donor-Akzeptor-Stärke des Silylenliganden ausübt wie Isopropylamin, sodass beide Si(II)-Liganden als sehr gute σ-Donorliganden betrachtet werden können.
Sowohl im EI- als auch im ESI-Massenspektrum konnten keine Peaks dem Molekül **85** oder den entsprechenden Fragmentierungen zugeordnet werden.
Mit den verwendeten Methoden lässt sich nicht eindeutig klären, ob es sich bei dem Produkt **85** um eine enantiomerenreine Verbindung handelt. Es wird jedoch angenommen, dass die Addition des Alaninmethylesters analog dem vorgeschlagenen Mechanismus der Addition von NH_3 (siehe Schema 3.30) verläuft. Dabei sollte das Stereozentrum am Kohlenstoffatom erhalten bleiben.

3.8.3. Addition von HO-$(CH_2)_3$-SPh an 56

Bei der Reaktion von 2-(Methylthio)ethanthiol mit dem Silylenkomplex **56** konnte zunächst mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie die 1,4-Addition über die SH-Gruppe an den Silylenliganden beobachtet werden (Schema 3.41). Das erwünschte Produkt **86** zersetzt sich jedoch rasch

unter Nickelabscheidung und wurde daher nicht näher untersucht.

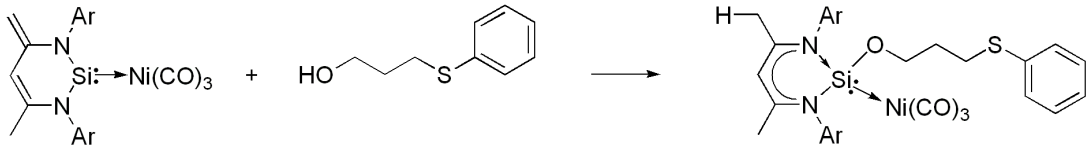


56 **86**

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

Schema 3.41: Addition von 2-(Methylthio)ethanthiol an **56** zu **86**.

Die Einführung einer Thioethergruppe als zweite Donorfunktion konnte hingegen über die 1,4-Addition eines Hydroxythioethers erreicht werden (Schema 3.42).



56 **87**

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

Schema 3.42: Addition von 3-(Phenylthio)propanol an **56** zu **87**.

Im Gegensatz zu der Reaktion mit 2-(Methylthio)ethanthiol konnte bei der Reaktion des Silylenkomplexes **56** mit 3-(Phenylthio)propanol in Toluol keine Zersetzung beobachtet werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine einheitliche Reaktion und das Produkt **87** konnte in Form von gelben Kristallen in moderaten Ausbeuten (31 %) aus einer Hexanlösung isoliert werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **87** zeigt deutlich die Protonierung der exocyclischen Methylengruppe. Das Resonanzsignal bei δ = 1.45 ppm entspricht sechs Protonen und kann eindeutig den beiden CH_3-Gruppen im Ligandenrückgrat zugeordnet werden. In den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren ist für die Isopropylgruppen der Arylsubstituenten ebenfalls nur eine reduzierte Anzahl an Signalen zu erkennen. Die Isopropylgruppen sind wieder paarweise äquivalent und weisen ähnlich wie beim Hydroxokomplex **57** auf eine spiegelsymmetrische Molekülstruktur hin. Das charakteristische Resonanzsignal des γ-H-Atoms erscheint bei δ = 5.04 ppm und ist im Vergleich zum Hydroxokomplex **57** nur unwesentlich zu höherem Feld verschoben (δ = 5.07 ppm). Das Resonanzsignal des γ-C-Atoms ist im ^{13}C-NMR-Spektrum ebenfalls nur leicht zu tieferem Feld verschoben (**87**: 103.0 ppm, **57**: 101.7 ppm). Die ^{13}C-Resonanz der Carbonylgruppen erscheint wie auch bei **57** bei δ = 200.2 ppm. Dies spricht außerdem für eine freie zweite Donorfunktion und nicht etwa einen möglichen Ringschluss unter CO-Abspaltung, wie es im Schema 3.38 für den Pfad A vorgeschlagen wurde.

Die Abspaltung einer Carbonylgruppe und Koordination der Thioetherfunktion hätte einen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung der Carbonyl-C-Atome.
Die eindeutige Addition von 2-(Methylthio)ethanthiol und nicht etwa H_2O an den Silylenliganden, zeigt sich in den vorhandenen Resonanzsignalen der C_3-Brücke. Die O-CH_2-Gruppe erscheint im ^{1}H-NMR als Triplett bei $\delta = 3.72$ ppm ($^3J_{H,H} = 6.0$ Hz), die S-CH_2-Gruppe erscheint als Triplett bei $\delta = 3.09$ ppm ($^3J_{H,H} = 7.2$ Hz) und die zentrale CH_2-Gruppe erzeugt ein Multiplett bei $\delta = 1.91$ ppm. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum können die entsprechenden Signale der C_3-Brücke ($\delta = 30.1$, 32.6 und 64.7 ppm) sowie der Phenylgruppe beobachtet werden.
Die ^{29}Si-Resonanz von **87** erscheint bei $\delta = 28.8$ ppm. Der Siliciumkern von **87** ist im Vergleich zu **57** ($\delta = 35.0$ ppm) etwas stärker abgeschirmt. Dies kann auf den etwas geringeren -I-Effekt der Alkoxygruppe im Vergleich zur OH-Gruppe zurückgeführt werden, wodurch die Elektronendichte am Silicium in **87** etwas höher ist als in **57**.
Die CO-Streckschwingungen von **87** erscheinen in Hexanlösung bei $\nu = 1981$, 1986 und 2053 cm^{-1} und liegen genau im Bereich des Hydroxo-Komplexes **57**. Der Einfluss der Alkoxygruppe am Siliciumzentrum auf die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Silylenliganden ist daher wie erwartet vergleichbar mit dem der Hydroxygruppe.
Die Struktur von **87** konnte auch durch die EI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Der Molekülionenpeak konnte wie bei den anderen Carbonylkomplexen nicht beobachtet werden, es lassen sich jedoch Fragmentierungen detektieren. Der Peak bei m/z = 612 (2 %) kann dem Verlust des Ni(CO)$_3$-Fragments zugeordnet werden, m/z = 597 (25 %) beruht auf der Abspaltung des Ni(CO)$_3$-Fragments und einer Methylgruppe und m/z = 535 (17 %) auf der Abspaltung des Ni(CO)$_3$-Fragments und der Phenylgruppe.
Eine eindeutige Strukturaufklärung des Reaktionsproduktes lieferte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Geeignete Kristalle konnten in einer gesättigten Hexanlösung bei -20 °C in Form von gelben Prismen erhalten werden. Die Verbindung **87** kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.
Das Siliciumatom ist im Molekül verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt um 64.2 pm aus der C_3N_2-Ligandenebene heraus (siehe Abb. 3.39). Der Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ligandenebene und der N_2Si-Ebene ist daher 30.6° (Tab. 3.16). Die Si-Ni Bindungslänge beträgt 223.6 pm und ist vergleichbar mit der im Hydroxokomplex **57**. Der Si1-O4-Abstand liegt mit 165.7 pm im typischen Bereich einer Si-O(Alkyl)-Einfachbindung[133] und ist gegenüber der Si-O-Bindung in **57** mit ca. 6 % signifikant kürzer. Die benachbarten Si-N-Bindungen sind mit etwa 184 pm dagegen deutlich länger und sind auch im Vergleich zu typischen Si-N-Einfachbindungen etwas aufgeweitet. Der N-Si-N-Winkel ist gleichzeitig gegenüber **57** auf 95.1° verkleinert. Dies spricht für eine fehlende p_π-p_π-Konjugation zwischen den Stickstoffatomen und dem Silicium und einer erhöhten Wechselwirkung zwischen dem Si1- und dem O4-Atom.

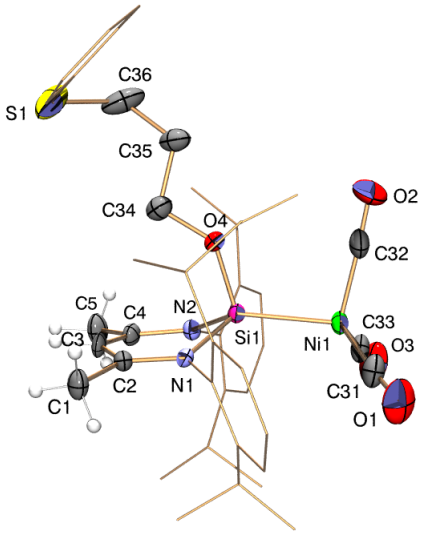


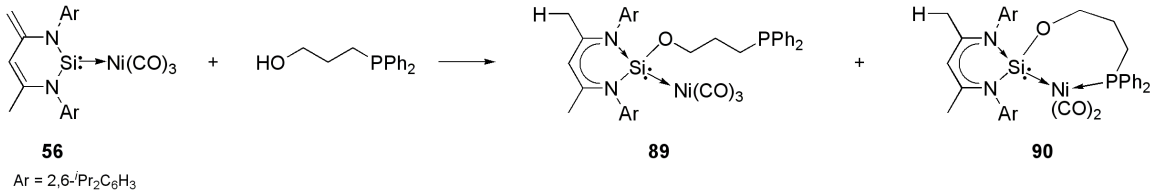
Abb. 3.39.: Molekülstruktur von **87**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.16.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für das Thioetherpropanol-Additionsprodukt **87** im Vergleich zum Hydroxokomplex **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2,C3,C4,N1,N2 und N1,Si1,N2).

	Komplex **87**	Komplex **57**
Si-Ni	223.6	224.0
Si-O4	165.7	176.8
Si-N1	184.4	180.7
Si-N2	183.8	180.7
C1-C2	149.8	147.9
C2-C3	139.4	138.7
C3-C4	138.0	138.7
C4-C5	150.2	147.9
N1-C2	133.5	135.8
N2-C4	135.0	135.8
ØC-O	113.7	113.2
N1-Si-N2	95.1	96.3
N1-Si-O4	100.2	96.7
N2-Si-O4	101.7	96.7
α	30.6	28.5

3.8.4. Addition von HO-$(CH_2)_3$-PPh_2 an 56

Als zweite Donorfunktion kann auch ein Phosphan eingeführt werden. Phosphane sind sehr gute Liganden, von denen bekannt ist, dass sie in Carbonylkomplexen unter bestimmten Bedingungen CO-Liganden leicht verdrängen können.



56 **89** **90**

Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$

Schema 3.43: Addition von 3-(Diphenylphosphino)propanol an **56** zu **88** und **89**.

3-(Diphenylphosphino)propanol addiert mit der OH-Gruppe im bewährten 1,4-Modus an den Silylenliganden in **56**. Die Addition verläuft relativ rasch, schon bei der Zugabe des 3-(Diphenylphosphino)propanols bei -40 °C ist eine beginnende Färbung der Reaktionslösung von gelb nach orange zu erkennen. Bereits bei Erwärmen auf Raumtemperatur fällt in der Reaktionslösung ein gelber Niederschlag aus. Das ^{1}H- sowie ^{31}P-NMR-Spektrum dieses gelben Pulvers zeigt zwei neue Spezies im Verhältnis von etwa 2:3 (**88**:**89**). Lediglich ein einziges Mal konnte allein Verbindung **88** in der Reaktionslösung erhalten und mittels ^{1}H- sowie ^{31}P-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden (siehe Abb. 3.40).
Obwohl von der offenkettigen Verbindung **88** eine Kristallstruktur erhalten werden konnte, zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum der in C_6D_6 gelösten Kristalle wieder beide Verbindungen (siehe Abb. 3.41). Der offenkettige Komplex **88** ist offenbar eine metastabile Verbindung, die oberhalb von Raumtemperatur relativ leicht unter CO-Abgabe einen Ringschluss zu Verbindung **89** eingehen kann. Durch die unterschiedlichen Intensitäten ist jedoch möglich die einzelnen NMR-Signale den jeweiligen Spezies eindeutig zuzuordnen.

Für beide Verbindungen ist im ^{1}H-NMR- und im ^{13}C-NMR-Spektrum deutlich die Protonierung an der Methylengruppe erkennbar; die Signale bei δ = 1.46 (**88**) bzw. 1.54 ppm (**89**) mit einer Intensität von jeweils sechs Protonen können den beiden exocyclischen Methylgruppen zugeordnet werden. Das γ-H-Atom des offenenkettigen Komplexes **88** erzeugt eine Resonanz bei δ = 5.04 ppm, während das Signal der ringgeschlossenen Verbindung **89** mit δ = 5.11 ppm etwas zu tieferem Feld verschoben ist.
Für die Isopropylgruppen der Arylreste erscheint, wie auch beim Thioether-Komplex **87**, eine reduzierte Anzahl an Signalen im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum. Die Carbonylgruppen der offenkettigen Verbindung erzeugen im ^{13}C-NMR-Spektrum ein Singulett bei δ = 200.3

ppm. Für die ringgeschlossene Verbindung ergibt sich infolge der Phosphorkopplung ein Dublett bei δ = 203.3 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^{2}J_{P,C}$ = 2.4 Hz.

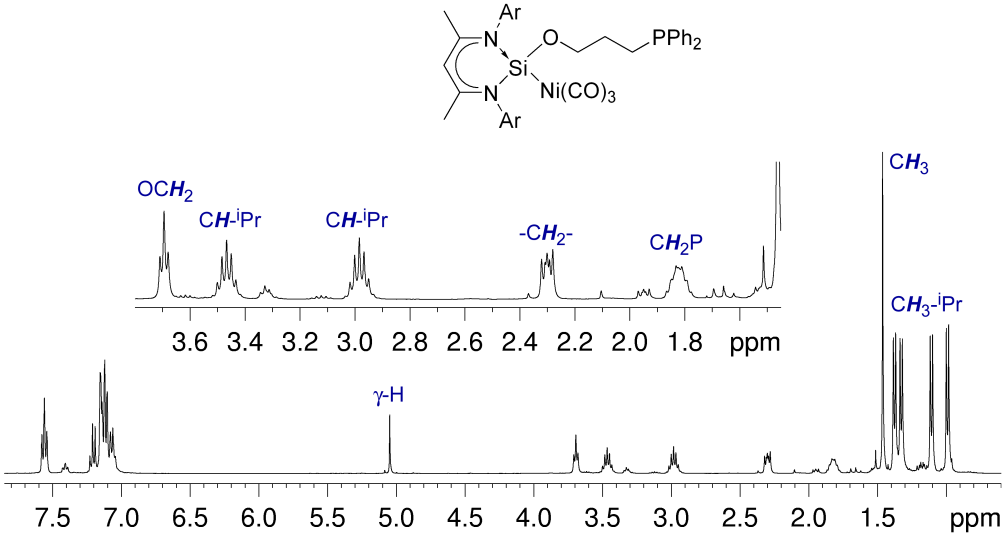


Abb. 3.40.: ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **88**.

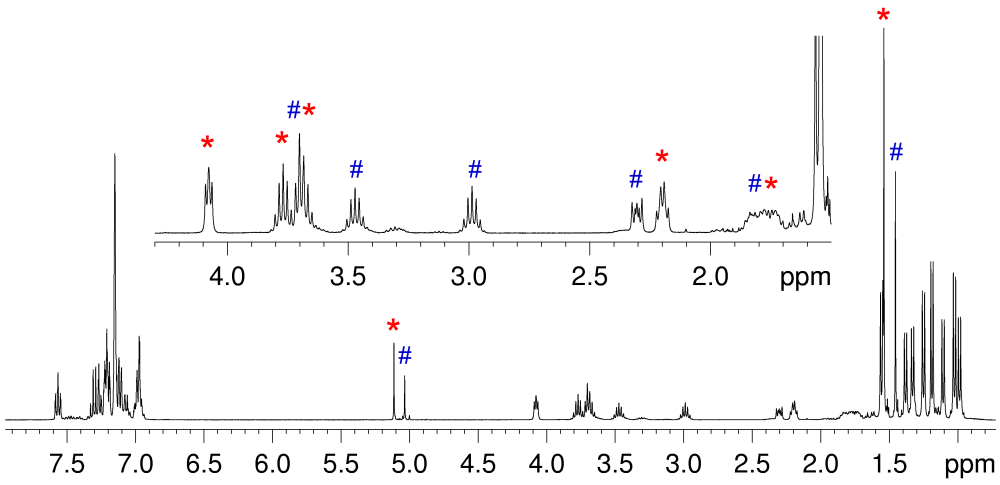


Abb. 3.41.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Produktgemisches von **88** (#) und **89** (*).

Das Resonanzsignal der offenkettigen Verbindung **88** erscheint im ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum bei δ = -17.3 ppm und ist mit dem des freien 3-(Diphenylphosphino)propanols (δ = -17.5 ppm) praktisch identisch. Das Resonanzsignal der ringgeschlossenen Verbindung **89** erscheint dagegen bei δ = 21.1 ppm. Diese signifikante Tieffeldverschiebung weist eindeutig auf ein vierfachkoordiniertes Phosphoratom hin.

Die ^{29}Si-Resonanz der offenkettigen Verbindung erscheint als Singulett bei δ = 28.4 ppm und ist vergleichbar mit der Thioether-Verbindung **87** (δ = 28.8 ppm). Die ringgeschlossene Verbindung erzeugt dagegen aufgrund der Kopplung mit dem nickelgebundenen Phosphoratom ein Dublett bei δ = 39.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\mathrm{Si,P}}$ = 69.6 Hz.
Da beide Verbindungen nicht sauber voneinander getrennt werden konnten, zeigt das IR-Spektrum eine Überlagerung der beiden Verbindungen. Die Carbonylschwingungen von **88** und **89** liegen in Toluollösung bei ν(CO) = 1930(s), 1978(br, s) und 2053(m) cm^{-1}. Die Bande bei 2053 cm^{-1} wird der $\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{A1}}$-Schwingung der offenkettigen Verbindung **88** zugeordnet. Dies ist vergleichbar mit der Thioether-Verbindung **87** ($\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{A1}}$ = 2053 cm^{-1}). Durch die Substitution eines Carbonylliganden durch ein Phosphan wird erwartet, dass die C-O-Bindungen der verbliebenen Carbonylliganden infolge der größeren Basizität des Phosphans geschwächt werden. Daher sollte die $\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{A1}}$-Schwingung der ringgeschlossenen Verbindung **89** bei signifikant niedrigeren Wellenzahlen erscheinen. Vermutlich ist diese mit den beiden im Allgemeinen relativ dicht beieinander liegenden $\nu(\mathrm{CO})_{\mathrm{E}}$-Banden von **88** bei 1978 cm^{-1} überlagert.
Trotz Messung von unterschiedlichen Proben konnte kein einwandfreies EI-Massenspektrum erhalten werden. Die Molekülionenpeaks von **88** und **89** können wie bei anderen Carbonylkomplexen nicht beobachtet werden. Auch die Fragmentationen können nicht eindeutig den beiden Verbindungen zugeordnet werden. Die Massenpeaks waren jeweils um 16 Massenzahlen zu schwer, was einer Addition eines O-Atoms entsprechen könnte. Eine Oxidation des Phosphans zum entsprechenden Phosphanoxid kann jedoch nicht durch die NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Auch im ESI-Massenspektrum einer Toluollösung von **88** und **89** konnten keine Peaks zugeordnet werden.

Aus der C_6D_6-NMR-Lösung konnte die offenkettige Verbindung **88** in Form von gelben Nadeln erhalten werden. Komplex **88** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle sowie vier Molekülen Benzol.
Die Struktur des Phosphan-Komplexes **88** ist der des Thioether-Komplexes **87** sehr ähnlich (siehe Tab. 3.17). Das Siliciumatom des Moleküls ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und ragt um 66.8 pm aus der C_3N_2-Ligandenebene heraus. Der Faltungswinkel α zwischen der C_3N_2-Ligandenebene und der N_2Si-Ebene ist daher 31.6°. Die Si-Ni-Bindungslänge beträgt 223.4 pm und ist vergleichbar mit der im Thioether-Komplex **87** oder im Hydroxokomplex **57**. Der Si1-O4-Abstand liegt ebenfalls mit 166.2 pm zwischen einer typischen Einfach- und einer Doppelbindung und ist signifikant kürzer als der entsprechende Abstand in **57**. Die benachbarten Si-N-Bindungen sind mit etwa 185 pm wiederum etwas länger als in **87** und **57** und sind gegenüber typischen Si-N-Einfachbindungen etwas aufgeweitet, während der N-Si-N-Winkel gleichzeitig auf 94.8° verkleinert ist. Dies spricht wie im Thioether-Komplex **87** für eine fehlende p_π-p_π-Konjugation zwischen den Stickstoffatomen und dem Silicium und einer erhöhten Wechselwirkung zwischen dem Si- und dem O4-Atom.

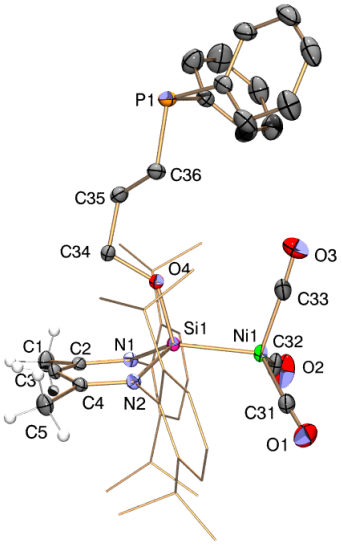


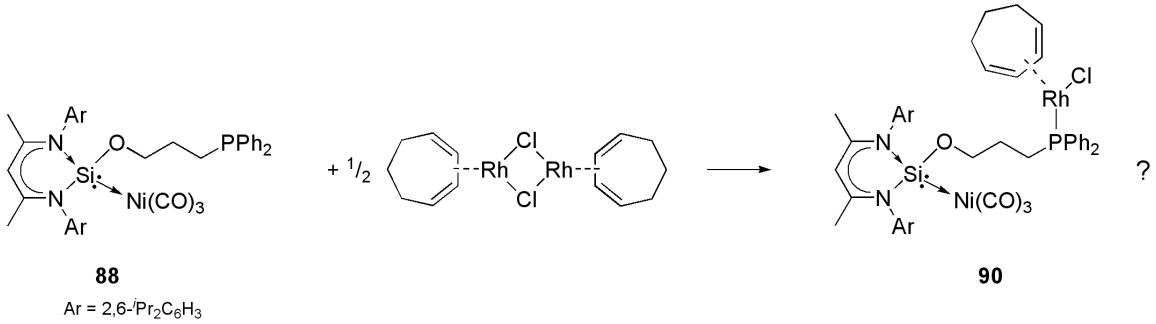
Abb. 3.42.: Molekülstruktur von **88**. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme derer, die sich an C1, C3 und C5 befinden) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.17.: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] für das offene (Diphenylphosphino)propanol-Additionsprodukt **88** im Vergleich zum (Phenylthio)propanol-Additionsprodukt **87** und zum Hydroxokomplex **57** (α = Faltungswinkel zwischen den Ebenen aufgespannt durch die Atome C2,C3,C4,N1,N2 und N1,Si1,N2).

	Komplex **88**	Komplex **87**	Komplex **57**
Si-Ni	223.4	223.6	224.0
Si-O4	166.2	165.7	176.8
Si-N1	184.0	184.4	180.7
Si-N2	185.4	183.8	180.7
C1-C2	150.0	149.8	147.9
C2-C3	138.6	139.4	138.7
C3-C4	139.1	138.0	138.7
C4-C5	150.1	150.2	147.9
N1-C2	134.7	133.5	135.8
N2-C4	133.8	135.0	135.8
ØC-O	113.8	113.7	113.2
N1-Si-N2	94.8	95.1	96.3
α	31.6	30.6	28.5

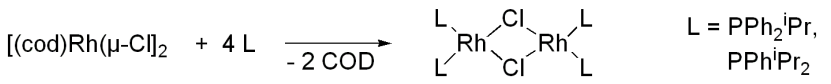
3.8.5. Ein Nickel-Rhodium-Komplex

Die freie Donorfunktion der zweizähnigen Liganden bietet sich für eine Koordination an ein zweites Metallzentrum an (siehe Schema 3.38, Pfad B). Um die prinzipielle Möglichkeit zur Darstellung von heterobimetallischen Komplexen zu überprüfen, wurde als zweite Metallkomponente das $[(C_7H_{10})Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$-Dimer gewählt. Dieses wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Grohmann zur Verfügung gestellt und ähnelt in seiner Reaktivität dem verwandten $[(cod)Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$.
Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer addiert Phosphanliganden typischerweise unter Aufbrechen der Chlorobrücken und ohne Substitution des Olefinliganden.[146–148] Es wurde daher erwartet, dass die Reaktion des Nickelkomplexes mit freier Phosphanfunktion **88** mit $[(C_7H_{10})RhCl]_2$ den Nickel-Rhodium-Komplex **90** bildet (Schema 3.44).



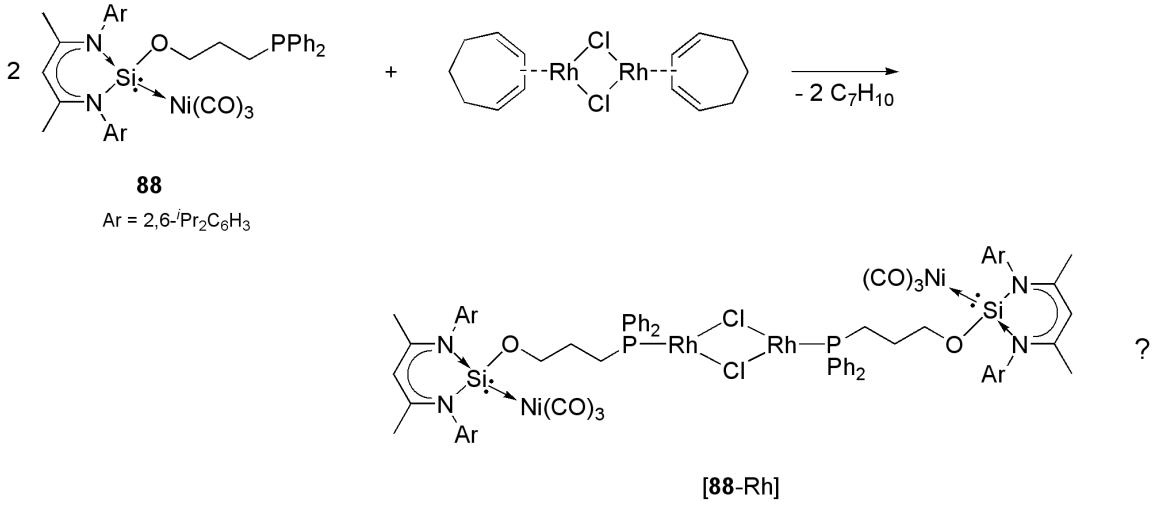
Schema 3.44: Erwartete Addition von **88** an $[(C_7H_{10})Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ zu **90**.

Zu einer *in situ* hergestellten Lösung von **88** in Toluol wurde das Rhodium(I)-Dimer hinzugegeben. Die orangerote Lösung färbte sich sofort braun und es bildet sich ein gelbbrauner Niederschlag. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert, der gelbbraune Niederschlag wurde isoliert und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die Multikern-NMR-Spektroskopie zeigt, dass es sich bei dem Pulver um eine einheitliche Verbindung handelt, bei der die Si(II)-Ligandeneinheit **88** intakt ist und bei der das Phosphan an das Rh(I)-Zentrum koordiniert ist. Allerdings lassen sowohl das ^{1}H- als auch das ^{13}C-NMR-Spektrum die Signale des Cyclohepta-1,3-dien-Liganden am Rhodiumzentrum vermissen. In der Literatur sind allerdings auch einige Beispiele bekannt, in denen Phosphanliganden die cod-Liganden substituieren und dafür die beiden Chlorobrücken zwischen zwei Rh(I)-Zentren unangetastet lassen (siehe Schema 3.45).[149]



Schema 3.45: Substitution der cod-Liganden im $[(cod)Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ durch Phosphane.[149]

Möglicherweise sind hier, wie im Schema 3.45 dargestellt, ebenfalls die Cyclohepta-1,3-dien-Liganden durch jeweils zwei Phosphane von **88** substituiert worden. Dabei ändert sich allerdings die Stöchiometrie der Reaktion, da jeweils vier Liganden **88** an ein Rhodium(I)chlorid-Dimer koordinieren.
Denkbar wäre ebenfalls, dass die Cyclohepta-1,3-dien-Liganden nur jeweils durch ein Phosphan substituiert werden (siehe Schema 3.46). Derartige dreifach koordinierten Rh(I)-Komplexe sind allerdings bisher noch nicht bekannt.



Schema 3.46: Substitution der Cyclohepta-1,3-dien-Liganden im $[(C_7H_{10})Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ durch jeweils ein Phosphan von **88**.[149]

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des gelben Niederschlags [**88**-Rh] zeigt eindeutig alle Signale des Silylenliganden von **88**. Diese sind auch im Vergleich zur Ausgangsverbindung **88** kaum verschoben. Die ^{1}H-Signale der C_3-Brücke sind dagegen im Vergleich zum offenkettigen Phosphan **88** merklich verschoben. Die CH_2-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Phosphoratom erscheint um etwa 0.4 ppm bei tieferem Feld als breites Signal bei δ = 2.20 ppm und auch die mittlere CH_2-Gruppe ist um etwa 0.8 ppm zu tieferem Feld verschoben (δ = 3.07 ppm). Lediglich die sauerstoffgebundene CH_2-Gruppe wird mit einer vergleichbaren chemischen Verschiebung als breites Triplett bei δ = 3.73 ppm detektiert.
Die Signale der C_3-Brücke sind dagegen im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht zu beobachten. Die Carbonylgruppen erzeugen ein einzelnes Signal bei δ = 200.3 ppm. Dieses ist wie erwartet vergleichbar mit dem Befund für **88**. Das einzelne Signal in dieser Region deutet ebenfalls darauf hin, dass die Carbonyle keine verbrückende Funktion zum Rh(I) übernommen haben oder dass es zu einer Übertragung eines CO-Liganden auf das Rhodiumzentrum gekommen ist.
Die ^{31}P-Resonanz erscheint um etwa 43 ppm tieffeldverschoben als Dublett bei δ = 25.9 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{P,Rh}$ = 123.9 Hz. Dies spricht eindeutig für

ein vierfach koordiniertes Phosphoratom. Allerdings ist die Kopplungskonstante zu klein für typische Bis(phosphan)rhodium(I)-Komplexe.[150,151] Für den in Schema 3.45 dargestellten Bis(phosphan)rhodium(I)-Komplex $[(PPh_2{}^iPr)Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ liegt die $^1J_{P,Rh}$-Kopplung beispielsweise bei 189 Hz.
Die ^{29}Si-Resonanz erscheint bei $\delta = 25.4$ ppm und ist im Vergleich zum freien Phosphan **88** nur sehr leicht zu höherem Feld verschoben.
Die CO-Streckschwingungen von [**88**-Rh] in Toluollösung erscheinen im IR-Spektrum bei ν = 1976(br) und 2048 cm^{-1}. Die $\nu(CO)_{A1}$-Schwingung ist gegenüber der Ausgangsverbindung **88** um 5 cm^{-1} ein wenig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.
Im APCI-Massenspektrum einer Toluollösung von [**88**-Rh] lässt sich der Molekülionenpeak nicht beobachten. Der Peak bei m/z = 826 (100 %) kann jedoch dem Liganden **88** zuzüglich einem Rh- und einem Cl-Atom und ohne eine $Ni(CO)_3$-Gruppe zugeordnet werden. Dies entspricht dem halben Molekül [**88**-Rh] aus Schema 3.46, bei dem jeweils eine Chlorobrücke aufgebrochen und die $Ni(CO)_3$-Einheit abgespalten wurde. Mittels CID(collision induced dissociation)-Technik konnten Fragmentationen beobachtet werden. Der Peak bei m/z = 789 (29 %) entspricht dem halben Molekül sowie dem Verlust der $Ni(CO)_3$-Einheit, einem Chlor-Atom und einem Wasserstoff-Atom; m/z = 746 (98 %) entspricht dem halben Molekül sowie der Abspaltung der $Ni(CO)_3$-Einheit, eines Chlor-Atom, eines Wasserstoff-Atoms und einer Isopropylgruppe und m/z = 689 (15 %) entspricht dem halben Molekül sowie dem Verlust der $Ni(CO)_3$-Einheit, einem Chlor-Atom, einem Wasserstoff-Atom, zwei Isopropylgruppen und einer Methylgruppe.
Zusammenfassend ist für das gebildete Produkt die in Schema 3.46 dargestellte dimere Struktur wahrscheinlich. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten zeigen eindeutig, dass der Ligand **88** noch intakt ist und dass die freie Phosphanfunktion an das Rhodiumzentrum koordiniert ist. Dies wird ebenso durch das Massenspektrum bestätigt. Des Weiteren zeigt das Massenspektrum, dass ebenfalls ein Chloratom in dem Molekül vorhanden ist. Es lassen sich jedoch keine Hinweise für einen zweiten Phosphanliganden oder einen Cyclohepta-1,3-dienliganden am Rhodiumzentrum finden. Mehr Aufschluss über die genaue Bindungssituation am Rh-Zentrum würde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse liefern. Von Verbindung [**88**-Rh] konnten jedoch bisher keine geeigneten Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

4. Zusammenfassung

Das sechsgliedrige *N*-heterocyclische Silylen **5** zeigt eine ungewöhnliche Reaktivität, welche auf seine einzigartige zwitterionische Struktur zurückzuführen ist. Es wurde bereits experimentell gezeigt, dass das elektronenarme Siliciumzentrum von Nukleophilen und die elektronenreiche exocylische Methylengruppe sehr leicht von Elektrophilen angegriffen werden kann.

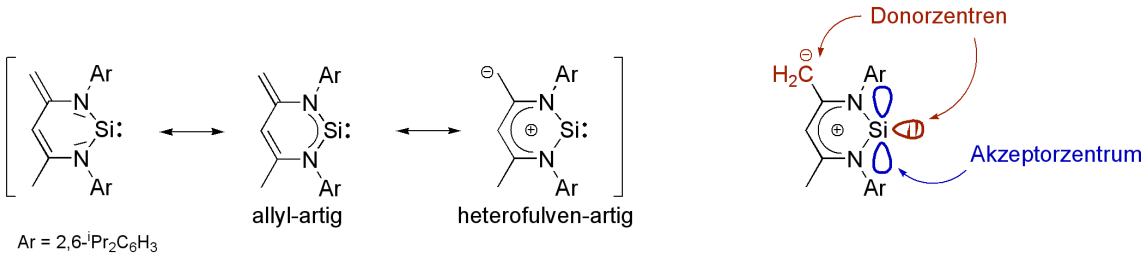
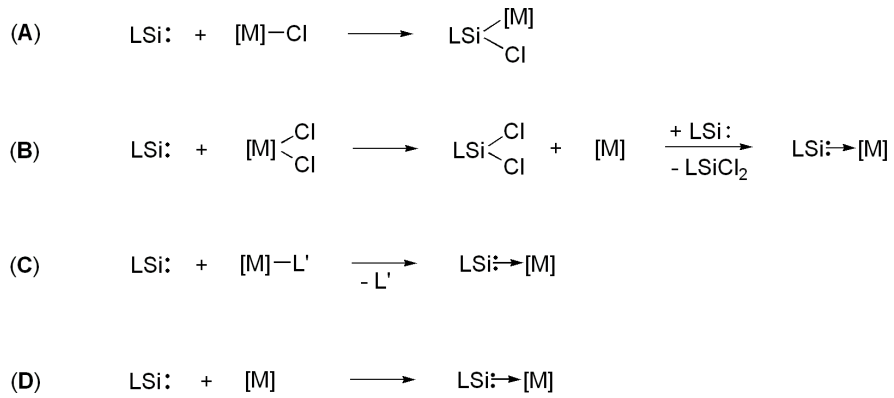


Abb. 4.1.: Mesomere Strukturen und reaktive Zentren des Silylens **5**.

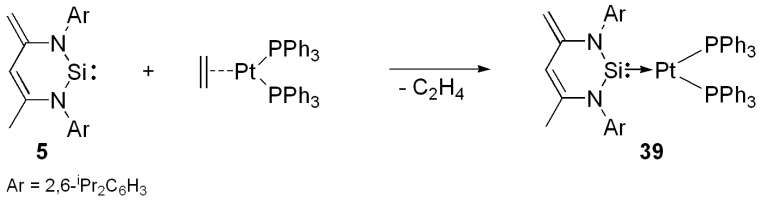
Ziel der Dissertation war es, Übergangsmetall-Silylen-Komplexen darzustellen und die einzigartigen Ligandeneigenschaften dieses zwitterionischen Silylens zu untersuchen. Dazu wurde das Silylen **5** zunächst mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen umgesetzt. Dabei können prinzipiell vier verschiedene Reaktionspfade durchschritten werden. Enthält die Übergangsmetallverbindungen z.B. eine Metall-Halogen-Bindung, so kann das stabile Silylen einerseits in diese Bindung insertieren, wobei ein Silyl-Metall-Komplex bilden (Pfad **A**, Schema 4.1). Andererseits kann das Silylen auch die Übergangsmetallverbindungen unter Ausbildung eines Dihalogensilans reduzieren. Das dabei entstehende niedrigkoordinierte Metallfragment kann im nächsten Schritt ein weiteres Äquivalent Silylen zum entsprechenden Silylen-Metall-Komplex anlagern (Pfad **B**). Außerdem kann das Silylen als neutraler, 2-Elektronen-σ-Donorligand andere Liganden (z.B. Carbonyle, Phosphane oder Olefine) am Metallzentrum substituieren (Pfad **C**). Schließlich ist es ebenfalls möglich einen Silylenliganden direkt an ein niedrig koordinierten Übergangsmetallkomplex addieren (Pfad **D**).

Das Silylen **5** wird durch die sperrigen Arylreste sterisch sehr gut abgeschirmt. Eine einfache Addition an ein Übergangsmetallkomplex nach der Methode (**D**) ist daher eher unwahr-



Schema 4.1: Bekannte Reaktionsmöglichkeiten stabiler Silylene LSi: mit Übergangsmetallverbindungen.

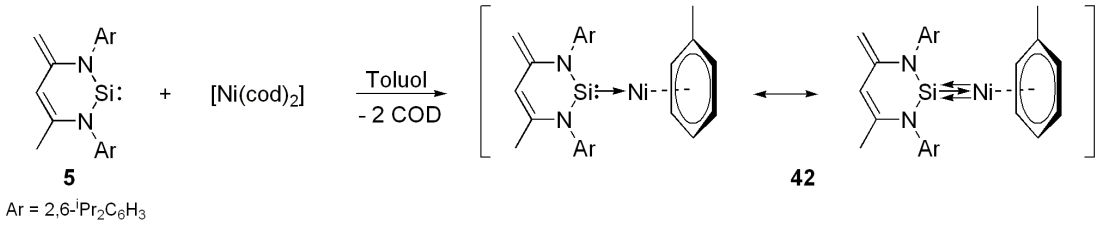
scheinlich und wurde nicht näher untersucht. Es zeigte sich, dass auch die Umsetzung des Silylens **5** mit halogenhaltigen Metallverbindungen (Reaktionsmöglichkeiten **A** bzw. **B**) problematisch ist und so sich die Substitution von neutralen σ-Donorliganden wie z.B. Ethylen oder Cyclooctadien durch das stabile Silylen **5** als die bevorzugte Methode zur Darstellung von Übergangsmetall-Silylen-Komplexen.
Die Substitution des Ethylenliganden in $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ liefert auf diesem Weg beispielsweise den 16-Valenzelektronenkomplex **39** mit 21 % Ausbeute.



Schema 4.2: Synthese des Silylen-Platin-Komplexes **39**.

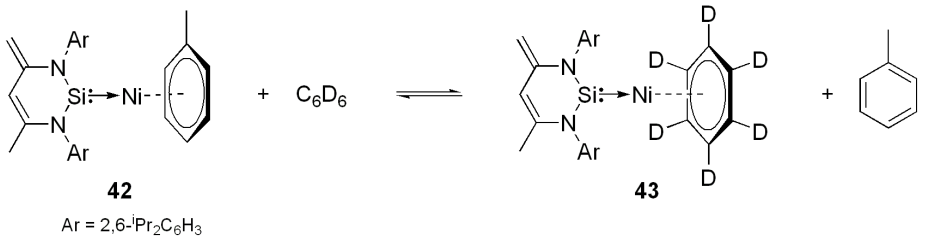
Bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Ni(cod)]_2$ in Toluol bildet sich der ungewöhnliche Silylen-Nickel(0)-(η^6-Toluol)-Komplex **42** (Schema 4.3). $Ni^0(\eta^6$-Aren)-Komplexe sind im Allgemeinen hoch reaktiv und daher kaum bekannt, das Silylen **5** ist allerdings in der Lage, dieses hochreaktive Übergangsmetallfragment zu stabilisieren. Quantenchemische Rechnungen konnten gezeigen, dass die Ursache für die ungewöhnliche Stabilität neben den guten σ-Donoreigenschaften vor allem auch in den ausgezeichneten π-Akzeptorfähigkeiten des Silylens **5** zu finden sind.

Verbindung **42** lässt sich sowohl im festen Zustand bis 145 °C als auch in C_6D_6-Lösung über mehrere Tage bei 80 °C ohne größere Zersetzungserscheinungen erhitzen. In C_6D_6-Lösung wird lediglich der Austausch des Toluolliganden beobachtet (Schema 4.4). Dieser Arenaustausch verläuft relativ langsam und lässt sich via NMR-Spektroskopie verfolgen. Die relative



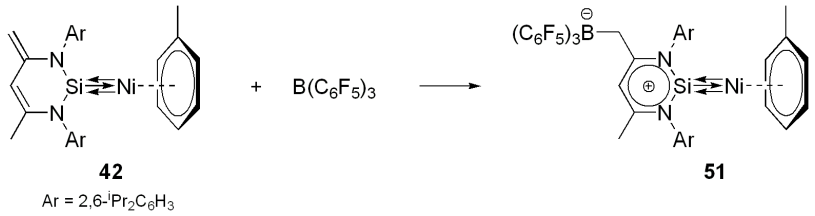
Schema 4.3: Darstellung des Silylen-(η^6-Toluol)-Nickel-Komplexes **42**.

Stabilität von Verbindung **42** bezüglich des C_6D_6-Komplexes **43** kann mithilfe der Freien Enthalpie ΔG aus den Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Ein Vergleich mit den analogen *p*-Xylol- und Mesitylen-Komplexen **49** und **50** zeigt, dass die Stabilität dieser Komplexe mit elektronenreicheren Arenen zunimmt.



Schema 4.4: Substitution des Toluolliganden in **42** gegen C_6D_6.

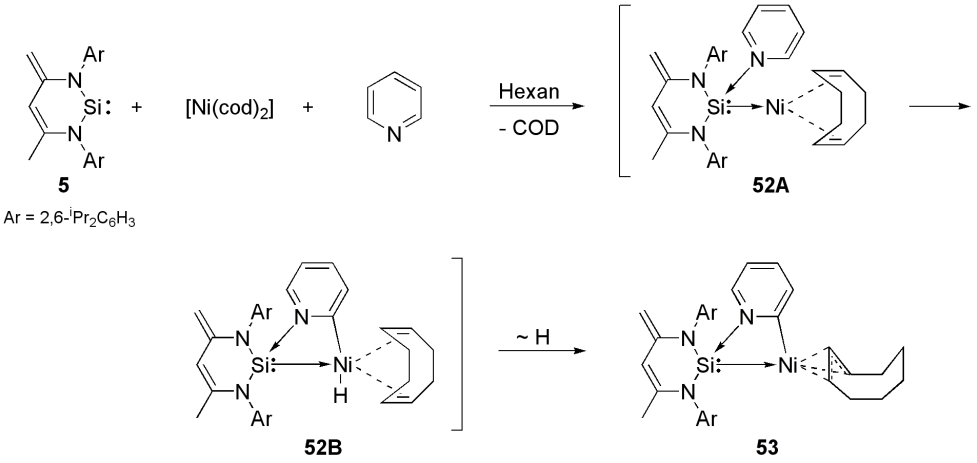
Die exocyclische Methylengruppe des Silylenliganden ist im Toluol-Komplex **42** weiterhin stark nukleophil und addiert bereitwillig die Lewissäure $B(C_6F_5)_3$ (Schema 4.5). Dadurch werden die π-Akzeptoreigenschaften des Silylenliganden nochmals erheblich verstärkt und infolge der starken Si←Ni-π-Rückbindung konnte im Boranaddukt **51** die bislang kürzeste Si-Ni-Bindung (203.7 pm) beobachtet werden. Interessant ist hierbei, dass sich die elektronischen Eigenschaften des Silylenliganden modifizieren lassen, während dieser am hochreaktiven [Ni^0(η^6-Toluol)]-Fragment koordiniert bleibt und ohne dass die Si-Metall-Bindung angegriffen wird.



Schema 4.5: Bildung des zwitterionischen Boranadduktes **51**.

Weitere η^6-Arenkomplexe mit elektronenärmeren Arenen wie z.B. Pyridin ließen sich nicht darstellen. Bei der Reaktion des Silylens **5** mit $[Ni(cod)]_2$ und Pyridin konnte jedoch der

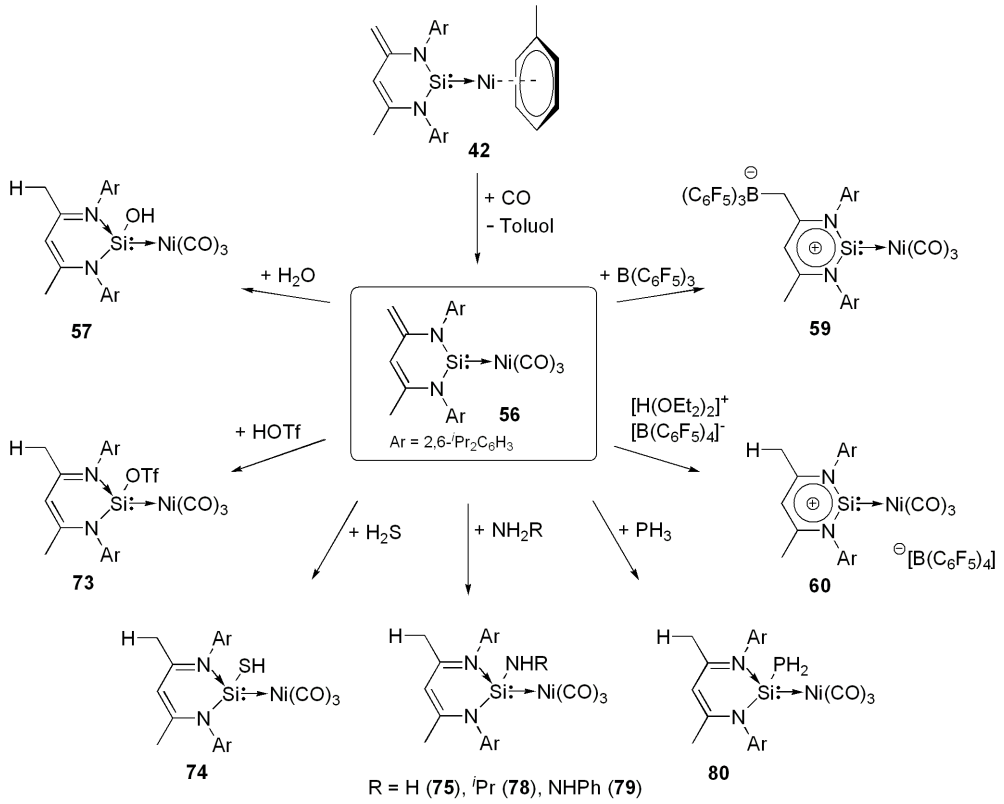
Silylen-(η^3-Cyclooctenyl)(κ-pyridyl)-Komplex **53** erhalten werden. Hierbei wird als reaktive Zwischenstufe ein 16-VE-Silylen-Nickel-Komplex (**52A**) angenommen, bei dem das elektronenarme Siliciumzentrum durch die σ-Koordination des Pyridins stabilisiert wird (Schema 4.6). Bei der folgenden intramolekularen C-H-Aktivierung übt der Silylenligand eine unterstützende Rolle aus. Durch die Koordination des Pyridins erhöht sich die Acidität der CH-Bindung in ortho-Position und erleichtert so die oxidative Addition des Nickelzentrums (**52B**). Durch anschließende Wasserstoffwanderung und Isomerisierung der Doppelbindung konnte der Cyclooctenyl(pyridyl)-Komplex **53** mit 87 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.6: Synthese von **53**.

Der Toluolligand in Verbindung **42** lässt sich unter anderem quantitativ durch drei Carbonylliganden unter Ausbildung des Silylen-Ni(CO)$_3$-Komplexes **56** substituieren. Dabei bleibt die zwitterionische Struktur des Silylenliganden erhalten und die Lewissäure B(C_6F_5)$_3$ addiert bereitwillig an die exocyclische Methylengruppe zum zwitterionischen Silylen-Komplex **59** (Schema 4.7). Ebenso lässt sich die Methylengruppe sehr leicht durch eine Brønstedt-Säure protonieren. Bei der Verwendung von [H(OEt_2)$_2$][B(C_6F_5)$_4$] mit dem schwach koordinierenden Anion [B(C_6F_5)$_4$]$^-$ gelangt man zum kationischen Silylen-Komplex **60**.
Das freie Silylen **5** ist imstande, kleine Moleküle mit Element-Wasserstoff-Bindungen zu aktivieren. Dies geschieht teilweise unter Ausnutzung aller drei reaktiven Zentren (dem unbesetzten p-Orbital am Siliciumzentrum, dem freien Elektronenpaar sowie der elektronenreichen Methylengruppe im Ligandenrückgrat, siehe Abb. 4.1). Im Silylen-Komplex **56** ist dagegen das freie Elektronenpaar durch die Koordination an das Metallzentrum geschützt. Verbindung **56** reagiert daher mit den verschiedensten Element-Wasserstoffverbindungen (wie H_2O, HOTf, H_2S, NH_3, $NH_2{}^iPr$, NH_2NHPh und PH_3) ausschließlich in einer charakteristischen 1,4-Addition an der elektronenreichen Methylengruppe im Ligandenrückgrat sowie dem elektronenarmen Si-Zentrum (Schema 4.7). Die dabei gebildeten Verbindungen lassen sich der Gruppe der basenstabilisierten Silylen-Komplexen zuordnen. Die charakteristische

1,4-Reaktivität des Silylen-Komplexes **56** ist sehr ungewöhnlich, da die bisher bekannten Silylen-Metall-Komplexe üblicherweise in einer regioselektiven 1,2-Additionsreaktion mit der Si-M-Bindung reagieren, teilweise auch unter vollständigem Bindungsspaltung. Mit dem Silylen **5** als beteiligtem Liganden in Komplex **56** gelingt jedoch auch die Aktivierung von stark basischen Molekülen wie z.B. NH_3.



Schema 4.7: Additionsreaktionen des Silylen-Komplexes **56**.

Durch diese Additionsreaktionen lassen sich wiederum die elektronischen Eigenschaften des Si(II)-Liganden variieren, während dieser an das Metallzentrum gebunden bleibt. Mit dem $Ni(CO)_3$-Fragment steht dabei eine ideale Sonde zur Abschätzung der Ligandeneigenschaften mittels IR-Spektroskopie zu Verfügung. Durch Vergleich der Carbonylschwingungen ($\nu(CO)_{A1}$-Schwingung) der dargestellten Komplexe mit bekannten Carben-$Ni(CO)_3$- und Phosphan-$Ni(CO)_3$-Komplexen konnte gezeigt werden, dass sich die Silylen-Liganden bezüglich ihrer σ-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften über einen sehr weiten Bereich variieren lassen, während sie an das Ni-Zentrum gebunden sind. Es können einerseits sehr gute σ-Donor-Liganden mit vernachlässigbaren π-Akzeptoreigenschaften, vergleichbar mit den *N*-heterocyclischen Carbenen, gebildet werden (wie z.B. das Aminosilylen in **75**) und andererseits starke π-Akzeptorliganden vergleichbar mit PF_3 (z.B. das Silyleniumkation in **60**) (Abb. 4.2).

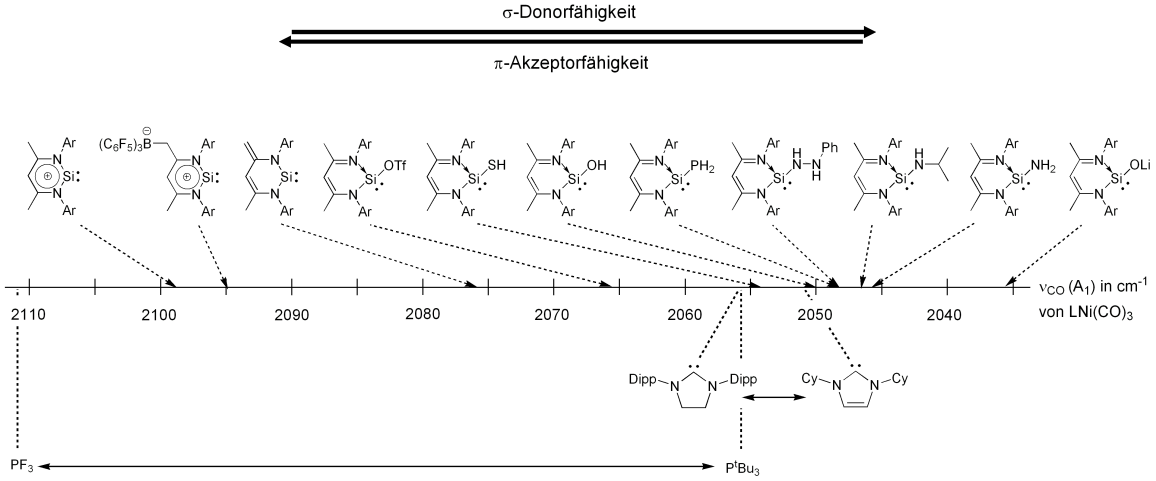
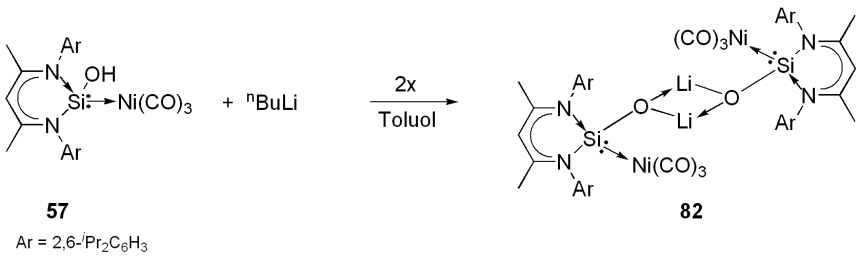


Abb. 4.2.: Vergleich der σ-Donor- und π-Akzeptorfähigkeiten der Si(II)-Liganden mit NHCs und Phosphanen.

Neben der Addition von kleinen Molekülen gelingt auch die Einführung des chiralen L-Alaninmethylesters sowie weiterer bifunktioneller Liganden, die über eine E-H-Bindung (E = O, S, N) verfügen. Dies ist insbesondere in Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Übergangsmetallkatalyse interessant. Durch die geeignete Wahl des Elements E lassen sich die Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Silylenliganden modifizieren. Die zweite Donorfunktion des bifunktionellen Liganden kann in einem nächsten Schritt für die Koordination an ein weiteres Metallzentrum genutzt werden. Erste Untersuchungen in diese Richtung mit dem basenstabilisierten Silylen-Komplex **88** ergaben, dass die freie Phosphanfunktion an ein Rhodiumzentrum koordiniert werden kann. Die exakte Struktur des gebildeten Produktes konnte jedoch bisher nicht aufgeklärt werden.
Aufbauend auf die in dieser Arbeit vorgestellten Silylen-Komplexe, können weitere heterobimetallische Komplexe dargestellt werden, indem die Silicium-gebundene EH_n-Gruppe (E = O, S, N, P; n = 1, 2) deprotoniert wird. Dies konnte bereits am Beispiel des Hydroxysilylen-Komplexes **57** gezeigt werden, dessen acide OH-Gruppe sich leicht mit ^{n}BuLi lithiieren lässt und dabei die dimere Verbindung **82** bildet (Schema 4.8). Diese Verbindung kann nun wiederum als Precursor dienen und beispielsweise über eine Salzeliminierung mit einem Metallhalogenid heterobimetallische Komplexe bilden. Dieses Lithiumsilanolat ist aber auch eine starke Base und kann ebenfalls dazu genutzt werden, kleine Moleküle wie z.B. CO_2 zu aktivieren.



57

Ar = 2,6-$^{i}Pr_2C_6H_3$

82

Schema 4.8: Deprotonierung des Hydroxysilylenliganden in **57** zu **82** .

5. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenk-Technik und Glove-Box der Firma MBraun) durchgeführt. Als Inertgas diente sauerstofffreier und trockener Stickstoff. Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Rückflusskochen mit den entsprechenden Trocknungsmitteln getrocknet und frisch destilliert (Hexan, Toluol, p-Xylol, Mesitylen, Diethylether, THF, Pentan, DME mit Natrium. Als Feuchtigkeits-/Sauerstoff-Indikator diente Benzophenon. Dichlormethan mit Calciumhydrid, Acetonitril mit Phosphorpentoxid sowie Methanol mit Magnesiumspänen). Hexan und Toluol wurden jeweils in einem Schlenkkolben über Kaliumspiegel gelagert und über eine Glasbrücke in den entsprechenden Reaktionskolben hinzu kondensiert. Reaktionen, die bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, wurden in einem Kältebad aus Trockeneis und Ethanol bzw. Isopropanol gekühlt. Die Kristallisation der Verbindungen erfolgte bei ca. -20 °C im Tiefkühlschrank aus den gesättigten Lösungen.

Analytik

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die ^{1}H-, ^{11}B-, ^{13}C-, ^{29}Si- und ^{31}P-NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen wurden an einem AM200 bzw. einem AM400 Spektrometer der Firma Bruker in absolutierten deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die ^{19}F-NMR Spektren wurden ausschließlich an dem 200 MHz-Gerät gemessen. Die Spektren sind auf das jeweilige deuterierte Lösungsmittel als internen Standard referenziert. Die Anzahl der Protonen wurde durch Integration der Signale bestimmt. Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept= Septett, m = Multiplett, br = breit.
Die chemischen Verschiebungen sind auf die folgenden Standards referenziert (400 MHz):

Kern	Frequenz	Standard	Verschiebung
^{1}H	400 MHz	C_6D_5H	7.15 ppm
^{11}B	128 MHz	$BF_3 \cdot OEt_2$	0
^{13}C	101 MHz	C_6D_6	128 ppm
^{19}F	188 MHz	$CFCl_3$	0
^{29}Si	79.5 MHz	$Si(CH_3)_4$	0
^{31}P	162 MHz	85 % H_3PO_4	0
^{119}Sn	149 MHz	$Sn(CH_3)_4$	0

IR-Spektroskopie

Die Festkörper-Infrarot-Spektren wurden von entsprechenden KBr-Presslingen mit dem Spektrometer Series II Magna-IR-System 750 FTR-IR der Firma Nicolet im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Flüssig-IR-Spektren wurden mit dem Gerät Spectrum 100 FT-IR von der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Bandenintensitäten sind wie folgt abgekürzt: w = schwach (weak), m = mittel, s = stark, vs = sehr stark (very strong), br = breit.

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an dem Gerät Flash EA 1112 der Firma Thermo Finnigan durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden vor der Analyse in einer Glove-Box in Zinn- bzw. Silbertiegel eingewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Massenspektren

Die EI(electron impact)-Massenspektren wurden mittels an einem doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer 311A Varian MAT/AMD durchgeführt. Die Elektronenenergie beträgt 70 eV. Alle vorkommenden Ionenpeaks sind positive Ionen. Die Präparation der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben erfolgte in einer Glove-Box. Alle Signalintensitäten sind in % angegeben und beziehen sich auf den Basisionenpeak (100 %).
Die ESI(electron spray ionisation)-Massenspektren wurden mit der Orbitrap LTQ XL von

Thermo Scientific aufgenommen. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden in Toluol gelöst und mit einer Spritze bei 5 µl/min direkt eingespritzt.
Die APCI(atmospheric pressure chemical ionization)-Massenspektren wurden mit der Orbitrap LTQ XL von Thermo Scientific aufgenommen. Die Toluollösungen der zu untersuchenden Verbindungen wurden mit einer Spritze direkt mit 40 µl/min eingespritzt. Die CID(collision induced dissociation) erfolgte bei einer Spannung von 4.39 kV und einer Verdampfungstemperatur von 282 °C.

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden in perfluoriertem Öl auf eine Glaskapillare aufgesetzt und in einem kalten Stickstoffstrom gemessen. Die Daten wurden mit einem Oxford Diffraction Xcalibur S Saphire Gerät aufgenommen (150 K, Mo-K_α-Strahlung mit einem Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7103$ Å). Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden und wurde mit dem SHELX-97 Software Paket gegen F^2 verfeinert.[152] Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte anisotrop. Die Position der Wasserstoffatome wurde, soweit nicht anders angegeben, in geometrisch optimierten Positionen berechnet und isotrop verfeinert.

5.1. Ausgangsverbindungen

Das Silylen **5** wird nach einer leicht modifizierten Literaturbeschreibung[45] dargestellt:
2-((2,6-Diisopropylphenyl)amino)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-penten **9** wird zunächst mit ^{n}BuLi lithiiert und mit $SiBr_4$ und TMEDA als Hilfsbase gemäß der Literatur in das Dibromsilan **10** überführt.
Zu einer Lösung des Dibromsilans **10** (19.0 g, 31.4 mmol) in THF (ca.150 ml) wird bei -40 °C KC_8 (11.0 g, 81.6 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf bis 10 °C erwärmt. Dann wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung wird für ca. 70 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Vollständigkeit der Umsetzung wird mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie überprüft. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß Literaturangabe, es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Reaktionsrückstand mit Hexan (ca. 700 ml) extrahiert und **5** wird aus der Hexanlösung kristallisiert.

$[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ wurde aus K_2PtCl_4 durch Umsetzung mit PPh_3 und anschließender Reduktion mit $NaBH_4$ in Gegenwart von Ethylen erhalten.[153]

$[Ni(cod)_2]$ wird durch Reduktion von $NiCl_2$ mit Natrium in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien dargestellt.[154]

$[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]$ wird durch Umsetzung von $LiB(C_6F_5)_4$ mit einer HCl-Diethyletherlösung erhalten.[50]

L-Alaninmethylester (Ala.OMe) wird über eine Kondensation von Methanol mit L-Alanin mit $SOCl_2$ dargestellt.[155]

(Cyclohepta-1,3-dien)Rhodium(I)chlorid-Dimer $[(C_7H_{13})Rh(\mu\text{-}Cl)]_2$ wurde freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Grohmann, TU Berlin, zur Verfügung gestellt.

CO (4.7 Qualität) wurde von AirLiquid bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

5.2. Darstellung neuer Verbindungen

5.2.1. LSi(Cl)SnMe$_3$ 30

Zu einer Toluollösung (10 ml) des Silylens **5** (241 mg, 0.542 mmol) wird bei -60 °C Me_3SnCl (108 mg, 0.542 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, dabei verfärbt sie sich gelb. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit n-Hexan (40 ml) aufgenommen. Dabei verbleibt ein farbloser Niederschlag zurück. Bei -20 °C kristallisiert **30** aus der Hexanlösung in Form von farblosen Nadeln aus (251 mg, 0.390 mmol, 72 %), welcher mit dem farblosen Niederschlag identisch ist.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-0.29 ppm (9H, Sn($C\underline{H_3}$)$_3$, Sn-Satelliten: $^2J(^{117}Sn,H)$= 51.4 Hz, $^2J(^{119}Sn,H)$=54.0 Hz), 1.15, 1.21 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.32 (d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.33, 1.34, 1.38, 1.41 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.49 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 3.44 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 3.55, 3.68, 3.86, 3.98 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 4.07 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 5.43 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-9.1 ppm (Sn($\underline{C}$H$_3$)$_3$, Sn-Satelliten: $^1J(^{117}Sn,C)$=297 Hz, $^1J(^{119}Sn,H)$=311 Hz), 21.8 ($\underline{C}$H$_3$), 24.1, 24.3, 24.7, 25.1, 25.7, 26.0, 26.3, 26.5 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 28.5, 28.6, 29.6, 29.7 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 88.2 ($\underline{C}$H$_2$), 106.3 (γ-$\underline{C}$), 124.2, 124.6, 125.4, 125.9, 128.5, 129.0, 137.3, 137.7 ($\underline{C}_{Ar}$), 141.3 (N$\underline{C}$CH$_3$), 147.1, 147.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.3 (N$\underline{C}$CH$_2$), 149.7, 150.5 ($\underline{C}_{Ar}$);

^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-17.5 ppm (Sn-Satelliten: $^1J_{^{117}Sn,Si}$=903 Hz, $^1J_{^{119}Sn,Si}$ =945 Hz);
^{119}Sn-NMR (149 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-116.5 ppm;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=471(m), 499(m), 525(m), 556(w), 602 (m), 644(w), 758(m), 777(m), 802(m), 913(w), 965(w), 1041(m), 1052(m), 1175(w), 1198 (m), 1255(m), 1318(w), 1345(m), 1376(m), 1440(w), 1461(w), 1545(w), 1633(m), 2867(w), 2926(w), 2962(w), 3062(w), 3114(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 644 (6) $[M]^+$, 629 (7) $[M\text{-}CH_3]^+$, 599 (4) $[M\text{-}3CH_3]^+$, 479 (36) $[M\text{-}Sn(CH_3)_3]^+$, 444 (3) $[LSi]^+$, 429 (100) $[LSi\text{-}CH_3]^+$, 414 (10) $[LSi\text{-}2CH_3]^+$, 401 (75) $[LSi\text{-}^iPr]^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{49}N_2ClSiSn$: C 59.7, H 7.7, N 4.5. Gef.: C 58.4, H 7.2, N 4.3.

5.2.2. LSi:→Pt(PPh$_3$)$_2$) 39

Zu einer Toluollösung (10 ml) des Silylens **5** (188 mg, 0.423 mmol) wird bei -60 °C $[(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2]$ (316 mg, 0.423 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan (40 ml) aufgenommen und die rote Lösung wird vom orange-gelben Niederschlag mittels einer Filterkanüle abfiltriert. Bei -20 °C fällt aus der Hexanlösung Komplex **39** in Form von dunkelroten polykristallinen Nadeln aus (103 g, 0.089 mmol, 21 %).
Der gelb-orangen Niederschlag wird mit Toluol (20 ml) aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisieren bei -20 °C die Verbindungen $[Pt(PPh_3)_3]$ (75 mg, 0.076 mmol, 18 %) und $[(PPh_3)Pt(\mu\text{-}PPh_2)]_2$ (wenige Kristalle) in Form von gelben bzw. roten Blöcken.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.65 ppm, 0.94, 1.25, 1.38 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, $CH(C\underline{H_3})_2$), 1.60 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 3.27 (s, 1H, $C\underline{H}H'$), 3.73 (sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 4.00 (s, 1H, $CH\underline{H'}$), 4.01 (sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 5.60 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.7-7.6 (m, 36H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.0 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.6, 24.7, 25.9, 26.0 ($CH(\underline{C}H_3)_2$), 28.9, 29.2 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 87.2 ($\underline{C}H_2$), 108.7 (γ-$\underline{C}$), 124.3, 124.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 127.5 (PPh3), 129.0 (br, PPh3), 134.5 (pseudo-t, *o*-C (PPh_3)), 139.4 (pseudo-t, *i*-C (PPh_3)), ($\underline{C}_{Ar}$), 141.8 ($N\underline{C}CH_3$), 148.1, 148.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 149.4 ppm ($N\underline{C}CH_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=173.6 ppm (t, $^2J_{Si,P}$=116.9 Hz);
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=48.1 ppm (Satelliten: $^1J_{P,Pt}$ = 3756 Hz, $^2J_{Si,P}$ = 116.7 Hz);
MS (70 eV): *m/z* (%): 1010 (0.2) $[M\text{-}2Ph]^+$, 901 (2) $[M\text{-}PPh_3]^+$, 740 (0.2) $[M\text{-}PPh_3\text{-}Ar]^+$, 444 (8) $[LSi]^+$, 429 (70) $[LSi\text{-}CH_3]^+$, 262 (100) $[PPh_3]^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{65}H_{70}N_2P_2SiPt$: C 67.0, H 6.1, N 2.4. Gef.: C 63.6, H 5.2, N 2.1.

5.2.3. LSi:→Ni(η⁶-Toluol) 42

Zu einer Suspension von [Ni(cod)$_2$] (2.19 g, 7.97 mmol) in Toluol (15 ml) wird bei -60 °C eine Toluollösung (15 ml) des Silylens **5** (5.32 g, 11.95 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan (20 ml) aufgenommen und filtriert. Bei -20°C kristallisiert Komplex **42** in Form von roten Blöcken (3.14 g, 5.27 mmol, 66.2 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.17 ppm, 1.36, 1.39, 1.43 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.42 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 1.54 (s, 3H, koordiniertes Toluol-$C\underline{H_3}$), 2.10 (s, freies Toluol-$C\underline{H_3}$), 3.26 (s, 1H, $C\underline{H}$H'), 3.37, 3.51 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 3.88 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 5.25-5.35 (m, 5H, koordiniertes Toluol-$C\underline{H}_{Ar}$, 5.37 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.3 (m, 11H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.4 (Toluol-$\underline{C}H_3$), 22.2 ($\underline{C}H_3$), 24.1, 24.3, 25.1, 25.5 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 28.6, 28.7 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 81.2 ($\underline{C}H_2$), 95.1 (t, ^1J(C,D)=26 Hz, η⁶-$\underline{C}_6D_6$), 105.3 (γ-$\underline{C}$), 123.5, 124.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 125.6 (Toluol), 127.5, 127.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 128.5, 129.3, 137.8 (Toluol), 138.5, 138.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.4 (N$\underline{C}CH_3$), 148.0, 148.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.7 ppm (N$\underline{C}CH_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=100.4 (C_6D_6-Komplex), 99.2 ppm (Toluol-Komplex);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=464(w), 730(w), 759(w), 802(w), 981(w), 1028(w), 1056(w), 1101(w), 1176(w), 1253(w), 1322(w), 1362(w), 1382(m), 1440(m), 1464(w), 1551(m), 1622(w), 2867(w), 2926(w), 2962(m), 3059(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 594 (4) [M]$^+$, 502 (5) [M-Toluol]$^+$, 444 (3) [M-Toluol-Ni]$^+$, 429 (22) [M-Toluol-Ni-CH_3]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{36}H_{48}N_2SiNi$: C 72.6, H 8.1, N 4.7. Gef.: C 72.9, H 7.7, N 4.7.

5.2.4. LSi:→Ni(η⁶-C_6H_6) 48

Zu einer Suspension von [Ni(cod)$_2$] (206 mg, 0.75 mmol) in Benzol (10 ml) wird bei -60 °C eine Benzollösung (10 ml) des Silylens **5** (500 mg, 1.12 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Bei -20 °C bildeten sich rote Kristalle von Komplex **48** (126 mg, 0.22 mmol, 19.3 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.18 ppm, 1.37, 1.40, 1.44 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.43 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 3.30 (s, 1H, $C\underline{H}$H'), 3.40, 3.54 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 3.91 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 5.37 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.3 (m, 12H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.2 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.1, 24.3, 25.1, 25.5 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$),

28.6, 28.7 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 81.2 ($\underline{C}H_2$), 95.1 (t, ^1J(C,D)=26 Hz, η^6-$\underline{C}_6D_6$), 105.3 (γ-$\underline{C}$), 123.5, 124.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 125.6 (Toluol), 127.5, 127.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 128.5, 129.3, 137.8 (Toluol), 138.5, 138.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.4 ($N\underline{C}CH_3$), 148.0, 148.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.7 ppm ($N\underline{C}CH_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=100.4 (C_6D_6-Komplex);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=465(w), 531(w), 610(w), 677(w), 746(w), 760(w), 802(w), 918(w), 980(w), 1057(w), 1072(w), 1103(w), 1176(w), 1203(w), 1252(w), 1321(w), 1356(m), 1383(m), 1443(w), 1464(w), 1550(w), 1640(w), 2866(w), 2926(w), 2960(m), 3062(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 580 (1) $[M]^+$, 502 (3) $[M\text{-}C_6H_6]^+$, 444 (5) $[M\text{-}Ni(C_6H_6)]^+$, 429 (100) $[M\text{-}Ni(C_6H_6)\text{-}CH_3]^+$, 414 (7) $[M\text{-}Ni(C_6H_6)\text{-}2CH_3]^+$, 401 (12) $[M\text{-}Ni(C_6H_6)\text{-}^iPr]^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{35}H_{46}N_2SiNi$: C 72.3, H 7.3, N 4.8. Gef.: C 72.2, H 8.0, N 4.7.

5.2.5. LSi:→Ni(η^6-*p*-Xylol) 49

Zu einer Suspension von [Ni(cod)$_2$] (206 mg, 0.75 mmol) in *p*-Xylol (10 ml) wird bei -60 °C eine p-Xylollösung (10 ml) des Silylens **5** (500 mg, 1.12 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Bei -20 °C bildeten sich rote Kristalle von Komplex **49** (161 mg, 0.26 mmol, 35.1 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.17 ppm, 1.36, 1.39, 1.43 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, $CH(C\underline{H_3})_2$), 1.42 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 1.45(s, 6H, koordiniertes p-Xylol-$C\underline{H_3}$), 2.13 (s, freies p-Xylol-$C\underline{H_3}$), 3.26 (s, 1H, $C\underline{H}H'$), 3.37, 3.51 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 3.88 (s, 1H, $CH\underline{H'}$), 5.31 (s, 4H, koordiniertes p-Xylol-$C\underline{H}_{Ar}$, 5.37 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.3 (m, 10H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.0 (p-Xylol-$\underline{C}H_3$), 22.2 ($\underline{C}H_3$), 24.0, 24.7, 25.1, 25.5 ($CH(\underline{C}H_3)_2$), 28.6, 28.7 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 81.2 ($\underline{C}H_2$), 95.1 (t, ^1J(C,D)=26 Hz, η^6-$\underline{C}_6D_6$), 105.3 (γ-$\underline{C}$), 123.5, 124.0, 127.5, 127.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 129.0, 134.7, (p-Xylol), 138.6, 138.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.4 ($N\underline{C}CH_3$), 148.0, 148.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.7 ppm ($N\underline{C}CH_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=100.4 (C_6D_6-Komplex), 97.7 ppm (p-Xylol-Komplex);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=760(w), 801(w), 934(w), 978(w), 1057(w), 1103(w), 1177(w), 1200(w), 1252(w), 1321(w), 1362(w), 1382(m), 1441(w), 1465(w), 1550(m), 1641(w), 2867(w), 2926(w), 2963(m), 3057(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 608 (9) $[M]^+$, 502 (11) $[M\text{-Xylol}]^+$, 444 (9) $[M\text{-Xylol-Ni}]^+$, 429 (100) $[M\text{-Xylol-Ni-}CH_3]^+$, 401 (11) $[M\text{-Xylol-Ni-}^iPr]^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{37}H_{50}N_2SiNi$: C 72.9, H 8.3, N 4.6. Gef.: C 71.6, H 7.9, N 4.4.

5.2.6. LSi:→Ni(η^6-Mesitylen) 50

Zu einer Suspension von [Ni(cod)$_2$] (206 mg, 0.75 mmol) in Mesitylen (10 ml) wird bei -60 °C eine Mesitylenlösung (10 ml) des Silylens **5** (500 mg, 1.12 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan (15 ml) aufgenommen und filtriert. Bei -20 °C bildeten sich rote Kristalle von Komplex **50** (152 mg, 0.24 mmol, 32.6 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.17 ppm, 1.37, 1.42, 1.45 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH(C$\underline{H_3}$)$_2$), 1.42 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 1.61(s, 9H, koordiniertes Mesitylen-C$\underline{H_3}$), 2.15 (s, freies Mesitylen-C$\underline{H_3}$), 3.20 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 3.42, 3.57 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.89 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 5.22(s, 3H, koordiniertes Mesitylen-C$\underline{H}_{Ar}$), 5.37 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.71 (m, 3H, Mesitylen-CC$\underline{H}_{Ar}$), 6.8-7.3 (m, 9H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=20.9 (koordiniertes Mesitylen-$\underline{C}$H$_3$), 21.3 (freies Mesitylen-$\underline{C}$H$_3$), 22.4 ($\underline{C}$H$_3$), 23.9, 25.0, 25.3, 25.4 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 28.6, 28.7 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 84.1 ($\underline{C}$H$_2$), 98.7 (t, ^1J(C,D)=26 Hz, η^6-Mesitylen), 105.2 (γ-$\underline{C}$, C_6D_6-Komplex), 107.8 (γ-$\underline{C}$, Mesitylen-Komplex), 123.6, 124.2, 127.2, 127.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 127.3 ($\underline{C}$CH$_3$, η_6-Mesitylen), 128.3($\underline{C}$H, Mesitylen), 137.6 ($\underline{C}$CH$_3$, Mesitylen), 139.2, 139.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.5 (N$\underline{C}$CH$_3$), 147.9, 148.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 149.0 ppm (N$\underline{C}$CH$_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=100.3 (C_6D_6-Komplex), 95.7 ppm (Mesitylen-Komplex);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=460(w), 531(w), 609(w), 688(w), 759(w), 802(w), 831(w), 917(w), 935(w), 978(w), 1033(w), 1058(w), 1104(w), 1177(w), 1200(w), 1252(w), 1321(w), 1357(w), 1382(m), 1441(w), 1463(w), 1550(m), 1608(w), 1641(w), 2867(w), 2926(w), 2963(m), 3060(w); MS (70 eV): *m/z* (%): 622 (52) [M]$^+$, 502 (59) [M-Mesitylen]$^+$, 486 (44) [M-Mesitylen-CH$_3$]$^+$, 444 (16) [M-Mesitylen-Ni]$^+$, 429 (83) [M-Mesitylen-Ni-CH$_3$]$^+$, 401 (16) [M-Mesitylen-Ni-^{i}Pr]$^+$; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{38}H_{52}N_2SiNi$: C 73.2, H 8.4, N 4.5. Gef.: C 73.1, H 8.2, N 4.4.

5.2.7. $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni(η^6-Toluol) 51

Zu einer Toluollösung (10 ml) von Komplex **42** (837 mg, 1.41 mmol) wird bei -20 °C B(C_6F_5)$_3$ (719 mg, 1.41 mmol) in Toluol (5 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird für weitere 10 min gerührt, dann wird der Rührer ausgeschaltet und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei bilden sich dunkelrote Kristalle von Verbindung **51** (1.35 g, 1.22 mmol, 86.9 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.84 ppm, 0.96, 1.15, 1.54 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH(C$\underline{H_3}$)$_2$), 1.47 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 2.10 (s, freies Toluol-C$\underline{H_3}$), 2.28, 2.65 (jeweils sept,

^{3}J(H,H)=6.9 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 2,98 (s, 2H, C$\underline{H_2}$B), 6.5-7.4 (m, 11H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.4 ppm (Toluol-$\underline{C}H_3$), 22.8 ($\underline{C}H_3$), 23.3, 24.1, 24.2, 25.4 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.0, 29.1 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 98.3 (t, ^{1}J(C,D)=26 Hz, η^6-$\underline{C}_6D_6$), 108.6 (γ-$\underline{C}$), 113.2 ($\underline{C}H_2$B) 124.7, 125.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 125.6, 128.5, 129.1, 129.3 (Toluol), 129.8, 130.0, 135.3, 135.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 137.8 (Toluol), 144.8, 145.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 168.2 (N$\underline{C}CH_3$), 186.0 (N$\underline{C}CH_2$B);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=79.4 ppm;
^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-15.1 ppm;
^{19}F-NMR (188.3 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-131.4 ppm (br, *o*-C-F), -160.8 ppm (br, *p*-C-F), -165.2 ppm (br, *m*-C-F);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=448(w), 512(w), 731(w), 769(w), 800(m), 909(w), 982(m), 1084(m), 1212(w), 1274(w), 1317(m), 1353(m), 1387(w), 1459(s), 1514(s), 1547(m), 1642(w), 2872(w), 2931(w), 2968(m);
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{54}H_{48}F_{15}N_2BSiNi$: C 58.6, H 4.4, N 2.5. Gef.: C 58.6, H 4.7, N 2.8.

5.2.8. LSi(py)Ni(C_8H_{13}) 53

Zu einer Mischung von Silylen **5** (606 mg, 1.36 mmol) [Ni(cod)$_2$] (250 mg, 0.91 mmol) wird n-Hexan (20 ml) hinzu kondensiert. Zu dem Suspension wird dann bei -60 °C Pyridin (75 µl, 0.91 mmol) hinzu gegeben. Die gelbe Suspension färbt sich daraufhin rotbraun. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht hat sich ein ockerfarbener Niederschlag in orangeroter Lösung gebildet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit n-Hexan extrahiert. Bei -20°C kristallisiert Komplex **53** in Form von orangeroten Nadeln (480 g, 0.695 mmol, 86.5 %).
In den NMR-Spektren sind zwei Verbindungen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:0.38 zu erkennen. Es handelt sich dabei um die Isomere **53A** (72 %) und **53B** (28 %).
53A (72 %):
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.33 ppm, 0.70, 1.04, 1.32, 1.38, 1.43, 1.54, 1.58 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 0.9-1.4 (br, 7H, C_8H_{13}), 1.64 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 1.77 (br. m, 2H, C_8H_{13}), 2.14 (br. m, 1H, C_8H_{13}), 3.36 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 2.86, 2.88 (jeweils sept, ^{3}J(H,H)=6.9 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 3.96 (br. pseudo-q, 1H, C_8H_{13}), 3.99 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 4.0-4.15 (m; 2H, C_8H_{13}; 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$;), 4.13 (sept, ^{3}J(H,H)=6.9 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 5.52 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.33 (ddd, $^{3}J_{\beta,\gamma}$=7.5 Hz, $^{3}J_{\beta,\alpha}$=5.8 Hz, $^{4}J_{\beta,\delta}$=1.4 Hz, Py-Hβ), 6.70 (td, $^{3}J_{\gamma,\beta}$ und $^{3}J_{\gamma,\delta}$=7.7 Hz, $^{4}J_{\gamma,\alpha}$=1.6 Hz, Py-Hγ) 6.9-7.2 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$), 7.57 (dt, $^{3}J_{\delta,\gamma}$=7.8 Hz, $^{4}J_{\delta,\beta}$ und $^{5}J_{\delta,\alpha}$=1.2 Hz, Py-Hδ), 7.98 (ddd, $^{3}J_{\alpha,\beta}$=5.8 Hz, $^{4}J_{\alpha,\gamma}$=1.5 Hz, $^{5}J_{\alpha,\delta}$=1.2 Hz, Py-H$_\alpha$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.1 ppm ($\underline{C}H_3$), 23.4, 23.5 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$) 23.8 (C5-C_8H_{13}), 24.5, 24.8, 25.2, 25.4, 25.5, 25.8 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 28.6, 28.8, 29.2 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 29.5,

29.5 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$; C4-C_8H_{13}), 30.4, 30.4 (C6 und C3-C_8H_{13}), 32.1 (C7-C_8H_{13}), 64.8 (C8-C_8H_{13}), 73.2 (C2-C_8H_{13}), 84.2 ($\underline{C}H_2$), 106.0 (γ-$\underline{C}$), 110.1 (C1-C_8H_{13}), 118.7 (C_β-Py), 123.5, 124.0, 124.2, 125.0, 127.3, 127.3, ($\underline{C}_{Ar}$), 135.1 (C_γ-Py), 139.0, 139.8, 140.4, 141.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 143.2 (N$\underline{C}CH_3$), 147.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.5 (C_δ-Py), 148.7 ($\underline{C}_{Ar}$), 149.2 (C_α-Py), 149.4 (N$\underline{C}CH_2$), 197.3 (C_{ipso}-Py);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-13.2 ppm;

53B (28 %):
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.45 ppm, 0.68 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 0.9-1.4 (br, 7H, C_8H_{13}), 1.05 (d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.15, 1.20, 1.27, 1.46 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.57 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 1.82 (br. m, 2H, C_8H_{13}), 2.14 (br. m, 1H, C_8H_{13}), 3.48 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 2.56, 2.93, 3.31 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.9 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 3.84 (br. pseudo-q, 1H, C_8H_{13}), 4.0-4.15 (m; 1H, CH$\underline{H}$'; 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$; 2H, C_8H_{13}), 5.44 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.31 (ddd, $^3J_{\beta,\gamma}$=7.5 Hz, $^3J_{\beta,\alpha}$=5.8 Hz, $^4J_{\beta,\delta}$=1.4 Hz, Py-H$_\beta$), 6.70 (td, $^3J_{\gamma,\beta}$ und $^3J_{\gamma,\delta}$=7.6 Hz, $^4J_{(\gamma,\alpha}$=1.6 Hz, Py-H$_\gamma$) 6.8-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$), 7.56 (dt, $^3J_{\delta,\gamma}$=7.8 Hz, $^4J_{\delta,\beta}$ und $^5J_{\delta,\alpha}$=1.2 Hz, Py-H$_\delta$), 8.11 (ddd, $^3J_{\alpha,\beta}$=5.7 Hz, $^4J_{\alpha,\gamma}$=1.5 Hz, $^5J_{\alpha,\delta}$=1.3 Hz, Py-H$_\alpha$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.3 ppm ($\underline{C}H_3$), 23.0 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 24.2, 24.2, 24.3 (2C, CH($\underline{C}H_3$)$_2$ und C5-C_8H_{13}), 24.5, 24.6, 25.6, 26.2, 26.3 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 28.5, 29.0, 29.7 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 30.0 (C4, C_8H_{13}), 30.2 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 30.3, 31.9, 31.9 (C6, C3, C7, C_8H_{13}), 64.3 (C8-C_8H_{13}), 73.9 (C2-C_8H_{13}), 85.5 ($\underline{C}H_2$), 103.3 (γ-$\underline{C}$), 110.0 (C1-C_8H_{13}), 118.7 (C_β-Py), 123.5, 124.2, 124.3, 125.5, 127.0, 128.6, ($\underline{C}_{Ar}$), 135.0 (C_γ-Py), 139.1, 139.9, 140.8, 141.4 ($\underline{C}_{Ar}$), 143.9 (N$\underline{C}CH_3$), 147.7, 147.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.5 (C_δ-Py), 149.3 (C_α-Py), 150.2 (N$\underline{C}CH_2$), 196.8 (C_{ipso}-Py);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-13.2 ppm;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=453(w), 514(w), 594(w), 723(w), 756(w), 799(w), 806(w), 913(w), 975(w), 1052(m), 1116(w), 1174(w), 1198(w), 1244(w), 1252(w), 1316(w), 1350(m), 1374(m), 1410(w), 1435(m), 1464(w), 1530(w), 1585(w), 1638(m), 2847(w), 2864(w), 2921(w), 2962(m), 3024(w), 3053(w), 3108(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 689 (26) [M]$^+$, 631 (10) [M-^{i}Pr-CH$_3$]$^+$, 616 (10) [M-^{i}Pr-2CH$_3$]$^+$, 581 (100) [M-C_8H_{13}]$^+$, 522 (6) [M-C_8H_{13}-Ni]$^+$, 508 (59) [M-C_8H_{13}-Ni-CH$_3$]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{42}H_{57}N_3SiNi$: C 73.0, H 8.3, N 6.1. Gef.: C 73.0, H 7.6, N 5.9.

5.2.9. LSi:→Ni(PPh$_3$)$_2$ 55

Zu **42** (300 mg, 0.504 mmol) in Toluol (10 ml) wird bei -60 °C PPh_3 (132 mg, 0.504 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann

werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan (15 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bildet sich aus der Lösung ein dunkelroter Niederschlag von **55** (172 mg, 0.176 mmol, 34.9 %). Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren mit Toluol oder Hexan konnten nur mit einander verwachsene Kristalle schlechter Qualität erhalten werden.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.60 ppm, 1.02, 1.25, 1.30 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.65 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 3.23 (s, 1H, $C\underline{H}$H'), 3.59 (sept, ^{3}**J**(H,H)=6.8 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 3.98 (s, 1H, $C\underline{H}$H'), 4.13 (sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 5.70 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.8-7.5 (m, 6H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.5 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.5, 24.7, 26.1, 27.2 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.2 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 87.1 ($\underline{C}H_2$), 109.9 (γ-$\underline{C}$), 124.5, 125.0, 128.5, 128.6, 128.7, 134.0, 134.2, 134.4 (pseudo-triplett, o-PPh3), 138.3(pseudo-triplett, i-PPh3), 140.2 (d?) ($\underline{C}_{Ar}$), 142.2 (N$\underline{C}CH_3$), 148.3, 148.7 ($\underline{C}_{Ar}$), 149.3 (N$\underline{C}CH_2$);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=121.5 ppm (t, $^{2}J_{SiP}$=66.4 Hz);
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=28.0 ppm;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{65}H_{70}N_2P_2SiNi$: C 75.9, H 6.9, N 2.7. Gef.: C 75.5, H 6.9, N 2.4.

5.2.10. LSi:→Ni(CO)$_3$ 56

Ein Schlenkkolben mit einer Toluollösung (30 ml) von Verbindung **42** (617 mg, 1.04 mmol) wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und mit CO-Gas geflutet. Die Reaktionslösung wird unter einer CO-Atmosphäre auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die rote Lösung allmählich gelb färbt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Reaktion verläuft quantitativ.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.11 ppm, 1.31, 1.33, 1.39 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.36 (s, 3H, $C\underline{H_3}$), 3.34 (s, 1H, $C\underline{H}$H'), 3.44, 3.58 (jeweils sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$), 3.93 (s, 1H, CH$\underline{H'}$), 5.39 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.3 (m, 6H, $C\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.7 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.1, 24.3, 24.7, 25.8 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.0, 29.1 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 88.2 ($\underline{C}H_2$), 108.3 (γ-$\underline{C}$), 124.5, 125.1, 129.0, 129.1, 136.4, 136.5 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.2 (N$\underline{C}CH_3$), 147.1, 147.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 147.6 (N$\underline{C}CH_2$), 195.4 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=142.1 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=2006, 2017, 2076;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=518(w), 600(w), 823(w), 918(w), 978(w), 1077(w), 1193(w), 1303(m), 1622(w), 1638(w), 1651(w), 2001(s), 2011(s), 2074(s), 2869(w), 2929(w), 2967(m);
MS (70 eV): *m/z* (%): 530 (2) [M-2CO]$^+$, 502 (10) [M-3CO]$^+$, 487 (11) [M-3CO-CH_3]$^+$, 429 (20) [M-Ni(CO)$_3$-CH_3]$^+$, 403 (100) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$;

Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{40}N_2O_3SiNi$: C 65.4, H 6.9, N 4.8. Gef.: C 67.0, H 6.6, N 4.8.

5.2.11. HLSi(OH):→Ni(CO)$_3$ 57

Ein Schlenkkolben mit einer Hexanlösung (10 ml) von Komplex **56** (400 mg, 0.68 mmol) wird mit einem weiteren Kolben, der einen Tropfen H_2O in Hexan (10 ml) enthält, über eine Glasbrücke verbunden. Komplex **56** reagiert innerhalb einer Woche langsam mit dem diffundierendem Wasser und ergibt quantitativ die Verbindung **57**.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.96 ppm, 1.17, 1.36, 1.37 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH(C$\underline{H_3}$)$_2$), 1.51 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 2.32 (s, 1H, O$\underline{H}$), 3.12, 3.62 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.07 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.8 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 24.0, 24.6, 25.6, 28.0 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 29.6 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 101.7 (γ-$\underline{C}$), 124.8, 125.3, 128.8, 140.1, 143.4, 146.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 166.9 (N$\underline{C}$CH$_3$), 200.1 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=35.0 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1969, 1982, 2050;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=459(w), 497(w), 761(w), 782(m), 802(w), 892(w), 1023(w), 1251(w), 1319(m), 1369(s), 1440(m), 1466(w), 1544(s), 1951(vs), 1975(vs), 2043(s), 2870(w), 2931(w), 2972(m);
MS (70 eV): *m/z* (%): 576 (1) [M-CO]$^+$, 548 (4) [M-2CO]$^+$, 520 (8) [M-3CO]$^+$, 502 (5) [M-3CO-OH]$^+$, 462 (12) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 461 (6) [M-3CO-OH-^{i}Pr]$^+$, 447 (100) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{42}N_2O_4SiNi$: C 63.5, H 7.0, N 4.6. Gef.: C 63.7, H 6.6, N 4.4.

5.2.12. (C$_6$F$_5$)$_3$B-LSi:→Ni(CO)$_3$ 59

a) Ein Schlenkkolben mit einer Suspension von Verbindung **51** (395 mg, 0.36 mmol) in Toluol (20 ml) wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und mit CO-Gas geflutet. Die Reaktionslösung wird unter einer CO-Atmosphäre langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die rote Suspension allmählich klarer wird und sich gelb färbt. Danach wird mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **59**·$^1/_2$Toluol (160 mg, 0.15 mmol, 41 %).

b) Alternativ kann zu Verbindung **56** (298 mg, 0.50 mmol) in Toluol (20 ml) bei -60 °C B(C_6F_5)$_3$ (256 mg, 0.50 mmol) gegeben werden. Die Reaktionslösung wird dann langsam auf

Raumtemperatur erwärmt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol (20 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **59** (257 mg, 0.23 mmol, 47 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.71 ppm, 0.94, 1.09, 1.40 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.53 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 2.10 (s, freies Toluol-C$\underline{H_3}$), 2.30, 2.65 (jeweils sept, ^{3}J(H,H)=6.9 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 3.07 (s, 2H, C$\underline{H_2}B$), 6.5-7.4 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.4 ppm (Toluol-$\underline{C}H_3$), 23.2 ($\underline{C}H_3$), 23.4, 23.8, 23.9, 25.3 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.5, 29.8 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 113.2 (γ-$\underline{C}$), 125.6 (Toluol), 125.7, 126.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 128.5, 129.3 (Toluol), 131.3, 131.7, 133.7, 134.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 137.4 (br. d, ^{1}J(C,F)=247 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 137.8 (Toluol), 139.2 (br. d,^{1}J(C,F)=235 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 144.0, 144.4 ($\underline{C}_{Ar}$), 149.0 (br. d, ^{1}J(C,F)=244 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 170.6 (NC$\underline{C}H_3$), 188.4 (N$\underline{C}CH_2$B), 192.4 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=134.3 ppm;
^{11}B-NMR (128 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-15.1 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=2033, 2043, 2095;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=426(w), 690(w), 733(w), 768(w), 799(m), 914(w), 978(m), 1082(m), 1276(w), 1349(m), 1389(m), 1460(s), 1515(s), 1556(s), 1642(w), 2024(m), 2048(s), 2095(m), 2874(w), 2934(w), 2972(m), 3682(w);
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{50}H_{40}BF_{15}O_3N_2SiNi \cdot {}^1/_2$Toluol: C 56.1, H 3.9, N 2.5. Gef.: C 57.3, H 3.8, N 2.4.

5.2.13. [HLSi:→Ni(CO)$_3$][B(C$_6$F$_5$)$_4$] 60·[B(C$_6$F$_5$)$_4$]

Eine Suspension von Verbindung **56** (29 mg, 0.050 mmol) und [H(OEt_2)$_2$][B(C_6F_5)$_4$] (41 mg, 0.050 mmol) in Toluol (10 ml) wird für etwa 30 min bei -40 °C gerührt. Dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein rotes Öl von Verbindung **60**·[B(C_6F_5)$_4$] wird erhalten.
^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=0.91 ppm, 1.04 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 12H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.74 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 2.12 (s, Toluol-C$\underline{H_3}$), 2.33 (sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 4H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 6.08 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.8-7.2 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=21.3 ppm (Toluol-$\underline{C}H_3$), 23.5 ($\underline{C}H_3$), 23.8, 23.9 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.8 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$), 111.9 (γ-$\underline{C}$), 125.6 (Toluol), 126.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 128.5 (Toluol), 129.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 129.3 (Toluol), 132.1 oder 133.4 ($\underline{C}_{Ar}$), 137.4 (br. d, ^{1}J(C,F)=244 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 137.8 (Toluol), 139 (br. d,^{1}J(C,F)=241 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 143.8 ($\underline{C}_{Ar}$), 149 (br. d, ^{1}J(C,F)=240 Hz, $\underline{C}_6F_5$), 174.9 (N$\underline{C}CH_3$), 191.6 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=131.2 ppm;
^{11}B-NMR (128 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=-16.4 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1982, 2045, 2098.

5.2.14. HLSi(OTf):→Ni(CO)$_3$ 73

Zu einer Hexanlösung (20 ml) von Verbindung **56** (294 mg, 0.50 mmol) wird bei -78 °C eine DME-Lösung (10 ml) von Trifluormethansulfonsäure (44 µl, 0.50 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (20 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **73**·$^1/_2$Hexan (120 mg, 0.15 mmol, 31 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.88 ppm, 1.17, 1.29, 1.44 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.58 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 2.73, 3.58 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.52 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.2 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=14.3 ppm ($\underline{C}$H$_3$, Hexan), 23.0 ($\underline{C}$H$_3$), 24.0 ($\underline{C}$H$_2$, Hexan), 24.5, 24.9, 25.0, 25.3 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.6, 29.3 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 31.9 ($\underline{C}$H$_2$, Hexan), 106.6 (γ-$\underline{C}$), 119.9 (t, ^1J(C,F)=318 Hz, $\underline{C}$F$_3$), 125.0, 126.2, 129.6, 138.3, 144.0, 147.6 ($\underline{C}_{Ar}$), 171.0 (N$\underline{C}$CH$_3$), 197.1 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=38.8 ppm;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=416(w), 448(w), 621(w), 637(w), 759(w), 800(w), 944(m), 1029(m), 1151(m), 1203(s), 1238(m), 1317(m), 1362(s), 1441(w), 1446(m), 1547(m), 1988(s), 2012(s), 2066(m), 2872(w), 2930(w), 2967(m);
MS (70 eV): *m/z* (%): 680 (9) [M-2CO]$^+$, 652 (32) [M-3CO]$^+$, 579 (12) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 445 (100) [HLSi]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{33}H_{41}F_3O_6N_2SSiNi$·$^1/_2$Hexan: C 55.4, H 6.2, N 3.6. Gef.: C 55.1, H 6.1, N 3.5.

5.2.15. HLSi(SH):→Ni(CO)$_3$ 74

H_2S-Gas (3 ml), welches über eine kurze Säule mit $CaCl_2$ geleitet wurde, wird bei -60 °C mittels einer Spritze zu einer Lösung von Komplex **56** (74 mg, 0.126 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei fällt aus der gelben Lösung ein grüner Niederschlag aus. Die gelbe Lösung wird mit einer Spritze abgenommen und verworfen. Der Niederschlag wird in ca. 10-15 ml Toluol gelöst. Bei -20 °C bilden sich gelbe Kristalle von **74** (21 mg, 0.034 mmol, 27 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=0.93 ppm, 1.17, 1.34, 1.42 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.30 (s, 1H, S$\underline{H}$), 1.52 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 3.13, 4.11 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.17 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.2 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, Toluol-d_8, 25 °C): δ=24.0 ppm (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 24.1 ($\underline{C}$H$_3$), 24.1, 25.9,

26.8 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 28.9, 29.6 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 103.8 (γ-$\underline{C}$), 124.7, 125.9, 129.2, 139.9, 143.5, 147.0 ($\underline{C}_{Ar}$), 169.5 (N$\underline{C}$CH$_3$), 198.8 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=52.3 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1985, 2054;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=463(m), 487(w), 761(w), 802(w), 888(w), 985(w), 1155(m), 1246(s), 1316(w), 1371(m), 1385(w), 1438(w), 1465(w), 1539(m), 1944(w), 1959(s), 1968(s), 1983(s), 2048(s), 2869(w), 2928(w), 2975(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 536 (1) [M-3CO]$^+$, 478 (15) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 463 (100) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 435 (15) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{42}N_2O_3SSiNi$: C 61.8, H 6.8, N 4.5. Gef.: C 62.4, H 6.7, N 4.4.

5.2.16. HLSi(NH$_2$):→Ni(CO)$_3$ 75

Durch eine Toluollösung (10 ml) von Verbindung **56** (176 mg, 0.30 mmol) wird bei -60 °C für etwa 1 min NH$_3$-Gas geblubbert. Die Reaktionslösung wird dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol (20 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **75** (114 mg, 0.19 mmol, 63 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C$_6$D$_6$, 25 °C): δ=0.98 ppm, 1.19, 1.37, 1.40 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.48 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 1.52 (s, 2H, N$\underline{H_2}$), 3.17, 3.56 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 4.89 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.4 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C$_6$D$_6$, 25 °C): δ=23.8 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 23.8, 24.1, 24.7, 26.2 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 28.5, 29.5 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 100.0 (γ-$\underline{C}$), 124.7, 125.3, 128.5, 129.1, 140.6, 143.3, 145.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 166.2 (N$\underline{C}$CH$_3$), 200.6 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C$_6$D$_6$, 25 °C): δ=32.6 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1965, 1978, 2046;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=442(w), 462(m), 484(w), 761(w), 792(w), 802(w), 879(w), 888(w), 935(w), 947(w), 1023(w), 1060(w), 1110(w), 1250(w), 1318(m), 1374(m), 1384(m), 1439(w), 1466(w), 1539(m), 1944(w), 1914(w, sh), 1932(m, sh) 1951(s), 1971(s), 2039(s), 2870(w), 2930(w), 2974(m), 3066(w), 3383(w), 3481(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 547 (1) [M-2CO]$^+$, 519 (3) [M-3CO]$^+$, 461 (9) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 446 (100) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 418 (24) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{43}N_3O_3SiNi$: C 63.6, H 7.2, N 7.0. Gef.: C 63.9, H 6.4, N 6.6.

5.2.17. HLSi(NH^{i}Pr):→Ni(CO)$_3$ 78

Isopropylamin (5.7 µl, 0.066 mmol) wird bei -60 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (39 mg, 0.066 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 0.7 ml C_6D_6 aufgenommen. In der C_6D_6-Lösung wachsen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle von **78** · $^1/_2C_6D_6$. Das NMR-Röhrchen kann in der Glovebox aufgebrochen werden. Das C_6D_6 wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 12 mg gelbe Kristalle von **78** (0.019 mmol, 29 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.03 ppm, 1.05, 1.17, 1.34, 1.44 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.48 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 1.49 (s, 1H, N$\underline{H}$), 2.84 (sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 1H, NH-C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.00, 3.98 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.05 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.9 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 24.6, 24.8, 25.1, 25.5, 26.4 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.3, 29.1, 47.3 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 102.6 (γ-$\underline{C}$), 125.1, 125.5, 128.6, 141.2, 144.0, 146.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 167.8 (N$\underline{C}$CH$_3$), 200.8 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=28.3 ppm;
IR (Hexan, cm^{-1}): ν(CO)=1968, 1981, 2048;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=470(w), 502(w), 520(w), 559(w), 655(w), 714(w), 761 (w), 790(w) 800(w), 860(w), 887(w), 936(w), 1002(w), 1024(w), 1108(w), 1121(w), 1164(w), 1260(w), 1318(m), 1383(m), 1440(w), 1465(w), 1539(m), 1925(w), 1958(s), 1968(s), 2041(s), 2866(w), 2927(w), 2954(w), 2968(w), 3064(w), 3378(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 589 (1) [M-2CO]$^+$, 561 (5) [M-3CO]$^+$, 559 (5) [M-2CO-CH$_3$]$^+$, 503 (17) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 488 (100) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 460 (28) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{35}H_{49}N_3O_3SiNi$: C 65.0, H 7.6, N 6.5. Gef.: C 65.7, H 7.0, N 6.0.

5.2.18. HLSi(NH-NHPh):→Ni(CO)$_3$ 79

Phenylhydrazin (6.2 µl, 0.063 mmol) wird bei -60 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (37 mg, 0.063 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Hexan (10 ml) aufgenommen. Aus der Lösung bilden sich bei -20 °C gelbe Kristalle von **79** (17 mg, 0.024 mmol, 39 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.94 ppm, 1.00, 1.38, 1.39 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.51 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 3.12, 3.40 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$),

3.98 (s, 1H, N$\underline{H}$), 4.95 (s, 1H, N$\underline{H}$), 5.13 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.7- 7.3 (m, 11H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.8 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.1, 24.2, 24.8, 26.1(CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 27.7, 28.4 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 101.5 (γ-$\underline{C}$), 112.5, 119.5, 124.9, 125.5, 128.8, 129.5, 140.3, 143.5, 146.6, 150.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 168.9 (N$\underline{C}$CH$_3$), 200.1 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=25.7 ppm;
IR (Hexan, cm^{-1}): ν(CO)=1973, 1985, 2051;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=474(w), 570(w), 693(w), 760 (w), 801(w), 891(w), 944(w), 1022(w), 1057(w), 1108(w), 1170(w), 1260(w), 1316(w), 1360(m), 1387(w), 1442(w), 1465(w), 1495(m), 1537(m), 1599(w), 1949(s), 1978(s), 2043(s), 2869(w), 2928(w), 2967(w), 3373(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 610 (1) [M-3CO]$^+$, 522 (41) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 537 (100) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 522 (16) [M-Ni(CO)$_3$-2CH$_3$]$^+$, 509 (45) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{38}H_{48}N_4O_3SiNi$: C 65.6, H 7.0, N 8.0. Gef.: C 66.5, H 6.4, N 7.8.

5.2.19. HLSi(PH$_2$)-Ni(CO)$_3$ 80

PH_3-Gas (10 ml, 0.416 mmol) wird bei -60 °C mittels einer Spritze zu einer Lösung von Komplex **56** (66 mg, 0.112 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung wird etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung rasch orange-rot und es fällt ein oranger Niederschlag aus. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Niederschlag wird in ca. 5 ml Toluol gelöst. Bei -20 °C bilden sich orange-rote Kristalle von **80** (24 mg, 0.039 mmol, 34.5 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=0.97 ppm, 1.13, 1.34, 1.39 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.7 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.48 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 2.40 (d, ^1J(P,H)=187 Hz), 3.17, 3.68 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.22 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 70-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=23.4 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.1, 24.2, 24.5, 25.7 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 29.0, 29.1, 29.2 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 104.8 (γ-$\underline{C}$), 124.6, 125.2, 127.1, 139.8, 143.5, 146.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 171.2 (d, ^3J(P,C)=2.8 Hz, N$\underline{C}$CH$_3$), 199.0 (d, ^3J(P,C)=1.8 Hz, $\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=67.3 ppm (d, ^1J(P,Si)=64.1 Hz);
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=-193.7 ppm;
^{31}P-NMR (162.0 MHz, Toluol-d$_8$, 25 °C): δ=-193.7 ppm (t, ^1J(P,H)=187 Hz);
IR (KBr, cm^{-1}): ν=456(w), 760(w), 802(w), 887(w), 946(w), 1020(m), 1109(w), 1167(w), 1248(w), 1315(w), 1369(m), 1385(w), 1437(w), 1465(w), 1536(m), 1960(s), 1977(vs), 2043(m), 2308(w), 2869(w), 2928(w), 2968(w), 3065(w);
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{32}H_{43}N_2O_3PSiNi$: C 61.9, H 7.0, N 4.5. Gef.: C 62.5, H 6.0, N 4.4.

5.2.20. LSi:→Ni(CO)$_2$(PH$_2$Cy) 81

Cyclohexylphosphan (8.6 µl, 0.065 mmol) wird bei -60 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (38 mg, 0.065 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 0.7 ml C_6D_6 aufgenommen.
Nach ^{1}H-NMR Spektroskopie bildet sich zu ca. 67 % das Produkt **81**. Als Nebenprodukte konnten Verbindung **57** (15 %) und die Ausgangsverbindung **56** (12 %) identifiziert werden.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.75-1.05 ppm (br m, Cy), 1.16, 1.36, 1.43, 1.46 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH(C$\underline{H_3}$)$_2$), 1.41 (s, 3H, C$\underline{H_3}$), 1.5-1.6 (br m, Cy) 2.82 (dd, ^2J(H,H)=5.5 Hz, ^1J(P,H)=302 Hz, 2H, P$\underline{H_2}$Cy), 3.29 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 3.60, 3.71 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.93 (s, 1H, C$\underline{H}$H'), 5.46 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.4 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.0 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 24.2, 24.5, 24.9 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 25.8 (s, Cy-$\underline{C}$H$_2$), 25.9 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 26.9 (d, ^2J(P,C)=10.9 Hz, Cy-$\underline{C}$H$_2$), 29.0, 29.1 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 31.1 (d, ^1J(P,C)=23.3 Hz, Cy-$\underline{C}$H), 33.0 (s, Cy-CH$_2$), 87.1 ($\underline{C}$H$_2$), 107.8 (γ-$\underline{C}$), 124.4, 124.9, 128.4, 128.6, 137.9, 138.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.3 (N$\underline{C}$CH$_3$), 147.6, 147.8 ($\underline{C}_{Ar}$), 148.2 (N$\underline{C}$CH$_2$), 199.4 (d, ^2J(P,C)=1.2 Hz, $\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=139.7 ppm;
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-59.9 ppm;
^{31}P-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-59.9 ppm (t, ^1J(P,H)=302 Hz);
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1973(sh), 1986(s), 2004(s), 2046(w), 2056(m), 2077(m).

5.2.21. [HLSi(µ-OLi):→Ni(CO)$_3$]$_2$ 82

^{n}BuLi (0.43 ml, 0.690 mmol) wird bei -60 °C zu einer Lösung von Komplex **57** (418 mg, 0.690 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Das Kältebad wird nach 20 min entfernt und die Reaktionslösung wird etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die Lösung leicht orange. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Niederschlag wird in ca. 5 ml Hexan gelöst. Bei -20 °C bilden sich gelbe Kristalle von **82** (122 mg, 0.10 mmol, 29.0 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.04 ppm, 1.07, 1.17, 1.20, 1.39, 1.40, 1.43, 1.56 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH(C$\underline{H_3}$)$_2$), 1.58, 1.64 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 3.17, 3.22, 3.33, 3.63 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.25 (s, 2H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.4 (m, 12H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.9 ppm, 24.1 ($\underline{C}$H$_3$), 24.1, 24.2, 24.3, 24.4, 24.5, 24.8, 24.9, 25.6 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.9, 29.1, 29.3, 29.4 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 100.7 (γ-$\underline{C}$), 124.5, 124.8, 125.0, 125.6, 125.6, 128.5, 128.5, 129.3, 137.8, 140.9, 141.7, 143.7, 143.9, 144.2, 145.2 ($\underline{C}_{Ar}$), 164.6, 165.8 (N$\underline{C}$CH$_3$), 204.8 ($\underline{C}$O);

^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.5 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1880, 2036.

5.2.22. HLSi(Ala.OMe):→Ni(CO)$_3$ 85

Alaninmethylester (6.2 µl, 0.061 mmol) wird bei -60 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (36 mg, 0.061 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Hexan (7 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Es konnten aus der Hexanlösung bei -20 °C bisher jedoch keine Kristalle gewonnen werden. Gemäß ^{1}H-NMR-Spektrum beträgt die Ausbeute an **85** etwa 82%. 14% können dem Hydrolyseprodukt **57** zugeordnet werden und die restlichen 4 % dem LH.
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.00 ppm, 1.01, 1.10, 1.22, 1.31, 1.32, 1.33, 1.43, 1.44 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 3H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$ sowie $C\underline{H_3}$ (Ala)), 1.47, 1.48 (jeweils s, 3H, $C\underline{H_3}$), 2.85 (d, ^3J(H,H)=9.4 Hz 1H, CHN$\underline{H}$), 2.97, 2.98 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.40 (s, 3H, OC$\underline{H_3}$), 3.64 (sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.75 (dq, ^3J(H,H)=9.4 Hz, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 1H, C$\underline{H}$NH), 4.07 (sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 1H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 5.01 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.3 (m, 6H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=22.3 ppm, 23.7, 24.0 ($\underline{C}$H$_3$), 24.3, 24.7, 24.8, 24.9, 25.0, 25.1, 25.2, 25.4 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.6, 27.8, 29.1, 29.1 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 51.5 (O$\underline{C}$H$_3$), 54.7 ($\underline{C}$HNH), 102.4 (γ-$\underline{C}$), 125.1, 125.1, 125.6, 125.6, 128.7, 128.7, 140.8, 141.1, 143.8, 144.0, 146.3, 146.4 ($\underline{C}_{Ar}$), 167.1, 168.8 (N$\underline{C}$CH$_3$), 175.9 ($\underline{C}$OOCH$_3$), 200.4 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=29.8 ppm;
IR (Hexan, cm^{-1}): ν(CO)=1975(sh), 1982, 2050.

5.2.23. HLSi(O-(CH$_2$)$_3$-SPh):→Ni(CO)$_3$ 87

3-(Phenylthio)propanol (11.0 µl, 0.073 mmol) wird bei -40 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (43 mg, 0.073 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan (7 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **87** (17 mg, 0.022 mmol, 31 %).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.98 ppm, 1.17, 1.33, 1.43 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.45 (s, 6H, $C\underline{H_3}$), 1.91 (m, 2H, $C\underline{H_2}$), 2.98 (sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.09 (t, ^3J(H,H)=7.2 Hz, 2H, SC$\underline{H_2}$), 3.46 (sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.72 (t, ^3J(H,H)=6.0 Hz, 2H, OC$\underline{H_2}$), 5.04 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.8-7.5 (m, 11H, C$\underline{H}_{Ar}$);

^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.7 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.6, 24.7, 24.8, 25.5 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 27.7, 29.2 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 30.1 ($\underline{C}H_2$), 32.6 (S$\underline{C}H_2$), 64.7 (O$\underline{C}H_2$), 103.0 (γ-$\underline{C}$), 125.0, 125.3, 125.7, 128.8, 128.9, 129.2, 137.6, 140.3, 143.8, 146.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 167.4 (N$\underline{C}CH_3$), 200.2 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=28.8 ppm;
IR (Hexan, cm^{-1}): ν(CO)=1981, 1986, 2053;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=449(w),472(w), 5498(w), 519(w), 559(w), 661(w), 691(w), 705(w), 742(w), 761(w) 802(w), 939(w), 1023(w), 1060(w), 1081(m), 1247(w), 1318(w), 1366(w), 1440(w), 1459(w), 1537(m), 1962(s), 1975(s), 2044(m), 2867(w), 2926(w), 2965(w);
MS (70 eV): *m/z* (%): 612 (2) [M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 597 (25) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 569 (3) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr]$^+$, 535 (17) [M-Ni(CO)$_3$-Ph]$^+$, 519 (11) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$-Ph]$^+$;
Elementaranalyse (%): ber. für $C_{42}H_{55}N_2O_4SSiNi$: C 65.5, H 7.2, N 3.6. Gef.: C 65.4, H 7.0, N 3.6.

5.2.24. HLSi(O-(CH$_2$)$_3$-PPh$_2$):→Ni(CO)$_3$ 88

3-(Diphenylphosphino)propanol (17 mg, 0.068 mmol) wird bei -40 °C zu einer Lösung von Verbindung **56** (40 mg, 0.068 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (7 ml) aufgenommen und mit einer Filterkanüle filtriert. Bei -20 °C bilden sich aus der Lösung gelbe Kristalle von **88** (19 mg). Nach ^{1}H-NMR Spektroskopie bildet sich zwei Produkte im Verhältnis 38% : 62%, wobei die eine Verbindung als **88** identifiziert werden kann. Das zweite Produkt ist Verbindung **89**.
88 (38%):
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.99 ppm, 1.11, 1.33, 1.38 (jeweils d, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.46 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 1.83 (br, 2H, PC$\underline{H_2}$), 2.30 (m, 2H, C$\underline{H_2}$), 2.99, 3.47 (jeweils sept, ^3J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}(CH_3)_2$), 3.70 (t, ^3J(H,H)=6.2 Hz, 2H, OC$\underline{H_2}$), 5.04 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.6 (m, 16H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.7 ppm ($\underline{C}H_3$), 24.8, 25.2, 25.4, 25.7 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$), 27.4, 29.2 ($\underline{C}H(CH_3)_2$), 25.4 (d, ^2J(P,C)=11.8 Hz, $\underline{C}H_2$), 29.4 (d, ^1J(P,C)=16.5 Hz, P$\underline{C}H_2$), 63.6 (d, ^3J(P,C)=7.2 Hz, O$\underline{C}H_2$), 101.0 (γ-$\underline{C}$), 125.0, 125.3, 128.1, 128.5, 128.7 ($\underline{C}_{Ar}$), 132.2 (d, ^1J(P,C)=19 Hz, i-$\underline{C}_{Ar}$), 139.7 (d, ^2J(P,C)=14 Hz, o-$\underline{C}_{Ar}$), 142.4, 143.8, 146.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 166.9 (N$\underline{C}CH_3$), 200.3 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=28.4 ppm;
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=-17.3 ppm;
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1930(s), 1978(br, s), 2053(m);
MS (70 eV): *m/z* (%): 746 (6) [M-3CO]$^+$, 704 (31) [M-Ni(CO)$_3$+O]$^+$, 701 (26) [M-2CO-^{i}Pr-2CH$_3$]$^+$, 689 (47) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$+O]$^+$, 673 (21) [M-Ni(CO)$_3$-CH$_3$]$^+$, 661 (16) [M-Ni(CO)$_3$-^{i}Pr+O]$^+$, 627 (29) [M-Ni(CO)$_3$-Ph+O]$^+$, 243 (100) [(CH$_2$)$_3$-PPh$_2$ +O]$^+$;

89 (62%):
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=1.03 ppm, 1.19, 1.25, 1.56 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.54 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 1.75 (br, 2H, PC$\underline{H_2}$), 2.20 (m, 2H, C$\underline{H_2}$), 3.68, 3.77 (jeweils sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 4.08 (t, ^{3}J(H,H)=6.0 Hz, 2H, OC$\underline{H_2}$), 5.11 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 7.0-7.6 (m, 16H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.7 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 24.3, 24.6, 24.7, 25.6 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.6, 29.9 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 23.7 (d, ^{2}J(P,C)=11.5 Hz, $\underline{C}$H$_2$), 30.1 (d, ^{1}J(P,C)=19.3 Hz, P$\underline{C}$H$_2$), 66.9 (d, ^{3}J(P,C)=14.3 Hz, O$\underline{C}$H$_2$), 103.0 (γ-$\underline{C}$), 125.2, 125.3, 128.7, 128.8, 128.9 ($\underline{C}_{Ar}$), 133.2 (d, J(P,C)=13 Hz, o-$\underline{C}_{Ar}$), 140.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 140.5 (d, J(P,C)=24 Hz, i-$\underline{C}_{Ar}$), 144.7, 145.7 ($\underline{C}_{Ar}$), 167.4 (N$\underline{C}$CH$_3$), 203.3 (d, ^{2}J(P,C)=2.4 Hz, $\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=39.5 ppm (d, ^{2}J(Si,P)=69.6 Hz);
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=21.1 ppm.

5.2.25. HLSi(O-(CH$_2$)$_3$-PPh$_2$):→Ni(CO)$_3$[Rh] [88-Rh]

3-(Diphenylphosphino)propanol (20 mg, 0.083 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Verbindung **56** (49 mg, 0.083 mmol) in Toluol (3 ml) gegeben und für 10 min gerührt. Die Lösung färbt sich dabei orange. Dann wird (Cyclohepta-1,3-dien)Rhodium(I)-chlorid-Dimer (19 mg, 0.042 mmol) hinzu gegeben. In der roten Lösung fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich auch bei 50 °C nicht vollständig löst. Nach 2 h Rühren bei 50 °C werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (7 ml) aufgenommen, mit einer Filterkanüle filtriert und das Filtrat verworfen. Der gelbliche Rückstand ist **88**[Rh] (35 mg).
^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=0.99 ppm, 1.19, 1.32, 1.35 (jeweils d, ^{3}J(H,H)=6.6 Hz, 6H, CH($C\underline{H_3}$)$_2$), 1.50 (s, 6H, C$\underline{H_3}$), 2.20 (br, 2H, PC$\underline{H_2}$), 2.98 (sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.07 (br, 2H, C$\underline{H_2}$), 3.45 (sept, ^{3}J(H,H)=6.8 Hz, 2H, C$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$), 3.73 (br, t, 2H, OC$\underline{H_2}$), 5.10 (s, 1H, γ-$\underline{H}$), 6.9-7.3, 7.9-8.1 (m, 16H, C$\underline{H}_{Ar}$);
^{13}C-NMR (101 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=23.7 ppm ($\underline{C}$H$_3$), 24.7, 24.7, 24.9, 25.6 (CH($\underline{C}$H$_3$)$_2$), 27.6, 29.2 ($\underline{C}$H(CH$_3$)$_2$), 103.1 (γ-$\underline{C}$), 125.0, 125.3 ($\underline{C}_{Ar}$), 128.6 (t, ^{3}J(P,C)=4.8 Hz, *m*-$\underline{C}_{Ar}$), 128.8, 130.1 ($\underline{C}_{Ar}$), 134.0 (t, ^{2}J=6.3 Hz, *o*-$\underline{C}_{Ar}$), 134.7 (t, J=21.4 Hz, ^{1}J(P,C)=1.4 Hz, *i*-$\underline{C}_{Ar}$), 140.3, 143.8, 146.4 ($\underline{C}_{Ar}$), 167.7 (N$\underline{C}$CH$_3$), 200.4 ($\underline{C}$O);
^{29}Si-NMR (79.5 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=25.4 ppm;
^{31}P{^{1}H}-NMR (162.0 MHz, C_6D_6, 25 °C): δ=25.9 ppm (d, ^{1}J(P,Rh)=123.9 Hz);
IR (Toluol, cm^{-1}): ν(CO)=1976(br), 2048;
IR (KBr, cm^{-1}): ν=466(w), 496(w), 512(w), 571(w), 694(w), 738(w), 759(w), 800(w), 889(w), 926(w), 1023(w), 1057(w), 1097(w), 1171(w), 1248(w), 1317(w), 1365(m), 1385(m), 1435(w),

1464(w), 1539(m), 1973(s), 2045(m), 2868(w), 2924(w), 2964(w), 3058(w);
APCI-CID-MS: *m/z* (%): 826 (100) $^1/_2$[M-Ni(CO)$_3$]$^+$, 789.3 (29) $^1/_2$[M-Ni(CO)$_3$-Cl-H]$^+$, 746.3 (98) $^1/_2$[M-Ni(CO)$_3$-Cl-H-^{i}Pr]$^+$, 689.2 (15) $^1/_2$[M-Ni(CO)$_3$-Cl-H-2^{i}Pr-CH$_3$]$^+$.

5.2.26. Arenaustausch

In der Glovebox werden jeweils 0.100 mmol der η^6-Arenkomplexe **42**, **49** und **50** in ein abschmelzbares NMR-Röhrchen eingewogen. Dazu werden dann 0.7 ml C_6D_6 gegeben (c = 0.143 M) und das Röhrchen sofort unter Einfrieren mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Direkt vor den NMR-Messungen wird die Probe wieder aufgetaut und komplett gelöst. Die Vorlaufzeit bis zur ersten Messung wird somit so klein wie möglich gehalten (ca. 5 min). Dann werden im Abstand von 600 s über einen Zeitraum von fünf Stunden eine Reihe von ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Der Toluolkomplex Für den *p*-Xylolkomplex **49** werden weitere fünf Messpunkte nach 15 h und im Abstand von 24 h aufgenommen.
Die Substitution beim Mesitylenkomplex **50** verläuft sehr langsam, daher werden weitere Messpunkte im Abstand von mehreren Wochen über einen Zeitraum von insgesamt 10 Monaten aufgenommen.
Zusätzlich werden zwei Proben mit je 0.100 mmol des Toluolkomplexes **42** und 0.100 mmol freiem Silylen **5** sowie 0.200 mmol **5** in 0.7 ml C_6D_6 gemessen.
Der Anteil des gebildeten C_6D_6-Komplexes und der abnehmenden Arenkomplexe wird durch Integration der Protonenresonanzen der Methylengruppe, der komplexierten Arenprotonen und der γ-H-Atome bestimmt.

6. Literatur

[1] F. Glorius in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, **2007**.

[2] S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.

[3] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.

[4] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824.

[5] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825.

[6] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832.

[7] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845.

[8] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944.

[9] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6906.

[10] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545.

[11] K. M. Kuhn, J.-B. Bourg, C. K. Chung, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5313.

[12] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440.

[13] S. Díez-González, S. P. Nolan in *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer Berlin / Heidelberg, **2007**, 47ff.

[14] M. P. Clarke, I. M. T. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 149.

[15] N. Schneider, M. Finger, C. Haferkemper, S. Bellemin-Laponnaz, P. Hofmann, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1637.

[16] E. Calimano, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11161.

[17] J. Y. Corey, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 1.

[18] P. B. Glaser, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13640.

[19] M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1755.

[20] A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Comm.* **2001**, 2372.

[21] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838.

[22] T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427.

[23] M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1375.

[24] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4962.

[25] A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 426.

[26] J. Oláh, T. Veszprémi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 112.

[27] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*.

[28] W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3310.

[29] D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5951.

[30] N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.

[31] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

[32] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

[33] T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.

[34] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1931.

[35] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, L. Zhang, *Dalton Trans.* **2006**, 1847.

[36] M. Denk, J. C. Green, N. Metzler, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2405.

[37] R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1639.

[38] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023.

[39] W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics* **2006**, *25*, 3802.

[40] A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics* **2009**, *28*, 378.

[41] J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.

[42] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1383.

[43] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.

[44] S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics* **2009**, *28*, 919.

[45] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628.

[46] G.-H. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8115.

[47] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882.

[48] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237.

[49] N. Metzler, M. Denk, *Chem. Comm.* **1996**, 2657.

[50] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442.

[51] H. Joo, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3728.

[52] Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics* **2009**, *28*, 1927.

[53] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.

[54] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.

[55] C. Zybill, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 683.

[56] D. A. Straus, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5872.

[57] C. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 229.

[58] H. Ogino, *Chemical Record* **2002**, *2*, 291.

[59] R. Waterman, P. G. Hayes, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 712.

[60] D. A. Straus, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7801.

[61] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 358.

[62] S. D. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7884.

[63] S. K. Grumbine, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5495.

[64] G. P. Mitchell, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2524.

[65] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1153.

[66] R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, B. P. S. Chauhan, *Organometallics* **1993**, *12*, 2001.

[67] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, *11*, 3227.

[68] L. K. Woo, D. A. Smith, J. Victor G. Young, *Organometallics* **1991**, *10*, 3977.

[69] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042, und darin enthaltene Literatur.

[70] T. R. Cundari, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 631.

[71] A. Marquez, J. F. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909.

[72] H. Jacobsen, T. Ziegler, *Organometallics* **1995**, *14*, 224.

[73] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.

[74] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 357.

[75] S. H. Hong, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3508.

[76] S. J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1873.

[77] S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics* **1999**, *18*, 2615.

[78] C. Zhang, S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1173.

[79] C. Watanabe, T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5466.

[80] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228.

[81] J. D. Feldman, G. P. Mitchell, J.-O. Nolte, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11184.

[82] J. M. Dysard, T. D. Tilley, *Organometallics* **2000**, *19*, 4726.

[83] X. Cai, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1484.

[84] M. K. Denk, K. Hatano, A. J. Lough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1067.

[85] S. P. Mallela, R. A. Geanangel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3525.

[86] B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics* **1998**, *17*, 5599.

[87] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 171.

[88] S. L. Schiavo, G. Bruno, F. Nicole, P. Piraino, F. Faraone, *Organometallics* **1985**, *4*, 2091.

[89] J. A. Cabeza, J. M. Fernhndez-Colinas, V. Riera, S. Garcia-Granda, J. F. van der Maelen, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 187.

[90] N. C. Baenziger, K. M. Dittemore, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 805.

[91] G. H. Woehrle, L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 2172.

[92] T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17.

[93] A. G. Avent, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 321.

[94] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

[95] N. Nagahora, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Organometallics* **2008**, *27*, 4265.

[96] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1756.

[97] E. Brendler, A. F. Hill, J. Wagler, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11300.

[98] A. Sen, J. Halpern, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1073.

[99] N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Cart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 448.

[100] W. H. Hersh, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1485.

[101] T. A. Schmedake, M. Haafs, B. J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics* **2000**, *19*, 3264.

[102] K. J. Klabunde, H. F. Efner, T. . Murdock, R. Ropple, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1021.

[103] J. J. Schneider, N. Czap, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 595.

[104] T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 908.

[105] C. H. Hoon, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802.

[106] W. A. Herrmann, P. Härter, C. W. Gstöttmayr, F. Bielert, N. Seeboth, P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 141.

[107] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, A. C. Sievert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *178*, 197.

[108] H. Tobita, K. Hasegawa, J. J. G. Minglana, L.-S. Luh, M. Okazaki, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 2058.

[109] E. P. Kündig, C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, P. Romanens, *Organometallics* **2004**, *23*, 3741.

[110] M. F. Semmelhack, A. Chlenov, D. M. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7759.

[111] C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 1752.

[112] K. J. Klabunde, B. B. Anderson, M. Bader, L. J. Radonovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1313.

[113] K. H. Pannell, B. L. Kalsotra, C. Parkanyi, *J. Heterocyclic Chem.* **1978**, *15*, 1057.

[114] Y. Nakao, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2448.

[115] R. Begum, T. Komuro, H. Tobita, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 650.

[116] G. Großheimann, P. W. Jolly, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 60.

[117] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, 5. Aufl., **2005**, S. 412.

[118] S. Lange, K. Wittmann, B. Gabor, R. Mynott, W. Leitner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 475.

[119] R. Fornika, E. Dinjus, H. Görls, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 145.

[120] H. D. Mui, J. L. Brumaghim, C. L. Gross, G. S. Girolami, *Organometallics* **1999**, *18*, 3264.

[121] H.-G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer, J. Tajtelbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 639.

[122] D. Adhikari, M. Pink, D. J. Mindiola, *Organometallics* **2009**, *28*, 2072.

[123] V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7577.

[124] M. Denk, R. K. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 33.

[125] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, 5. Aufl., **2005**, S. 345.

[126] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.

[127] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.

[128] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.

[129] A. Jana, C. Schulzke, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4600.

[130] A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, P. P. Samuel, *Organometallics* **2009**, *28*, 6575.

[131] C. Präsang, *unveröffentlichte Ergebnisse.*

[132] D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673.

[133] W. S. Sheldrick in *Structural chemistry of organic silicon compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, **1989**, 227ff.

[134] J.-N. Li, L. Liu, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4453.

[135] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080.

[136] A. Jana, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 798.

[137] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439.

[138] P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543.

[139] Y. Peng, B. D. Ellis, X. Wang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12268.

[140] D. S. Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Rope, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1594.

[141] E. A. V. Ebsworth, R. Mayo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1985**, *24*, 68.

[142] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M. L. Ziegler, P. Weber, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 931.

[143] H. Maciejewski, B. Marciniec, J. Gulinski, A. Karolak, N. K. Skvortsov, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 464.

[144] I. Abrahams, C. Simon, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 301.

[145] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 815.

[146] B. Drahos, Z. Rohlik, J. Kotek, I. Cisarova, P. Hermann, *Dalton Trans.* **2009**, 4942.

[147] C. Wallis, P. G. Edwards, M. Hanton, P. D. Newman, A. Stasch, C. Jones, R. P. Tooze, *Dalton Trans.* **2009**, 2170.

[148] S. Ballot, N. Noiret, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8811.

[149] H. Werner, F. Kukla, P. Steinert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1377.

[150] P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927.

[151] T. Ohshima, H. Tadaoka, K. Hori, N. Sayo, K. Mashima, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2060.

[152] G. M. Sheldrick, SHELX-97 Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (Germany), 1997.

[153] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998.

[154] T. R. Belderrain, D. A. Knight, D. J. Irvine, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1491.

[155] N. Elders, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, E. Ruijter, M. B. Groen, R. V. A. Orru, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6135.

[156] F. Neese, Orca - an ab initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package, Version 2.6, Revision 35, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Bonn (Deutschland), 2008.

[157] F. Neese, E. I. Solomon in *Magnetoscience: From Molecules to Materials, Bd. 4* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley, New York, **2002**, S. 345.

[158] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

[159] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.

[160] Molekel, Advanced Interactive 3D-Graphics for Molecular Sciences; http: www.cscs.ch/molekel/,

Anhang

A. Kinetik

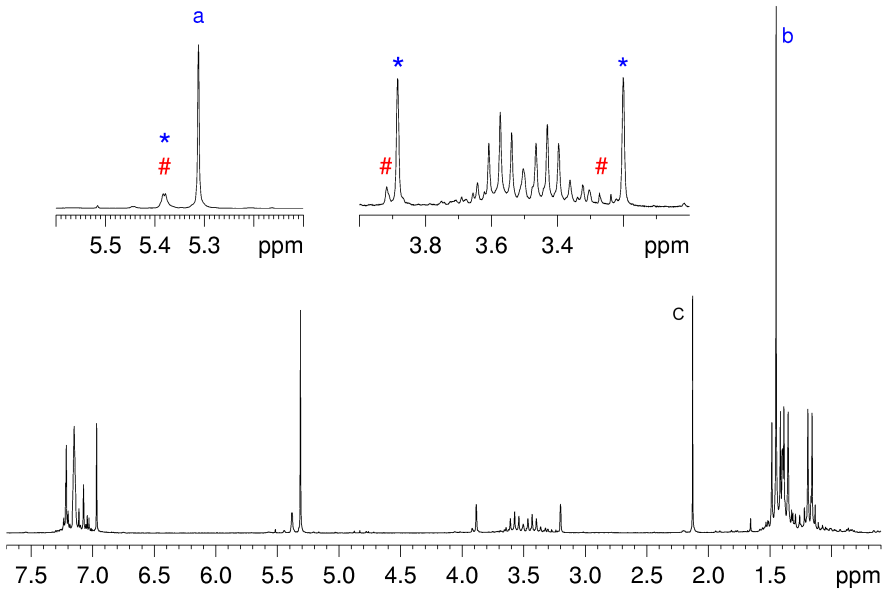


Abb. A.1.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Xylol-Komplexes **49** in C_6D_6 nach ca. 10 min. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung aus Xylol-Komplex **49** (*) und C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu den CH_3-Gruppe des koordinierten *p*-Xylols in **49** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Xylols.

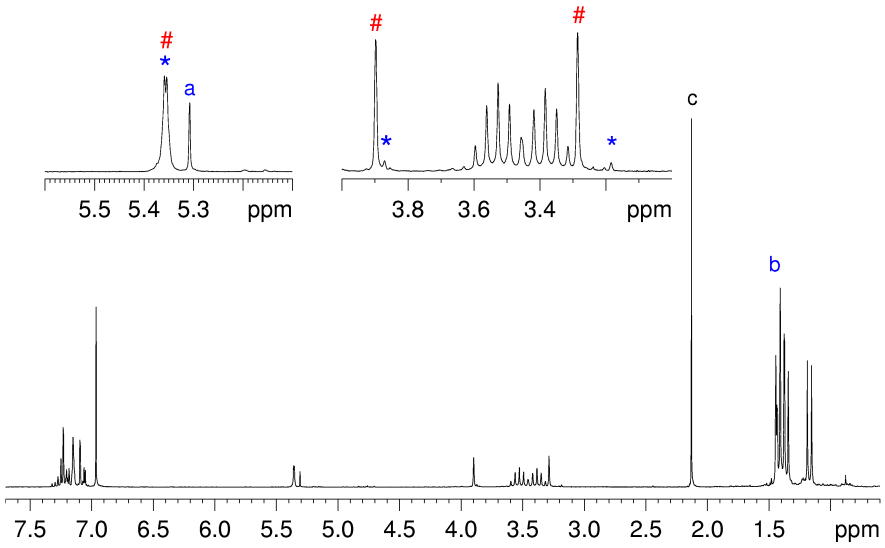


Abb. A.2.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Xylol-Komplexes **49** in C_6D_6 nach 92 h. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung aus Xylol-Komplex **49** (*) und C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu den CH_3-Gruppe des koordinierten *p*-Xylols in **49** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Xylols.

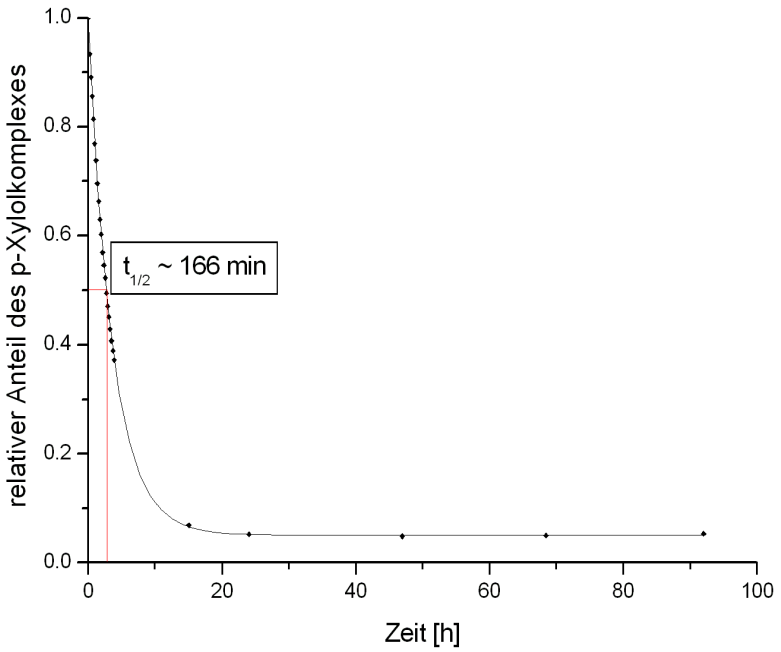


Abb. A.3.: Abnahme des relativen Anteils des Xylol-Komplexes in C_6D_6-Lösung.

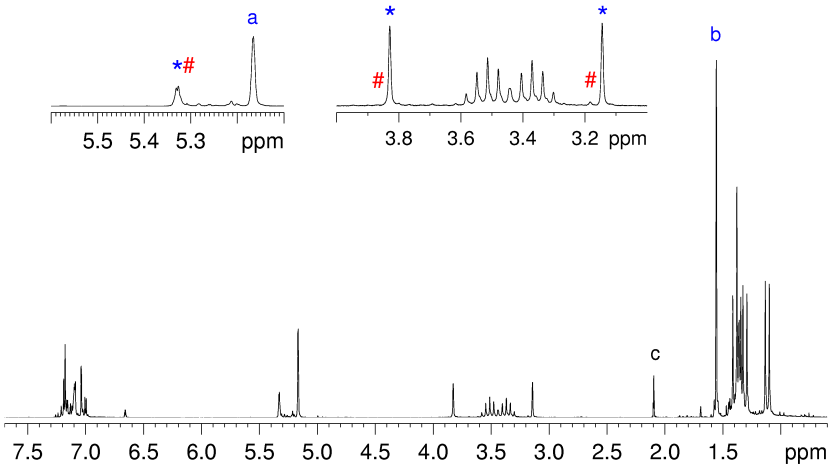


Abb. A.4.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Mesitylen-Komplexes **50** in C_6D_6 nach 10 min. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung aus Mesitylen-Komplex **50** (*) und C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu den CH_3-Gruppe des koordinierten Mesitylens in **49** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Mesitylens.

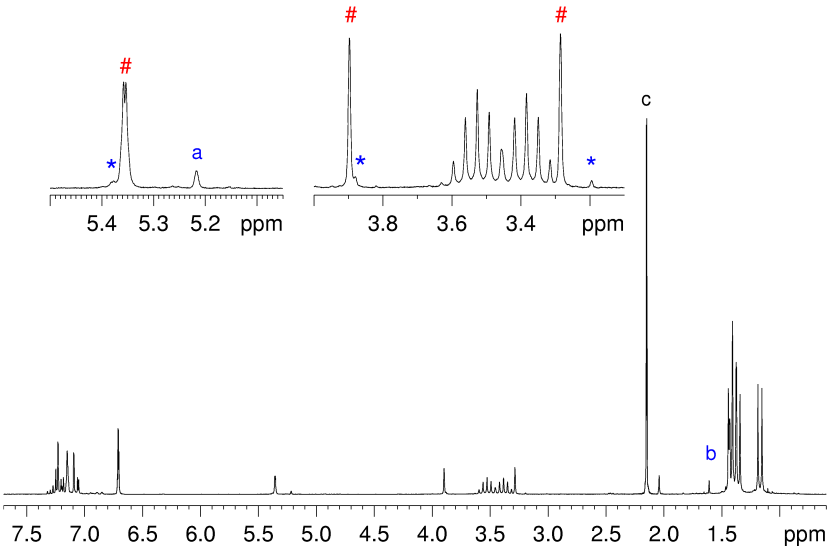


Abb. A.5.: ^{1}H-NMR-Spektrum des Mesitylen-Komplexes **50** in C_6D_6 nach 295 d. Aufgrund des Ligandenaustausches zeigt dieses Spektrum eine Mischung aus Mesitylen-Komplex **50** (*) und C_6D_6-Komplex **43** (#). Das Signal „**a**“ gehört zu den aromatischen Protonen und „**b**“ zu den CH_3-Gruppe des koordinierten Mesitylens in **49** und „**c**“ zu der CH_3-Gruppe des freien Mesitylens.

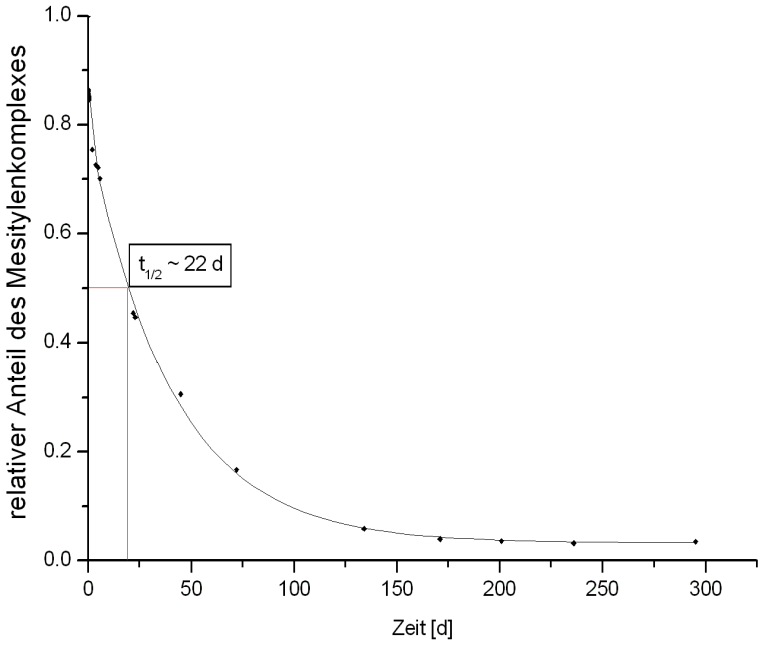


Abb. A.6.: Abnahme des relativen Anteils des Mesitylen-Komplexes in C_6D_6-Lösung.

B. Kristallographischer Anhang

Tab. B.1.: Kristallographische Daten für LSi($SnMe_3$)Cl **30**.

Empirical formula	C32 H49 Cl N2 Si Sn	
Formula weight	643.96	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 10.1829(11) Å	$\alpha = 90°$.
	b = 19.926(5) Å	$\beta = 101.749(15)°$.
	c = 16.455(4) Å	$\gamma = 90°$.
Volume	3268.9(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.308 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.922 mm^{-1}	
F(000)	1344	
Crystal size	0.18 x 0.09 x 0.02 mm^3	
Theta range for data collection	2.98 to 26.00°.	
Index ranges	-8<=h<=12, -23<=k<=24, -20<=l<=18	
Reflections collected	18769	
Independent reflections	6399 [R(int) = 0.0599]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9818 and 0.8516	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6399 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F^2	0.655	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0406	
R indices (all data)	R1 = 0.0964, wR2 = 0.0442	
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.399 $e.Å^{-3}$	

Tab. B.2.: Kristallographische Daten für LSi:→Ni(η^6-Toluol) **42**.

Empirical formula	C36 H48 N2 Ni Si	
Formula weight	595.56	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 13.7834(3) Å	α = 90°.
	b = 14.3800(3) Å	β = 95.091(2)°.
	c = 16.8151(4) Å	γ = 90°.
Volume	3319.69(13) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.192 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.646 mm^{-1}	
F(000)	1280	
Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	2.96 to 25.00°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -19<=l<=19	
Reflections collected	30533	
Independent reflections	5827 [R(int) = 0.0732]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9684 and 0.9037	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5827 / 0 / 371	
Goodness-of-fit on F^2	0.898	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0695	
R indices (all data)	R1 = 0.0820, wR2 = 0.0771	
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.279 e.Å^{-3}	

Tab. B.3.: Kristallographische Daten für LSi:→Ni(η^6-C_6H_6) **48**.

Empirical formula	C35 H46 N2 Ni Si	
Formula weight	581.54	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 897.17(2) pm	α = 90°.
	b = 1650.67(4) pm	β = 100.494(3)°.
	c = 2278.86(7) pm	γ = 90°.
Volume	3.31839(15) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.164 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.645 mm^{-1}	
F(000)	1248	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	2.99 to 24.99°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -19<=k<=19, -27<=l<=26	
Reflections collected	26111	
Independent reflections	5824 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9383 and 0.9095	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5824 / 96 / 392	
Goodness-of-fit on F^2	1.051	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0863	
R indices (all data)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.0923	
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.263 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.4.: Kristallographische Daten für LSi:→Ni(η^6-Mesitylen)**50**.

Empirical formula	C38 H52 N2 Ni Si	
Formula weight	623.62	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 13.8174(11) Å	α = 90.017(6)°.
	b = 15.2926(12) Å	β = 91.214(6)°.
	c = 16.7367(13) Å	γ = 90.020(7)°.
Volume	3535.7(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.172 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.610 mm^{-1}	
F(000)	1344	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	3.04 to 25.00°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -18<=k<=13, -19<=l<=19	
Reflections collected	20491	
Independent reflections	6222 [R(int) = 0.0824]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93524	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6222 / 0 / 391	
Goodness-of-fit on F^2	0.683	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0546	
R indices (all data)	R1 = 0.1336, wR2 = 0.0639	
Largest diff. peak and hole	0.376 and -0.223 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.5.: Kristallographische Daten für $(C_6F_5)_3$B-LSi:→Ni(η^6-Toluol)**51**.

Empirical formula	C54 H48 B F15 N2 Ni Si	
Formula weight	1107.55	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.7437(3) Å	α = 84.0140(10)°.
	b = 12.9350(5) Å	β = 77.879(2)°.
	c = 18.0635(4) Å	γ = 61.5040(10)°.
Volume	2558.48(13) Å^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.438 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.496 mm^{-1}	
F(000)	1136	
Crystal size	0.59 x 0.52 x 0.37 mm^3	
Theta range for data collection	3.12 to 25.00°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -13<=k<=15, -21<=l<=21	
Reflections collected	21375	
Independent reflections	8964 [R(int) = 0.0152]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8377 and 0.7583	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8964 / 0 / 677	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0910	
R indices (all data)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0942	
Largest diff. peak and hole	0.468 and -0.525 e.Å^{-3}	

Tab. B.6.: Kristallographische Daten für LSi(py)Ni(C_8H_{13}) **53**.

Empirical formula	C42 H57 N3 Ni Si	
Formula weight	690.71	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 1758.21(4) pm	α = 90°.
	b = 941.11(2) pm	β = 94.141(2°..
	c = 2240.94(5) pm	γ = 90°.
Volume	3.69833(14) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.240 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.590 mm^{-1}	
F(000)	1488	
Crystal size	0.4 x 0.15 x 0.08 mm^3	
Theta range for data collection	3.01 to 25.00°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -11<=k<=11, -26<=l<=25	
Reflections collected	26955	
Independent reflections	6498 [R(int) = 0.1017]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.89934	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6498 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F^2	1.098	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0742, wR2 = 0.1176	
R indices (all data)	R1 = 0.1269, wR2 = 0.1325	
Largest diff. peak and hole	0.637 and -0.570 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.7.: Kristallographische Daten für HLSi(OH):→$Ni(CO)_3$ **57**.

Empirical formula	C107 H88 B2 F30 N4 Ni2 O6 Si2	
Formula weight	2291.03	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 1468.55(3) pm	α = 64.292(3)°.
	b = 2024.66(7) pm	β = 71.710(3)°.
	c = 2056.91(7) pm	γ = 87.140(2)°.
Volume	5.2054(3) nm^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.462 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.495 mm^{-1}	
F(000)	2340	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.12 mm^3	
Theta range for data collection	2.94 to 25.00°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -24<=k<=22, -24<=l<=24	
Reflections collected	42859	
Independent reflections	18200 [R(int) = 0.0435]	
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9430 and 0.9075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18200 / 882 / 1396	
Goodness-of-fit on F^2	1.073	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1148	
R indices (all data)	R1 = 0.1135, wR2 = 0.1271	
Largest diff. peak and hole	0.997 and -0.619 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.8.: Kristallographische Daten für $(C_6F_5)_3B$-LSi:→$Ni(CO)_3$ **59**.

Empirical formula	C107 H88 B2 F30 N4 Ni2 O6 Si2	
Formula weight	2291.03	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 1468.55(3) pm	α = 64.292(3)°.
	b = 2024.66(7) pm	β = 71.710(3)°.
	c = 2056.91(7) pm	γ = 87.140(2)°.
Volume	5.2054(3) nm^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.462 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.495 mm^{-1}	
F(000)	2340	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.12 mm^3	
Theta range for data collection	2.94 to 25.00°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -24<=k<=22, -24<=l<=24	
Reflections collected	42859	
Independent reflections	18200 [R(int) = 0.0435]	
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9430 and 0.9075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18200 / 882 / 1396	
Goodness-of-fit on F^2	1.073	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1148	
R indices (all data)	R1 = 0.1135, wR2 = 0.1271	
Largest diff. peak and hole	0.997 and -0.619 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.9.: Kristallographische Daten für HLSi(OTf):→$Ni(CO)_3$ **73**.

Empirical formula	C36 H48 F3 N2 Ni O6 S Si	
Formula weight	780.62	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.8132(3) Å	α = 105.188(3)°.
	b = 11.6057(3) Å	β = 98.328(2)°.
	c = 17.4222(5) Å	γ = 107.146(3)°.
Volume	1956.91(9) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.325 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.638 mm^{-1}	
F(000)	822	
Crystal size	0.25 x 0.2 x 0.15 mm^3	
Theta range for data collection	3.07 to 25.00°.	
Index ranges	-10<=h<=12, -13<=k<=13, -20<=l<=20	
Reflections collected	14196	
Independent reflections	6854 [R(int) = 0.0234]	
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6854 / 0 / 462	
Goodness-of-fit on F^2	1.016	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0791	
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0836	
Largest diff. peak and hole	0.463 and -0.313 $e.Å^{-3}$	

Tab. B.10.: Kristallographische Daten für HLSi(SH):→$Ni(CO)_3$ **74**.

Empirical formula	C32 H42 N2 Ni O3 S Si	
Formula weight	621.54	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 980.33(2) pm	α = 90°.
	b = 1999.45(4) pm	β = 100.850(2)°.
	c = 1667.68(3) pm	γ = 90°.
Volume	3.21042(11) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.286 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.740 mm^{-1}	
F(000)	1320	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.09 mm^3	
Theta range for data collection	3.03 to 25.00°.	
Index ranges	-10<=h<=11, -23<=k<=23, -19<=l<=17	
Reflections collected	16458	
Independent reflections	5639 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9364 and 0.8660	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5639 / 0 / 372	
Goodness-of-fit on F^2	0.973	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0833	
R indices (all data)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.0909	
Largest diff. peak and hole	0.497 and -0.436 $e.Å^{-3}$	

Tab. B.11.: Kristallographische Daten für $HLSi(NH_2){:}{\rightarrow}Ni(CO)_3$ **75**.

Empirical formula	C32 H43 N3 Ni O3 Si	
Formula weight	604.49	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 3991.71(9) pm	$\alpha = 90°$.
	b = 1092.65(2) pm	$\beta = 94.946(2)°$.
	c = 1823.78(4) pm	$\gamma = 90°$.
Volume	7.9249(3) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.215 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.559 mm^{-1}	
F(000)	3104	
Crystal size	0.40 x 0.32 x 0.16 mm^3	
Theta range for data collection	2.99 to 25.00°.	
Index ranges	-46<=h<=47, -12<=k<=10, -21<=l<=20	
Reflections collected	31640	
Independent reflections	6967 [R(int) = 0.0265]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9158 and 0.8072	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6967 / 0 / 458	
Goodness-of-fit on F^2	1.041	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0742	
R indices (all data)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0777	
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.240 $e.Å^{-3}$	

Tab. B.12.: Kristallographische Daten für HLSi(NH^{i}Pr):→Ni(CO)$_3$ **78**.

Empirical formula	C41 H55 N3 Ni O3 Si	
Formula weight	724.68	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 3991.71(9) pm	α = 90°.
	b = 1092.65(2) pm	β = 94.946(2)°.
	c = 1823.78(4) pm	γ = 90°.
Volume	7.9249(3) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.215 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.559 mm^{-1}	
F(000)	3104	
Crystal size	0.40 x 0.32 x 0.16 mm^3	
Theta range for data collection	2.99 to 25.00°.	
Index ranges	-46<=h<=47, -12<=k<=10, -21<=l<=20	
Reflections collected	31640	
Independent reflections	6967 [R(int) = 0.0265]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9158 and 0.8072	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6967 / 0 / 458	
Goodness-of-fit on F^2	1.041	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0742	
R indices (all data)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0777	
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.240 e.Å^{-3}	

Tab. B.13.: Kristallographische Daten für HLSi(NH-NHPh):→$Ni(CO)_3$**79**.

Empirical formula	C38 H48 N4 Ni O3 Si	
Formula weight	695.60	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 2151.61(7) pm	$\alpha = 90°$.
	b = 1104.48(4) pm	$\beta = 98.676(3)°$.
	c = 1542.85(5) pm	$\gamma = 90°$.
Volume	3.6245(2) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.275 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.610 mm^{-1}	
F(000)	1480	
Crystal size	0.22 x 0.10 x 0.09 mm^3	
Theta range for data collection	2.97 to 25.00°.	
Index ranges	-25<=h<=25, -13<=k<=12, -18<=l<=18	
Reflections collected	19183	
Independent reflections	6375 [R(int) = 0.1251]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9472 and 0.8776	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6375 / 0 / 442	
Goodness-of-fit on F^2	0.987	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0785, wR2 = 0.0807	
R indices (all data)	R1 = 0.1717, wR2 = 0.0981	
Largest diff. peak and hole	0.682 and -0.481 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.14.: Kristallographische Daten für $HLSi(PH_2){:}{\rightarrow}Ni(CO)_3$ **80**.

Empirical formula	C32 H43 N2 Ni O3 P Si	
Formula weight	621.45	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 983.32(3) pm	$\alpha = 90°$.
	b = 2003.16(5) pm	$\beta = 100.747(3)°$.
	c = 1667.52(5) pm	$\gamma = 90°$.
Volume	3.22698(16) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.279 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.722 mm^{-1}	
F(000)	1320	
Crystal size	0.20 x 0.40 x 0.60 mm^3	
Theta range for data collection	3.58 to 25.00°.	
Index ranges	-11<=h<=10, -23<=k<=23, -19<=l<=18	
Reflections collected	14068	
Independent reflections	5671 [R(int) = 0.0373]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93412	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5671 / 3 / 380	
Goodness-of-fit on F^2	0.941	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0980	
R indices (all data)	R1 = 0.0853, wR2 = 0.1081	
Largest diff. peak and hole	1.477 and -0.745 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.15.: Kristallographische Daten für [HLSi(μ-OLi):→Ni(CO)$_3$]$_2$ **82**.

Empirical formula	C91 H109 Li2 N4 Ni2 O8 Si2	
Formula weight	1574.30	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 20.9795(6) Å	α = 90°.
	b = 15.2785(4) Å	β = 107.453(3)°.
	c = 27.6979(8) Å	γ = 90°.
Volume	8469.4(4) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.235 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.530 mm^{-1}	
F(000)	3348	
Crystal size	0.26 x 0.23 x 0.21 mm^3	
Theta range for data collection	3.04 to 25.00°.	
Index ranges	-24<=h<=24, -18<=k<=18, -32<=l<=30	
Reflections collected	39769	
Independent reflections	14868 [R(int) = 0.0672]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8969 and 0.8745	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14868 / 21 / 1002	
Goodness-of-fit on F^2	1.031	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1095	
R indices (all data)	R1 = 0.1312, wR2 = 0.1245	
Largest diff. peak and hole	0.480 and -0.399 e.Å^{-3}	

Tab. B.16.: Kristallographische Daten für HLSi(O-$(CH_2)_3$-SPh):→$Ni(CO)_3$ **87**.

Empirical formula	C41 H52 N2 Ni O4 S Si	
Formula weight	755.71	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 1111.42(3) pm	α = 90°.
	b = 1674.11(3) pm	β = 103.021(3)°.
	c = 2217.77(6) pm	γ = 90°.
Volume	4.02037(17) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.249 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.605 mm^{-1}	
F(000)	1608	
Crystal size	0.40 x 0.26 x 0.25 mm^3	
Theta range for data collection	3.08 to 25.00°.	
Index ranges	12<=h<=13, -19<=k<=19, -26<=l<=25	
Reflections collected	20763	
Independent reflections	7054 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8634 and 0.7938	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7054 / 0 / 461	
Goodness-of-fit on F^2	1.035	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1005	
R indices (all data)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1090	
Largest diff. peak and hole	0.326 and -0.593 e.$Å^{-3}$	

Tab. B.17.: Kristallographische Daten für HLSi(O-$(CH_2)_3$-PPh_2):→$Ni(CO)_3$ **88**.

Empirical formula	C53 H63 N2 Ni O4 P Si	
Formula weight	909.82	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/n 1	
Unit cell dimensions	a = 1701.00(2) pm	$\alpha = 90°$.
	b = 1664.62(2) pm	$\beta = 90.4570(10)°$.
	c = 1704.04(2) pm	$\gamma = 90°$.
Volume	4.82487(10) nm^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.253 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.506 mm^{-1}	
F(000)	1936	
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.15 mm^3	
Theta range for data collection	2.95 to 25.00°.	
Index ranges	-20<=h<=20, -19<=k<=19, -20<=l<=20	
Reflections collected	43886	
Independent reflections	8484 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9279 and 0.9055	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8484 / 0 / 569	
Goodness-of-fit on F^2	1.050	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0770	
R indices (all data)	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0812	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.276 e.$Å^{-3}$	

C. Rechnungen

C.1. Quantenchemische Rechnungen am η^6-Toluol-Komplex 42

DFT Rechnungen wurden mit dem ORCA Programmpaket[156] wurden von Carsten Milsmann aus dem Arbeitskreis Wieghardt am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr durchgeführt. Die Geometrieoptimierung vom Komplex **42** erfolgte mit dem BP86-Funktional; single-point-Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional ausgeführt. Das B3LYP-Hybridfunktional liefert häufig bessere Ergebnisse für Übergangsmetallverbindungen als reine gradientenkorrigierte Funktionale, insbesondere in Hinblick auf die Metal-Ligand-Wechselwirkung.[157] Die *all-electron Gaussian Basissätze* wurden von Ahlrichs et al. entwickelt.[158,159] Es wurden triple-ξ-Basissätze TZV(P) mit einem zusätzlichen Satz Polarisationsfunktionen für das Nickel sowie die Atome, die direkt an das Metall koordiniert sind, verwendet. Für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden etwas kleinere SV(P)(*polarized split-valence*)-Basissätze verwendet, die in der Valenzregion von double-ξ-Qualität sind und die einen Satz an Polarisationsfunktionen für die Nicht-Wasserstoffatome enthalten. Hilfsbasissätze, die die Elektronendichte in der RI(*resolution-of-the-identity*)-Näherung erhöhen, wurden soweit nutzbar verwendet, um die Orbitalbasis anzupassen.
Die graphische Darstellung der kanonischen Orbitale wurde mit dem Programm Molekel erstellt.[160]

C.2. Aktivierung kleiner Moleküle

Von Dr. Shigeyoshi Inoue in unserem Arbeitskreis wurden DFT-Rechnungen mit dem Programm GAUSSIAN-03 auf B3LYP-Niveau mit dem Basissatz 6-31G(d) für die möglichen Produkte bei der Addition von H_2O, H_2S, NH_3 und PH_3 an das Silylen durchgeführt. Als Modellverbindung diente das Silylen **5'** bei der anstelle der 2,6-Diisopropylphenylgruppen Phenylsubstituenten an den Stickstoffatomen gebunden sind. Die optimierten Strukturen der Modellverbindungen wurden ohne Symmetriebeschränkungen erhalten.

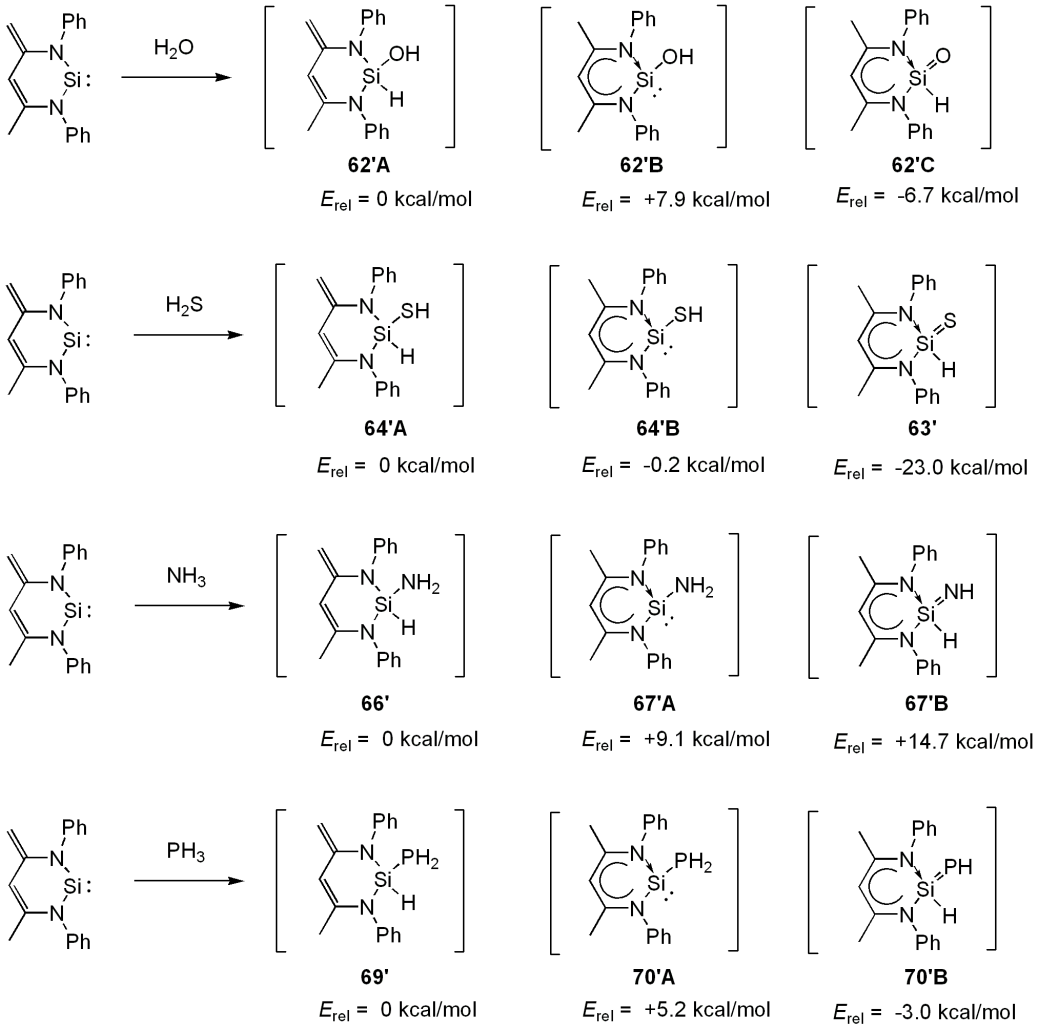


Abb. C.7.: Relative Energien der möglichen Additionsprodukte von kleinen Brønsted-sauren Molekülen mit dem Silylen **5'**.

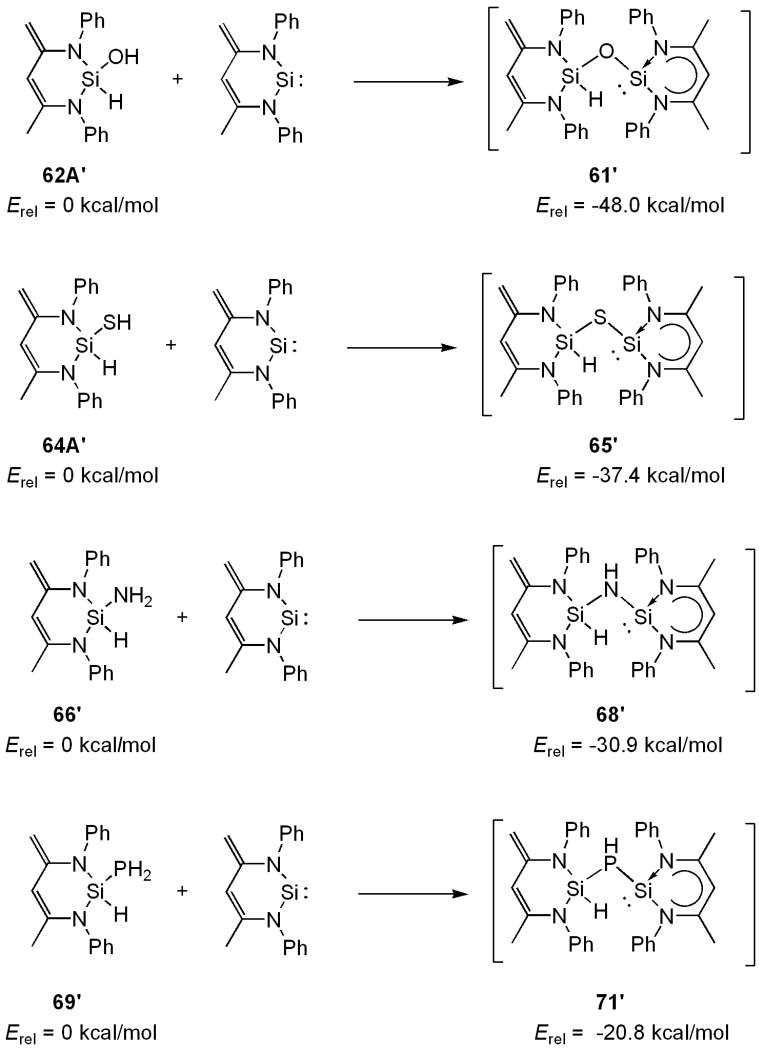


Abb. C.8.: Relative Energien der möglichen Dimere bei der Addition von kleinen Brønsted-sauren Molekülen an das Silylen **5'**.