

C–H-Silylierung und C–H-Formylierung von Aromaten unter Verwendung kationischer Siliciumelektrophile

vorgelegt von
Master of Science
Lukas Omann
geb. in Villach (Österreich)

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Grohmann

Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Brückner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 13. September 2018

Berlin 2018

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von Dezember 2014 bis Juli 2018 unter der Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die spannende Themenstellung und die hervorragende Betreuung sowie den großen wissenschaftlichen Spielraum bei der Bearbeitung der Projekte. Darüber hinaus bin ich ihm für zahlreiche Förderungen während der letzten Jahre sehr dankbar.

Prof. Dr. REINHARD BRÜCKNER möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken und Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für ein Doktorandenstipendium.

Dr. HENDRIK KLARE, dem Experten auf dem Gebiet der Silyliumionenchemie, danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein großer Dank gilt auch all jenen, die durch erfolgreiche Zusammenarbeit wichtige Beiträge zu dieser Arbeit lieferten: SIMON KARLESKIND danke ich für die Unterstützung bei der Synthese von 2-arylsubstituierten Indolen im Rahmen eines Forschungspraktikums. Prof. Dr. STEFAN GRIMME und Dr. ZHENG-WANG QU sei für die DFT-Rechnungen zur elektrophilen Formylierung gedankt. Bei Prof. Dr. MU-HYUN BAIK und Dr. BIMAL PUDASAINI bedanke ich mich für die umfassenden DFT-Rechnungen zu Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. STEPHAN KOHL, der mir durch das Bereitstellen zahlreicher Ausrüstungen das Arbeiten mit Kohlenmonoxid erst ermöglichte. Insbesondere bedanke ich mich für das ^{13}C -markierte CO-Gas. Jun.-Prof. Dr. JOHANNES TEICHERT bin ich für die Hilfe bei den Autoklavenreaktionen sehr dankbar.

Dr. MANISH PAREEK danke ich für seine Hilfe bei der Gestaltung des Titelbildes für *Organometallics*.

Den Mitarbeitern der analytischen Serviceabteilungen sei an dieser Stelle ebenso gedankt. Insbesondere bedanke ich mich bei Dr. SEBASTIAN KEMPER, von dem ich viel über NMR-Spektroskopie lernen durfte, sowie PAULA NIXDORF und Dr. ELISABETH IRRAN

für die Kristallstrukturanalysen. MARC GRIFFEL und Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL danke ich für die Aufnahme der hochauflösenden Massenspektren. Außerdem bedanke ich mich bei JUANA KRONE für das Durchführen der Elementaranalysen.

FRANCIS FORSTER, JULIEN FUCHS und Dr. NIKA MAHNE bin ich für das äußerst schnelle, aber dennoch sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit sehr dankbar.

Der gesamten Arbeitsgruppe OESTREICH und TEICHERT danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Allen voran bedanke ich mich bei den Mitgliedern der *Subgroup Silicon Electrophiles* für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und das Teilen alltäglicher Chemikalien. Namentlich sind das Dr. SUSANNE BÄHR, FRANCIS FORSTER, JULIEN FUCHS, Dr. ALICE LEFRANC, Dr. TONI T. METSÄNEN, PHILLIP POMMERENING, Dr. QIAN WU und Dr. SIMON WÜBBOLT.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern, BRIGITTE und WERNER, die mir ein sorgenfreies Studienleben ermöglichten und mir bei meinen Entscheidungen stets großen Rückhalt geben. Meinem Bruder MICHAEL danke ich dafür, dass er in schwierigen Situationen stets für mich da ist. PAUL war mir in dieser harten Zeit eine wichtige Stütze, und ich danke ihm insbesondere für seine Nachsicht und sein Verständnis.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- [1] „A Catalytic S_EAr Approach to Dibenzosiloles Functionalized at Both Benzene Cores”,
L. Omann, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10414–10418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279.
- [2] „Catalytic Access to Indole-Fused Benzosiloles by 2-Fold Electrophilic C–H Silylation with Dihydrosilanes”,
L. Omann, M. Oestreich,
Organometallics **2017**, *36*, 767–776.
- [3] „Electrophilic Formylation of Arenes by Silylium Ion Mediated Activation of Carbon Monoxide”,
L. Omann, Z.-W. Qu, E. Irran, H. F. T. Klare, S. Grimme, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2018**, *130*, 8433–8437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8301–8305.
- [4] „Thermodynamic *versus* kinetic control in substituent redistribution reactions of silylium ions steered by the counteranion”,
L. Omann, B. Pudasaini, E. Irran, H. F. T. Klare, M.-H. Baik, M. Oestreich,
Chem. Sci. **2018**, *9*, 5600–5607.
- [5] „Cleavage of Unactivated Si–C(sp³) Bonds with Reed’s Carborane Acids: Formation of Known and Unknown Silylium Ions”,
Q. Wu, Z.-W. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2018**, *130*, 9317–9320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.

Mitarbeit an Übersichtsartikeln:

- [6] „Cooperative Catalysis at Metal–Sulfur Bonds”,
L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich
Acc. Chem. Res. **2017**, *50*, 1258–1269.

Posterpräsentationen:

- [1] L. Omann, M. Oestreich, „A Catalytic S_EAr Approach to Dibenzosiloles Functionalized at Both Benzene Cores”,
ICIQ-Unicat Summer School, Berlin (Deutschland), 06. Juli **2015**.
- [2] L. Omann, M. Oestreich, „Catalytic Synthesis of Siloles by Sila-FRIEDEL–CRAFTS Reactions”,
ORCHEM, Weimar (Deutschland), 05. September **2016**.

Kurzvorträge:

- [1] L. Omann, „Catalytic Access to Silole Motifs by Sila-FRIEDEL–CRAFTS Reactions”,
Treffen der Chemiefonds-Stipendiaten, Berlin (Deutschland), 27. Mai **2016**.
- [2] L. Omann, „FRIEDEL–CRAFTS-type C–H Bond Silylation”,
Kolloquium an der Hokkaido Universität, Sapporo (Japan), 21. Juli **2016**.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation widmet sich dem Einsatz stabilisierter Silyliumionen in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden schwefelstabilisierte Silyliumionen zur direkten C–H-Silylierung von Aromaten eingesetzt. Diese Elektrophile wurden aus Hydrosilanen mit Hilfe einer zuvor berichteten kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung an Rutheniumthiolatkomplexen erzeugt. Damit gelang es, eine intramolekulare FRIEDEL–CRAFTS-artige Silylierung von *ortho*-silylierten Biphenylen zu entwickeln. Die Produkte dieser Reaktionen sind dibenzanellierte Silole, die als Bausteine π -konjugierter Polymere Einsatz finden. Daher sind katalytische Synthesen zum Aufbau polymerisierbarer Silolmotive, die mit zwei funktionellen Gruppen ausgestattet sind, von besonderem Interesse. Die entwickelte Vorschrift ermöglichte den katalytischen Zugang zu einer großen Bandbreite an Dibenzosilolen und erlaubte auch die Darstellung dichlorsubstituierter Motive sowie eines orthogonal difunktionalisierten Silols. In einem weiteren Projekt wurde dieses Konzept der Bindungsaktivierung dazu genutzt, anspruchsvollere Strukturen aufzubauen. Ausgehend von 2-arylsubstituierten Indolen und Dihydrosilanen wurden Indolobenzosilole zugänglich gemacht. Diese Reaktionssequenz entspricht einer zweifachen Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion und beginnt mit einer intermolekularen C3-Silylierung am Indolkern gefolgt von einem Ringschluss am benachbarten Arylring.

Neben der Entwicklung von Vorschriften für die elektrophile C–H-Silylierung gelang es uns auch, eine C–H-Formylierung von Aromaten zu verwirklichen. Anstelle von schwefelstabilisierten Silyliumionen wurden carboratanionstabilisierte Silyliumionen mit erhöhter LEWIS-Acidität zur Aktivierung von Kohlenmonoxid eingesetzt. Diese GATTERMANN–KOCH-Reaktion ermöglichte den direkten Zugang zu silylierten Aldehyden ausgehend von nicht aktivierten Aromaten. Neben Benzol und Toluol gingen sogar sterisch anspruchsvolles Mesitylen und elektronisch desaktiviertes Chlorbenzol diese Reaktion ein. Darüber hinaus wurden zwei Reaktionsprodukte kristallographisch charakterisiert und zeigen erstmals die Molekülstrukturen von Carbonylverbindungen, die durch eine Sili-cium-LEWIS-Säure aktiviert sind. DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe GRIMME deckten schließlich einen ungewöhnlichen Mechanismus auf, in welchem das Silyliumion zunächst mit dem Aromaten reagiert und das CO-Molekül dann am arenstabilisierten Silyliumion protoniert wird.

Bei dem Versuch Silyliumionen mit aromatischen Substituenten für eine potentielle intramolekulare C–H-Formylierung darzustellen, wurde eine hochselektive Substituentenaustauschreaktion beobachtet. Die Hydridabstraktion von Dimethylphenylsilan mit einem Tritylcarborat lieferte ausschließlich das Trimethylsilyliumcarborat. DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe BAIK lieferten eine Erklärung für diese Beobachtung und zeigten einen unerwarteten Reaktionsmechanismus auf.

ABSTRACT

This dissertation is devoted to the application of stabilized silylium ions in electrophilic aromatic substitution reactions.

We started with the use of sulfur-stabilized silylium ions for the direct C–H silylation of arenes. These electrophiles were generated from hydrosilanes according to a previously reported cooperative Si–H bond activation at ruthenium thiolate complexes. This concept facilitated an intramolecular FRIEDEL–CRAFTS-type silylation of *ortho*-silylated biphenyls. The products of these transformations are dibenzannulated siloles, which are useful building blocks for π -conjugated polymers. Therefore, catalytic syntheses to access polymerizable silole motifs decorated with two functional groups are highly desirable. We developed a protocol that enabled the synthesis of a wide range of dibenzosiloles, including dichloro-substituted motifs as well as an orthogonally difunctionalized silole. In a following project, this activation mode was used to access more sophisticated indolobenzosiloles starting from 2-aryl substituted indoles and dihydrosilanes. The reaction sequence corresponds to a two-fold Sila-FRIEDEL–CRAFTS reaction, which starts with an intermolecular C3 silylation at the indole core followed by a ring closure at the adjacent phenyl ring.

In addition to the development of protocols for the electrophilic C–H silylation we also established a method for the C–H formylation of arenes. Instead of sulfur-stabilized silylium ions, carborate-stabilized silylium ions with increased LEWIS-acidity were employed for the activation of carbon monoxide. This GATTERMANN–KOCH reaction allows for the direct access to silylated aldehydes from unactivated arenes. Besides benzene and toluene, even sterically demanding mesitylene and electronically deactivated chlorobenzene engaged in this reaction. Also, two products were crystallographically characterized for the first time showing the molecular structures of silicon LEWIS acid-activated carbonyl compounds. DFT calculations in collaboration with the GRIMME group finally revealed an unusual mechanism in which the silylium ion reacts first with the arene, followed by protonation of the CO molecule at the arene-stabilized silylium ion.

In an attempt to prepare silylium ions with aromatic substituents for a potential intramolecular C–H formylation we observed a highly selective substituent exchange reaction. The hydride abstraction from dimethylphenylsilane with a trityl carborate led to exclusive formation of the trimethylsilylium carborate. DFT calculations in collaboration with the BAIK group provided an explanation for this observation and revealed an unexpected reaction mechanism.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Die Reversibilität der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung	2
1.2	Erste Versuche zur FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung	5
1.3	Der Weg zur Isolierung von Silyliumionen in der kondensierten Phase	7
1.4	Einsatz von Silyliumionen in der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung nicht aktivierter Aromaten	12
1.5	Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen unter Verwendung von katalytisch erzeugten Siliciumelektrophilen	14
1.5.1	LEWIS-Säure-katalysierte Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen	14
1.5.2	BRØNSTED-Säure-katalysierte Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen	20
1.5.3	Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen durch kooperative Si–H- Bindungsaktivierung	23
1.6	Aufgabenstellung und Zielsetzung	28
2	SYNTHESE VON DIBENZOSILOLEN DURCH INTRAMOLEKULARE SILA-FRIEDEL–CRAFTS-REAKTION	31
2.1	Konzepte zum Ringschluss <i>ortho</i> -silylierter Biphenyle	31
2.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	34
2.3	Darstellung der Substrate	36
2.4	Untersuchung der Substratbreite	37
2.5	Fazit	41
3	SYNTHESE VON INDOLOBENZOSILOLEN DURCH ZWEIFACHE SILA-FRIEDEL–CRAFTS-REAKTION	43
3.1	Das Prinzip der zweifachen Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion	43
3.2	Optimierung der intermolekularen C–H-Silylierung	46
3.3	Optimierung der intramolekularen C–H-Silylierung	47

3.4	Synthese von kationischen Rutheniumthiolatkomplexen mit unterschiedlichen Gegenanionen	49
3.5	Optimierung der zweistufigen Reaktionssequenz	51
3.6	Darstellung der Substrate	54
3.7	Untersuchung der Substratbreite	54
3.8	Fazit	59
4	C–H-FORMYLIERUNG VON AROMATEN DURCH SILYLIUMIONVERMITTELTE AKTIVIERUNG VON KOHLENMONOXID	61
4.1	Das Konzept der Aktivierung von Proelektrophilen durch Silyliumionen	61
4.2	Orientierende Experimente und Optimierung der elektrophilen C–H-Formylierung	65
4.3	Untersuchung der Substratbreite	68
4.4	NMR-Spektroskopische Charakterisierung und unabhängige Darstellung der Produkte	70
4.5	Strukturbestätigung durch Isotopenmarkierungsexperimente und Kristallstrukturanalyse	73
4.6	Mechanistische Kontrollexperimente und Diskussion möglicher Reaktionspfade	76
4.7	Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durch DFT-Rechnungen	79
4.8	Versuche zur intramolekularen C–H-Formylierung	81
4.9	Fazit	81
5	SUBSTITUENTENAUSTAUSCHREAKTIONEN AN SILYLIUMIONEN	83
5.1	Darstellung des Trimethylsilyliumions durch selektive Substituentenaustauschreaktionen	83
5.2	NMR-Spektroskopische Charakterisierung und kristallographischer Nachweis des Trimethylsilyliumions	85
5.3	Einfluss des Gegenanions und des Substitutionsmusters am Siliciumatom auf die Substituentenaustauschreaktion	87
5.4	Mechanismus der Substituentenaustauschreaktion von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ mit Me_2PhSiH	90
5.5	Mechanismus der Substituentenaustauschreaktion von $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ mit MePh_2SiH	95

5.6	Untersuchung der Substratbreite	97
5.7	Fazit	99
6	DARSTELLUNG VON SILYLIUMIONEN DURCH PROTODESILYLIERUNG	101
6.1	Orientierende Experimente zur Protodesilylierung mit REEDs Säure	101
6.2	Fazit	103
7	ZUSAMMENFASSUNG	105

EXPERIMENTELLER TEIL

1	ALLGEMEINE ARBEITSWEISE	113
2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	119
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Rutheniumchlorid-komplexen (AAV 1)	119
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexen (AAV 2)	120
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>ortho</i> -Brombiphenylen mittels SUZUKI-MIYAURA-Kreuzkupplung (AAV 3)	121
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>ortho</i> -silylierten Biphenylen mittels reduktiver Metallierung (AAV 4)	122
2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>ortho</i> -silylierten Biphenylen mittels Brom-Lithium-Austausch (AAV 5)	123
2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dibenzo[<i>b,d</i>]silolen (AAV 6)	123
2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N-geschützten Indolen (AAV 7)	124
2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-arylsubstituierten Indolen (AAV 8)	125
2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolobenzosilolen mit einem Katalysator für beide Reaktionsschritte (AAV 9)	126
2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolobenzosilolen mit unterschiedlichen Katalysatoren für beide Reaktionsschritte (AAV 10)	127

2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Silyliumionen mit Boratgegenanion (AAV 11)	128
2.12	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Silyliumionen mit Carboratgegenanion (AAV 12)	128
2.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrophilen Formylierung von Aromaten durch silyliumionvermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid (AAV 13)	129
2.14	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unabhängigen Darstellung von Silylcarboxoniumionen (AAV 14)	130
3	BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE	131
3.1	Borat- und Carboratsynthesen	131
3.2	Darstellung von Rutheniumkomplexen	137
3.3	Darstellung von <i>ortho</i> -Brombiphenylen	146
3.4	Darstellung von <i>ortho</i> -silylierten Biphenylen	154
3.5	Darstellung von Dibenzo[<i>b,d</i>]silolen	161
3.6	Darstellung von N-geschützten Indolen	169
3.7	Darstellung von 2-arylsubstituierten Indolen	180
3.8	Darstellung von C5-substituierten Indolen	190
3.9	Darstellung von C3-silylierten Indolen	197
3.10	Darstellung von Indolobenzosilolen	198
3.11	Darstellung von Silyliumcarboraten	215
3.12	Darstellung von Silylcarboxoniumionen	217
3.13	Mechanistische Kontrollexperimente zur silyliumionvermittelten Aktivierung von Kohlenmonoxid	223
3.14	Darstellung von Hydrosilanen für Substituentenaustauschreaktionen	234
3.15	Darstellung von Silyliumionen durch Substituentenaustauschreaktionen	238
3.16	Mechanistische Kontrollexperimente zu Substituentenaustauschreaktionen von Silyliumionen	245

ANHANG

A1	KRISTALLSTRUKTURDATEN	251
A2	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	273
A3	LITERATURVERZEICHNIS	277

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Die Alkylierung aromatischer Verbindungen mit Halogenalkanen unter LEWIS-sauren Reaktionsbedingungen ist allgemein als FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion bekannt.^[1] Diese Errungenschaft aus dem Jahr 1877 war zweifelsohne ein Meilenstein in der organischen Chemie und ist bis heute eine der gängigsten Methoden, um Aromaten mit Alkylgruppen zu dekorieren.^[2] Gegenwärtig versteht man unter dem Begriff FRIEDEL–CRAFTS-artige Reaktionen nicht nur die in der Schlüsselarbeit vorgestellte Transformation, sondern viel mehr eine gesamte Reaktionsklasse, wie bereits von OLAH treffend formuliert wurde: „[...] *today we consider Friedel–Crafts-type reactions to be any isomerization, elimination, cracking, polymerization, or addition reaction taking place under the catalytic effect of Lewis acid type [...] or protic acids*“.^[3,4] Denn die Entdeckung von FRIEDEL und CRAFTS war nicht nur aus methodischer Sicht eine bedeutende, sondern stellt auch eine der ersten organischen Reaktionen dar, die durch eine LEWIS-Säure vermittelt werden.^[5]

Es waren dieselben Autoren, die bereits 14 Jahre zuvor mit der Synthese der ersten Organosiliciumverbindung einen entscheidenden Beitrag zur Siliciumchemie geliefert hatten.^[6] Dennoch gelang es erst ein ganzes Jahrhundert später, aromatische C–Si-Bindungen nach demselben Prinzip zu knüpfen.^[7] Entgegen der naheliegenden Analogie, war diese Reaktion nicht ohne Weiteres auf das höhere Homolog des Kohlenstoffatoms, das Element Silicium, übertragbar. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Unterschiede zwischen der Alkylierung und der Silylierung von Aromaten unter FRIEDEL–CRAFTS-Bedingungen diskutiert, die eng mit den Eigenschaften der jeweiligen Reaktionsintermediate, den Carbenium- bzw. Silyliumionen sowie den WHELAND-Komplexen^[8] zusammenhängen. Des Weiteren werden die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der elektrophilen C–H-Silylierung vorgestellt und aufgezeigt, wie in den jeweiligen Arbeiten inhärente Schwierigkeiten dieses Reaktionstyps erfolgreich überwunden wurden.

[1] a) C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725; b) C. Friedel, J. M. Crafts, *Bull. Soc. Fr.* **1877**, 27, 530.

[2] a) C. C. Price, *Org. React.* **1946**, 3, 1–82; b) N. O. Colloway, *Chem. Rev.* **1935**, 17, 327–392.

[3] a) G. A. Olah, *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Wiley-Interscience Publishers, New York, **1963**; b) M. Bandini in *Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations* (Hrsg.: M. Bandini, A. Umani-Ronchi), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1–16.

[4] L. Kürti, B. Czako, *Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, Burlington, **2005**, S.178.

[5] Einen geschichtlicher Überblick zur Verwendung von LEWIS-Säuren in FRIEDEL–CRAFTS-artigen Reaktionen bietet: G. A. Olah, *Friedel–Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience Publishers, New York, **1973**, S. 1–24.

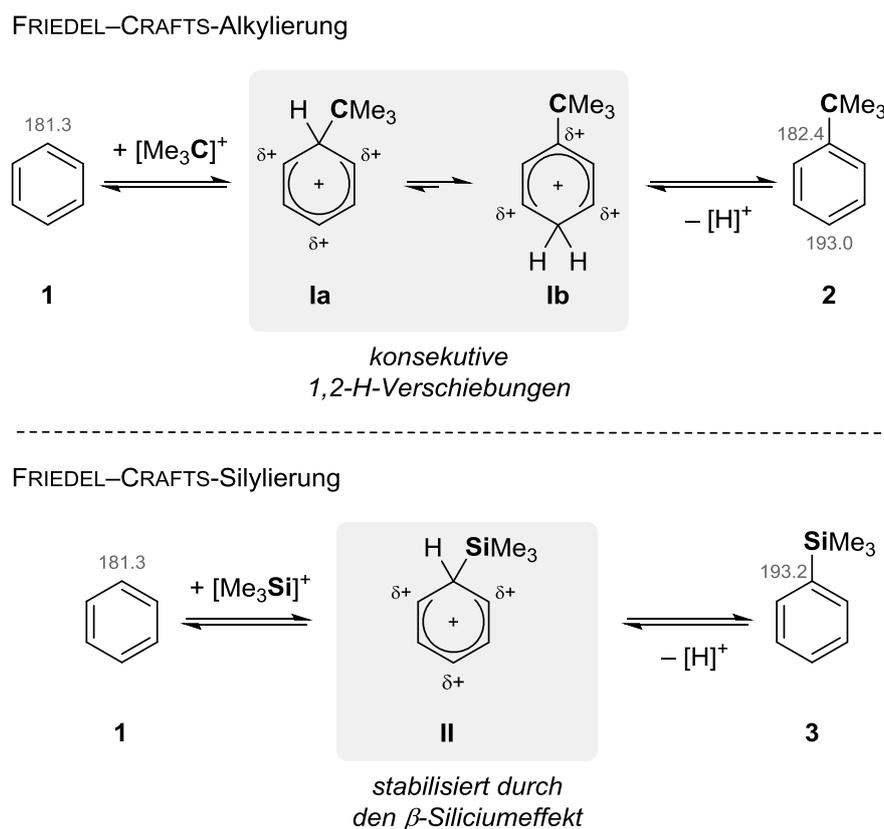
[6] C. Friedel, J. M. Crafts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28–32.

[7] Aktuelle Übersichtsartikel zur FRIEDEL–CRAFTS-artigen C–H-Silylierung: S. Bähr, M. Oestreich, *Pure Appl. Chem.* **2018**, 90, 723–731; b) S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 52–59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 52–59.

[8] Die Begriffe σ -Komplex und WHELAND-Komplex werden in dieser Arbeit sinngleich verwendet.

1.1 Die Reversibilität der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung

Die größte Herausforderung der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung liegt in der Reversibilität dieser Reaktion, was auch eine charakteristische Eigenschaft der verwandten FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung ist. Dieser Gemeinsamkeit liegen jedoch unterschiedliche Ursachen zugrunde, die nachfolgend an den Beispielen der elektrophilen aromatischen Substitution (S_EAr) von Benzol (**1**) mit den Kationen $[Me_3C]^+$ und $[Me_3Si]^+$ erläutert werden (Schema 1.1).^[9]



Schema 1.1: Die Reversibilität der FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung (oben) und FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung (unten; die Protonenaffinitäten sind in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben).

Die Reaktion von Benzol (**1**) mit $[Me_3C]^+$ verläuft über den WHELAND-Komplex **la**,^[10] der sich durch eine schnelle Abfolge von 1,2-H-Wanderungen zu anderen Protomeren umlagert (z.B. **la**→**lb**).^[11] In Abwesenheit einer Base stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Isomeren ein, wobei dieses auf Seiten von **lb** liegt (**lb** stabiler als **la**), da dort

[9] Gasphasenanalyse der elektrophilen aromatischen Substitution mit $[Me_3Si]^+$ und $[Me_3C]^+$: a) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314–1316; b) F. Cace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17–32.

[10] Auf die jeweiligen π -Komplexe wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Für die Beschreibung des π -Komplexes $[(C_6H_6)\cdot CMe_3]^+$ siehe: D. Heidrich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3343–3346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3208–3210.

[11] F. Caccace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776–6784.

die positive Ladung durch den α -ständigen Alkylsubstituenten besser stabilisiert wird.^[12] Die Deprotonierung von **I** liefert schließlich *tert*-Butylbenzol (**2**). Die Silylierung von Benzol (**1**) mit $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ verläuft analog, jedoch ist der WHELAND-Komplex **II** durch den β -Siliciumeffekt^[13] deutlich stabiler als **Ia**, und daher zeigt **II** auch eine geringere Tendenz zu Umlagerungen durch 1,2-H-Verschiebungen.^[11] Die Produkte der Reaktionen, alkyliertes bzw. silyliertes Benzol, weisen eine höhere BRØNSTED-Basizität auf als das Edukt Benzol, was aus dem Vergleich der Protonenaffinitäten ersichtlich ist ($\sim 12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als die von Benzol).^[14] Unter den BRØNSTED-sauren Reaktionsbedingungen einer FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion kann somit eine Rückreaktion, also Protodesilylierung bzw. Protodealkylierung, stattfinden. Entscheidend für die Möglichkeit der Rückreaktion ist aber die Stabilität des *ipso*-protonierten Aromaten (**Ia** bzw. **II**) relativ zu seinen an anderen Positionen protonierten Isomeren. Während die Protonierung von silyliertem Benzol **3** bevorzugt in *ipso*-Stellung erfolgt, ist die Basizität in der *para*-Position von alkyliertem Benzol **2** deutlich höher als am *ipso*-Kohlenstoffatom ($\sim 11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der erste Schritt der Rückreaktion, die *ipso*-Protonierung des Produktes, ist daher im Falle der Silylierung bevorzugt.

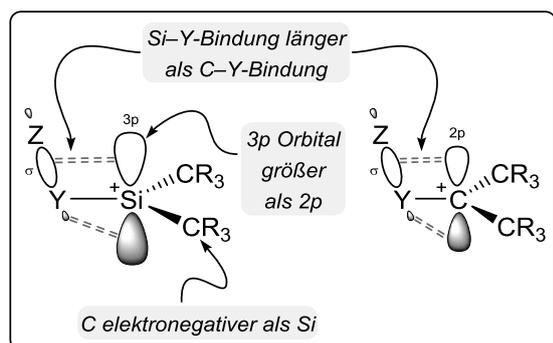


Abbildung 1.1: Unterschiede zwischen Silyliumionen und Carbeniumionen (Y,Z = Kohlenstoff-, Heteroatom).

Für die Betrachtung des zweiten Schrittes der Rückreaktion, der formalen Freisetzung des Carbenium- bzw. Silyliumions aus dem jeweiligen WHELAND-Komplex, müssen zunächst deren Stabilitätsunterschiede erläutert werden.^[15] Diese ergeben sich im Wesentlichen aus zwei fundamentalen Unterschieden zwischen den beiden Elementen Kohlenstoff und Silicium: Elektronegativität und Größe (Abbildung 1.1). Erstere ist im Falle von Silicium geringer (PAULING Elektronegativität 1.8 gegenüber

2.5 für Kohlenstoff). Daher sollte Silicium auch eine positive Ladung besser stabilisieren, und tatsächlich wurden trikoordinierte Silyliumionen schon früh in Gasphasenreaktionen nachgewiesen.^[16] Dieser Elektronegativitätsunterschied führt aber auch zu einer $\text{Si}^{\delta+}\text{--C}^{\delta-}$ -Polarisierung in Si–C-Bindungen. Somit wird in Silyliumionen von den am Silicium-

[12] P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471–1473.

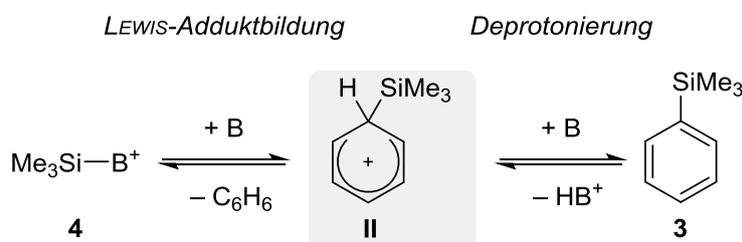
[13] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 485–496.

[14] Gasphasenanalyse der Protodesilylierung und Protodealkylierung: F. Cacace, M. E. Crestoni, G. de Pretis, S. Fornarini, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3099–3107.

[15] a) J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1244–1280; b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; c) P. P. Gaspar, *Science* **2002**, *297*, 785–786.

[16] Übersichtsartikel zur Chemie von Silyliumionen in der Gasphase: H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445–510.

atom gebundenen Kohlenstoffatomen zusätzliche Elektronendichte über das σ -Gerüst abgeführt. Der Größenunterschied zwischen den beiden Elementen führt auch zu verhältnismäßig größeren Bindungslängen in Siliciumverbindungen; typischerweise sind Si–C-Bindungen um etwa 25% länger als entsprechende C–C-Bindungen.^[17] Eine stabilisierende Hyperkonjugation durch benachbarte σ -Bindungen in Form einer $\sigma \rightarrow 3p$ -Wechselwirkung ist daher nur wenig effektiv (Abbildung 1.1). Darüber hinaus ist eine Mesomeriestabilisierung aufgrund gleichermaßen schwächerer $\pi \rightarrow 3p$ -Wechselwirkung auch geringer ausgeprägt (nicht gezeigt). Folglich ist die positive Ladung in diesen Zwischenstufen zum größten Teil am Siliciumatom selbst lokalisiert. Silyliumionen reagieren daher mit nahezu allen denkbaren σ - und π -Donoren, was deren Isolierung in der kondensierten Phase erheblich erschwert. Dieser enorme Reaktivitätsunterschied zwischen Carbenium- und Silyliumionen lässt die Freisetzung von letzterem aus einem WHELAND-Komplex ungünstig erscheinen (vgl. Schema 1.1 **Ia** \rightarrow **1** gegenüber **II** \rightarrow **1**). Dieser Reaktionsschritt muss jedoch nicht zwangsläufig über einen unimolekularen Mechanismus ablaufen. Frühe Gasphasenexperimente haben bereits gezeigt, dass die Protodesilylierung durch Eingreifen eines externen Nucleophils erleichtert wird und daher sogar schneller abläuft als die analoge Protodealkylierung.^[14] Im einfachsten Fall übernimmt diese Funktion die in der Reaktion zugesetzte Base (Schema 1.2, **II** \rightarrow **4** gegenüber **II** \rightarrow **3**). Der Energiegewinn durch Bildung eines stabilen LEWIS-Adduktes begünstigt daher die scheinbar endergonische Freisetzung des Elektrophils.^[18]



Schema 1.2: Die Rolle der Base in der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Protodesilylierung günstiger ist als die Silylierung von Aromaten. In einer FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung liegt daher das Gleichgewicht der Reaktion im Allgemeinen auf Seiten der Edukte.^[14] Entscheidend für eine erfolgreiche Hinreaktion ist deshalb die Wahl der Base, wobei folgende Parameter zu berücksichtigen sind:^[9a,19]

[17] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rapport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303.

[18] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Protodesilylierung ist die Protonierung des aromatischen Silans: a) R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4804–4806; b) I. Szele, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2733–2737.

[19] G. A. Olah, T. Bach, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3770–3771.

- Eine LEWIS-Adduktbildung wird durch sterisch anspruchsvolle, schwach nukleophile Basen reduziert (**II**→**3** günstiger als **II**→**4**).
- Aufgrund der hohen Oxophilie des Siliciumatoms sind stickstoffhaltige Basen solchen, die auf Sauerstoff basieren, vorzuziehen.
- Die Acidität der korrespondierenden Säure sollte gering sein (**II**→**3** günstiger als **3**→**II**). Eine irreversible Entfernung von Protonen wäre die ideale Lösung (z.B. in Form von Diwasserstoff).

In den vergangenen Jahren wurden unterschiedliche Konzepte zur Lösung dieses Problems entwickelt und somit beachtliche Fortschritte auf dem Gebiet der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung errungen, die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt werden.^[20]

1.2 Erste Versuche zur FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung

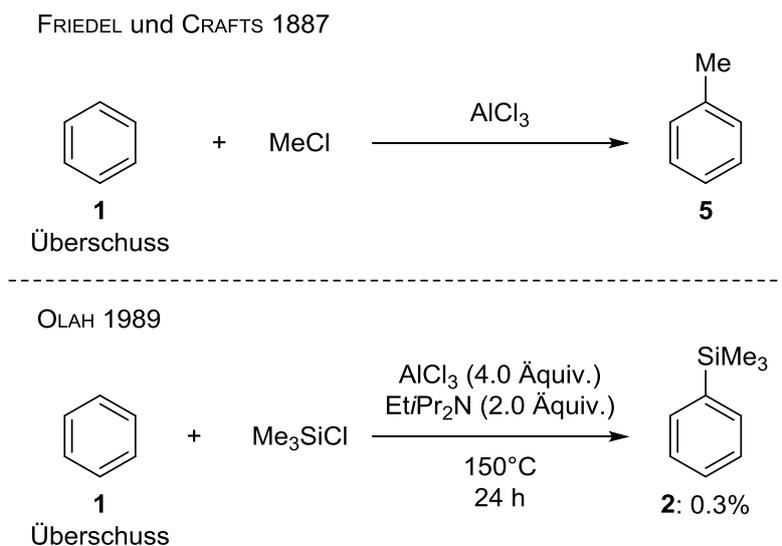
Die ersten Versuche zur elektrophilen Silylierung von Aromaten waren eng an die Bedingungen der analogen Alkylierung angelehnt. In ihrer Schlüsselarbeit stellten FRIEDEL und CRAFTS unter anderem die Alkylierung von Benzol (**1**) mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (AlCl_3) vor (**1**→**2**, Schema 1.3).^[1,21] Unter nahezu identischen Reaktionsbedingungen, aber durch Zugabe eines Überschusses an HÜNIG-Base ($\text{Et/Pr}_2\text{N}$), gelang es schließlich OLAH erstmals^[22] eine elektrophile Silylierung von Benzol in Spuren nachzuweisen (**1**→**3**).^[19,23]

[20] In dieser Arbeit werden ausschließlich die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung diskutiert. Einen Überblick über unterschiedliche Konzepte zur Silylierung nicht aktivierter C–H-Bindungen liefern: a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975; b) R. Sharma, R. Kumar, I. Kumar, B. Singh, U. Sharma, *Synthesis* **2015**, 3645–3668; c) Z. Xu, W.-S. Huang, J. Zhang, L.-W. Xu, *Synthesis* **2015**, 3645–3668; d) Y. Yang, C. Wang, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1226–1279; für eine übergangsmetallfreie C–H-Silylierung siehe: e) A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84; diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: f) W.-B. Liu, D. P. Schuhman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867–6879; g) S. Banerjee, Y. F. Yang, I. D. Jenkis, Y. Liang, A. A. Toutov, W.-B. Liu, D. P. Schuhman, R. H. Grubbs, B. M. Stoltz, E. H. Krenske, K. N. Houk, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6880–6887.

[21] Die Autoren berichteten bereits in ihrer Schlüsselarbeit über die Bildung von höher siedenden Nebenprodukten. Mehrfach alkylirtes Benzol ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

[22] Für eine noch ältere Präzedenz, die aber vermutlich über einen anderen Mechanismus abläuft, siehe: A. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 307–314.

[23] LEWIS-Säure-vermittelte Substituentenaustauschreaktionen des Silans sind vermutlich auch verantwortlich für die geringe Ausbeute der Reaktion (siehe auch Kapitel 5).



Schema 1.3: Frühes Beispiel einer FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung von Benzol im Vergleich zu den klassischen Reaktionsbedingungen einer FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung.

Der Austausch von Benzol gegen das elektronenreichere Ferrocen (**6**) lieferte schließlich ein verbessertes Ergebnis (**6**→**7**, Schema 1.4).^[24,25] OLAH wählte hierfür erneut eine Kombination aus Chlorsilan und AlCl₃ als Silylierungsreagenzien sowie Et/Pr₂N als Protonenakzeptor, dennoch waren die isolierten Ausbeuten an silyliertem Ferrocen **7** gering. Ein anderes Konzept zur Erzeugung eines für eine S_EAr-Reaktion geeigneten Siliciumelektrophils wurde bereits zuvor von SIMCHEN in der C3-selektiven Silylierung von Indolen und Pyrrolen (nicht gezeigt) vorgestellt (**8a**→**9aa**).^[26] Die Anwendung von Silyltriflaten (R₃SiOTf),^[27] die mit einer im Vergleich zu Silylchloriden (R₃SiCl) höheren Elektrophilie ausgestattet sind, machten den Zusatz einer LEWIS-Säure überflüssig. Lediglich ein großer Überschuss an Base (Et₃N) musste zugesetzt werden, um die Reaktion voranzutreiben. Damit gelang die Reaktion von Indol **8a** mit Me₃SiOTf bei Raumtemperatur und ermöglichte die Isolierung von silyliertem Indol **9aa** in einer synthetisch nützlichen Ausbeute. Ein möglicher Grund für die höhere Reaktivität von Silyltriflaten im Gegensatz zu Silylchloriden könnte im unterschiedlichen Aktivierungsmodus der beiden Proelektrophile liegen. Während Chlorsilane über eine η¹-Koordination an die LEWIS-Säure aktiviert werden (**III**+**IV**→**V**),^[19] kommt es bei Silyltriflaten in Gegenwart von Aminen zur Bildung kationischer, donorstabilisierter Silyliumionen (**VI**+**VII**→**VIII**).^[28]

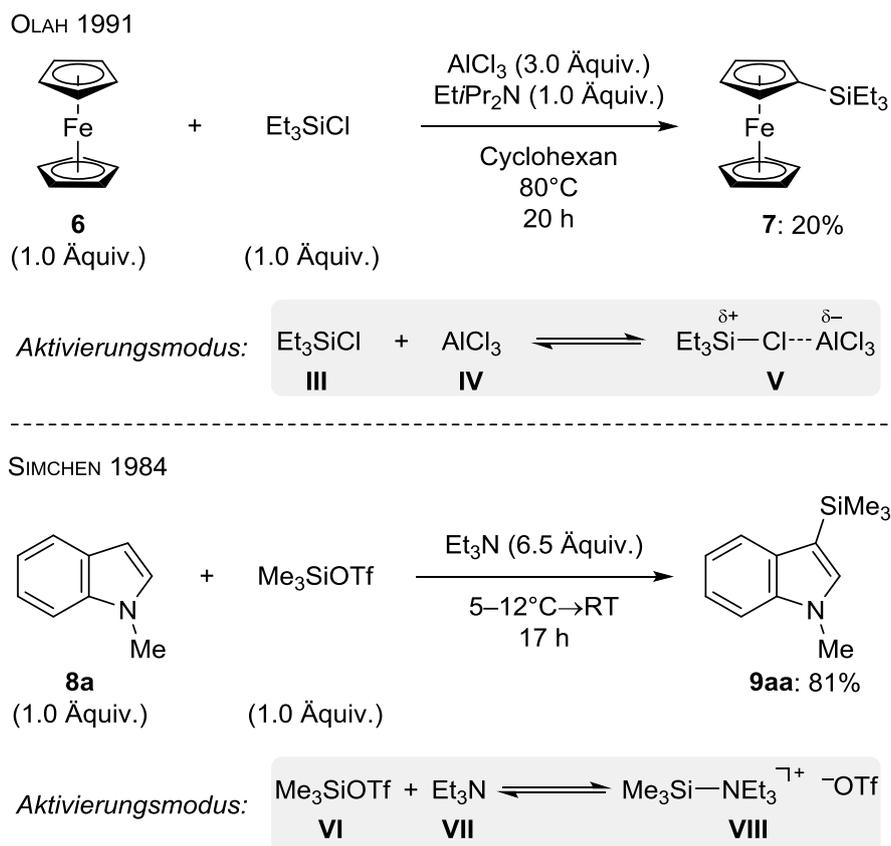
[24] Die elektrophile Silylierung von Ferrocen mit Aminochlorsilanen war bereits zuvor von SOLLÖT und PETERSON, JR. gezeigt worden: G. P. Sollott, W. R. Petersen, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *99*, 5054–5056.

[25] G. A. Olah, T. Bach, G. K. S. Prakash, *New. J. Chem.* **1991**, *115*, 571–574.

[26] U. Frick, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 929–930.

[27] Silyltriflate werden durch Protonierung von Hydrosilanen mit Trifluormethansulfonsäure erhalten: E. J. Corey, H. Cho, C. Rückner, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3455–3458.

[28] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1–26.



Schema 1.4: Frühe Beispiele von FRIEDEL–CRAFTS–Silylierungen elektronenreicher Aromaten mit unterschiedlicher Erzeugung von Siliciumelektrophilen.

Dennoch gelang es lange Zeit nicht, einfache, nicht aktivierte Benzolderivate in nennenswerten Ausbeuten über eine C–H–Silylierung nach FRIEDEL und CRAFTS zu verwirklichen.^[29] Hierzu mussten zunächst noch reaktivere Siliciumelektrophile in der kondensierten Phase zugänglich gemacht werden.

1.3 Der Weg zur Isolierung von Silyliumionen in der kondensierten Phase

Die Isolierung eines trikoordinierten, kationischen Silyliumions (R_3Si^+), dem höheren Homolog des Carbeniumions (R_3C^+), beschäftigte die Synthesegemeinschaft über viele Jahrzehnte hinweg und gelang schließlich erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts.^[30,31] Lange Zeit

[29] Für ein spezielles Beispiel zur elektrophilen C–H–Silylierung von Anthracen mit $\text{PcSi}(\text{AlCl}_4)_2$ (Pc = Phthalocyanin) bei 200°C , siehe: C. Ungurenaşu, *Rev. Roum. Chim.* **1998**, *43*, 1087–1089.

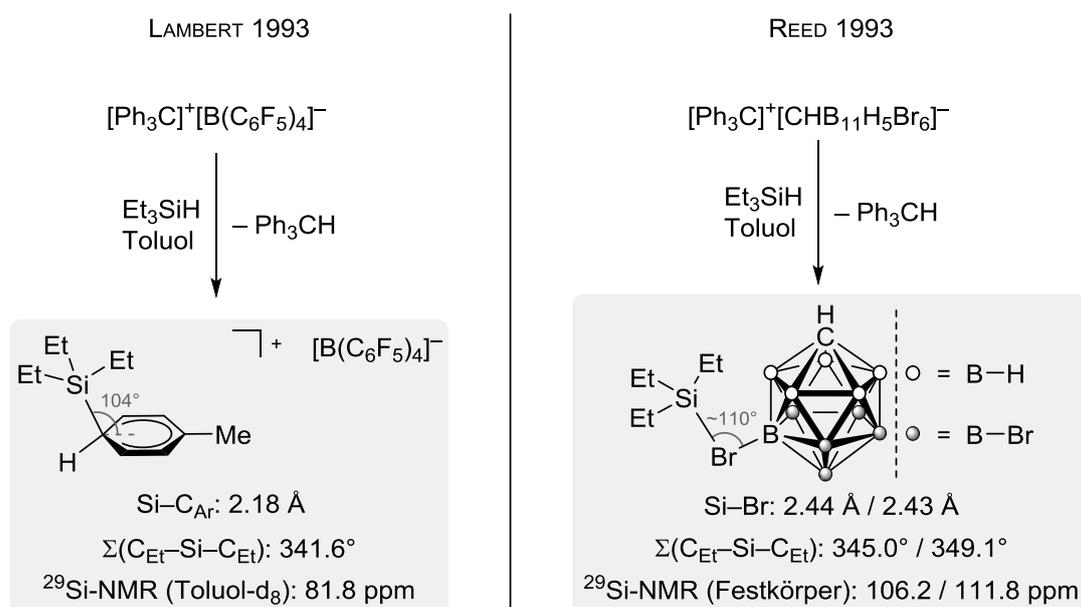
[30] Folgende Übersichtsartikel geben einen geschichtlichen Überblick über die Isolierung von Silyliumionen: a) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Res.* **2007**, *75*, 95–110; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; c) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 115–215; d) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, I. S. Ignateyev, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *696*, 1331–1340; e) J. B. Lambert, Y. Thao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.*

von Silyliumionen.^[36] Denn im Unterschied zu den vorangegangenen Reaktionen wird in dieser Reaktion das für Silyliumionen hinreichend inerte Nebenprodukt Triphenylmethan (Ph_3CH) gebildet. Die in den anderen Reaktionen gebildeten Abfallprodukte, wie Methanol (MeOH) oder Silberchlorid (AgCl), stellten sich später als zu nukleophil heraus und vereitelten die Bildung von Silyliumionen.^[37]

Als mit der COREY-Reaktion das Problem eines geeigneten Nukleofugs gelöst war, galt es nun das zur damaligen Zeit am wenigsten nukleophile Anion, das Perchloratanion ($[\text{ClO}_4]^-$), durch ein noch schwächer koordinierendes Gegenanion zu ersetzen. Der Fortschritt auf dem Gebiet der Silyliumionenchemie war daher eng mit der Entwicklung schwach koordinierender Anionen (*WCA*, *weakly coordinating anions*) verknüpft.^[38] LAMBERT testete zunächst eine Reihe unterschiedlicher Borate, wie Tetrafluorborat ($[\text{X}]^- = [\text{BF}_4]^-$) oder Tetraphenylborat ($[\text{X}]^- = [\text{BPh}_4]^-$) in der Hydridabstraktion von Hydrosilanen mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{X}]^-$ (nicht gezeigt);^[30e] doch ohne Erfolg. In beiden Fällen kam es zur Zersetzung dieser Gegenanionen. Der Durchbruch gelang schließlich durch Verwendung des perfluorierten Tetraphenylborats ($[\text{X}]^- = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$),^[39,40] das sich nicht nur aufgrund der Fluorsubstituenten als hinreichend elektronenarm herausstellte, sondern auch durch die stabilen $\text{C}(\text{sp}^2)$ -F-Bindungen der hohen Fluorophilie eines Silylkations standhalten konnte.^[41] Durch Umsetzung des Tritylsalzes $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mit Et_3SiH in Toluol gelang es LAMBERT, eine Siliciumverbindung mit einer bislang beispiellosen ^{29}Si -NMR-Tieffeldverschiebung ($\delta = 81.8$ ppm in Toluol- d_8) herzustellen (Schema 1.6, links).^[40,42] Doch die chemische Verschiebung eines wirklich „freien“ Trialkylsilyliumions in der Gasphase war bereits zuvor mit $\delta = 356$ ppm berechnet worden.^[43] Die Kristallstruktur der Verbindung brachte schließlich die Erklärung für die deutliche Abweichung zwischen den berechneten und experimentell gemessenen Werten.^[44] Entgegen der ursprünglichen Annahme der Autoren liegt das so hergestellte

-
- [36] Der Halogen–Wasserstoff-Austausch zwischen Alkylhalogeniden und Alkanen in Gegenwart von AlCl_3 war bereits bekannt gewesen. Die COREY-Reaktion ist daher auch unter der BARTLETT–CONDON–SCHNEIDER-Reaktion bekannt: B. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.
- [37] Sogar Silber(I)–Bromid reagiert mit Silyliumionen unter Bildung von Silylbromiden (Lit. [15b]).
- [38] Aktuelle Übersichtsartikel zu schwach koordinierenden Anionen: a) M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178–14221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024; b) T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.
- [39] Das Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurde erstmals zur Darstellung eines kationischen Zirconocenkomplexes eingesetzt: J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.
- [40] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383–384; b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.
- [41] Zuvor hatten KIRA und SAKURAI den Einsatz von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl) mit $\text{C}(\text{sp}^3)$ -F-Bindungen im COREY-Hydridtransfer untersucht und festgestellt, dass das gebildete Silyliumion durch Fluoridabstraktion des Anions zum Fluorsilan abreagiert: M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.
- [42] In Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen von Carbeniumionen im ^{13}C -NMR-Spektrum, ist die ^{29}Si -NMR-Tieffeldverschiebung ein allgemein akzeptiertes Kriterium zur Bestimmung des Silyliumionencharakters von kationischen Siliciumverbindungen: G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.
- [43] G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7737–7742.
- [44] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.

Silyliumion nämlich nicht als dreifach koordinierte Verbindung vor,^[45] sondern wird durch ein Molekül Toluol stabilisiert. Gegen eine trikoordinierte Siliciumverbindung spricht nicht nur die geringe Entfernung zum Aromaten ($\text{Si}-\text{C}_{\text{Ar}} = 2.18 \text{ \AA}$), sondern auch die gut erkennbare Pyramidalisierung der Triethylsilylgruppe; die Summe aller $\text{C}_{\text{Et}}-\text{Si}-\text{C}_{\text{Et}}$ -Bindungswinkel von 341.6° weicht deutlich vom Idealwert einer trigonal planaren Geometrie von 360° ab. Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Winkel zwischen der vom Benzolring aufgespannten Ebene und der Silylgruppe von 104° , der zwischen dem eines idealen π -Komplexes (90°) und dem eines idealen σ -Komplexes (125°) liegt.



Schema 1.6: Darstellung von lösungsmittelstabilisierten sowie gegenanionstabilisierten Silyliumionen nach LAMBERT bzw. REED.

Zur gleichen Zeit untersuchte REED im Zuge seiner Arbeiten zur Darstellung und Anwendung von *closo*-Carboratanionen^[46,47] den Einsatz derselbigen in der Synthese von Silyliumionen nach COREY mit Tritylsalzen des Typs $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$; Schema 1.6, rechts).^[48] Für das in der Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit Et_3SiH gebildete Silyliumion wurde mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie eine Verschiebung von

[45] LAMBERTS Annahme eines „silyl cations with no coordination to anion and distant coordination to solvent“ wurde von mehreren Seiten scharf kritisiert: a) Ref [12]; b) L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 215, 433–443; c) L. Pauling, *Science* **1994**, 263, 983; d) G. A. Olah, G. Rasul, X.-y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, 263, 983–985; f) C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, 263, 985–986.

[46] Übersichtsartikel zum Einsatz von Carboraten in der Silyliumionenchemie: a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 121–128; b) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677; c) Ref [15b].

[47] In der Literatur wird häufig der irreführende Begriff „Carboran“ für das einfach negative geladene Anion verwendet. In dieser Arbeit wird durchwegs der Begriff „Carborat“ verwendet, um Missverständnissen vorzubeugen.

[48] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, 262, 402–404; b) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelínek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384–386; c) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, 14, 3933–3941.

~109 ppm gemessen. Dieser Wert war zwar deutlich weiter tieffeldverschoben als jener von LAMBERT gemessene Wert für [(Toluol)·SiEt₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ ($\Delta\delta(^{29}\text{Si}) \sim 27 \text{ ppm}$),^[49] aber dennoch weit entfernt von dem, was für ein trikoordiniertes Silyliumion zu erwarten wäre. Auch hier lieferte die Einkristallstrukturanalyse Aufschluss. Dieses Mal koordinierte das Anion selbst über eines der Bromatome an das Siliciumatom. Folglich ist die Silylgruppe deutlich pyramidalisiert. Die Summe aller C_{Et}-Si-C_{Et}-Bindungswinkel wurde für REEDS Silyliumion je nach Kristallmodifikation zu 345.0° bzw. 349.1° bestimmt und ist somit deutlich näher am Idealwert (360°) als das analoge Silyliumion nach LAMBERT (341.6°). Das lässt den Schluss zu, dass ersteres auch einen etwas höheren Silyliumionencharakter aufweist. Die lange Si-Br-Bindung von ~2.43 Å deutet zudem auf eine vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung mit geringem kovalenten Anteil hin.^[15b,48c] Diese strukturellen Parameter gemeinsam mit der ausgeprägten ²⁹Si-NMR-Tieffeldverschiebung ließen REED zu dem Schluss kommen, dass der Begriff „silyliumionenartig“ die treffendste Beschreibung für diese Verbindungen sei.^[50,51]

Die beiden vorgestellten Klassen von Silyliumionen zählen heute zu den prominentesten Vertretern ihrer Art.^[52] Insbesondere die carboratstabilisierten Silyliumionen etablierten sich in jüngster Zeit aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität als nützliche Katalysatoren für verschiedene Transformationen.^[53] Während sich LAMBERTS Silyliumionen üblicherweise bereits bei Raumtemperatur langsam zersetzen,^[54] sind REEDS Silyliumionen selbst bei einer Temperatur von 100°C über einen längeren Zeitraum stabil.^[55] Ursache für

-
- [49] Zum besseren Vergleich müsste man die durch Festkörper-NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten von [(Toluol)·SiEt₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ heranziehen. Obschon diese in Lit. [40b] veröffentlicht wurden ($\delta(^{29}\text{Si}) = 94.3 \text{ ppm}$), widerlegten verschiedene Arbeitsgruppen dieses Ergebnis. LAMBERT hatte durch lösungsmittelfreie Reaktionsführung das hydrosilanstabilisierte Silyliumion [Et₃Si-H-SiEt₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ isoliert. Ein Entfernen des stabilisierenden Donors (Lösungsmittel oder Hydrosilan) führte zu einer Zersetzung des Silyliumborats: a) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481; siehe auch: c) T. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123–3126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3033–3036.
- [50] Weitere in der Silyliumionenchemie verwendete Carboratanionen sind: a) [CHB₁₁Me₅X₆]⁻ (X = Cl, Br): D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; b) [CRB₁₁F₁₁]⁻ (R = H, Me, Et): S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225; c) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [51] Für kationische, tetrakoordinierte Siliciumverbindungen gibt es keine von der IUPAC empfohlene Bezeichnung. In dieser Arbeit werden solche Verbindungen, insbesondere wenn der vierte Ligand am Siliciumatom ein nur schwach koordinierender ist (aromatisches Lösungsmittel oder WCA), der Einfachheit halber als „Silyliumionen“ bezeichnet, obschon dieser Begriff dreifach koordinierten, einfach positiv geladenen Siliciumverbindungen vorbehalten ist: T. Damhus, R. M. Hartshorn, N. G. Connelly, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.
- [52] Ein weiteres, für Silyliumionen bisweilen verwendetes Gegenanion ist das dianionische *closo*-Borarat [B₁₂Cl₁₂]²⁻, welches eine mit *closo*-Carboraten vergleichbare Stabilität aufweist. Der Nachteil dieses Anions besteht jedoch in der geringen Löslichkeit seiner Salze in vielen aromatischen Lösungsmitteln: M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [53] Eine aktuelle Übersicht zur katalytischen C–H-Arylierung von nicht aktivierten C–H-Bindungen durch silyliumionenvermittelte C–F-Bindungsaktivierung bietet: H. F. T. Klare, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6999–7002.
- [54] Die Zersetzung des Boratanions erfolgt unter Bildung von B(C₆F₅)₃: C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190 (siehe auch Kapitel 5).
- [55] Diesen Schluss lassen sowohl die in Lit. [53] vorgestellten Reaktionen zu, als auch die Ergebnisse der hier vorliegenden Doktorarbeit (siehe Kapitel 4.3).

die außergewöhnlich hohe Stabilität dieser Salze ist die ausgeprägte chemische Beständigkeit der *closo*-Carborate. Diese ist das Resultat einer effektiven Delokalisierung der negativen Ladung über das gesamte ikosaedrische Grundgerüst. Man spricht in diesem Zusammenhang daher häufig von „ σ -Aromatizität“ oder „dreidimensionaler Aromatizität“.^[56] Darüber hinaus verfügen Silyliumcarborate über sehr gute Kristallisationseigenschaften.^[57] Die Kristallisation von Silyliumboraten stellt hingegen aufgrund der Bildung von Ölen eine große Herausforderung dar.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es LAMBERT und REED schließlich gemeinsam gelang, ein „freies“, trikoordiniertes Silyliumion zu erzeugen. Bei sterisch abgeschirmtem $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ war keinerlei Wechselwirkung zu Anion oder Lösungsmittelmolekülen nachweisbar (nicht gezeigt).^[31]

1.4 Einsatz von Silyliumionen in der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung nicht aktivierter Aromaten

Obwohl die Darstellung aren- bzw. gegenanionstabilisierter Silyliumionen bereits seit Beginn der 1990er Jahre bekannt war, gelang es erst Jahre später, die hohe Elektrophilie dieser Intermediate für die C–H-Silylierung nicht aktivierter Aromaten zu nutzen. So berichtete KAWASHIMA über die intramolekulare FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion von *ortho*-silyliertem Biphenyl **10aa** zu Dibenzosilol **11aa** in 84% isolierter Ausbeute (Schema 1.7, oben).^[58] Für den Mechanismus der Reaktion wurde vorgeschlagen, dass die Hydridabstraktion nach COREY mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ein Siliciumkation erzeugt, das durch die benachbarte Phenylgruppe in Form von WHELAND-Komplex **XIV** stabilisiert wird. Ein Überschuss an 2,6-Lutidin (**XV**) fängt dessen acidifiziertes Proton irreversibel ab. Die Autoren führten jedoch keine mechanistischen Kontrollexperimente durch. Bei genauerer Betrachtung der Reaktionsbedingungen fällt auf, dass die Pyridinbase vor dem Tritylsalz zugegeben wird. In einem alternativen Reaktionspfad könnte daher die Bildung eines 2,6-lutidin-stabilisierten Silyliumions beteiligt sein (nicht gezeigt).^[59,60]

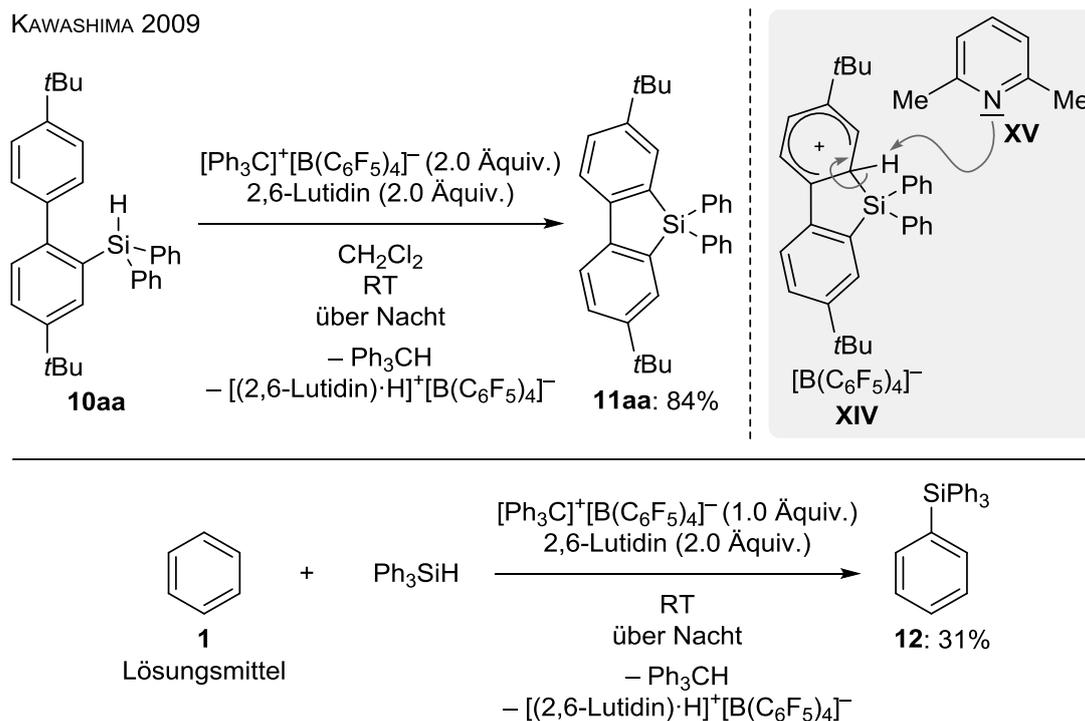
[56] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.

[57] Eine Übersicht verschiedenster mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierter, kationischer Intermediate mit Carboratgegenanion findet sich in Lit. [46a].

[58] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193; b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.

[59] Gegen die Beteiligung eines arenstabilisierten Silyliumions spricht das Verwenden von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel in dieser Reaktion, in dem eine rasche Zersetzung bei Raumtemperatur unter Bildung von Chlorsilanen beobachtet worden war: M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottoson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120–5131.

[60] In Abwesenheit einer Base sind Nebenreaktionen infolge von Substituentenaustauschreaktionen am Siliciumatom zu erwarten. Diese für Silyliumionen typische Reaktionen werden ausführlich in Kapitel 5 diskutiert. Siehe auch: S. Bähr, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5613–5622.



Schema 1.7: Intramolekulare (oben) und intermolekulare (unten) FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung von nicht aktivierten Aromaten mit Silyliumionen.

Dieselbe Gruppe berichtete auch über die intermolekulare FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung von Benzol mit Triphenylsilan zur Darstellung von Tetraphenylsilan (Schema 1.7, unten).^[58b,61] Obwohl die Ausbeute der Reaktion mit 31% nur moderat war, zeigt dieses Beispiel die Durchführbarkeit dieser anspruchsvollen C–H-Silylierung mit kationischen Siliciumelektrophilen.^[62,63] Beide vorgestellten Reaktionen sind aus methodischer Sicht nur wenig interessant, da in beiden Fällen stöchiometrische Mengen von wertvollem $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ benötigt werden. Aus konzeptioneller Sicht jedoch waren diese Arbeiten entscheidend für die Entwicklung neuartiger Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen, die es schließlich ermöglichten, katalytisch erzeugte Siliciumelektrophile in S_EAr -Reaktionen einzusetzen. Diese Methoden sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

[61] Es ist nicht eindeutig klar, ob die vierte Phenylgruppe in Ph_4Si aus Benzol stammt. Es ist heute allgemein bekannt und akzeptiert, dass $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ Substituentenaustauschreaktionen zwischen Hydrosilanen vermittelt (siehe Kapitel 5). Dieser Reaktionspfad würde ebenso die Bildung von Tetraphenylsilan aus Triphenylsilan erklären.

[62] Weitere verwandte Arbeiten dieser Gruppe: a) H. Arai, T. Kurihara, K. Mochida, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6649–6652; b) H. Arai, Y. Yano, K. Nakabayashi, S. Yamaguchi, M. Yamamura, K. Mochida, T. Kawashima, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 6314–6319; c) H. Arai, K. Nakabayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Molecules* **2016**, 21, 999–1005.

[63] Auch MÜLLER berichtete über die Deprotonierung von $[(Toluol)\cdot SiPr_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ mit Trimesitylphosphin: M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, 32, 6736–6744.

1.5 Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen unter Verwendung von katalytisch erzeugten Siliciumelektrophilen

Basierend auf den vorgestellten Arbeiten wurden in den letzten Jahren verschiedene Katalysatorsysteme entwickelt, die durch eine Kombination entsprechender Basen und Gegenanionen in der Lage sind, hinreichend reaktive Siliciumelektrophile aus Hydrosilanen zu erzeugen.^[20,64] Diese können im Wesentlichen in drei Klassen zusammengefasst werden, auf die in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen wird:

- LEWIS-Säure-Katalyse
- BRØNSTED-Säure-Katalyse
- Kooperative Katalyse mit einem frustrierten LEWIS-Paar-artigen System

1.5.1 LEWIS-Säure-katalysierte Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen

Seit der Pionierarbeit von PIERS hat sich die Bor-LEWIS-Säure $B(C_6F_5)_3$ als überaus bedeutendes Reagenz zur katalytischen Erzeugung von Siliciumelektrophilen aus Hydrosilanen etabliert.^[65,66] Die Aktivierung erfolgt dabei durch η^1 -Koordination des Hydrosilans an das Boran (**XIII**+**XVI**→**XVII**, Schema 1.8, oben), wobei eine formale Elektronenlücke am Siliciumatom gebildet wird. Dieser Aktivierungsmodus wurde sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Berechnungen belegt.^[67]

INGLESON nutzte schließlich dieses Konzept zur C–H-Silylierung von elektronenreichen Heteroaromaten (Schema 1.8, unten).^[68,69] Die Reaktion von 2-Methylthiophen (**13**) mit Triphenylsilan (Ph_3SiH) in Gegenwart katalytischer Mengen an $B(C_6F_5)_3$ sowie 2,6-Dichlorpyridin lieferte das gewünschte C2-silylierte Produkt **14** in 56% Ausbeute. Eine detaillierte NMR-spektroskopische Analyse zeigte zudem, dass eine Vielzahl unterschiedlicher hydro-

[64] In dieser Arbeit werden nur Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen vorgestellt. Ein vollständiger Überblick zur elektrophilen Si–H-Bindungsaktivierung von Hydrosilanen findet sich in: M. C. Lipke, A. L. Libermann-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2394.

[65] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.

[66] Eine Übersicht der Si–H- und H–H-Bindungsaktivierung mit $B(C_6F_5)_3$ findet sich in: a) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5324–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218.

[67] D. J. Pars, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; c) K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512; d) A. Y. Houghton, J. Huirmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tounonen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.

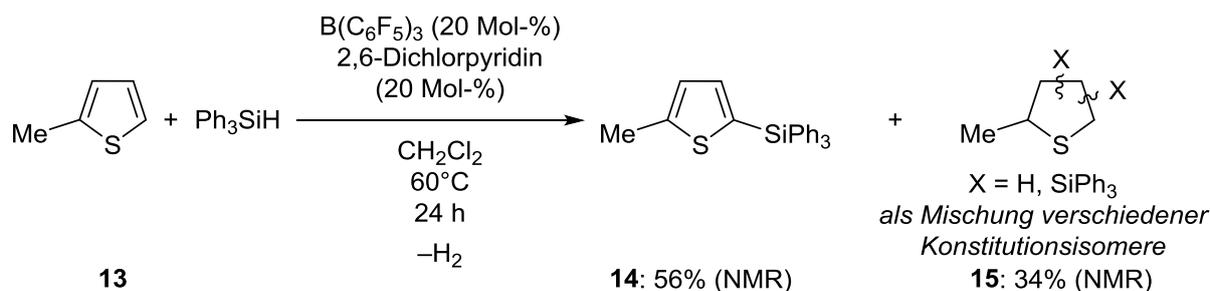
[68] Eine noch ältere Präzedenz ist die Reduktion von Indol zu Indolin mit Überschuss an Hydrosilan in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$. Diese Reaktion könnte auch über eine FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung ablaufen: M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912–4915.

[69] L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5270–5272.

silylierter bzw. hydrierter Nebenprodukte **15** gebildet wurden, was diese Arbeitsgruppe dazu bewegte, eine sorgfältige mechanistische Studie dieser Reaktion durchzuführen.

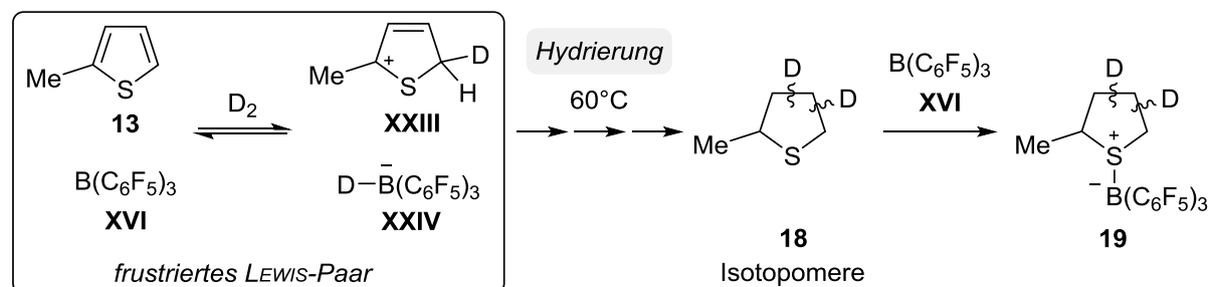
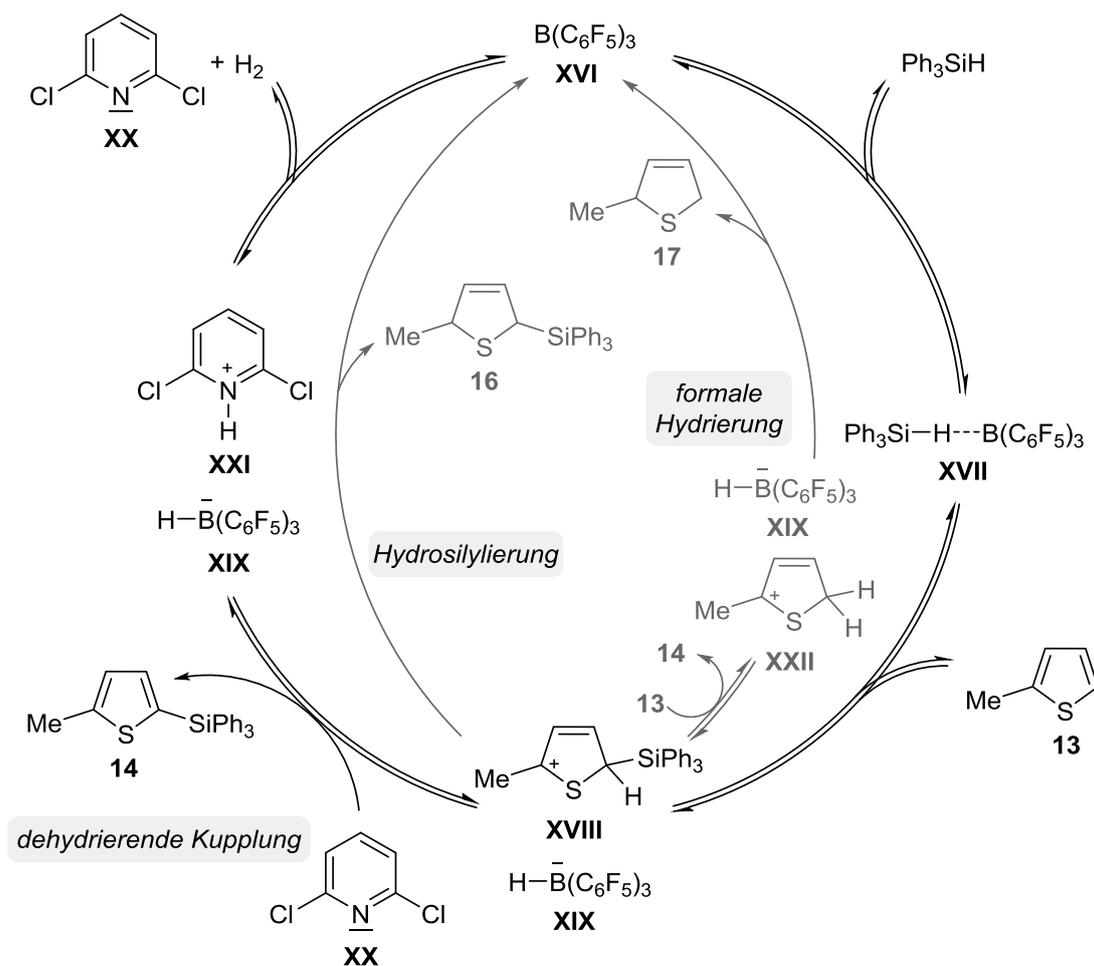


INGLESON 2014



Schema 1.8: Aktivierung von Hydrosilanen durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (oben) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierte FRIEDEL-CRAFTS-Silylierung von 2-Methylthiophen (unten).

Eine Reihe unterschiedlicher Kontrollexperimente deckte schließlich auf, dass mehrere Reaktionspfade unter diesen Bedingungen durchlaufen werden (Schema 1.9, oben). Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung des Hydrosilans durch die LEWIS-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{XVI} + \text{Ph}_3\text{SiH} \rightarrow \text{XVII}$). Ein nukleophiler Angriff des Thiophens **13** liefert dann den WHELAND-Komplex **XVIII** zusammen mit Borhydrid **XIX**. Ersteres wird durch die katalytisch zugesetzte Pyridinbase **XX** deprotoniert, wobei das silylierte Produkt **14** freigesetzt wird. Anschließend wird der Katalysator **XVI** zurückgebildet, indem das Pyridiniumion **XXI** und das Borhydrid **XIX** Diwasserstoff freisetzen ($\text{XXI} + \text{XIX} \rightarrow \text{XX} + \text{XVI} + \text{H}_2$). Auch in Abwesenheit einer Base kann der WHELAND-Komplex **XVIII** und das Borhydrid **XIX** unter Freisetzung von Diwasserstoff direkt das silylierte Produkt **14** und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ bilden (nicht gezeigt, $\text{XVIII} + \text{XIX} \rightarrow \text{14} + \text{XVI} + \text{H}_2$). Die zusätzliche Base erleichtert jedoch den Reaktionspfad der dehydrierenden Kupplung und verringert die Bildung von Nebenprodukten, die infolge einer Hydrosilylierung oder formalen Hydrierung gebildet werden. Durch direkte Hydridübertragung von Borhydrid **XIX** auf WHELAND-Komplex **XVIII** wird nämlich partiell reduziertes, silyliertes Dihydrothiophen **16** gebildet. Neben dieser ionischen Hydrosilylierung ist ein weiterer Reaktionsweg möglich; der BRØNSTED-saure WHELAND-Komplex **XVIII** wird durch ein nicht umgesetztes Eduktmolekül **13** deprotoniert ($\text{XVIII} + \text{13} \rightarrow \text{14} + \text{XXII}$). Eine anschließende Hydridübertragung liefert das Dihydrothiophen **17** als das Produkt einer formalen Hydrierung ($\text{XIX} + \text{XXII} \rightarrow \text{17} + \text{XVI}$).



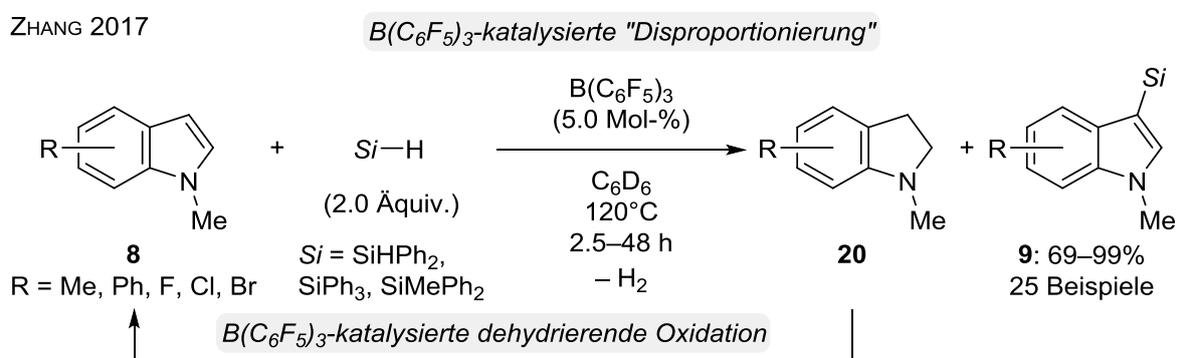
Schema 1.9: Konkurrierende Reaktionspfade in der $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -katalysierten FRIEDEL-CRAFTS-Silylierung von 2-Methylthiophen: Dehydrierende Kupplung, Hydrosilylierung, formale Hydrierung (oben) sowie Hydrierung durch Diwasserstoffaktivierung (unten).

Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischungen zeigte jedoch keine vinyllischen Signale, wie sie für die partiell ungesättigten Heterocyclen **16** und **17** zu erwarten wären. Es stellte sich schließlich heraus, dass der in der Reaktion gebildete Diwasserstoff an weiteren Nebenreaktionen beteiligt ist. Mechanistische Kontrollversuche mit deuteriertem Diwasserstoff zeigten, dass 2-Methylthiophen (**13**) und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein reversibles frustriertes LEWIS-Paar bilden ($\text{13} + \text{XVI} + \text{D}_2 \rightarrow \text{XXIII} + \text{XXIV}$; Schema 1.9, unten).^[70] Bei

[70] Ausgewählte Übersichtsartikel zu frustrierten LEWIS-Paaren (FLPs): a) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E.

der gewählten Reaktionstemperatur führt diese Aktivierung schließlich zu einer Mischung isotopomerer Tetrahydrothiophene **18**. Dieses Experiment liefert die Erklärung, warum die Autoren keine vollständigen Umsätze erzielten; aufgrund der hohen Nukleophilie der gesättigten Heterocyclen **18** entstehen stabile LEWIS-Paare **19**, die die Katalyse inhibieren. Ein Zusammenspiel all dieser Reaktionspfade erklärt die nur moderate Ausbeute in der $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten C–H-Silylierung von elektronenreichen Heteroaromaten und verdeutlicht zudem die Schwierigkeiten, die sich aus dieser katalytischen Reaktionsführung ergeben.^[71]

Auf Grundlage dieser Arbeiten gelang es ZHANG kürzlich eine $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, C3-selektive Silylierung von *N*-Methylindolen **8** zu verwirklichen (**8**→**9**, Schema 1.10).^[72]



Schema 1.10: $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte, C3-selektive C–H-Silylierung von Indolen durch konvergente Disproportionierung.

Wie schon von INGLESON beschrieben, entsteht dabei neben dem gewünschten C3-silylierten Indol **9** zunächst auch Indolin **20** als Produkt einer begleitenden formalen Hydrierung.^[73] In Abwesenheit einer Base fungiert das Substrat selbst als solche, sodass äquimolare Mengen an **9** und **20** gebildet werden („Disproportionierung“). KANAI sowie PARADIES und GRIMME hatten außerdem bereits zuvor fast zeitgleich berichtet, dass $B(C_6F_5)_3$ bei hohen Temperaturen ohne Zusatz eines Wasserstoffakzeptors Indoline zu Indolen dehydrierend oxidiert (**20**→**8**).^[74] Zielführend war die Durchführung der Reaktion bei hohen

Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5689–5700; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, 354, 1248; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6400–6441; e) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, 88, 1003–1016; f) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 306–316; g) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 2625–2641; h) J. Paradies, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3624–3629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3552–3557.

[71] Die Reaktionen mit Pyrrol- und Indolderivaten lieferten keine verbesserten Ergebnisse (Lit. [69]).

[72] Y. Han, S. Zhang, J. He, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7399–7407.

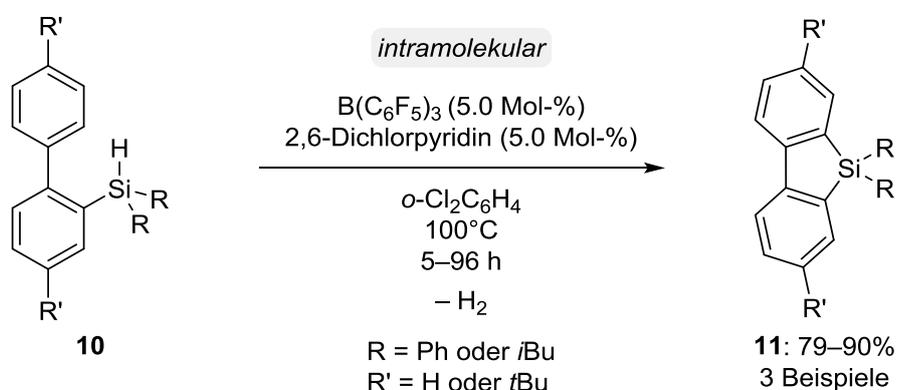
[73] Die Reduktion von Indolen zu Indolinen mit Hydrosilanen in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ wurde zuvor auch von ZHANG berichtet: Siehe Lit. [68].

[74] a) A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12407–12411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12219–12223; b) M. Kojima, M. Kanai, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12412–12415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12224–12227; für einen Übersichtsartikel, siehe: c) Q. Yin, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 7824–7826; *Angew. Chem.*

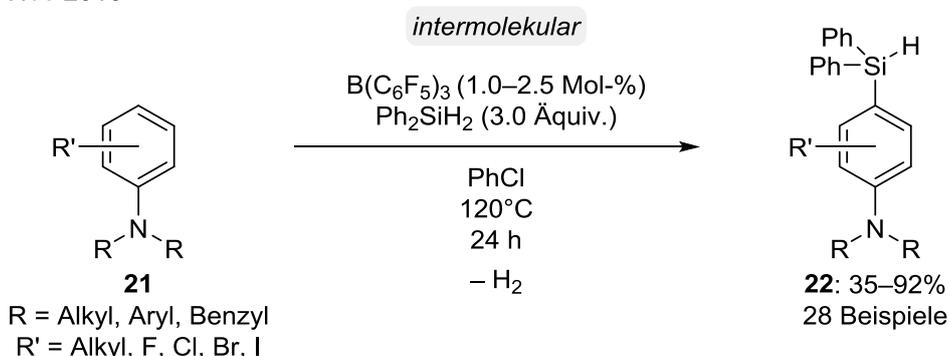
Temperaturen, die es schließlich ermöglichte, Indol **8** vollständig zum gewünschten silylierten Indol **9** in hohen isolierten Ausbeuten umzusetzen. Es ist jedoch erwähnenswert, dass die eingesetzten Edukte **8** vorwiegend mit Substituenten in der C5-Position dekoriert waren, da diese in *para*-Stellung zum Stickstoffatom befindliche Position im intermediär gebildeten Indolin **20** gegenüber Elektrophilen aktiviert ist.

Substrate, die eine geringe Reduktionstendenz aufweisen, sollten sich zur $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten C–H-Silylierung besonders gut eignen. Daher untersuchte INGLESON nach dem Vorbild von KAWASHIMA in einer nachfolgenden Arbeit die Ringschlussreaktion von *ortho*-silylierten Biphenylen (**10**→**11**, Schema 1.11 oben; vgl. Schema 1.7).^[75]

INGLESON 2014



Hou 2016



Schema 1.11: Intramolekulare (oben) und intermolekulare (unten) $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte C–H-Silylierung von Benzolderivaten.

Die Autoren erhofften sich, dass an dieser Substratklasse Hydrosilylierungs- und Hydrierungsschritte weitestgehend unterdrückt sein sollten, da der intermediär gebildete WHELAND-Komplex eine hohe Triebkraft zur Rearomatisierung aufweisen müsste. In der Tat wurden die genannten Nebenreaktionen nicht beobachtet, jedoch erwies sich auch in diesem Fall die Substratbreite der Reaktion als schmal. Lediglich drei Dibenzosilole **11**

Int. Ed. **2017**, 56, 7716–7718.

[75] L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, 33, 7241–7246.

wurden auf diese Art zugänglich gemacht. Basierend auf diesen Arbeiten gelang es schließlich HOU, eine Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion von Benzolderivaten mit großer Substratbreite zu entwickeln (Schema 1.11, unten).^[76] Schlüssel zum Erfolg war die Verwendung von Anilinen **21** als Substratklasse, was gleichzeitig auch die größte Limitierung dieser Reaktion darstellt. Diese durch die elektronendonierende Aminogruppe aktivierten, nicht heterocyclischen Aromaten kombinieren eine hohe Reaktivität in S_EAr-Reaktionen mit einer geringen Tendenz zu konkurrierenden Hydrosilylierungen und Hydrierungen. Damit gelang die Umsetzung einer großen Bandbreite an Substraten zu *para*-silylierten Anilinen **22** mit Diphenylsilan (Ph₂SiH₂) in Gegenwart katalytischer Mengen B(C₆F₅)₃. Der Zusatz einer Base war nicht nötig; denkbar ist aber, dass das Substrat selbst diese Rolle übernimmt. Erwähnenswert ist, dass die Reaktivität fluorierter Bor-LEWIS-Säuren in der FRIEDEL-CRAFTS-Silylierung von Anilinen bereits zuvor von OESTREICH entdeckt worden war.^[77] Diese Reaktionen wurden im Rahmen mechanistischer Kontrolleexperimente zur Untersuchung nichtedelmetallbasierter LEWIS-Säuren in verwandten Reaktionen durchgeführt (Schema 1.12, links). Die Autoren dieser Arbeit berichteten, dass die Kombination aus Eisen(II)-Chlorid mit [Na]⁺[BAr^F₄]⁻ (Ar^F = 3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl) eine hochreaktive Verbindung erzeugt, die in der Lage ist, die Silylierung verschiedener aktivierter Aromaten mit Hydrosilanen zu katalysieren. Denkbar wäre, dass durch Salzmetathese eine Spezies des Typs „[FeCl]⁺[BAr^F₄]⁻“ gebildet wird, die vermutlich in höher aggregierter Form vorliegt. Diese könnte entweder direkt als LEWIS-Säure fungieren oder aber zunächst durch Zersetzung des Boratgegenanions zum entsprechenden Boran (BAr^F₃) und einer Eisen-Aryl-Verbindung abgebaut werden. Solche Metalladeborylierungsreaktionen sind für Edelmetalle wie Gold^[78], Platin^[79] und Rhodium^[80] bereits dokumentiert. Eine Analyse der Reaktionsmischung mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zeigte jedoch ein intaktes Boratgegenion, was eine Borankatalyse unwahrscheinlich erscheinen lässt. Ein systematisches Screening zeigte außerdem, dass eine große Breite an anderen Metallen wie Ni^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Zn^{II} und Al^{III} in Kombination mit [Na]⁺[BAr^F₄]⁻ diese Reaktionen katalysieren. Eine Reihe silylierter Aniline, Indoline und Tetrahydrochinoline (**23**→**24**) wurde nach dieser Methode hergestellt, und die *para*-Selektivität erwies sich als ausgezeichnet für diese Substratklassen. Die elektrophile Silylierung von *N*-Methylpyrrol hingegen verlief unter nur moderater Regiokontrolle (**25**→**26**).

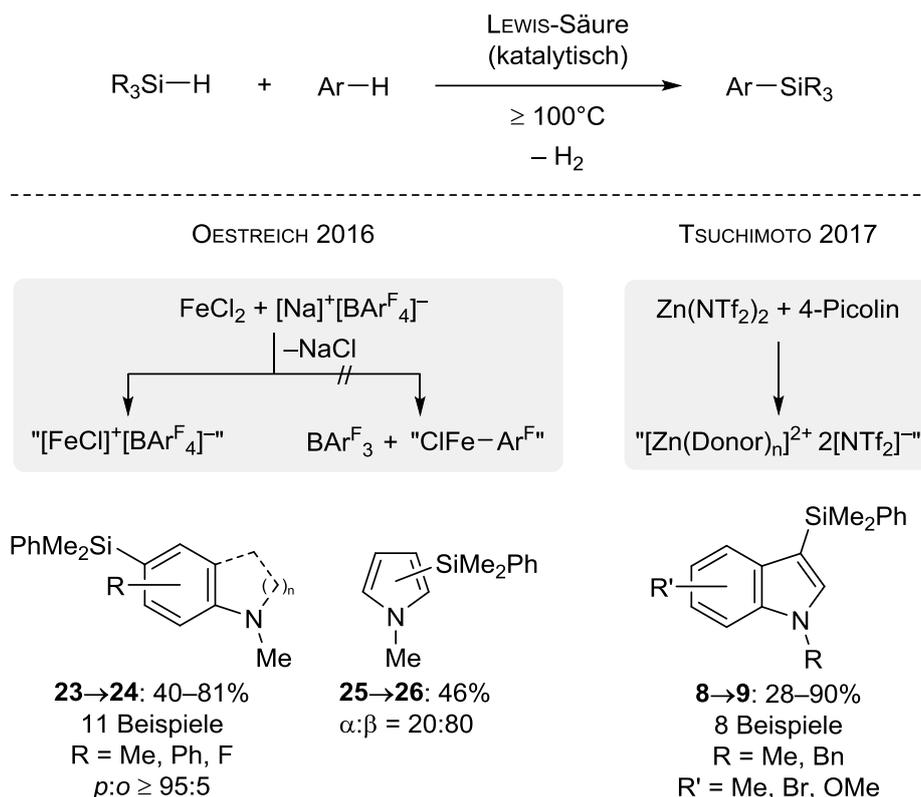
[76] Y. Ma, B. Wang, L. Zhang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3663–3666.

[77] Q. Yin, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3256–3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3204–3207.

[78] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327.

[79] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808.

[80] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299.



Schema 1.12: Elektrophile C–H-Silylierungen aktivierter Aromaten katalysiert durch nichtedelmetallbasierte LEWIS-Säuren (Ar^F = Bis-3,5-trifluormethylphenyl).

Auch TSUCHIMOTO zeigte, dass geschützte Indole **8** eine dehydrierende C–H-Silylierung mit Hydrosilanen eingehen, wenn katalytische Mengen einer Zn^{II}-LEWIS-Säure und eine Pyridinbase zugegeben werden (Schema 1.12, rechts).^[81] Damit gelang der Arbeitsgruppe die Darstellung C3-silylierter Indole **9** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten.^[82] Aus methodischer Sicht sind beide vorgestellten Katalysatorsysteme aufgrund leicht zugänglicher Chemikalien äußerst attraktiv, die Strukturen der katalytisch aktiven Verbindungen und die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen sind jedoch noch nicht vollständig geklärt.

1.5.2 BRØNSTED-Säure-katalysierte Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen

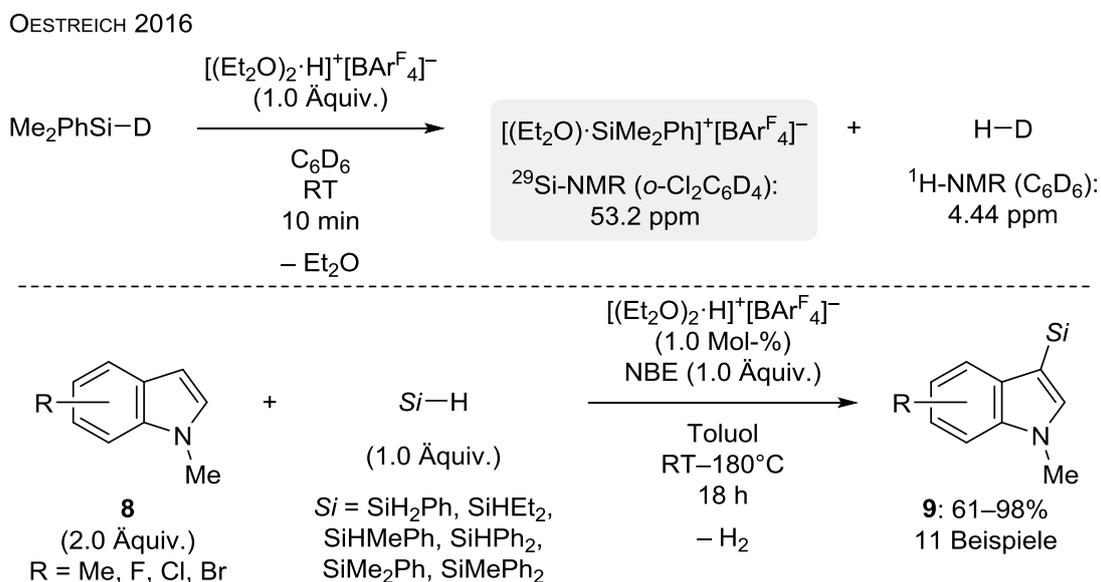
Ein anderes und auf den ersten Blick nicht intuitives Konzept zur katalytischen Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion wurde kürzlich von OESTREICH vorgestellt.^[83] Durch Zusatz katalytischer Mengen an starker BRØNSTED-Säure, von der die Vermittlung der Rückreaktion (Protode-

[81] K. Yonekura, Y. Iketani, M. Sekine, T. Tani, F. Matsui, D. Kamakura, T. Tsuchimoto, *Organometallics* **2017**, *36*, 3234–3249.

[82] Weitere Beispiele katalytischer C3-Silylierungen von Indolen, die über einen S_EAr-Mechanismus ablaufen könnten: a) Y. Sunada, H. Soejima, H. Nagashima, *Organometallics* **2014**, *33*, 5936–5939; b) J.-i. Ito, S. Hosokawa, H. B. Khalid, H. Nishiyama, *Organometallics* **2015**, *34*, 1377–1383.

[83] Q.-A. Chen, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7868–7871.

silylierung) zu erwarten wäre, gelang die elektrophile C–H-Silylierung aktivierter Aromaten. Basierend auf Vorarbeiten von COREY^[27] berichteten die Autoren, dass die Reaktion von BROOKHARTS Säure ($[(\text{Et}_2\text{O})_2\cdot\text{H}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$)^[84] mit Hydrosilanen unter Freisetzung von Diwasserstoff zu diethyletherstabilisierten Silyliumionen führt (Schema 1.13, oben).^[85]



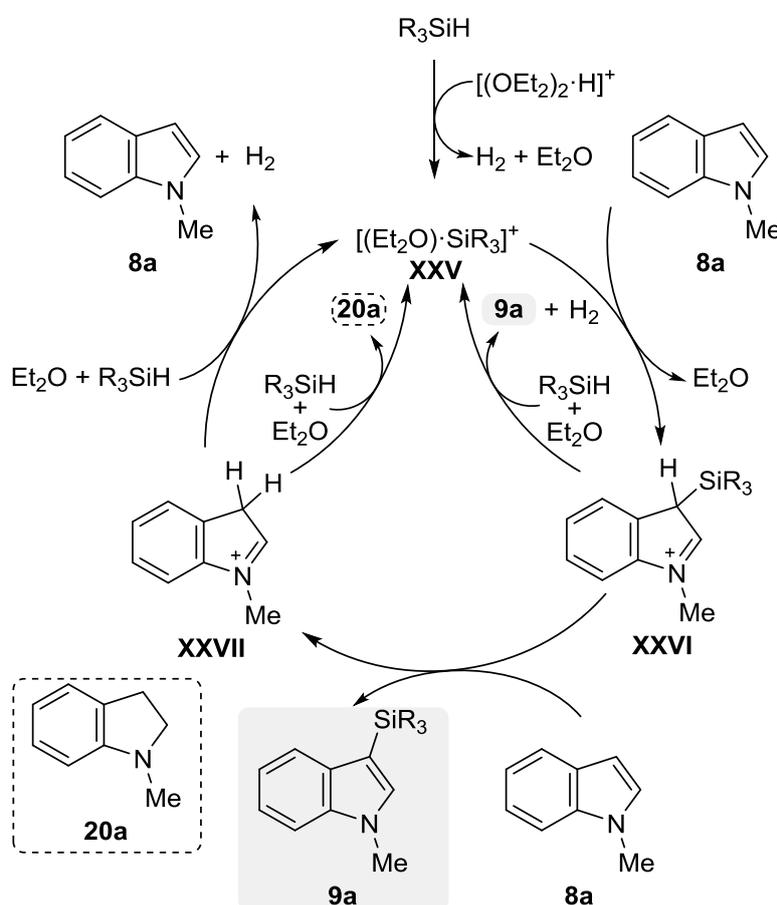
Schema 1.13: Protonierung von Hydrosilanen mit BROOKHARTS Säure (oben) und Anwendung in der elektrophilen C–H-Silylierung von Indolen (unten; NBE = Norbornen).

Katalytische Mengen dieser Säure vermochten die dehydrierende Kupplung von *N*-Methylindolen mit einer Vielzahl an Hydro-, Dihydro- und Trihydrosilanen zu vermitteln (**8**→**9**). Da sich in dem Reaktionssystem jedoch keine zusätzliche Base zum Abfangen intermediär gebildeter Protonen befindet, wurde erneut die Bildung von Indolin beobachtet (vgl. Schema 1.9, formale Hydrierung). Um dem entgegenzuwirken, musste ein Überschuss an Indol (2.0 Äquiv.) sowie stöchiometrische Mengen an Norbornen (NBE) als Diwasserstoffakzeptor zugesetzt werden. Bei Anilinen, die keine Tendenz zur Bildung reduzierter Produkte zeigen, war schließlich kein Überschuss des Substrats nötig (nicht gezeigt). Erwartungsgemäß führten höhere Katalysatorbeladungen zu niedrigeren Ausbeuten. Das lässt darauf schließen, dass die Protonenkonzentration im Reaktionssystem wohl ausbalanciert sein muss. Eine Reihe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen lieferte zudem einen Einblick in den Katalysezyklus (Schema 1.14). Nach der oben beschriebenen Erzeugung eines etherstabilisierten Silyliumions **XXV** wird dieses auf das Indol **8a** unter Bildung von

[84] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.

[85] Aromatische Hydrosilane reagieren mit stärkeren Säuren unter Dephenylierung (Protodesilylierung): a) $\text{Me}_2\text{PhSiH} + \text{HOTf} \rightarrow \text{HMe}_2\text{SiOTf} + \text{PhH}$: A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1–C4; b) $i\text{Pr}_2\text{PhSiH} + [(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^- \rightarrow [\text{H}i\text{Pr}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^- + 2 \text{PhH}$: Q. Wu, TU Berlin, unveröffentlichte Ergebnisse (siehe auch Kapitel 6).

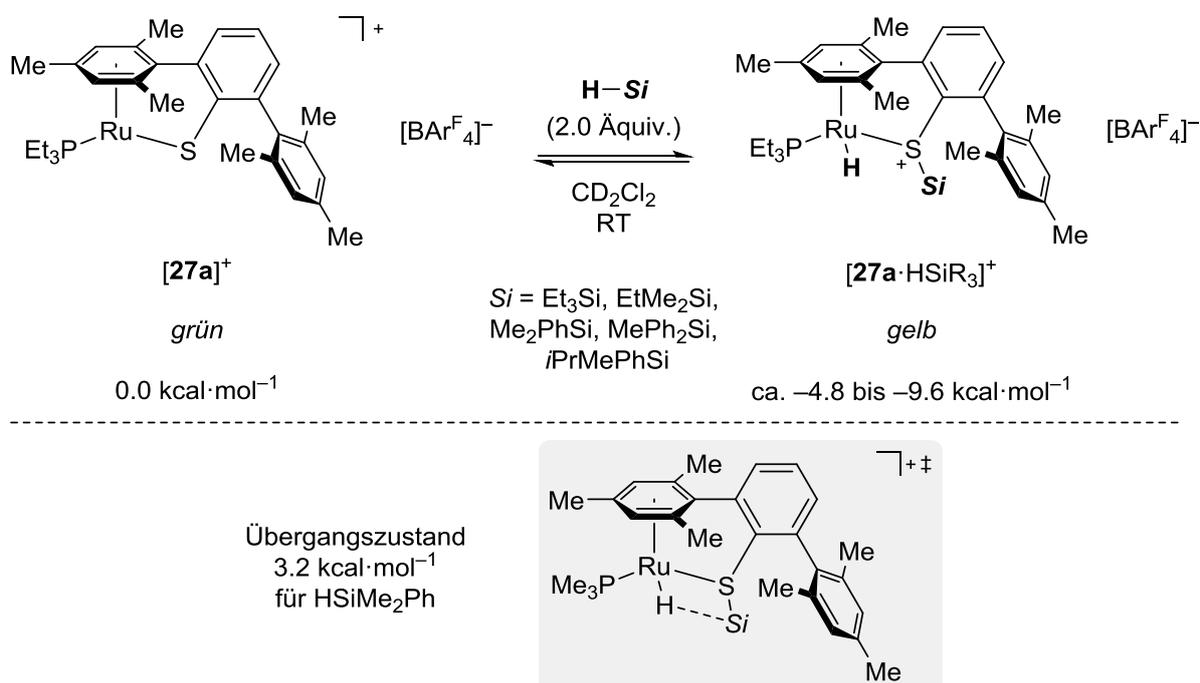
WHELAND-Komplex **XXVI** übertragen ($8a + XXV \rightarrow XXVI + Et_2O$). Die Deprotonierung durch ein weiteres Eduktmolekül **8a** setzt das silylierte Produkt **9a** frei und führt zum WHELAND-Komplex **XXVII**. Letzterer fungiert als BRØNSTED-Säure und schließt durch Protonierung eines Hydrosilans den Katalysecyclus ($XXVII + Et_2O + R_3SiH \rightarrow 8a + XXV + H_2$). In einem alternativen Reaktionspfad bildet WHELAND-Komplex **XXVI** durch Protonierung eines Hydrosilans frühzeitig das Silyliumion **XXV** zurück ($XXVI + Et_2O + R_3SiH \rightarrow 9a + XXV + H_2$). Die Bildung von Indolin **20a**, welches in allen Reaktionen als Nebenprodukt detektiert wurde, wurde ebenso aufgeklärt. Durch direkte Hydridübertragung von einem Hydrosilans auf WHELAND-Komplex **XXVII** wird der Katalysator **XXV** unter Freisetzung von Indolin **20a** regeneriert. Dieser Reaktionsschritt wurde durch Verwendung eines Deuteriosilans belegt; Deuterium wurde ausschließlich in die C2-Position des Indolins **20a** eingebaut (nicht dargestellt).



Schema 1.14: Vorgeschlagener Mechanismus der BRØNSTED-Säure-katalysierten C–H-Silylierung von Indolen (das BAR^{F_4-} -Gegenanion ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

1.5.3 Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen durch kooperative Si–H-Bindungsaktivierung

Ein grundlegend anderes Konzept zur elektrophilen Aktivierung von Hydrosilanen wurde bereits 2011 von OHKI, TATSUMI und OESTREICH vorgestellt.^[86] In Anlehnung an die aktiven Zentren in [NiFe]-Hydrogenasen, die Diwasserstoff vermutlich an polaren Metall–Schwefelbindungen heterolytisch spalten,^[87] hatten OHKI und TATSUMI den kationischen, koordinativ ungesättigten 16-Valenzelektronen-Rutheniumthiolatkomplex $[27a]^+[BAR^F_4]^-$ synthetisiert (Schema 1.15).^[88,89]



Schema 1.15: Das Prinzip der kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung an Ru–S-Komplexen (die GIBBS-Freie-Energie des Übergangszustands ist relativ zu den Edukten angegeben).

Nachdem dessen Einsatz in der Aktivierung von Diwasserstoff erfolgreich getestet worden war, wandte man dieses Konzept auf die Aktivierung von Hydrosilanen an. Man erhoffte sich, dass aufgrund des hydridischen Charakters von Hydrosilanen durch heterolytische

[86] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.

[87] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung von Diwasserstoff an [NiFe]-Hydrogenasen, siehe: a) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081–4148; b) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; c) P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414–4435.

[88] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.

[89] Ähnliche M–S-Komplexe (M = Rh, Ir) wurden bereits zuvor zur Diwasserstoffaktivierung eingesetzt: a) Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–11611; b) für eine theoretische Studie, siehe: J. Tao, S. Li, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 857–863.

Bindungsspaltung ein Rutheniumhydrid und ein schwefelstabilisiertes Silyliumion gebildet wird ($[\mathbf{27a}]^+ + \text{HSiR}_3 \rightarrow [\mathbf{27a} \cdot \text{HSiR}_3]^+$).^[90] Die im Vergleich zur H–H-Bindung um $\sim 18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ schwächere Si–H-Bindung^[91] ließ diesen Versuch vielversprechend erscheinen.^[92] Tatsächlich reagierte schon bei Raumtemperatur eine Vielzahl von Hydrosilanen bereitwillig mit Rutheniumkomplex $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ zu den entsprechenden Addukten $[\mathbf{27a} \cdot \text{HSiR}_3]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$, was nicht nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, sondern auch anhand einer spontanen Farbänderung von grün nach gelb zu beobachten war. Etwas später gelang es zudem, zwei dieser Addukte röntgenographisch zu charakterisieren.^[93] Mit einer detaillierten NMR-spektroskopischen sowie quantenchemischen Studie wurden andere Aktivierungsmodi, wie z.B. eine oxidative Addition oder eine LEWIS-Basen-Aktivierung über ein hyperkoordiniertes Siliciumatom^[94] systematisch ausgeschlossen.^[93] Außerdem wurde gefunden, dass der Mechanismus dieser Aktivierung einen viergliedrigen Übergangszustand mit einer niedrigen Barriere von $\sim 3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ durchläuft und die Gesamtenergiebilanz der Reaktion mit Werten von -4.8 bis $-9.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ exergonisch ausfällt. Dennoch ist die Reaktion reversibel, was mittels $^1\text{H}/^1\text{H}$ -EXSY-NMR-Spektren sowie $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Austauschexperimenten bei Verwendung von Deuterosilanen eindeutig bestätigt wurde. Diese schwache Wechselwirkung mit dem Schwefelatom ist eine Grundvoraussetzung, um dieses Konzept der Bindungsaktivierung auf Katalysen anzuwenden.

Um die Machbarkeit einer katalytischen Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion auszuloten, wurden verschiedene geschützte Indole **8** mit Hydrosilanen in Gegenwart katalytischer Mengen von Komplex $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ zur Reaktion gebracht (**8** \rightarrow **9**, Schema 1.16).^[86,95] Dabei wurden die entsprechenden C3-silylierten Indole **9** regioisomerenrein und in hohen isolierten Ausbeuten erhalten. Da die Reaktion ohne Zugabe eines Lösungsmittels die besten Ergebnisse lieferte, musste die Reaktionstemperatur an den Schmelzpunkt des jeweiligen Indols **8** angepasst werden; waren die Substrate bei Raumtemperatur flüssig, so lief die Reaktion unabhängig von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten bei Raumtemperatur ab. Es muss

[90] Die Aktivierung von Hydrosilanen an Übergangsmetall–Schwefel-Komplexen war bereits zuvor von ANDERSEN und BERGMAN sowie STRADIOTTO dokumentiert worden: a) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, M. G. Kubinec, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4543–4544; b) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510; c) K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.

[91] a) G. J. Kubas, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 79–101; b) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.

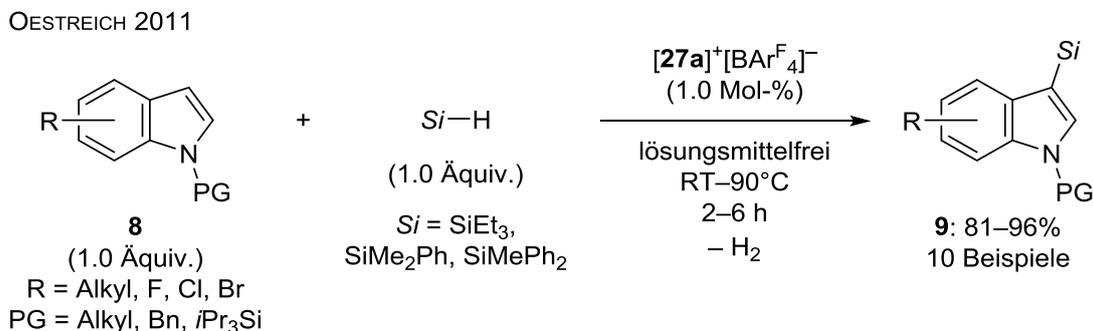
[92] Dieses Konzept wurde auf die Aktivierung von einer Reihe weiterer Element–H-Bindungen angewandt: a) R₂B–H: T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981; b) R₂Al–H: F. Forster, T. T. Metsänen, E. Irran, P. Hrobárik, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16334–16342; c) R₃Sn–H: F. Forster, V. M. Rendón López, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1259–1262.

[93] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.

[94] Für eine anschauliche Darstellung der Bindungsverhältnisse in hyperkoordinierten Siliciumverbindungen, siehe: S. E. Denmark, G. L. Beuter, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.

[95] Einen Gesamtüberblick über kooperative Katalyse an Metall–Schwefelbindungen liefert: L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269.

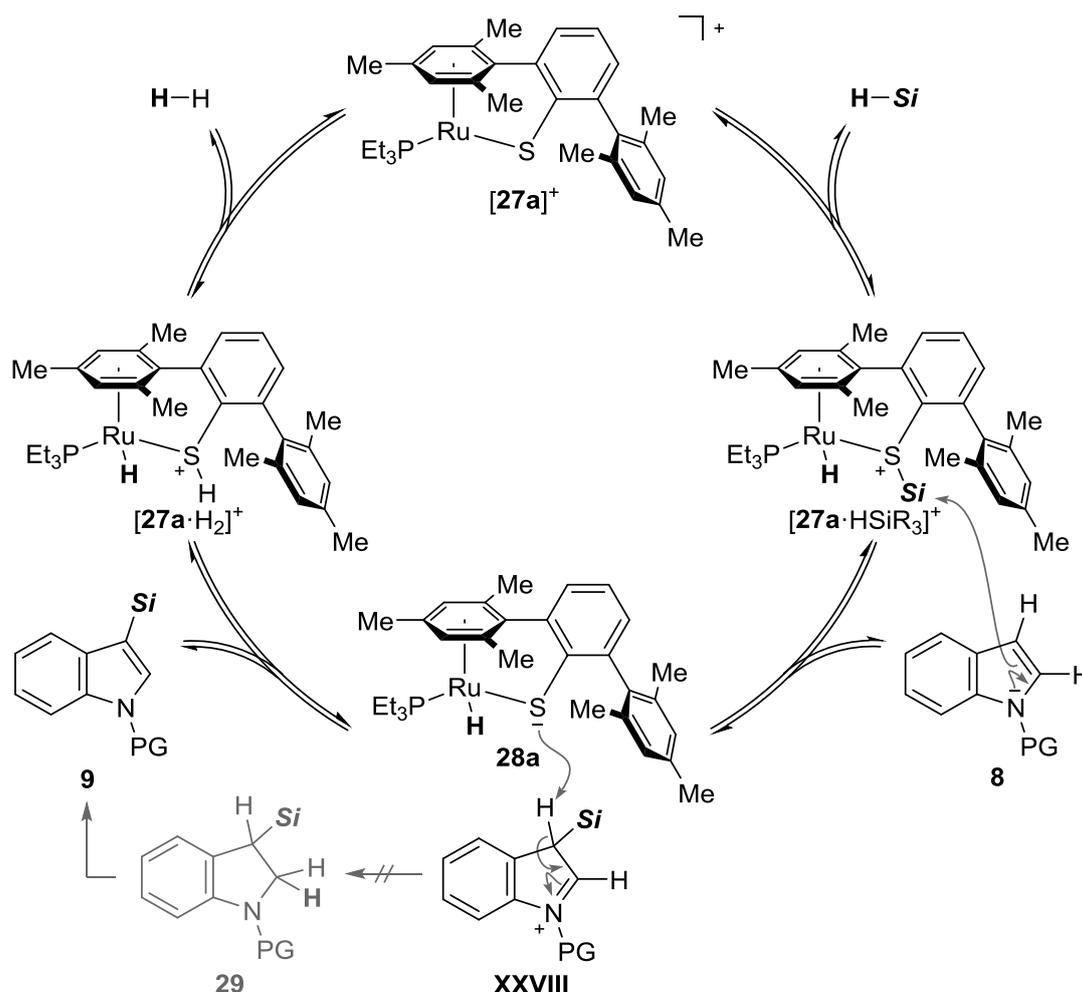
außerdem betont werden, dass sich diese Reaktion nicht nur aufgrund der milden Bedingungen von den zuvor dargestellten Methoden abhebt, sondern es sich auch um die erste katalytische Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion überhaupt handelt.



Schema 1.16: Die erste katalytische Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion.

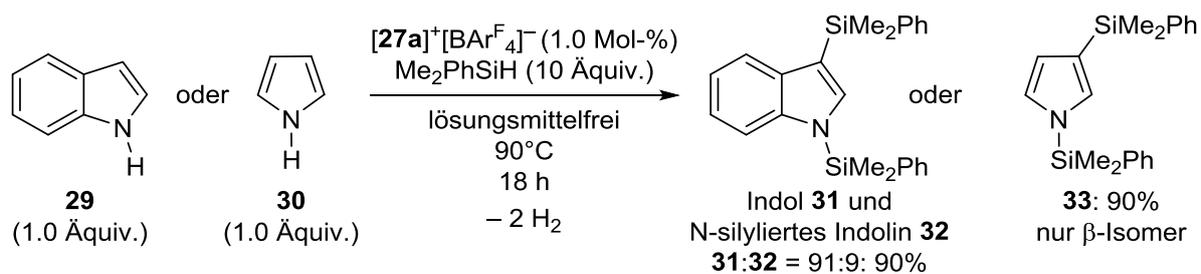
Der Reaktionsmechanismus beginnt mit einer kooperativer Si–H-Bindungsaktivierung ($[\mathbf{27a}]^+ + \text{HSiR}_3 \rightarrow [\mathbf{27a} \cdot \text{HSiR}_3]^+$, Schema 1.17). Ein Transfer des Siliciumelektrophils von Addukt $[\mathbf{27a} \cdot \text{HSiR}_3]^+$ auf das Indol **8** liefert den WHELAND-Komplex **XXVIII** sowie den neutralen Rutheniumhydridkomplex **28a**. Die Deprotonierung erfolgt durch das basische Schwefelatom in **28a** und liefert das silylierte Indol **9** sowie das Diwasserstoffaddukt $[\mathbf{27a} \cdot \text{H}_2]^+$. Letzteres bildet durch Freisetzung von Diwasserstoff den Katalysator $[\mathbf{27a}]^+$ zurück. In einem alternativen Mechanismus führt eine Hydridübertragung von Komplex **28a** auf WHELAND-Intermediat **XXVIII** zur Bildung von hydrosilyliertem Indol **29**. Eine sich anschließende Oxidation liefert dann das Produkt **9**. Obwohl Komplex $[\mathbf{27a}]^+$ tatsächlich in der Lage ist, eine dehydrierende Oxidation von Indolinen zu Indolen bei höheren Temperaturen zu katalysieren (nicht gezeigt),^[96] wurde dieser Reaktionspfad durch ein mechanistisches Kontrollexperiment ausgeschlossen; bei Verwendung eines Deuteriosilans wurde kein Deuteriumeinbau in die C2-Position des Indols beobachtet (nicht gezeigt).^[86]

[96] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1506–1508.



Schema 1.17: Vorgeschlagerer Reaktionsmechanismus der katalytischen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit durch kooperative Si-H-Bindungsaktivierung erzeugten Silicium-elektrophilen (das BAR^{F_4-} -Gegenanion ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

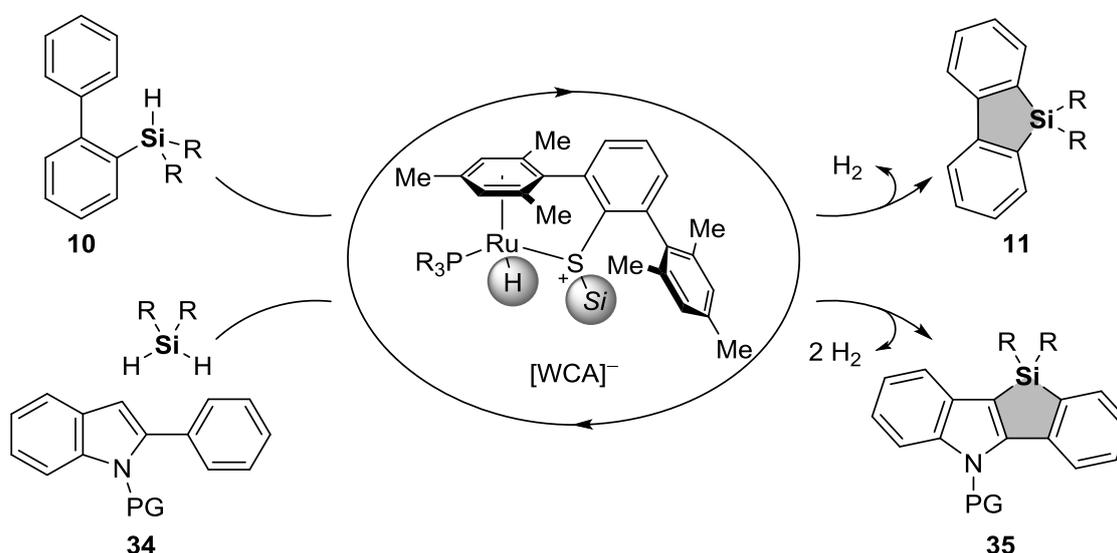
Die Schutzgruppe am Stickstoffatom stellte sich als unumgänglich heraus, da ungeschützte Indole eine dehydrierende N-Si-Kupplung eingehen (Schema 1.18).^[96] Das wurde schließlich dazu genutzt, Indol (**29**) und Pyrrol (**30**) mit einem zehnfachen Überschuss an Me_2PhSiH in Gegenwart katalytischer Mengen von Komplex $[27a]^+[BAR^{F_4-}]^-$ in einem Eintopfverfahren zu schützen und anschließend in C3-Position zu silylieren (**29**→**31**+**32** und **30**→**33**). Interessant an dem Ergebnis ist vor allem die ungewöhnlich hohe Regioselektivität im Falle von Pyrrol (**30**). Vermutlich schirmt die sterisch anspruchsvolle Silylschutzgruppe die ebenso reaktive C2-Position effektiv ab. Es ist außerdem erwähnenswert, dass im Falle von Indol (**29**) neben N- und C-silyliertem Indol **31** auch das entsprechende N-silylierte Indolin **32** in geringen Mengen erhalten wurde, dessen Bildung auf eine analog zur oben beschriebenen Hydrierung bzw. formalen Hydrierung zurückzuführen ist (vgl. Schema 1.9).



Schema 1.18: Dehydrierende N-Si-Kupplung mit anschließender C3-selektiven C-H-Silylierung von Indol und Pyrrol.

1.6 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die vorangegangenen Kapitel zeigten die besonders während der letzten Jahre rasch fortschreitende Entwicklung im Bereich der Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. Für die größten Schwierigkeiten dieser Reaktion, die katalytische Erzeugung des Siliciumelektrophils sowie das Unterdrücken der Rückreaktion (Protodesilylierung), wurden unterschiedliche Konzepte entwickelt und erfolgreich angewandt. Der größte Nachteil aller bislang vorgestellten Methoden besteht jedoch darin, dass nur aktivierte Aromaten, insbesondere Indole und Aniline, einsetzbar sind. Ziel dieser Dissertation war es daher, katalytische Methoden zur elektrophilen C–H-Silylierung nicht aktivierter Aromaten zu etablieren. Im Vordergrund dieser Arbeit standen Ringschlussreaktionen zum Aufbau von Silolmotiven (Schema 1.19).



Schema 1.19: Katalytischer Zugang zu Silolmotiven durch kooperative Si–H-Bindungsaktivierung.

In Anlehnung an die Arbeiten von KAWASHIMA^[58a] und INGLESÓN^[75] sollte zunächst die Darstellung von Dibenzosilolen **11** ausgehend von *ortho*-silylierten Biphenylen **10** untersucht werden.^[97] Die kooperative Si–H-Bindungsaktivierung mit Rutheniumthiolatkomplexen nach OHKI, TATSUMI und OESTREICH hatte sich als besonders effizient für die C3-Silylierung von Indolen erwiesen (vgl. Schema 1.16),^[86] weshalb die Anwendung dieses Konzepts im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen sollte. Silole werden vorwiegend aufgrund ihrer interessanten optoelektronischen Eigenschaften als Bausteine für π -konjugierte Polymere verwendet.^[98,99] Insbesondere jene Motive, die mit zwei (Pseudo-)Halogenatomen ausgestattet

[97] Eine ausführliche Optimierung dieser Reaktion sowie erste Untersuchungen zur Substratbreite finden sich in: L. Omann, Masterarbeit, TU Berlin, **2014**.

[98] Übersichtsartikel zur elektronischen Struktur von Silolen: a) S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3693–3702; b) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2005**, 2–7.

[99] Aktuelle Übersicht zur Verwendung von Silolen in der Optoelektronik und Sensorik: M. Shimizu in *Main*

sind, sind daher von besonderem Interesse (Abbildung 1.2).^[100] Zur Darstellung solcher Silolmotive waren jedoch keine katalytischen Methoden bekannt, weshalb das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung der Substratbreite auf polymerisierbare funktionelle Gruppen liegen sollte. Dies stellt eine enorme Herausforderung für ein FRIEDEL–CRAFTS-Protokoll dar, weil Halogensubstituenten am Aromaten dessen Reaktivität in S_EAr -Reaktionen üblicherweise deutlich absenken.

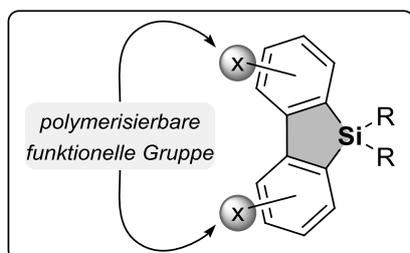
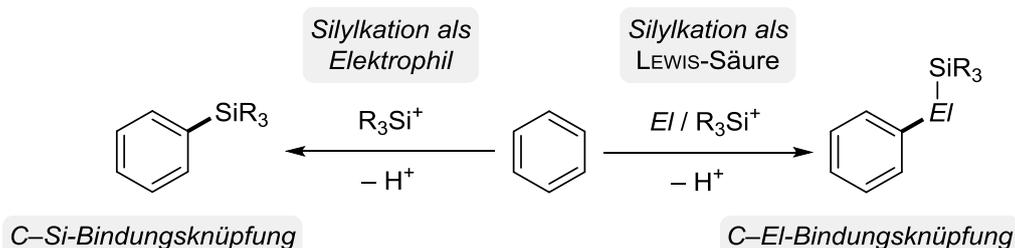


Abbildung 1.2: Polymerisierbares Dibenzosilol.

In einem weiteren Projekt sollte dieses Konzept auf die Synthese von weitaus schwieriger zugänglichen Indolbenzosilolen **35** ausgehend 2-phenylsubstituierten Indolen **34** und Dihydrosilanen (H_2SiR_2) angewandt werden. Diese zweifache Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion beginnt mit einer *intermolekularen* C3-Silylierung des Indolkerns in **34** und liefert nach anschließender *intramolekularer* C–H-Silylierung am Phenylring das gewünschte polycyclische

Produkt **35**.

Die bislang vorgestellten Reaktionen beschreiben den Einsatz kationischer Siliciumverbindungen als Elektrophile in S_EAr -Reaktionen. Die ausgeprägte LEWIS-Acidität dieser reaktiven Zwischenstufen ermöglicht jedoch auch deren Einsatz zur Aktivierung von Proelektrophilen für eine nachgeschaltete S_EAr -Reaktion (Schema 1.20). Im Unterschied zur Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion werden dabei nicht Kohlenstoff–Silicium-Bindungen geknüpft, sondern je nach Elektrophil (*EI*) Kohlenstoff–Element-Bindungen aufgebaut. In diesem Zusammenhang sollte die Aktivierung von Kohlenmonoxid (CO) mit Silyliumionen untersucht werden, um damit nicht aktivierte Aromaten zu funktionalisieren.



Schema 1.20: Unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten von Silyliumionen in S_EAr -Reaktionen. Direkte Verwendung als Elektrophil (links) oder LEWIS-Säure-Aktivierung von Proelektrophilen (rechts; *EI* = Elektrophil).

2 SYNTHESE VON DIBENZOSILOLEN DURCH INTRAMOLEKULARE SILA-FRIEDEL-CRAFTS-REAKTION

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese von Dibenzo[*b,d*]silolen **11** ausgehend von *ortho*-silylierten Biphenylen **10** unter Verwendung katalytischer Mengen eines Rutheniumthiolatkomplexes.^[101] Die diskutierten Ergebnisse basieren zum Teil auf Vorarbeiten.^[97]

2.1 Konzepte zum Ringschluss *ortho*-silylierter Biphenyle

Silole und deren benzanellierte Verwandte sind interessante Bausteine zum Aufbau π -konjugierter Polymere.^[99] Diese Mitglieder der Metallolfamilie unterscheiden sich von ihren ausschließlich aus Kohlenstoff bestehenden Analoga in ihrer einzigartigen elektronischen Struktur; das LUMO in Silolen ist im Vergleich zu entsprechenden Cyclopentadienen deutlich

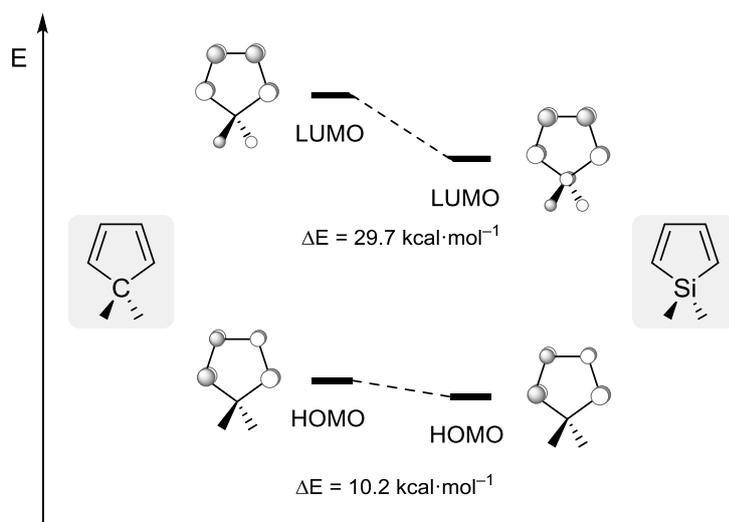


Abbildung 2.1: Relative Energieniveaus der Grenzorbitale von Silolen im Vergleich zu Cyclopentadienen.

abgesenkt (Abbildung 2.1).^[98]

Ursache dafür ist eine Orbitalwechselwirkung zwischen dem σ^* -Orbital der exocyclischen Si-C-Bindung und dem π^* -Orbital der formalen Butadieneinheit. Dabei ist das σ^* -Orbital am Siliciumatom mit den Orbitallappen des π^* -Orbitals an den benachbarten Kohlenstoffatomen in Phase. Diese $\sigma^*-\pi^*$ -Wechselwirkung ist deshalb so effektiv, weil die Ebene, die von der Butadieneinheit aufgespannt wird, und die Ebene, die

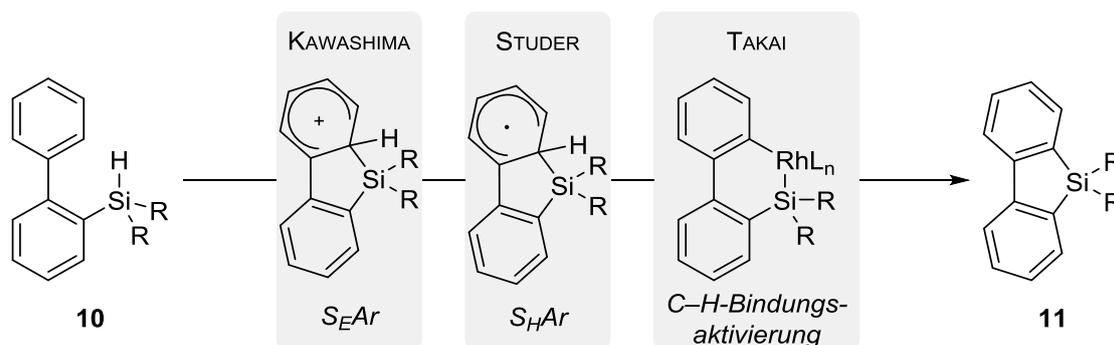
die beiden exocyclischen σ -Bindungen beinhaltet, senkrecht zueinander stehen. Diese Anordnung ist aufgrund des Fünfrings fixiert.

Angesichts des hohen Interesses der Materialwissenschaften am Strukturmotiv der Silole wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche katalytische Methoden zur Darstellung von Silolen und deren benzanellierten Derivaten entwickelt.^[102] Zur katalytischen Synthese von

[101] L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10414–10418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10276–10279.

[102] Ein Übersichtsartikel zur Darstellung von Silolen, Benzo[*b*]silolen und Dibenzo[*b,d*]silolen: J. Kobayashi,

Dibenzosilolen **11** wurden elegante Vorschriften veröffentlicht, dazu zählen palladiumkatalysierte C–H/C–OTf-,^[103] C–I/Si–H,^[104] und Si–Me/C–Br-Kupplungsreaktionen^[105] sowie iridium- und rhodiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloadditionen von siliciumverbrückten Diinen mit Alkinen.^[106] All diese Methoden teilen den Einsatz hochfunktionalisierter Aromaten. In den letzten Jahren wurden daher verstärkt Verfahren entwickelt, die von leicht verfügbaren *ortho*-silylierten Biphenylen **10** ausgehen (**10**→**11**; Schema 2.1).



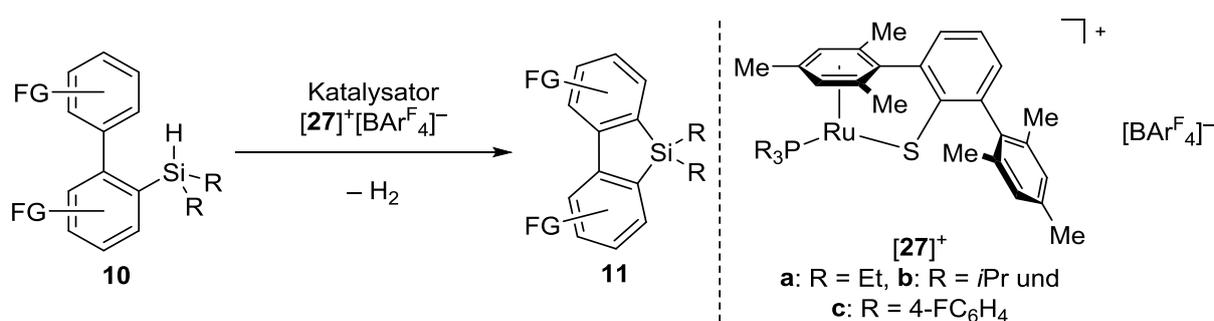
Schema 2.1: Unterschiedliche Konzepte zum Ringschluss von *ortho*-silylierten Biphenylen: elektrophile aromatische Substitution (S_EAr), homolytische aromatische Substitution (S_HAr) und C–H-Bindungsaktivierung.

Der Vorteil dieser formalen Si–H/C–H-Kupplungen besteht darin, dass das Biphenylgerüst mit lediglich einer Präfunktionalisierung auskommt und somit leicht aus günstigen Startmaterialien zugänglich ist. Für diese Bindungsknüpfung wurden drei konzeptionell unterschiedliche Ansätze entwickelt: elektrophile aromatische Substitution (S_EAr),^[58,75] homolytische aromatische Substitution (S_HAr)^[107] sowie C–H-Bindungsaktivierung.^[108,109]

- T. Kawashima, in *Science of Synthesis Knowledge Updates, Vol. 2014/1* (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 351–369.
- [103] M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9906–9910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9760–9764.
- [104] Y. Yabusaki, N. Ohshima, H. Kondo, T. Kusamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5581–5585.
- [105] Y. Liang, S. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9204–9207.
- [106] a) Iridiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition: T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 133–136; b) rhodiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition: R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, M. Naito, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1636–1640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1616–1620.
- [107] a) D. Leifert, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 386–389; b) L. Xu, S. Zhang, P. Li, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 459–463; c) C. Yang, J. Wang, J. Li, W. Ma, K. An, W. He, C. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3049–3054.
- [108] a) T. Ureshino, T. Yoshia, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324–14326; b) diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: b) M. Murai, R. Okada, S. Asako, K. Takai, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 10861–10870. Für weitere Arbeiten, siehe: c) Q.–W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, S. Guo, C. Jiang, H. Guo, W. He, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 6427–6431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6319–6323; d) M. Murai, R. Okada, A. Nishiyama, K. Takai, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4380–4383; e) K. Mitsudo, S. Tanaka, R. Isobuchi, T. Inada, H. Mandai, T. Korenaga, A. Wakamiya, Y. Murata, S. Suga, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2564–2567; für eine platinkatalysierte Variante, siehe: f) M. Murata, M. Takizawa, H. Sasaki, Y. Kohari, H. Sakagami, T. Namikoshi, S. Watanabe, *Chem. Lett.* **2016**, 857–859.
- [109] Für asymmetrische Varianten, siehe: a) Y. Kuninobu, K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1560–1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1520–1522; diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: b) M. Murai, Y. Takeuchi, K. Yamauchi, Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Eur. J.*

Die Durchführbarkeit des Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Ringschlusses wurde erstmals von KAWASHIMA in einer stöchiometrischen Reaktion gezeigt (vgl. Schema 1.7)^[58] und später durch INGLESON um eine $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte Variante erweitert (vgl. Schema 1.11).^[75] Doch war die Substratbreite in beiden dieser Reaktionen schmal. Wir nahmen uns daher zum Ziel, einen katalytischen S_EAr -Zugang zu Dibenzosilolen **11** mit großer Substratbreite zu entwickeln. Des Weiteren interessierten wir uns für die Darstellung von an beiden Phenylenheiten funktionalisierten Silolmotiven, da insbesondere diese als Bausteine für π -konjugierte Polymere^[100] benötigt werden und ein katalytischer Zugang zu solchen Produkten bislang noch nicht entwickelt worden war.^[110,111]

Rutheniumthiolatkomplexe des Typs $[27]^+[WCA]^-$ hatten sich bereits als effiziente Katalysatoren zur intermolekularen C3-selektiven Silylierung von Indolen erwiesen (vgl. Schema 1.16), und wir planten dieses Konzept auf die intramolekulare Silylierung von Benzol anzuwenden (**10**→**11**, Schema 2.2).



Schema 2.2: Geplante Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zur Darstellung von Dibenzosilolen (FG = funktionelle Gruppe).

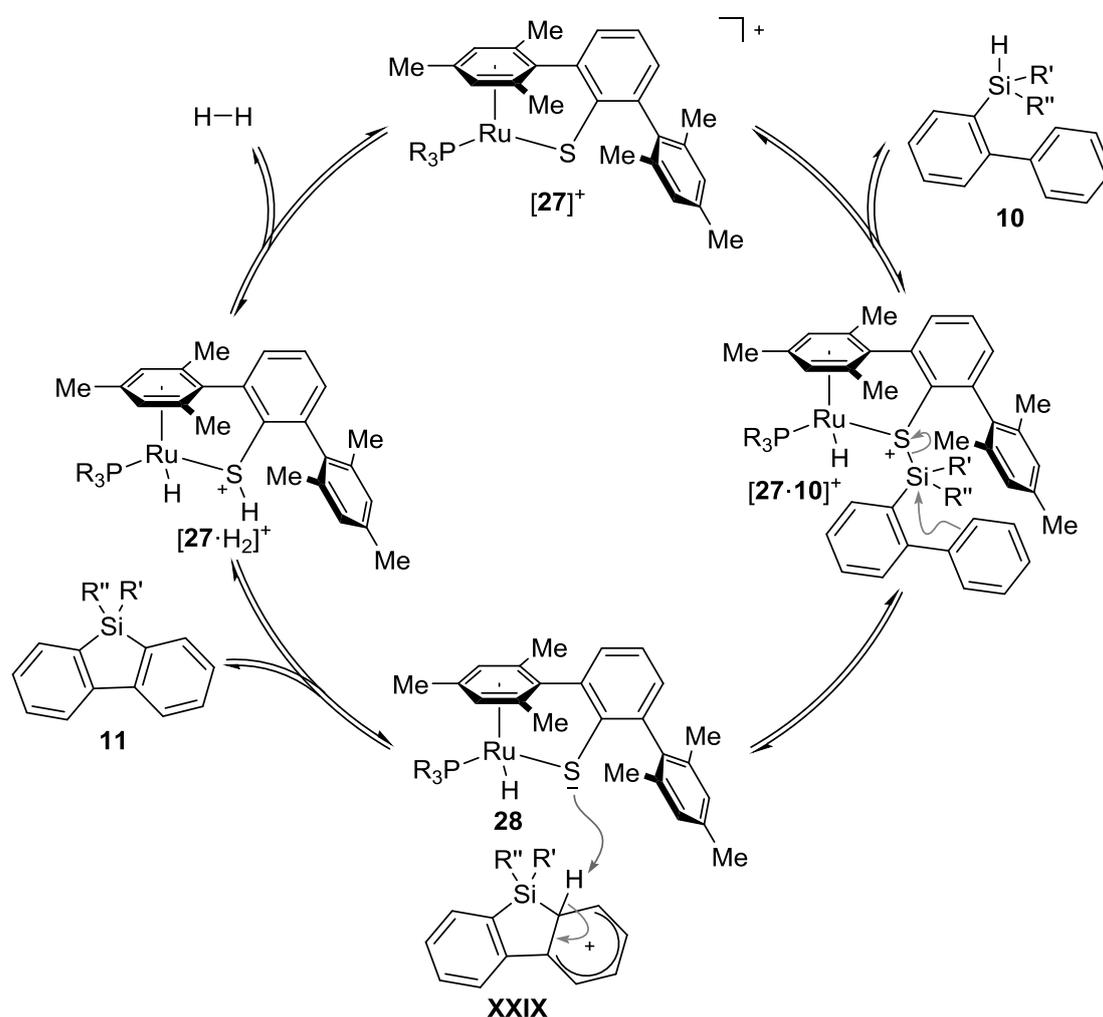
Auf Basis von mechanistischen Vorarbeiten ist folgender Mechanismus denkbar (Schema 2.3).^[86,88,93] Eine kooperative Si–H Bindungsaktivierung im Substrat **10** an der Ru–S-Bindung von $[27]^+$ liefert das schwefelstabilisierte Silyliumion $[27 \cdot 10]^+$. Der nukleophile Angriff des benachbarten Phenylrings am Siliciumelektrophil führt zu WHELAND-Komplex **XXIX** sowie Rutheniumhydridkomplex **28**. Letzterer setzt durch Deprotonierung das gewünschte Di-

2016, 22, 6048–6058; c) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Y. Yue, W. He, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 7022–7025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6918–6921; d) M. Murai, K. Matsumoto, Y. Takeuchi, K. Takai, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3102–3105.

[110] SHIMIZU berichtete über die katalytische Synthese eines 2,8-Dimethoxydibenzosilols mit anschließender nickelkatalysierter $C(sp^2)$ – $C(sp^2)$ -Kreuzkupplung (vgl. Lit. [103]). Für eine verwandte $C(sp^2)$ – $C(sp)$ -Kupplung desselben Kupplungspartners, siehe: M. Tobisu, T. Takahira, A. Ohtsuki, N. Chatani, *Org. Lett.* **2015**, 17, 680–683.

[111] NISHIHARA berichtete über Beispiele von symmetrisch substituierten Di(methoxycarbonyl)dibenzosilolen und Tetramethoxydibenzosilolen, die aus den jeweiligen 2,2'-Diiodbiphenylen zugänglich gemacht wurden (vgl. Lit. [104]). Diese könnten auch als Bausteine für Polymere dienen.

benzosilol **11** frei. Die Freisetzung von Wasserstoffgas aus dem dabei gebildeten Diwasserstoffaddukt $[27 \cdot H_2]^+$ schließt dann den Katalysezyklus.^[112]



Schema 2.3: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus des Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Ringschlusses mit durch kooperative Si-H-Bindungsaktivierung erzeugten Siliciumelektrophilen (das $[BAR^F_4]^-$ -Gegenanion ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

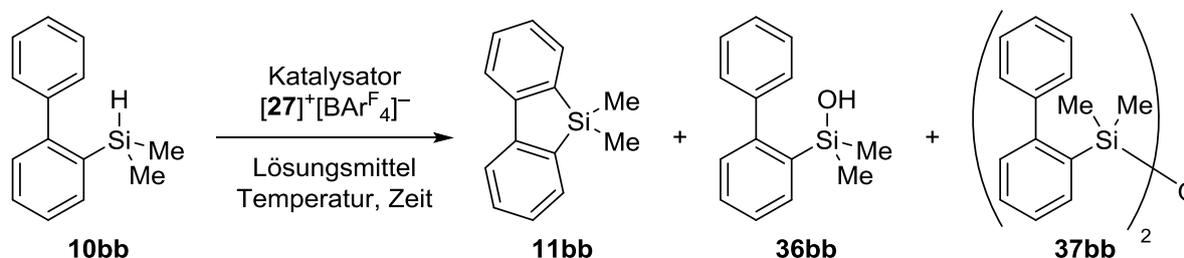
2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das mit zwei Methylgruppen am Siliciumatom versehene Edukt **10bb** als Modells substrat ausgewählt (Tabelle 2.1).^[97] Ein Erhitzen einer Lösung in Chlorbenzol bei 90°C in Gegenwart von Katalysator $[27a]^+[BAR^F_4]^-$ mit elektronenreichem Triethylphosphinliganden lieferte einen nahezu vollständigen Umsatz des

[112] Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine mechanistischen Experimente zur Bestätigung einzelner Reaktionsschritte unternommen, da unabhängige Synthesen von WHELAND-Komplex **XXIX** nicht erfolgreich waren (siehe auch Kapitel 5).

Eduktes.^[113] Das Hauptprodukt der Reaktion war jedoch nicht das gewünschte Dibenzosilol **11bb** sondern das Disiloxan **37bb**. Außerdem wurden geringen Mengen von Silanol **36bb** mittels GLC-MS-Analyse detektiert (Nr. 1).

Tabelle 2.1: Ausgewählte Beispiele von Optimierungsreaktionen für die FRIEDEL-CRAFTS-artige C-H-Silylierung.



Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Produktverhältnis ^[a]			Umsatz ^[b]
					11bb	36bb	37bb	
1 ^[c]	[27a] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (2.0 Mol-%)	C ₆ H ₅	90	19	41	2	54	97
2 ^[d]	[27a] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (2.0 Mol-%)	C ₆ H ₅	120	22	12	8	1	21
3 ^[e]	[27a] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	Toluol	140	0.25	20	3	2	25
4 ^[e]	[27b] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	Toluol	140	0.25	8	1	2	11
5 ^[e]	[27c] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	Toluol	140	0.25	92	2	6	>99
6 ^[e]	[27c] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	C ₆ H ₅	140	0.25	90	2	4	96
7 ^[e]	[27c] ⁺ [BARF ₄] ⁻ (1.0 Mol-%)	Toluol	120	0.25	87	6	3	96

[a] Verhältnis bestimmt durch Integration basisliniengetrennter Peaks in der GLC-Analyse. [b] Bestimmt mittels GLC-Analyse bezogen auf das Startmaterial. [c] Reaktionen wurden im 0.1-mmol-Maßstab in Schlenkrohren (15 mL) durchgeführt. [d] Reaktionen wurden im 0.05-mmol-Maßstab in verschlossenen Druckgefäßen (2 mL) durchgeführt. [e] Reaktionen wurden im 0.2-mmol-Maßstab in 35-mL-Gefäßen unter Mikrowellenheizung durchgeführt.

Diese unerwünschten Nebenprodukte sind auf Spuren von Wasser zurückzuführen, die trotz Durchführens der Reaktion unter Schlenktechnik nicht vollständig vermeidbar waren. Um Wasser effektiver auszuschließen, wurden weitere Reaktionen in verschlossenen Druckrohren durchgeführt. Das reduzierte zwar die Bildung der Nebenprodukte **36bb** und **37bb**, jedoch waren die Umsätze der Reaktion nun deutlich geringer, selbst wenn die Reaktion bei 120°C durchgeführt wurde (Nr. 2). Ursache für diese Beobachtung ist vermutlich das Di-

[113] Es wurde eine Lösungsmittelstudie mit CH₂Cl₂ (RT), Benzol (75°C), Toluol (90°C), C₆H₅ (90°C) und *o*-Cl₂C₆H₄ (90°C) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden unter den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Bedingungen erhalten.

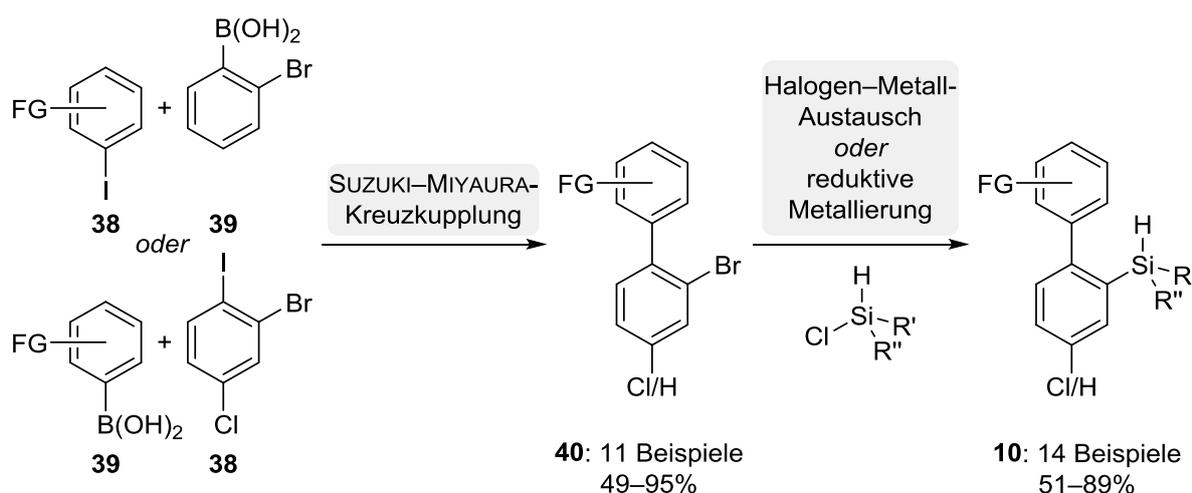
wasserstoffaddukt $[27 \cdot H_2]^+$, das in einem geschlossenen Reaktionsgefäß nicht in der Lage ist, Wasserstoffgas unter Zurückbildung des Katalysators freizusetzen (vgl. Schema 2.3). Mit keinem der verwendeten Katalysatoren $[27a-c]^+[BArF_4]^-$ wurden bei dieser Vorgehensweise hohe Umsätze erzielt (nicht gezeigt).^[114] Daraus lässt sich schließen, dass offene Reaktionsgefäße für das Vorantreiben dieser Reaktion verwendet werden müssen, was jedoch mit einer strikt wasserfreien Reaktionsführung nicht vereinbar ist. Nach vielen Optimierungsversuchen wurde dieses Problem durch Verwendung einer Mikrowellenheizung überwunden.^[97] In Folge einer deutlichen Reaktionsbeschleunigung betragen die Reaktionszeiten nun nur wenige Minuten anstatt Stunden, was es ermöglichte, offene Gefäße zu verwenden. Dazu wurden die Reaktionen in einer Glovebox in Mikrowellengefäßen vorbereitet und mit einer Verschlusskappe verschlossen. Nach Erhitzen der Reaktion in einem Mikrowellenreaktor außerhalb der Glovebox wurde bei Erreichen der Reaktionstemperatur die Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstochen, um das bei der Reaktion gebildete Wasserstoffgas zu entfernen. Es ist beachtenswert, dass trotz der hohen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Reaktion hohe Umsätze zum gewünschten Produkt **11bb** erhalten wurden. Die Ausbeuten mit den Katalysatoren $[27a]^+[BArF_4]^-$ sowie $[27b]^+[BArF_4]^-$ mit elektronenreichen Phosphinliganden waren moderat (Nr. 3 und 4). Der Wechsel auf einen Katalysator mit elektronenarmen Phosphinliganden $[27c]^+[BArF_4]^-$ führte zu einer weiteren deutlichen Verbesserung des Ergebnisses. Ein vollständiger Umsatz wurde sowohl in Toluol als auch in Chlorbenzol nach nur fünfzehnminütiger Reaktionszeit bei 140°C beobachtet, wobei nur geringe Mengen an Nebenprodukten detektiert wurden (Nr. 5 und 6). Etwas geringere Reaktionstemperaturen führten zu geringfügigen Ausbeuteeinbußen (Nr. 7).

2.3 Darstellung der Substrate

Nach Identifizierung der optimierten Reaktionsbedingungen wurden unterschiedlich dekorierte *ortho*-silylierte Biphenyle hergestellt, um die Substratbreite der Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zu untersuchen (Schema 2.4). Diese wurden über zwei Stufen ausgehend von Aryliodiden **38** und Arylboronsäuren **39** zugänglich gemacht. Nach Knüpfung der Diarylbindung mittels SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung^[115] (**38+39**→**40**) wurde ein Halogen-Metallaustausch oder eine reduktive Metallierung durchgeführt und die intermediär gebildete Arylmetallverbindung mit einem Chlorsilan umgesetzt.

[114] Für die Darstellung von Rutheniumthiolatkomplexen $[27]^+[BArF_4]^-$ mit unterschiedlichen Phosphinliganden, siehe: a) $[27a]^+[BArF_4]^-$ ($R_3P = Et_3P$): Lit. [88]; b) $[27b]^+[BArF_4]^-$ ($R_3P = iPr_3P$): J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9250–9254; c) $[27c]^+[BArF_4]^-$ ($R_3P = (4-FC_6H_4)_3P$): Lit. [92a].

[115] R. Ruzziconi, S. Spizzichino, A. Mazzanti, L. Lunazzi, M. Schlosser, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4463–4471.



Schema 2.4: Darstellung unterschiedlich substituierter *ortho*-silylierter Biphenyle (detaillierte Reaktionsbedingungen finden sich unter den Allgemeinen Arbeitsvorschriften (AAV) 3–5 im Experimentellen Teil).

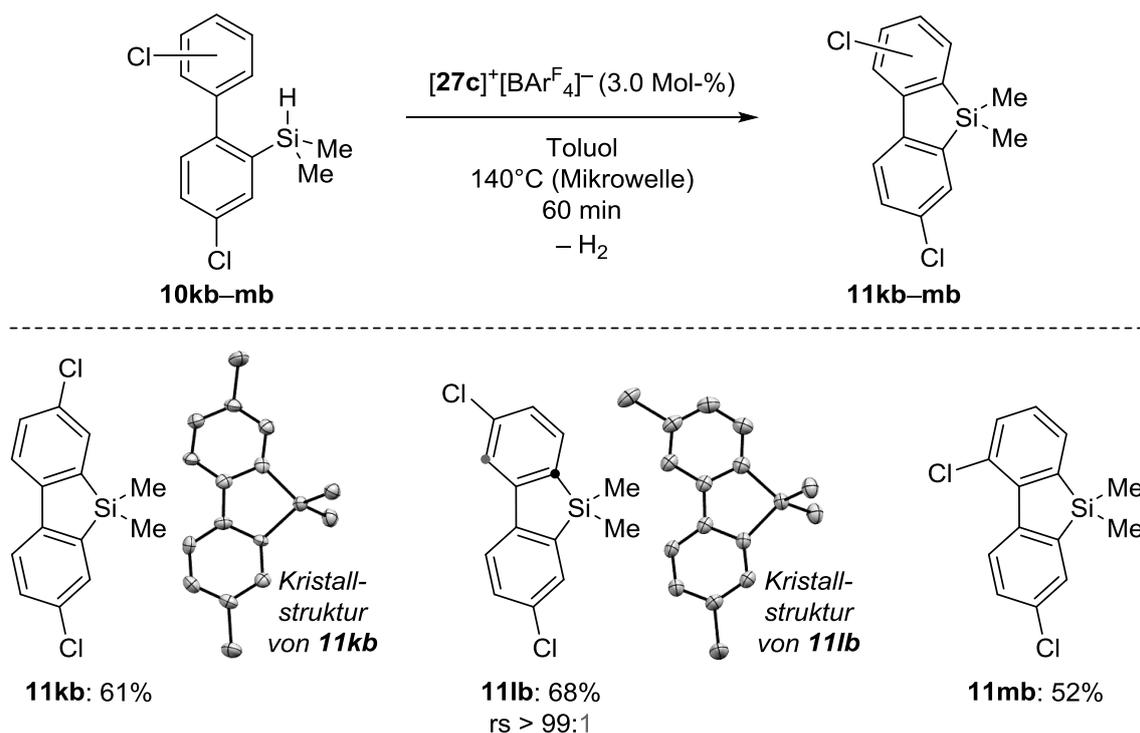
2.4 Untersuchung der Substratbreite

Wir begannen zunächst mit der Untersuchung von Cyclisierungsvorstufen, die mit unterschiedlichen Resten am Siliciumatom ausgestattet waren (**10ba–10bc**; Schema 2.5). Ausgehend von Modellverbindung **10bb** wurde Dibenzosilol **11bb** in einer Ausbeute von 91% isoliert. Der Austausch einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe führte sogar zu einem verbesserten Ergebnis. Silol **11bc** wurde aus Hydrosilan **10bc** in 98% isolierter Ausbeute erhalten. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Substrat **10ba** wurde hingegen kein Umsatz unter den optimierten Reaktionsbedingungen detektiert. Unter Verwendung des weniger reaktiven, aber sterisch leichter zugänglichen Katalysators $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ gelang es aber dennoch das gewünschte Silol **11ba** in guter Ausbeute herzustellen. Anschließend untersuchten wir die Vereinbarkeit der Reaktion mit Substituenten am Phenylring (**10cb–10jb**). Substrate mit einer Trifluormethylgruppe (**10cb**) oder einer Methylgruppe (**10db**) in der 4'-Position gingen die Ringschlussreaktion glatt ein und lieferten die Silole **11cb** bzw. **11db** in hohen Ausbeuten. Substrate, die mit einer funktionellen Gruppe in der 3'-Position ausgestattet sind, können zwei regioisomere Produkte bilden (**10eb–10jb**). In allen Fällen wurde jedoch ausschließlich jenes Regioisomer erhalten, bei dem der Substituent in *para*-Stellung zum Kohlenstoffatom, an dem die Bindungsknüpfung stattfindet, zu liegen kommt (**11eb–11hb**). Ursache für diese hohe Selektivität könnten sterische Effekte sein.

Das Hydrosilan **10fb** mit einer LEWIS-basischen Aminogruppe wurde unter den Reaktionsbedingungen toleriert und lieferte das Dibenzosilol **11fb** in 75% isolierter Ausbeute. Funktionelle Gruppen, die durch Kreuzkupplungsreaktionen einen Zugang zu größeren π -Systemen ermöglichen, sind von besonderem Interesse in der Chemie der Silole. Wir untersuchten daher anschließend die Reaktivität genau solcher Cyclisierungsvorläufer. Ein Chlorsubstituent in **10gb** wurde toleriert und das entsprechende Silol **11gb** wurde in guter Ausbeute regioisomerenrein erhalten. Eine Hydroxygruppe im Substrat war mit den Reaktionsbedingungen vereinbar, wenn das LEWIS-basische Sauerstoffatom sterisch hinreichend abgeschirmt wurde. Das *ortho*-silylierte Biphenyl **10hb** mit einer Silylethergruppe lieferte das gewünschte Silol **11hb** in quantitativer Ausbeute. Mit diesem Produkt gelang schließlich auch die Erzeugung eines für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalls. Andere sauerstoffbasierte funktionelle Gruppen, die direkt in Kreuzkupplungsreaktionen einsetzbar sind, wie eine Triflat- (**10ib**) oder eine Methoxygruppe (**10jb**), wurden hingegen nicht toleriert.^[100,110]

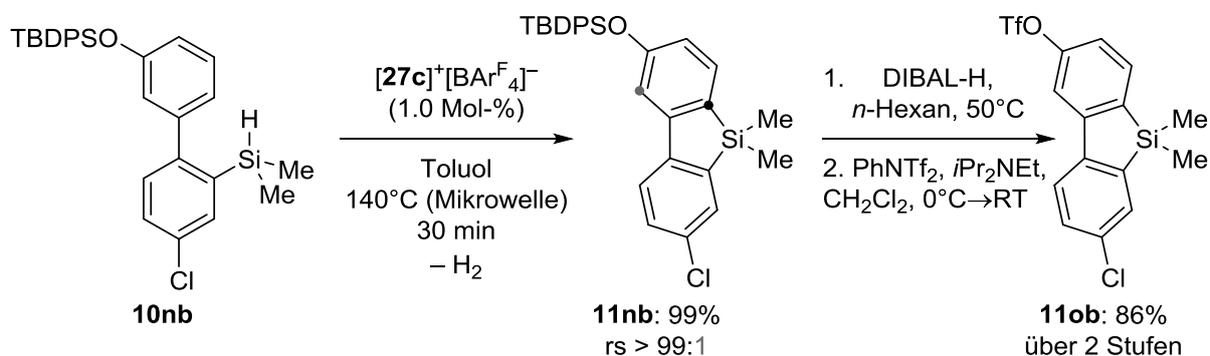
Da für den Aufbau polymerer Strukturen difunktionalisierte Silolmotive benötigt werden, widmeten wir uns dann der Synthese von dichlorsubstituierten Dibenzosilolen (Schema 2.6).^[116] Eine repräsentative Auswahl an Cyclisierungsvorläufern wurde der optimierten Reaktionsvorschrift unterworfen. Diese zeigten jedoch erwartungsgemäß geringe Umsätze. Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung (3 Mol-%) sowie verlängerte Reaktionszeiten (60 min) ermöglichten dennoch die Synthese verschiedener regioisomerer, dichlorsubstituierter Dibenzosilole. Das symmetrische Dibenzosilol **11kb** wurde durch Ringschluss von **10kb** in guter Ausbeute isoliert und das unsymmetrisch substituierte Edukt **10lb** ergab erneut ausschließlich Silol **11lb** in regioisomerenreiner Form. Beide Produkte wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Der sterisch gehinderte Cyclisierungsvorläufer mit einem Chlorsubstituenten in der 2'-Position (**10mb**) lieferte ebenso das gewünschte Silol **11mb**.

[116] Für nickeltatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Dibenzosilolen, die an beiden Phenylringen mit Chlorsubstituenten funktionalisiert sind: a) M. Shimizu, H. Tatsumi, K. Mochida, K. Oda, T. Hiyama, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1238–1247; b) Y.-Q. Mo, X.-Y. Deng, X. Jiang, Q.-H. Cui, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, 47, 3286–3295.



Schema 2.6: Substratbreite der FRIEDEL-CRAFTS-artigen C-H-Silylierung zur Synthese dichlor-substituierter Dibenzosilole.

Abschließend planen wir die Synthese eines orthogonal difunktionalisierten Silolmonomers, das durch chemoselektive Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau anspruchsvoller Strukturen einsetzbar ist (Schema 2.7). Wir synthetisierten daher das Edukt **10nb**, das unter den Standardbedingungen quantitativ zum gewünschten Dibenzosilol **11nb** umgesetzt wurde. Eine anschließende Entschützung mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) sowie Triflierung mit *N*-Phenylbis(trifluormethansulfonimid) (PhNTf₂) lieferte das Silol **11ob** in einer Gesamtausbeute von 86%.



Schema 2.7: Synthese eines orthogonal difunktionalisierten Silolmonomers (DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid).

2.5 Fazit

Die durch Rutheniumthiolatkomplex **[27c]**⁺[BAr^F₄]⁻ katalysierte, intramolekulare C–H-Silylierung von *ortho*-silylierten Biphenylen erwies sich als eine gute Methode zur Darstellung dibenzanellierter Silole. Die Schwierigkeit dieser Umsetzung, das ist das Entfernen von Diwasserstoff unter gleichzeitigem, rigorosem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit, wurde durch Erhitzen in einer Mikrowelle überwunden. Damit gelangen quantitative Umsätze innerhalb von Minuten, und das ermöglichte die Isolierung von Dibenzosilolen in hohen Ausbeuten. Im Gegensatz zu der von INGLESON vorgestellten B(C₆F₅)₃-katalysierten Reaktion war eine große Bandbreite an Substraten umsetzbar (vgl. Schema 1.11).^[75] Selbst die Darstellung von dichlorsubstituierten Dibenzosilolen, die über eine S_EAr-Reaktion nur schwer zugänglich sind, war erfolgreich, was abermals den synthetischen Wert dieser Reaktionsvorschrift unterstreicht.

3 SYNTHESE VON INDOLOBENZOSILOLEN DURCH ZWEIFACHE SILA-FRIEDEL-CRAFTS-REAKTION

Dieses Kapitel beschreibt die Synthese von Indolobenzosilolen **35** ausgehend von 2-phenylsubstituierten Indolen **34** und Dihydrosilanen (R_2SiH_2) unter Verwendung katalytischer Mengen von Rutheniumthiolatkomplexen des Typs $[27]^+[WCA]^-$. Im Zuge dessen wird die Darstellung neuartiger Komplexe mit unterschiedlichen schwach koordinierenden Anionen, das sind $[27]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ sowie $[27]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$, vorgestellt.^[117]

3.1 Das Prinzip der zweifachen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion

Nachdem die optimalen Reaktionsbedingungen für die intramolekulare Silylierung von Benzolderivaten etabliert waren, planten wir diese auf die Synthese von deutlich schwieriger zugänglichen indolanellierten Benzosilolen **35** zu übertragen. Diese Produkte zeigen sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine blaue Fluoreszenz mit hoher Quantenausbeute und sind daher besonders attraktive Motive in den Materialwissenschaften.^[118] Die Schwierigkeit in der Synthese dieser Silole liegt in der hohen Labilität der $C_{\text{Indol}}-Si$ -Bindung gegenüber Wasser bzw. BRØNSTED-Säuren im Allgemeinen. Zu deren Darstellung sind daher bis heute nur zwei Verfahren bekannt (Schema 3.1).^[119,120] SHIMIZU und HIYAMA berichteten über eine palladiumkatalysierte C-H/C-OTf-Kupplung von siliciumverbrückten Diarylen **41aa** und **42aa**.^[121] Dabei spielte es keine Rolle, ob die Silylgruppe im Edukt an das C2- oder das C3-Kohlenstoffatom des Indolkerns gebunden war; in beiden Fällen wurde ausschließlich jenes Indolobenzosilol **35aa** erhalten, bei dem das Siliciumatom an der C3-Position zu liegen kommt. Im Falle des C2-verbrückten Startmaterials **42aa** wird eine ungewöhnliche 1,2-Silylwanderung durchlaufen. Eine andere Darstellungsmöglichkeit wurde von HE vorgestellt

[117] L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.

[118] Für eine grundlegende Studie zu den photophysikalischen Eigenschaften von Indolobenzosilolen, siehe: (a) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11265–11274. (b) M. Shimizu, K. Mochida, Y. Asai, A. Yamatani, R. Kaki, T. Hiyama, N. Nagai, H. Yamagishi, H. Furutani *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4337–4342.

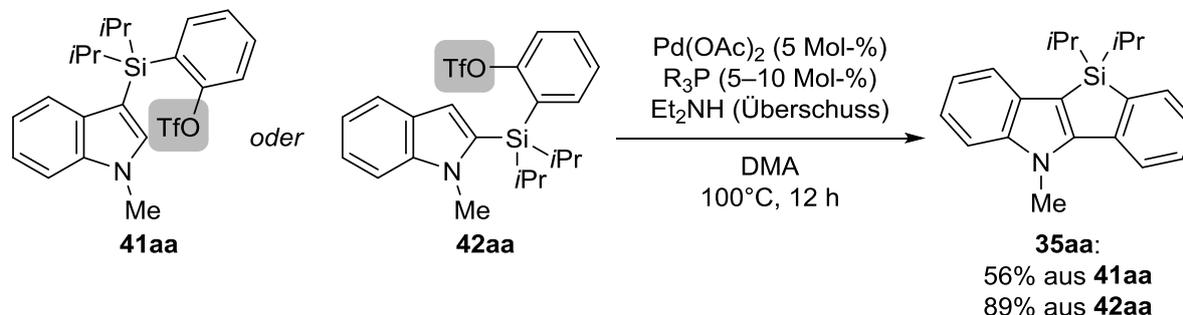
[119] Xi berichtete über die Synthese ähnlicher Indolobenzosilole, bei welchen sich das Siliciumatom an der C2-Position des Indolkerns befindet: W. Hao, W. Geng, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2605–2612.

[120] OHMURA und SUGINOME berichteten über die Synthese eines Dihydrosilols, das durch Oxidation auch in dasselbe Silolmotiv umgewandelt werden kann: K. Masuda, T. Ohmura, M. Sugimoto, *Organometallics* **2011**, *30*, 1322–1325.

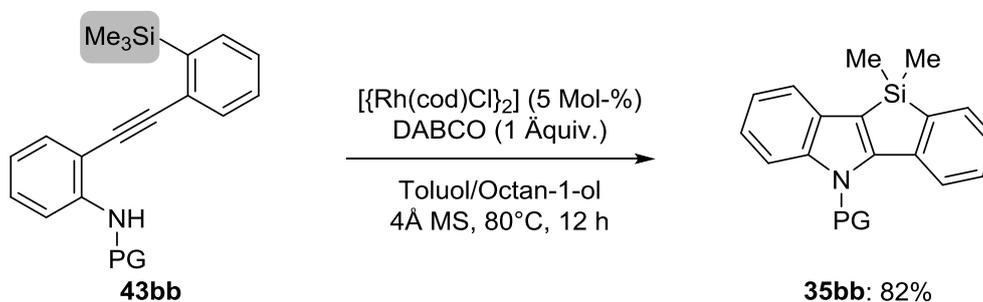
[121] a) Lit. [103]; b) K. Mochida, M. Shimizu, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8350–8351.

und ermöglichte die Synthese des Silols **35bb** ausgehend von Diarylalkin **43bb** über eine rhodiumkatalysierte Dominocyclisierung/Si–C-Bindungsaktivierung.^[122]

SHIMIZU, HIYAMA 2008 & 2009



HE 2014

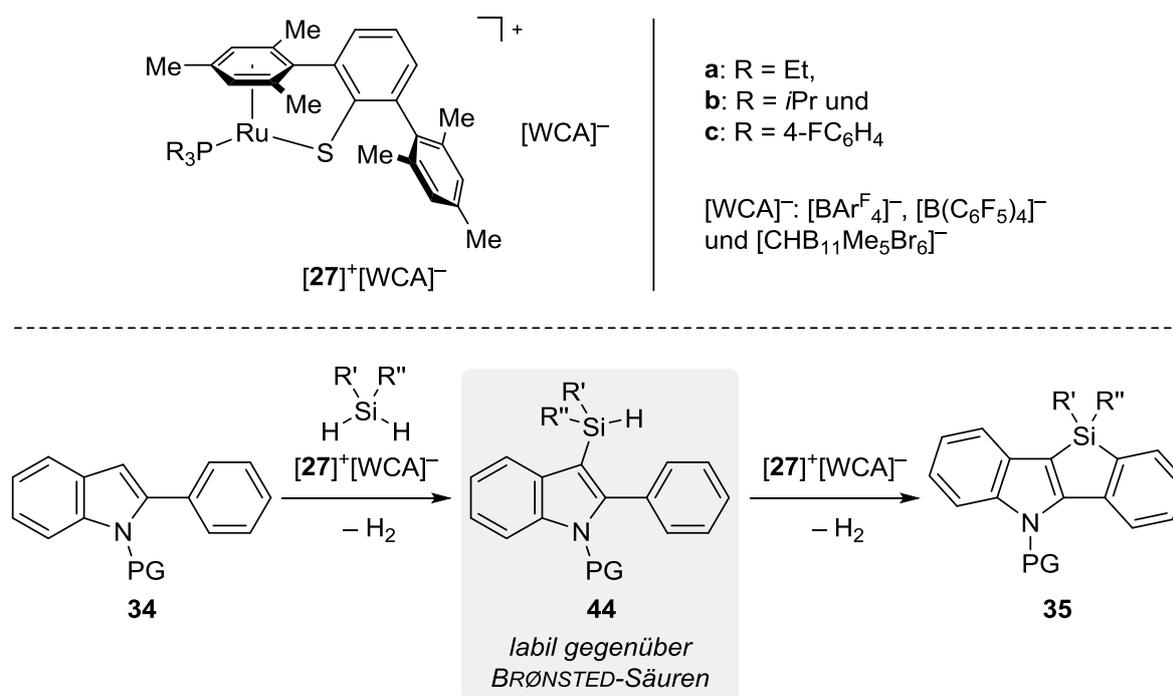


Schema 3.1: Literaturbekannte Methoden zur Darstellung von Indolobenzosilolen ausgehend von präfunktionalisierten Startmaterialien (R_3P = Tricyclohexylphosphin für **41aa** und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan für **42aa**; DMA = *N,N*-Dimethylacetamid; PG = (2-Trifluormethylphenyl)sulfonyl; cod = Cyclooctatetra-1,3,5,7-en; DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan).

Beide Methoden sind aufgrund großer Substratbreiten attraktiv, benötigen jedoch präfunktionalisierte Startmaterialien. Unser Ziel war es daher eine zweifache Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion unter Verwendung von 2-phenylsubstituierten Indolen **34** und Dihydrosilanen (R_2SiH_2) zu verwirklichen (Schema 3.2). Die durch Rutheniumthiolatkomplex $[\mathbf{27a}]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ katalysierte, intermolekulare elektrophile C3-Silylierung von Indolen mit Hydrosilanen (R_3SiH) war bereits berichtet worden,^[86] und wir nahmen an, dass diese Reaktion auch auf Dihydrosilane (R_2SiH_2) übertragbar sein müsste. In einem ersten Reaktionsschritt wird dabei das Zwischenprodukt **44** gebildet. Ein sich anschließender Ringschluss bei höheren Temperaturen liefert dann das gewünschte Silol **35**. Der Wert eines solchen Protokolls liegt in der guten Verfügbarkeit von 2-arylsubstituierten Indolen; zum Aufbau dieser Strukturen wurden jüngst verschiedene C–H-Arylierungsmethoden beschrieben, die ohne eine dirigierende

[122] a) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 5773–5777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5667–5671; b) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Synlett* **2015**, 1145–1152.

Gruppe auskommen.^[123] Dieses Konzept der zweifachen elektrophilen C–H-Silylierung geht auf INGLESÓN zurück, der $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator für diese Transformation verwendete.^[75] Die elektronenarme Bor-LEWIS-Säure war in der Tat in der Lage, das Zwischenprodukt **44** zu bilden, ein Ringschluss zum Silol **35** wurde jedoch nicht beobachtet. Stattdessen wurde das Boran in Folge konkurrierender Reaktionspfade in das Ionenpaar $[Indolin-H]^+[H-B(C_6F_5)_3]^-$ überführt, wodurch die Katalyse bei 70% Umsatz zum Erliegen kam (vgl. Schema 1.9). Die thermodynamische und kinetische Stabilität solcher FLP-Diwasserstoffaddukte wurde auch von GRIMME und PARADIES veranschaulicht.^[74a] Neben der hohen Reduktionstendenz von Indolen besteht eine weitere Schwierigkeit dieser Reaktion in der bereits erwähnten hohen Labilität von C3-silylierten Indolen **44** gegenüber BRØNSTED-sauren Reaktionsintermediaten, die zwangsläufig in einer S_EAr -Reaktion durchlaufen werden. Für einen erfolgreichen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Ringschluss von **44** muss daher eine schnelle Deprotonierung von WHELAND-Intermediaten sowie ein irreversibles Entfernen von Protonen gewährleistet sein.



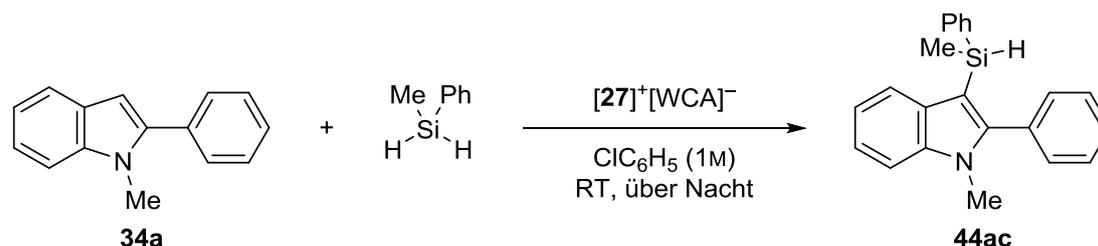
Schema 3.2: Geplante zweifache Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Dihydrosilanen zum Aufbau von Indolobenzosilolen (PG = Schutzgruppe).

[123] Übersichtsartikel zu C2-selektiven C–H-Arylierungsmethoden von Indolen: a) T. C. Boorman, I. Larrosa in *Progress in Heterocyclic Chemistry Vol. 22* (Hrsg: G. Gribble, J. A. Joule), Elsevier, Heidelberg, **2011**, S. 1–20. b) N. Lebrasseur, I. Larrosa in *Advances in Heterocyclic Chemistry Vol. 105* (Hrsg.: A. Katritzky), Elsevier, Heidelberg, **2012**, S. 309–351.

3.2 Optimierung der intermolekularen C–H-Silylierung

Wir beschlossen beide Reaktionsschritte getrennt zu untersuchen und wählten 1-Methyl-2-phenylindol (**34a**) sowie Methylphenylsilan (MePhSiH₂) als Modellsubstrate zur Optimierung der Reaktion (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Ausgewählte Beispiele von Optimierungsreaktionen für die intermolekulare C–H-Silylierung.



Nr. ^[a]	Katalysator (Phosphinligand)	Katalysatorbeladung (Mol-%)	Äquivalente an MePhSiH ₂	Umsatz ^[b]
1	[27a] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (Et ₃ P)	5.0	3.0	23
2	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	5.0	3.0	97
3	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	5.0	1.1	40
4	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	2.0	3.0	97
5 ^[c]	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	1.0	3.0	95 (92) ^[d]

[a] Alle Reaktionen wurden in einer Glovebox in einem offenen Reaktionsgefäß im 0.05-mmol-Maßstab (bezogen auf **34a**) durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen 15–18 h. [b] Bestimmt mittels GLC-Analyse bezogen auf das Startmaterial **34a**. [c] Die Reaktion wurde im 1.0-Gramm-Maßstab (4.8 mmol an **34a**) durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 44 h. [d] Die isolierte Ausbeute nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Kugelrohrdestillation ist in Klammern angegeben.

Die zuvor berichtete, durch **[27a]**⁺[BAr^F₄]⁻ katalysierte, C3-Silylierung von Indolen wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt (vgl. Schema 1.16). Die Reaktion von festem **34a** mit flüchtigem MePhSiH₂ schließt jedoch eine lösungsmittelfreie Reaktionsführung aus. Wir untersuchten daher die Reaktion mit **[27a]**⁺[BAr^F₄]⁻ als Katalysator in unterschiedlichen Lösungsmitteln und stellten fest, dass nicht die Art des Solvens, sondern dessen Menge einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion nahm.^[124] Nur mit einer Konzentration von

[124] Die Reaktion wurde in folgenden Lösungsmitteln durchgeführt: CH₂Cl₂, Toluol, Mesitylen, C₆H₆, *o*-Cl₂C₆H₄, FC₆H₅ und *o*-F₂C₆H₄. Bei gleichen Konzentrationen wurden keine Unterschiede festgestellt.

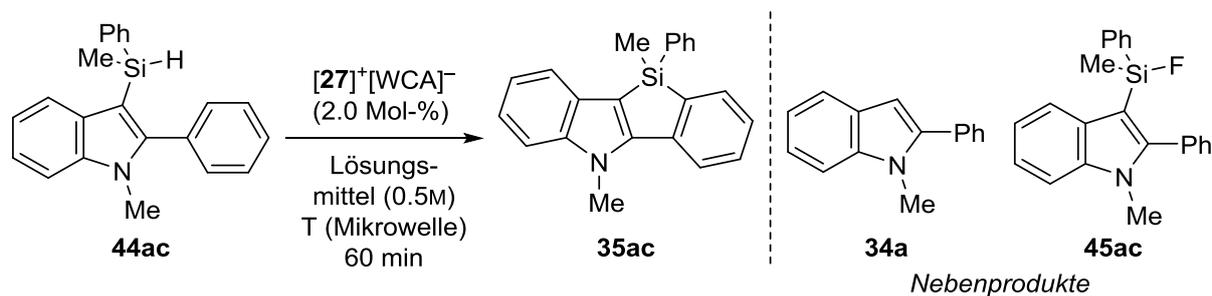
1M wurde ein nennenswerter Umsatz erzielt (Nr. 1). Wie bereits in der Synthese von Dibenzosilolen beobachtet (vgl. Nr. 3 und 5 in Tabelle 2.1), führte der Wechsel des Phosphinliganden in $[27]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ von elektronenreichem Trialkylphosphin- (Et_3P) zu elektronenarmen Triarylphosphinliganden ($(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$) zu einer beachtenswerten Verbesserung des Ergebnisses (Nr. 2). Die Katalyse zeigte sich empfindlich gegenüber den eingesetzten Äquivalenten an Dihydrosilan (Nr. 3); nur mit einem Überschuss von 3.0 Äquivalente wurde ein nahezu vollständiger Umsatz erzielt. Aufgrund der hohen Reaktivität des Katalysators $[27\text{c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ war eine Reduktion der Katalysatorbeladung auf 2.0 Mol-% ohne Umsatzeinbußen möglich (Nr. 4), und sogar mit lediglich 1.0 Mol-% Katalysatorbeladung wurde ein hoher Umsatz erzielt (Nr. 5). Die Reaktion wurde im 1.0-Gramm-Maßstab durchgeführt, um den intramolekularen Reaktionsschritt zu untersuchen. In dieser Reaktion wurden keinerlei Nebenprodukte gebildet. Ein Entfernen des Katalysators mittels Kieselgelfiltration lieferte das Produkt als Mischung mit MePhSiH_2 sowie geringen Mengen an Startmaterial **34a**, die einfach mittels Kugelrohrdestillation entfernt wurden. Das C3-silylierte Indol **44ac** wurde schließlich in 92% isolierter Ausbeute erhalten.

3.3 Optimierung der intramolekularen C–H-Silylierung

Als nächstes widmeten wir uns der intramolekularen elektrophilen C–H-Silylierung, dem Ringschluss von **44ac** zu **35ac** (Tabelle 3.2). Die zuvor entwickelte Synthese von Dibenzosilolen benötigte eine Reaktionstemperatur von 140°C in der Mikrowelle. An dieser Stelle setzten wir mit der Optimierung der neuen Reaktion an. Unter Verwendung von Katalysatoren $[27]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ mit sowohl elektronenreichen als auch elektronenarmen Phosphinliganden wurden jedoch nur Spuren an gewünschtem Produkt detektiert (Nr. 1–2). In beiden Fällen wurde protodesilyliertes Startmaterial **34a** als Hauptprodukt nachgewiesen. Diese Ergebnisse verdeutlichen bereits die geringe Stabilität des C3-silylierten Indols **44ac**. Ein schrittweises Erhöhen der Reaktionstemperatur auf 160°C und schließlich 180°C unter gleichzeitigem Wechsel des Lösungsmittels von C_6H_6 zu höher siedendem $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ führte zu einem verbesserten Ergebnis (Nr. 3–4). Nun nahm jedoch die Bildung eines weiteren Nebenproduktes deutlich zu. Dieses wurde als Fluorsilan **45ac** identifiziert und ist das Ergebnis einer Defluorierung des Gegenanions $[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$, welches sich unter diesen harschen Reaktionsbedingungen zersetzte. Eine weitere Verbesserung des Produktverhältnisses wurde durch einen Wechsel auf das unpolare Lösungsmittel Mesitylen erhalten, wodurch das gewünschte Silol **35ac** als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wurde (Nr. 5).

Unter Berücksichtigung der Gesichtspunkte Inertheit, Lösungsvermögen von Indolen, Siedepunkt sowie Preis des Lösungsmittels fiel die Wahl auf C_6H_6 .

Tabelle 3.2: Ausgewählte Beispiele von Optimierungsreaktionen für die intramolekulare C–H-Silylierung.



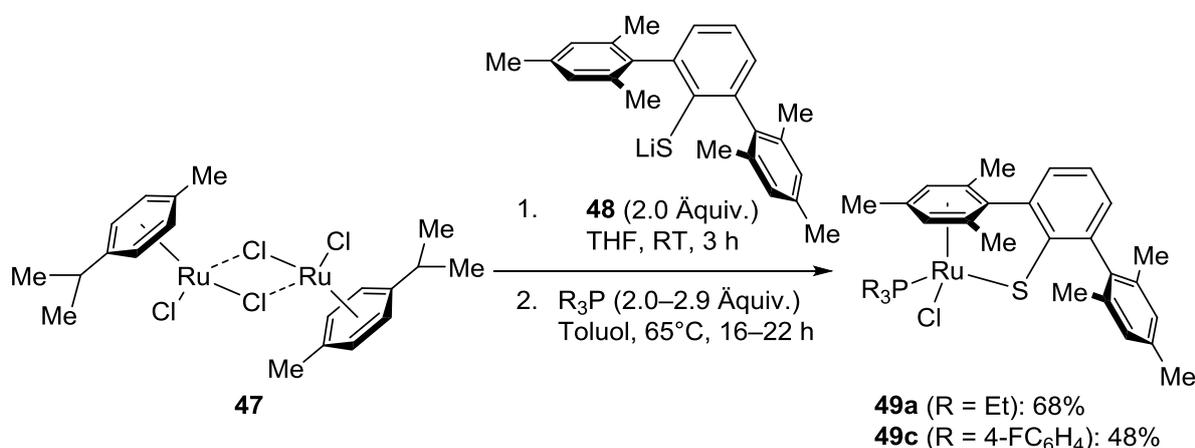
Nr. ^[a]	Katalysator (Phosphinligand)	Additiv (Äquivalente)	Lösungsmittel	T [°C]	Produktverhältnis ^[b]			Umsatz ^[c]
					35ac	34a	45ac	
1	[27a] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (Et ₃ P)	—	ClC ₆ H ₅	140	5	13	9	27
2	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	ClC ₆ H ₅	140	0	29	8	37
3	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄	160	14	50	18	82
4	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄	180	25	33	31	89
5	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	Mesitylen	180	61	10	22	93
6 ^[d]	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	Mesitylen	180	13	41	45	>99
7	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P))	2,6-Dichlorpyridin (0.1 Äquiv.)	Mesitylen	180	56	11	31	99
8	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	2,6-Di- <i>tert</i> -Butyl- pyridin (0.1 Äquiv.)	Mesitylen	180	65	9	24	98
9	[27c] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	2,6-Di- <i>tert</i> -Butyl- pyridin (0.2 Äquiv.)	Mesitylen	180	35	17	18	71
10	[27a] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (Et ₃ P)	—	Mesitylen	180	54	18	19	91
11	[27b] ⁺ [BAr ^F ₄] ⁻ (<i>i</i> Pr ₃ P)	—	Mesitylen	180	38	18	39	95

[a] Alle Reaktionen wurden in einem offenen Reaktionsgefäß im 0.05-mmol-Maßstab durchgeführt. [b] Verhältnis bestimmt durch Integration basisliniengetrennter Peaks in der GLC-Analyse. [c] Bestimmt mittels GLC-Analyse bezogen auf das Startmaterial. [d] Mit 5.0 Mol-% Katalysator **[27c]**⁺[BAr^F₄]⁻.

Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung erwies sich als nachteilig für die Reaktion (Nr. 6). Auch die Zugabe von Pyridinbasen als Additive führte zu keiner höheren Ausbeute (Nr. 7–9). Unter den optimierten Bedingungen lieferten **[27a]**⁺[BAr^F₄]⁻ und **[27c]**⁺[BAr^F₄]⁻ ähnliche Ergebnisse (Nr. 5 gegenüber 10). Der Einsatz von **[27b]**⁺[BAr^F₄]⁻ mit sterisch anspruchsvollem, elektronenreichem Triisopropylphosphinliganden erwies sich hingegen als ungeeignet für diesen Ringschluss (Nr. 11). Sämtliche Versuche diese Reaktion im Ölbad ohne Mikro-

genanion $[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ (Schema 3.3, unten). Dieses spezielle, als „*the golden mean*“^[125] bezeichnete, Gegenanion kombiniert eine ausgeprägte chemische Stabilität mit einer hohen Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln.^[126] Dessen Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von REED ausgehend von kommerziell erhältlichem $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]^-$.^[46a,125] Dabei wurde das Startmaterial durch Umsetzung mit elementarem Brom selektiv in das hexahalogenierte Carborat $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ überführt. Eine Behandlung mit Methyltriflat (MeOTf) und Trifluormethansulfonsäure (TfOH) sowie eine anschließende Salzmetathese lieferte schließlich $[\text{Na}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ in einer moderaten Ausbeute.

Die zur Darstellung von koordinativ ungesättigten Rutheniumkomplexen $[\mathbf{27}]^+[\text{WCA}]^-$ benötigten Rutheniumchloridkomplexe **49** wurden analog zu literaturbekannten Vorschriften ausgehend von Rutheniumdimer **47** und Thiolatligand **48** synthetisiert (Schema 3.4).^[88,127]



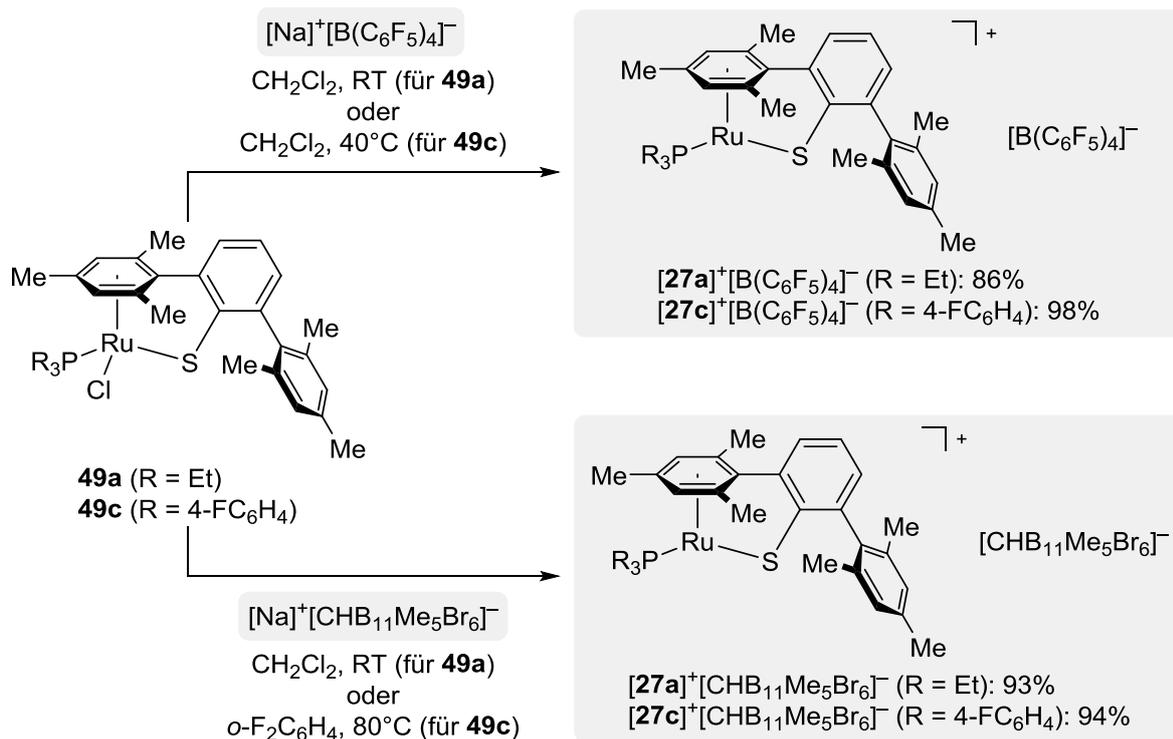
Schema 3.4: Darstellung von Rutheniumchloridkomplexen.

Aus diesen Startmaterialien wurden anschließend die koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexe $[\mathbf{27}]^+[\text{WCA}]^-$ durch Chloridabstraktion zugänglich gemacht (Schema 3.5). In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Phosphinliganden in **49** waren dazu unterschiedliche Reaktionsbedingungen nötig. Während die Umsetzungen mit Komplex **49a**, der mit einem elektronenreichen Trialkylphosphinliganden (Et_3P) ausgestattet ist, glatt bei Raumtemperatur abliefen, waren für Komplex **49c** mit einem elektronenarmen Triarylphosphinliganden ($(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$) höhere Temperaturen nötig.^[127]

[125] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149.

[126] Wir versuchten auch $[\mathbf{27a}]^+[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ sowie $[\mathbf{27c}]^+[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ herzustellen. Diese Synthesen waren jedoch nicht erfolgreich. Ursache dafür ist die geringe Löslichkeit von $[\text{Na}]^+[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ in herkömmlichen, nicht koordinierenden organischen Lösungsmitteln.

[127] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.

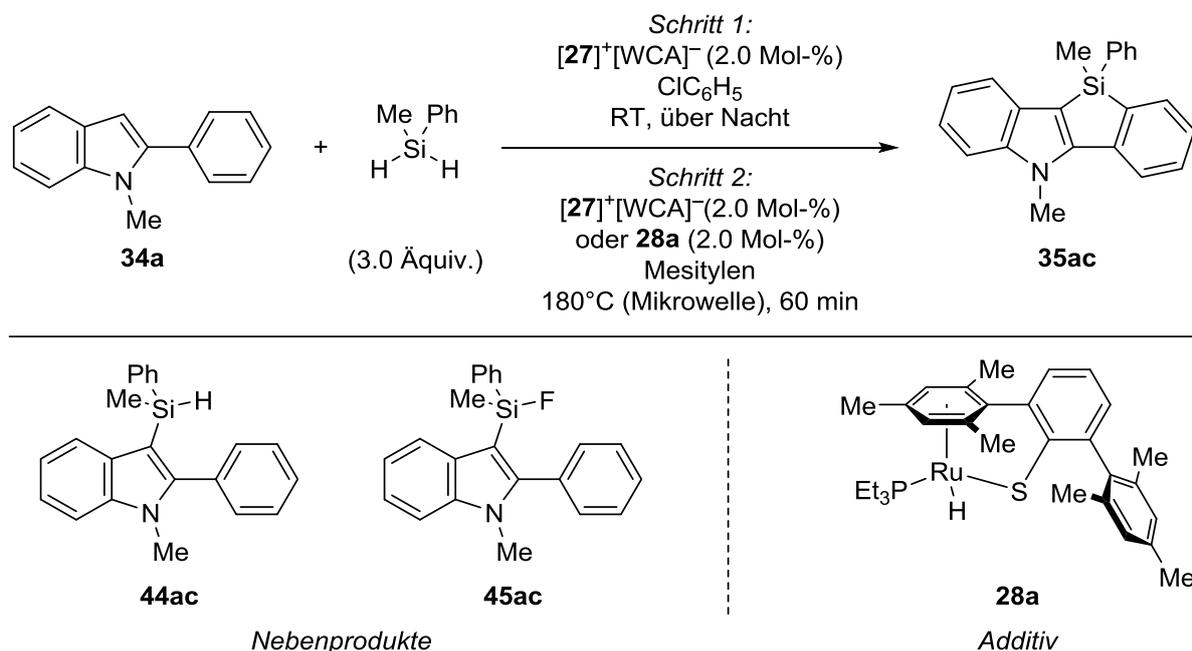


Schema 3.5: Darstellung von kationischen Rutheniumthiolatkomplexen mit unterschiedlichen Gegenanionen.

3.5 Optimierung der zweistufigen Reaktionssequenz

Nachdem verschiedene Katalysatoren des Typs $[\text{27}]^+[\text{WCA}]^-$ erfolgreich hergestellt wurden, untersuchten wir deren Reaktivität in der zweistufigen Reaktionssequenz zur Darstellung von Indolobenzosilol **35ac** aus 2-Phenylindol **34a** (Tabelle 3.3). Da sich Katalysator $[\text{27c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ in beiden untersuchten Reaktionsschritten bereits als aktiv erwiesen hatte, begannen wir die Optimierung der Reaktionssequenz mit diesem Komplex (Nr. 1). Tatsächlich war eine Katalysatorbeladung von 2.0 Mol-% ausreichend, um beide Reaktionsschritte durchzuführen. Es muss jedoch erwähnt werden, dass das überschüssige Dihydrosilan aus dem ersten Reaktionsschritt entfernt werden muss, bevor die Reaktionsmischung in einer Mikrowelle erhitzt wird, da anderenfalls keine Produktbildung beobachtet wurde (eine detaillierte Versuchsdurchführung befindet sich im Experimentellen Teil). Das Dihydrosilan konkurriert vermutlich mit dem gebildeten Zwischenprodukt **44ac** im Katalysezyklus und verlangsamt daher deutlich die gewünschte Reaktion. Um die Bildung von Fluorsilan **45ac** zu verhindern und um die Ausbeute der Reaktion zu erhöhen, wurden schließlich Katalysatoren mit anderen Gegenanionen eingesetzt.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Beispiele von Optimierungsreaktionen der zweifachen elektrophilen C–H-Silylierung.



Nr. ^[a]	Katalysator für Schritt 1 (Phosphinligand)	Katalysator für Schritt 2 oder Additiv 28a	Produktverhältnis ^[b]			Umsatz ^[c]	Bemerkung
			35ac	44ac	45ac		
1	$[27c]^+ [BAr^F_4]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	62	6	22	90	—
2	$[27c]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	—	—	—	—	kein Ringschluss beobachtet
3	$[27c]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	—	—	—	—	—	kein Ringschluss beobachtet
4	$[27a]^+ [BAr^F_4]^-$ (Et ₃ P)	—	—	—	—	—	geringer Umsatz in Schritt 1
5	$[27a]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ (Et ₃ P)	—	—	—	—	—	geringer Umsatz in Schritt 1
6	$[27a]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ (Et ₃ P)	—	—	—	—	—	geringer Umsatz in Schritt 1
7	$[27c]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	$[27a]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ (Et ₃ P)	21	43	0	64	—
8	$[27c]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	28a (Et ₃ P)	73	4	0	77	—
9	$[27c]^+ [BAr^F_4]^-$ ((4-FC ₆ H ₄) ₃ P)	$[27a]^+ [CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ (Et ₃ P)	75	1	0	76	—

[a] Alle Reaktionen wurden in einem offenen Reaktionsgefäß im 0.20-mmol-Maßstab (bezogen auf **34a**) durchgeführt. Bei den Nr. 7 und 8 wurde der Katalysator von Schritt 1 nicht für Schritt 2 entfernt (AAV 9). Bei Nr. 9 wurde der Katalysator von Schritt 1 vor Schritt 2 mittels Filtration über Kieselgel entfernt (AAV 10). [b] Verhältnis bestimmt mittels GLC-Analyse. [c] Bestimmt mittels GLC-Analyse bezogen auf das Startmaterial **34a**. Protodesilylierung von **44ac** im zweiten Reaktionsschritt ist die Ursache für einen scheinbar unvollständigen Umsatz.

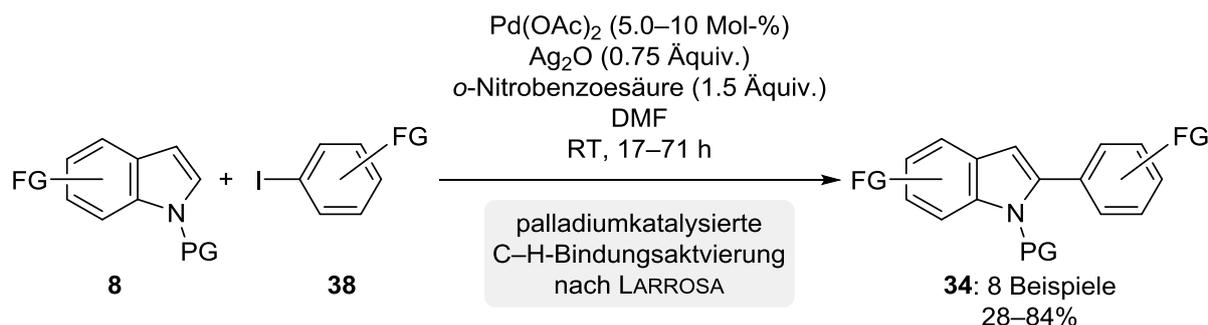
Obwohl sowohl mit $[27c]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ als auch $[27c]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ Umsätze von über 95% im intermolekularen Reaktionsschritt verzeichnet wurden, wurde mit keinem der beiden Katalysatoren ein Ringschluss von **44ac** zu **35ac** beobachtet (Nr. 2–3). Dies lässt die Vermutung zu, dass im Falle von aktivem $[27c]^+[BAR^F_4]^-$ möglicherweise Zersetzungsprodukte des selbigen diese Reaktion vorantreiben oder aber ein deutlicher Gegenanioneneffekt zu tragen kommt. Wie bereits erwartet waren alle Katalysatoren des Typs $[27a]^+[WCA]^-$ mit elektronenreichem Triethylphosphinliganden ungeeignet für diese Reaktionssequenz, da bereits der intermolekulare Reaktionsschritt mit nur geringen Umsätzen einherging (Nr. 4–6), selbst wenn höhere Katalysatorbeladungen (5.0 Mol-%) verwendet wurden (nicht gezeigt). Ein Ausgleichen der geringeren Katalysatoraktivität durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur kam ebenso nicht in Frage, da sich das Dihydrosilan $MePhSiH_2$ bei höheren Temperaturen durch Substituentenaustauschreaktionen zersetzte (vgl. Kapitel 5). Da keiner der dargestellten Katalysatoren in der Lage war, beide Bindungsknüpfungen zu vollziehen, wurden in weiterer Folge für beide Reaktionsschritte unterschiedliche Rutheniumkomplexe verwendet (Nr. 7–9). Aus den zuvor durchgeführten Optimierungsarbeiten ging hervor, dass der Phosphinligand in $[27]^+[BAR^F_4]^-$ keinen großen Einfluss auf den zweiten Reaktionsschritt nahm. Daher wurde $[27a]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ zugesetzt, nachdem der erste Reaktionsschritt von $[27c]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ katalysiert worden war (Nr. 7, vgl. Nr. 5 und 10 in Tabelle 3.2). Tatsächlich wurde nun das gewünschte Produkt mittels GLC-Analyse nachgewiesen, jedoch war die Ausbeute an **35ac** gering. Ursache dafür ist eine kompetitive Reaktivität der beiden Katalysatoren im zweiten Reaktionsschritt. In diesem Fall war Zwischenprodukt **44ac** das Hauptprodukt der Reaktion. Um die Deprotonierung eines intermediären WHELAND-Komplexes zu beschleunigen, wurde als nächstes unabhängig hergestellter Rutheniumhydridkomplex **28a** zugesetzt (Nr. 8), wodurch Silol **35ac** in hoher Ausbeute erhalten wurde.^[128] Wichtig ist, dass dieses Additiv erst zugegeben wurde, nachdem $[27c]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ den ersten Reaktionsschritt katalysiert hatte, da der Komplex **28a** den intermolekularen Reaktionsschritt inhibiert (nicht gezeigt). Grund dafür ist die Bildung von dimeren Komplexen, die bei Raumtemperatur katalytisch inaktiv sind.^[129] Wir entwickelten auch ein zweistufiges Verfahren, bei dem der Katalysator $[27c]^+[BAR^F_4]^-$ nach dem ersten Reaktionsschritt mittels Filtration über Kieselgel entfernt wird und anschließend $[27a]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ für die Ringschlussreaktion zugesetzt wird (Nr. 9). Dieses Protokoll erwies sich als das geeignetste, da das gewünschte Silol **35ac** in guten Ausbeuten und ohne Bildung von Fluorsilan **45ac** erhalten wurde. Mit diesem Verfahren wurde dann die Substratbreite der Reaktion untersucht.

[128] Die Darstellung von Rutheniumhydridkomplexen findet sich in Lit. [60].

[129] Für Arbeiten zu dimeren Rutheniumthiolatkomplexen, siehe: a) Lit. [127]; b) S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 925–928.

3.6 Darstellung der Substrate

Nach Identifizierung der optimierten Reaktionsbedingungen wurden unterschiedlich dekorierte 2-phenylsubstituierte Indole **34** hergestellt, um die Substratbreite der Reaktion auszuloten (Schema 3.6). Diese wurden ausgehend von N-geschützten Indolen **8** und Aryliodiden **38** mittels palladiumkatalysierter C–H-Bindungsaktivierung nach einem Protokoll von LARROSA zugänglich gemacht.^[130]



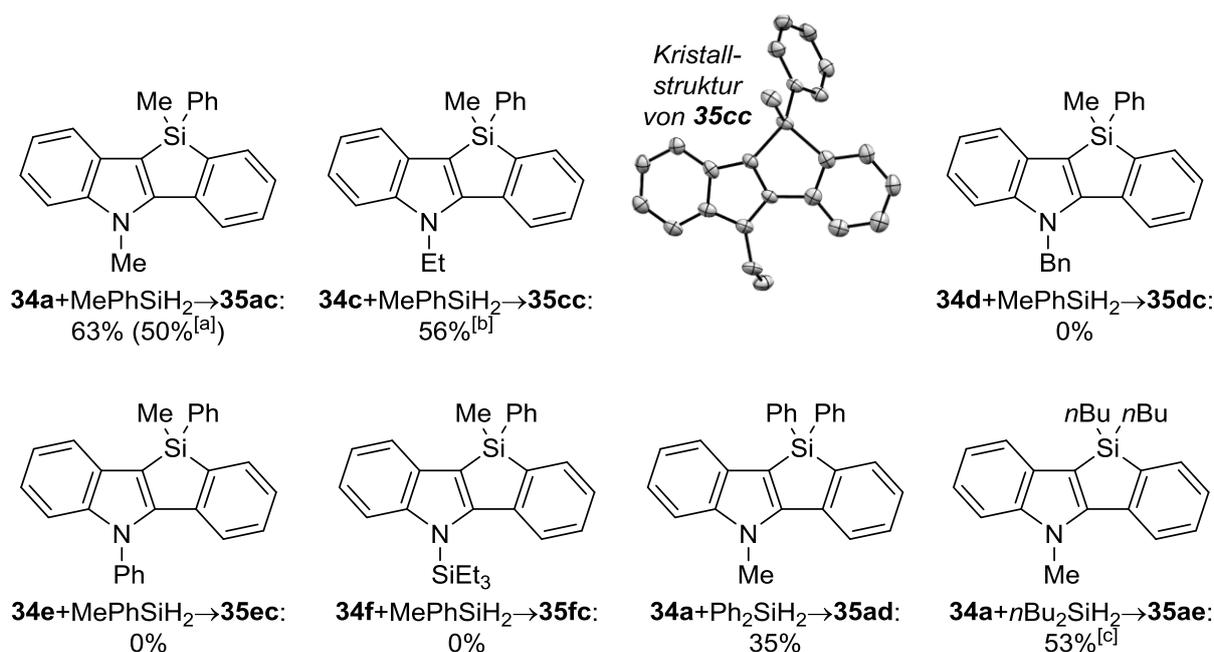
Schema 3.6: Darstellung von 2-arylsubstituierten Indolen nach einer Vorschrift von LARROSA (AAV 8 im Experimentellen Teil; DMF = *N,N*-Dimethylformamid).

3.7 Untersuchung der Substratbreite

Wir untersuchten zunächst die Reaktion von Dihydrosilan MePhSiH_2 mit einer Reihe von 2-Phenylindolen, die mit unterschiedlichen Resten am Stickstoffatom ausgestattet waren (**34a–34f**; Schema 3.7). Ausgehend von Modellverbindung **34a** wurde Indolobenzosilol **35ac** in 63% isolierter Ausbeute erhalten. Ein Durchführen der Reaktion mit $[\mathbf{27c}]^+[\text{BARF}_4]^-$ als einziger Katalysator lieferte das Produkt in immerhin 50% isolierter Ausbeute trotz Bildung von Fluorsilan **45ac** als weiteres Nebenprodukt (vgl. Nr. 1 in Tabelle 3.3). Eine sterisch etwas anspruchsvollere Ethylgruppe in **34c** führte zu einer deutlichen Reaktivitätsabnahme im intermolekularen C–H-Silylierungsschritt. Durch Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 5.0 Mol-% und Konzentration auf 2M gelang es schließlich doch, das gewünschte Produkt **35cc** in guter Ausbeute zu isolieren. Ein eindeutiger Strukturbeweis gelang außerdem durch kristallographische Charakterisierung von **35cc**. Größere Substituenten wie eine Benzyl- (**34d**), eine Phenyl- (**34e**), oder eine Triethylsilylgruppe (**34f**) wurden hingegen nicht toleriert. In keinem der Fälle war die C–H-Silylierung am Indolkern erfolgreich. Neben sterischen Effekten könnten vor allem in den beiden letzten Fällen auch elektronische Effekte ein Aus-

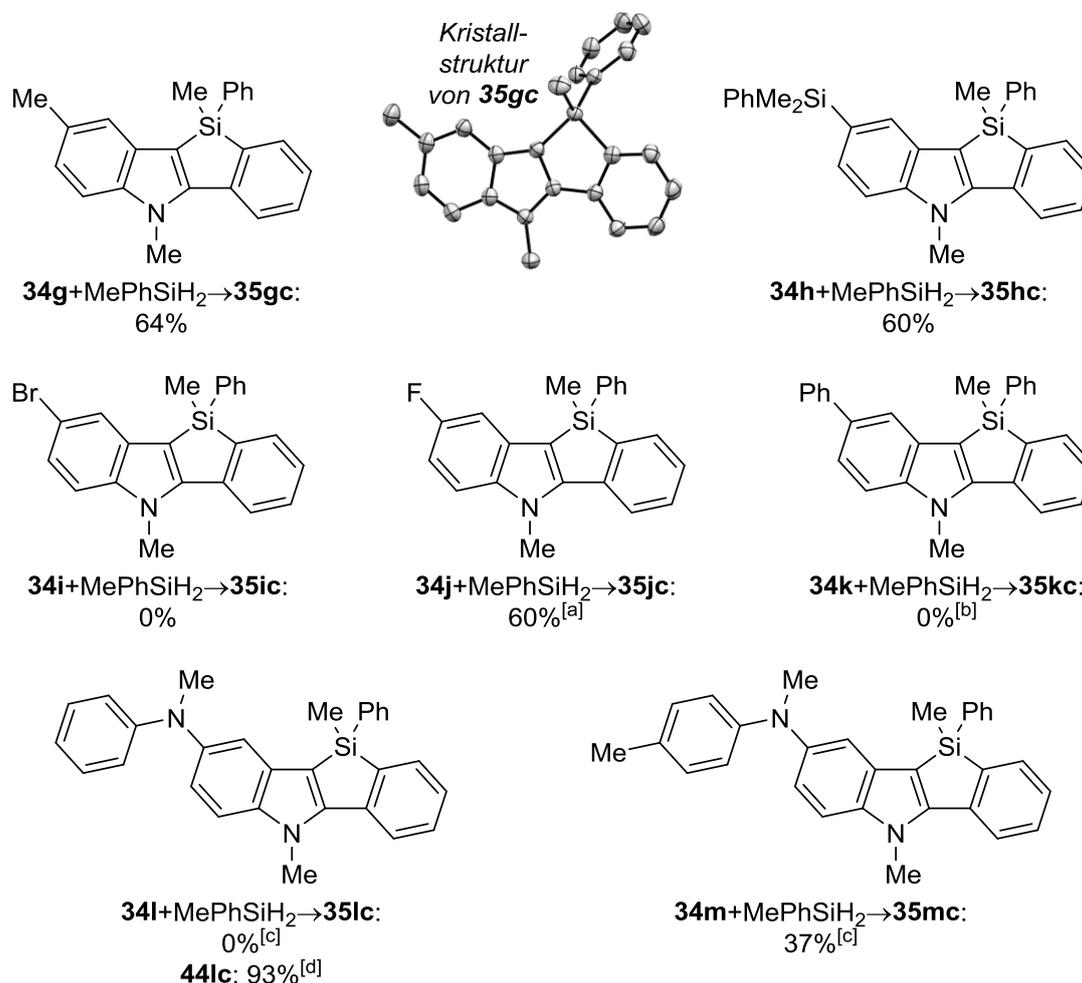
[130] a) N. Lebrasseur, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2926–2927; siehe auch: b) S. Islam, I. Larrosa, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15093–15096.

bleiben der Reaktion erklären. Im Gegensatz zu diesem geringen Spielraum in Bezug auf das Substitutionsmuster am Stickstoffatom war die Reaktion auf unterschiedliche Dihydrosilane übertragbar. Mit Ph_2SiH_2 gelang der intermolekulare Reaktionsschritt glatt, jedoch ist die Cyclisierung von **44ad** aus sterischen Gründen gehindert. Das gewünschte Produkt **35ad** wurde aber dennoch in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 35% isoliert. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen aus der Synthese von Dibenzosilolen. Auch hier war die Cyclisierung eines Triarylhydrosilans schwer umzusetzen (vgl. **10ba**→**11ba** in Schema 2.5). Mit weniger reaktivem $n\text{Bu}_2\text{SiH}_2$ war eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C für die erste Bindungsknüpfung nötig, und das gewünschte Dibenzosilol **35ae** wurde nach dem Ringschluss in 53% isolierter Ausbeute erhalten. Dieses Produkt erwies sich als nur geringfügig stabil; das Lösen in nicht getrocknetem Dichlormethan- d_2 führte über Nacht zu einer vollständigen Zersetzung des Produktes. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das charakteristische Signal des Protons in C3-Position des Indolkerns. Dies lässt auf eine Protodesilylierung der $\text{C}_{\text{Indol}}\text{-Si}$ -Bindung schließen.



Schema 3.7: Substratbreite der zweifachen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion für Indolobenzosilole mit unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff- und Siliciumatom. Alle Reaktionen wurden im 0.20-mmol-Maßstab gemäß AAV 10 (Tabelle 3.3, Nr. 9) durchgeführt. Ausbeute an isoliertem Produkt nach Säulenchromatographie an Kieselgel. [a] Reaktion gemäß AAV 9 (Tabelle 3.3, Nr. 1). [b] Mit 5.0 Mol-% $[\mathbf{27c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ und 0.10 mL ClC_6H_5 (2M) in Schritt 1. [c] Schritt 1 bei 60°C in 0.10 mL ClC_6H_5 (2M) durchgeführt.

Nachdem der optimale Substituent am Stickstoffatom und das ideale Dihydrosilan identifiziert waren, untersuchten wir die Reaktivität einer Reihe von in C5-Position substituierten 2-Phenylindolen (Schema 3.8).

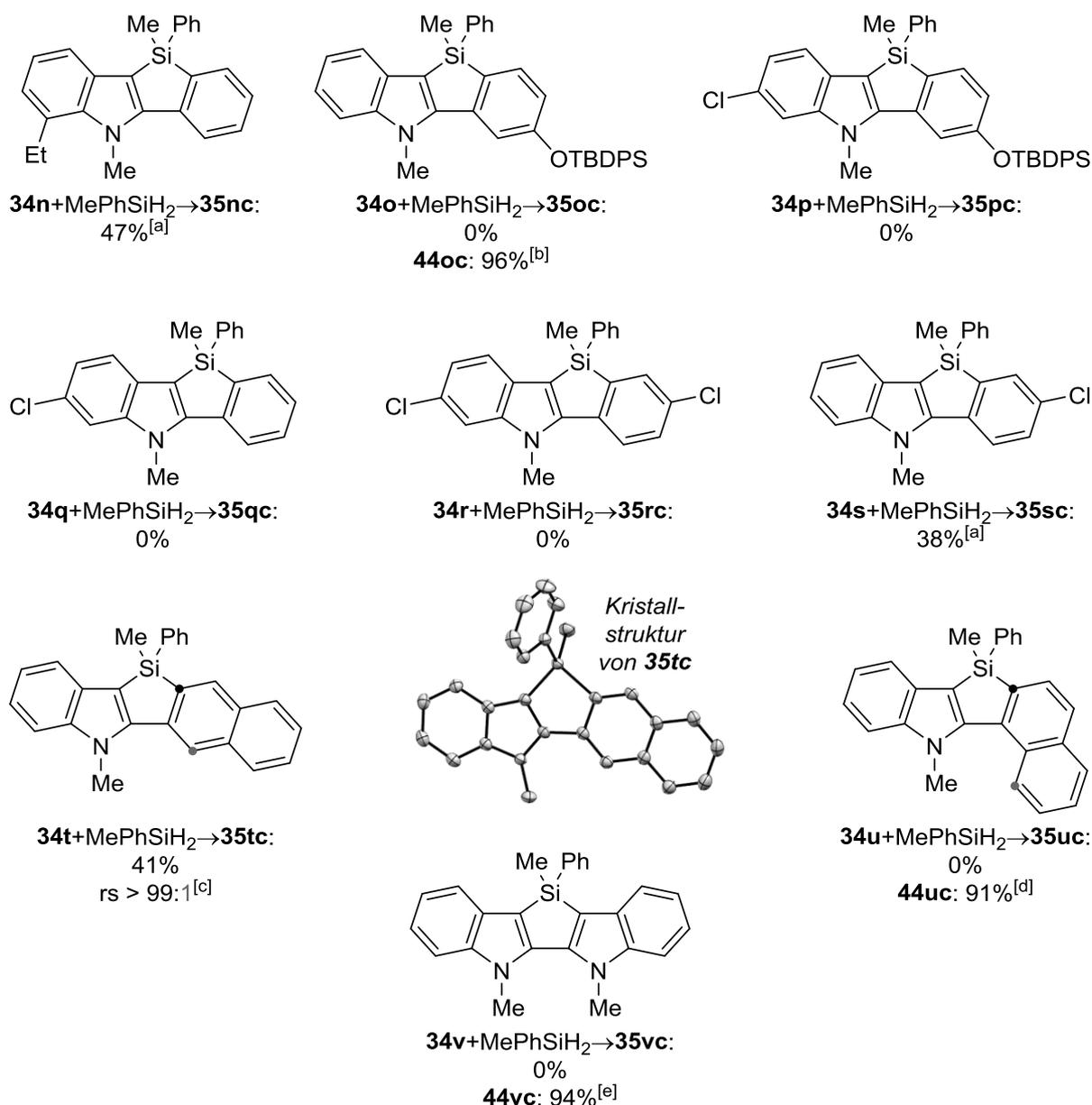


Schema 3.8: Substratbreite der zweifachen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion für Indolobenzosilole mit unterschiedlichen Substituenten in der C5-Position. [a] Mit 5.0 Mol-% [**27c**]⁺ [BAR^{F4}]⁻ und 0.10 mL ClC₆H₅ (2M) in Schritt 1. [b] Substrat aufgrund geringer Löslichkeit nicht umsetzbar. [c] Mit 0.20 mmol (1.0 Äquiv.) an MePhSiH₂. [d] Als Mischung mit 7% **34l** isoliert.

Die Edukte **34g** und **34h** mit einer Methyl- bzw. Silylgruppe wurden problemlos umgesetzt und lieferten die Silole **35gc** und **35hc** in 64% bzw. 60% isolierter Ausbeute. Erwartungsgemäß war die Reaktivität von halogenierten Startmaterialien deutlich geringer; Indol **34i** mit einem Bromsubstituenten ging die intermolekulare C–H-Silylierung nicht ein. Das fluorierte Indol **34j** benötigte erneut eine Erhöhung der Katalysatorbeladung (5.0 Mol-%) und Konzentration (2M), um Zwischenprodukt **44jc** zu bilden. Die anschließende Cyclisierung lieferte dann das Silol **35jc** in guter Ausbeute. War das 2-Phenylindol mit einer weiteren Phenylgruppe in C5-Position substituiert, so nahm dessen Löslichkeit drastisch ab. Das Substrat

34k war praktisch unlöslich in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Dies vereitelte dessen Einsatz in der Katalyse, für die hohe Konzentrationen von 1–2M zwingend erforderlich sind. Die Indole **34l** und **34m**, die mit elektronendonierenden Aminogruppen ausgestattet sind, zeigten eine beachtenswerte Reaktivitätserhöhung in der C3-selektiven Silylierung des Indolkerns. Für diese Substrate war kein Überschuss an Dihydrosilan nötig, und vollständige Umsätze zum C3-silylierten Indol wurden innerhalb von Minuten anstatt Stunden erreicht. Nach Erhitzen in der Mikrowelle lieferte **44lc** jedoch nicht das gewünschte Produkt **35lc**. Verwandtes **44mc**, bei dem die aktivierte Position in *para*-Stellung zum Stickstoffatom durch eine Methylgruppe blockiert ist, ging hingegen die Ringschlussreaktion ein und ermöglichte die Synthese von **35mc**.

Indol **34n** mit einer Ethylgruppe in der C7-Position zeigte erneut eine verringerte Reaktivität im ersten Reaktionsschritt (Schema 3.9). Wiederum wurde Intermediat **44nc** mit höherer Katalysatorbeladung (5.0 Mol-%) und Konzentration (2M) erhalten, und ein anschließender Ringschluss führte schließlich zu Silol **35nc**. Das Substrat **34o** mit einer Silylethergruppe lieferte zwar das C3-silylierte Indol **44oc** in hoher Ausbeute, ging dann aber den Cyclisierungsschritt nicht ein. Als nächstes widmeten wir uns dem Einsatz chlorierter Startmaterialien. Indole mit einem Chlorsubstituenten in C6-Position nahmen jedoch nicht an der Reaktion teil (**34p–34r**). In keinem der Fälle war eine C3-Silylierung am Indolkern erfolgreich. Ein Chlorsubstituent am Phenylring wurde jedoch toleriert, was die Umsetzung von **34s** zu **35sc** ermöglichte. Abschließend wurde die Phenylgruppe durch andere Arylgruppen ersetzt. Edukt **34t** mit einer Naphth-2-ylgruppe wurde dem Standardprotokoll unterworfen und ging beide Reaktionsschritte bereitwillig ein. Das Indolonaphthosilol **35tc** wurde regioisomerenrein in 41% isolierter Ausbeute erhalten und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Das Startmaterial **34u** mit einer Naphth-1-ylgruppe lieferte zwar das Zwischenprodukt **44uc** in hoher Ausbeute, ein anschließender Ringschluss zu **34uc** wurde hingegen nicht beobachtet, obwohl sich bei diesem Substrat die Möglichkeit eines Sechsrings böte. Ursache dafür könnte eine gehinderte Rotation um die C–C-Bindung im Zwischenprodukt **44uc** sein. Das Bisindol **34v** reagierte auch nicht zum gewünschten Produkt **35vc**. Zwar war die monoselektive, intermolekulare C3-Silylierung an diesem Substrat erfolgreich, jedoch ging intermediäres **44vc** die anschließende Cyclisierung nicht ein.



Schema 3.9: Weitere Beispiele von versuchten zweifachen Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen zum Aufbau von Silolmotiven. [a] Mit 5 Mol-% [**27c**]⁺[BARF₄]⁻ und 0.10 mL ClC₆H₅ (2M) in Schritt 1. [b] Als Mischung mit 4% **34o** isoliert. [c] Das andere Regioisomer wurde weder mit NMR- noch GLC-Analyse detektiert. [d] Als Mischung mit 9% **34u** isoliert. [e] Als Mischung mit 6% **34v** isoliert.

Eine andere naheliegende Variation bestünde im Indol selbst. So wäre ein Austausch durch eine Reihe anderer elektronenreicher Heteroaromaten denkbar. Vorversuche zur intermolekularen C–H-Silylierung von Benzo[*b*]furan, Benzo[*b*]thiophen, Thiophen sowie *N*-Methylpyrrol waren jedoch allesamt erfolglos (nicht gezeigt). In keiner der durchgeführten Reaktionen wurden Spuren an silyliertem Produkt mittels GLC-MS-Analyse detektiert. Eine Synthese von arylsubstituierten Derivaten wurde daher nicht durchgeführt.

3.8 Fazit

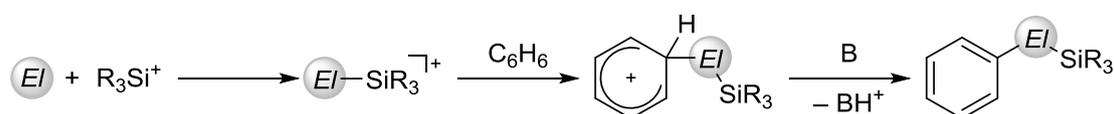
Die zweifache Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion an 2-phenylsubstituierten Indolen erwies sich als ein schwer zu optimierendes Verfahren. Beide Reaktionsschritte, die intermolekulare C3-Silylierung von Indolen^[86] sowie die anschließende Cyclisierung,^[101] wurden getrennt untersucht, und diese Ergebnisse führten schließlich zu einer zweistufigen Reaktionssequenz. Der erste Reaktionsschritt zeigte sich empfindlich gegenüber der Menge des verwendeten Lösungsmittels sowie den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Indolkern; halogenierte Startmaterialien waren nur schwer bis gar nicht umsetzbar. Der zweite Reaktionsschritt benötigte ein schnelles Erhitzen auf 180°C in der Mikrowelle, und diese hohe Reaktionstemperatur warf neue Probleme auf. In Folge einer Gegenanionzersetzung des Katalysators $[27]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ wurden beachtliche Mengen eines Fluorsilans als Nebenprodukt gebildet. Die Synthese neuer Katalysatoren mit stabileren Gegenanionen, $[27]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[27]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$, verhinderten zwar dessen Bildung, jedoch waren die Ausbeuten an gewünschtem Silol nach wie vor nur moderat. Die inhärente Schwierigkeit der Reaktion liegt in der Labilität des intermediär gebildeten C3-silylierten Indols, das leicht eine Prodesilylierung unter den Reaktionsbedingungen eingeht. Obschon die Substratbreite dieser Reaktionssequenz von deutlichen Einschränkungen gekennzeichnet ist, erweitert dieses Verfahren dennoch das Spektrum an synthetisch zugänglichen Silolmotiven.

4 C–H-FORMYLIERUNG VON AROMATEN DURCH SILYLIUMION-VERMITTELTE AKTIVIERUNG VON KOHLENMONOXID

Dieses Kapitel beschreibt die Aktivierung von Kohlenmonoxid (CO) durch Silyliumionen und die Anwendung dieses Konzeptes zur elektrophilen C–H-Formylierung von Aromaten.^[131] Die vorliegenden DFT-Rechnungen wurden von der Arbeitsgruppe GRIMME durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

4.1 Das Konzept der Aktivierung von Proelektrophilen durch Silyliumionen

Die vorangegangenen Kapiteln beschreiben den Einsatz kationischer Siliciumverbindungen als Elektrophile in S_EAr-Reaktionen mit dem Ziel aromatische Kohlenstoff–Silicium-Bindungen zu knüpfen. Eine andere Einsatzmöglichkeit ergibt sich aus der ausgeprägten LEWIS-Acidität dieser reaktiven Zwischenstufen, die dazu genutzt werden kann, Proelektrophile für eine nachgeschaltete S_EAr-Reaktion zu aktivieren (Schema 4.1.). Das ermöglicht den Aufbau verschiedener Kohlenstoff–Element-Bindungen.



Schema 4.1: Konzept der silyliumionvermittelten Aktivierung von Proelektrophilen für S_EAr-Reaktionen (El = Elektrophil).

Die LEWIS-Säure-Aktivierung von Substraten durch kationische Siliciumverbindungen ist ein weit verbreitetes Konzept in der organischen Synthesechemie. So werden beispielsweise Desoxygenierungen, Hydrosilylierungen, Defluorierungen,^[132] DIELS–ALDER-Reaktionen, MUKAIYAMA-Aldolreaktionen, MUKAIYAMA–MICHAEL-Additionen oder HOSOMI–SAKURAI-Reaktionen von Silyliumionen vermittelt.^[133] Dem gegenüber ist der Einsatz von Silylkationen zur

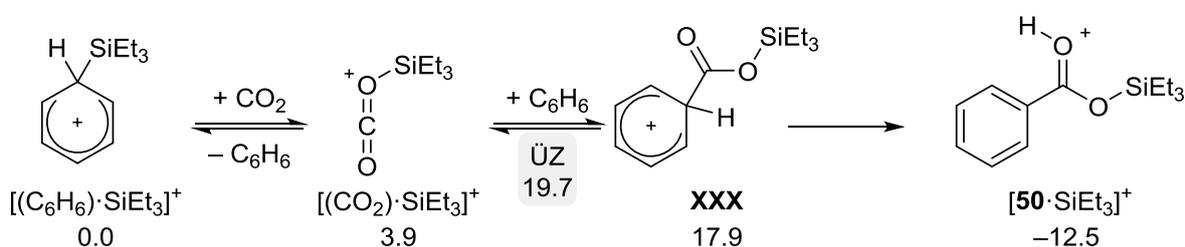
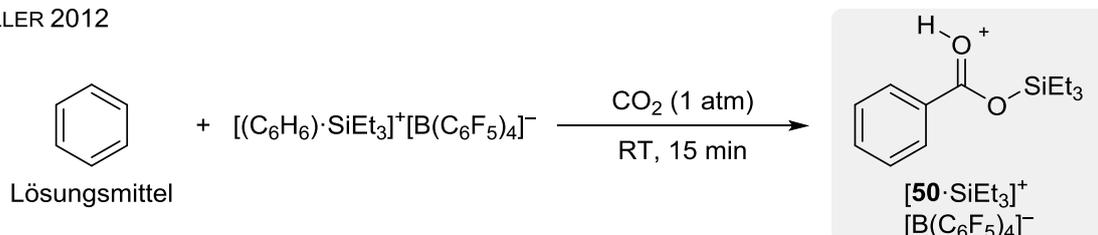
[131] L. Omann, Z.-W. Qu, E. Irran, H. F. T. Klare, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8433–8437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8301–8305.

[132] Die Erzeugung von Carbeniumionen und Phenylkationen durch silyliumionvermittelte Defluorierung von Alkyl- und Arylfluoriden wurde jüngst für FRIEDEL-CRAFTS-artige C(sp²)–C(sp²)- sowie C(sp²)–C(sp³)-Bindungsknüpfungen angewandt. Diese Arbeiten von SIEGEL und NELSEN werden in dieser Arbeit nicht diskutiert. Ein Übersicht findet sich in Lit. [53].

[133] a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi in *Organosilicon Compounds Vol. 1* (Hrsg.: V. Y. Lee), Academic Press, Oxford, **2017**, S. 197–230; b) Lit. [53]; c) A. Schulz, A. Villiger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528; d) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184.

Substrataktivierung in S_EAr -Reaktion deutlich weniger untersucht. MÜLLER zeigte, dass aren-stabilisierte Silyliumionen $[(Aren) \cdot SiEt_3]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ Kohlendioxid (CO_2) aktivieren (Schema 4.2).^[134] Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel, das für eine S_EAr -Reaktion hinreichend elektronenreich ist, kam es zur Bildung von silylierter Benzoesäure $[50 \cdot SiEt_3]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$.

MÜLLER 2012



Schema 4.2: Elektrophile C–H-Carboxylierung von Aromaten durch Aktivierung von CO_2 mit Silyliumionen (GIBBS-Freie-Energien sind in $kcal \cdot mol^{-1}$ angegeben; ÜZ = Übergangszustand).

Der Reaktionsmechanismus wurde mittels DFT-Rechnungen untersucht. Die Übertragung des Silylkations vom aromatischen Lösungsmittel auf CO_2 liefert das Addukt $[(CO_2) \cdot SiEt_3]^+$, das um $3.9 \text{ kcal} \cdot mol^{-1}$ weniger stabil ist als das Startmaterial $[(C_6H_6) \cdot SiEt_3]^+$. Der nukleophile Angriff des Aromaten an das aktivierte Elektrophil ist mit einer relativ niedrigen Energiebarriere von $19.7 \text{ kcal} \cdot mol^{-1}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Der WHELAND-Komplex **XXX** durchläuft dann eine formale 1,3-H-Wanderung unter Bildung des Produkts $[50 \cdot SiEt_3]^+$. Es ist jedoch unklar, wie dieser letzte Reaktionsschritt abläuft, da der dazugehörige Übergangszustand nicht berechnet wurde.^[135]

Die Substratbreite der Reaktion wurde anschließend von HATTORI untersucht. Nicht nur Benzol, sondern auch Naphthalin, Phenanthren, Biphenyl, Pyren und Anthracen gingen diese Reaktion ein (nicht gezeigt).^[136]

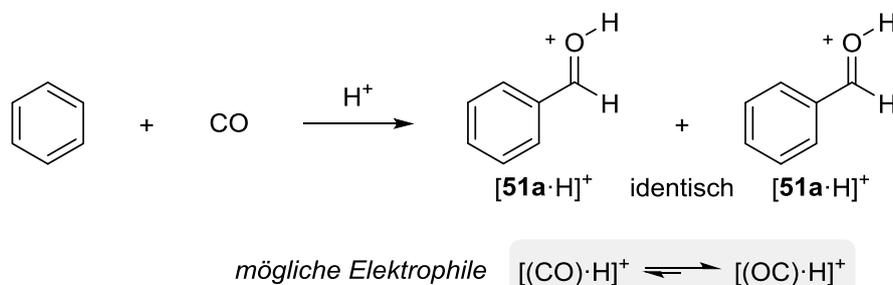
[134] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.

[135] Die Deprotonierung von **XXX** könnte entweder über einen vier- oder fünfgliedrigen Übergangszustand ablaufen. Im Falle einer direkten Deprotonierung durchläuft die von den Autoren postulierte, formale 1,3-H-Wanderung einen viergliedrigen Übergangszustand. Alternativ wäre es denkbar, dass eine vorgelagerte Wanderung des Protons von der *ipso*- in die *ortho*-Position eintritt. Eine sich anschließende Deprotonierung ginge dann mit einem fünfgliedrigen Übergangszustand einher (siehe auch Kapitel 4.7).

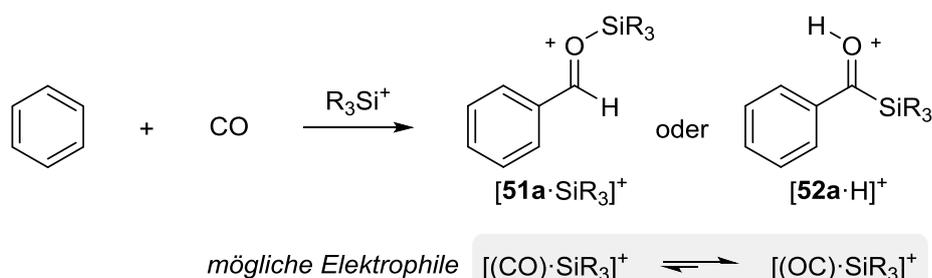
[136] M. Konno, M. Chiba, K. Nemoto, T. Hattori, *Chem. Lett.* **2012**, 913–914.

Angeregt von diesen Ergebnissen nahmen wir uns zum Ziel, die Aktivierung von Kohlenmonoxid (CO) durch diese reaktiven Zwischenstufen zu untersuchen. Das könnte den Zugang zu Produkten mit einer synthetisch wertvolleren Oxidationsstufe liefern und entspreche einer silyliumionvermittelten GATTERMANN–KOCH-Reaktion (Schema 4.3, oben).^[137]

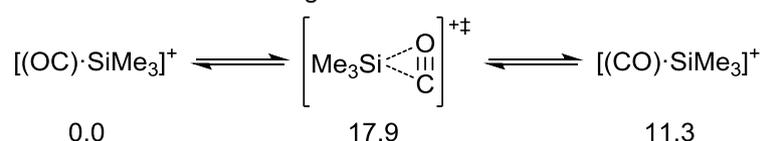
BRØNSTED-Säure-vermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion



silyliumionvermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion



ab-initio-Molekülorbitalberechnungen



Schema 4.3: Betrachtungen zur GATTERMANN–KOCH-Reaktion vermittelt durch Protonen (oben) und Silyliumionen (mittig) sowie die berechneten GIBBS-Freien-Energien (in kcal·mol⁻¹) der möglichen Addukte von [Me₃Si]⁺ mit CO.

In der klassischen Variante dieser Reaktion wird gasförmiger Chlorwasserstoff zur Aktivierung von CO verwendet. Dieses Verfahren benötigt außerdem eine zusätzliche LEWIS-Säure (z.B. AlCl₃) und eine Trägersubstanz (CuCl) oder hohe CO-Drücke.^[138] Dahingegen sind stärkere BRØNSTED-Säuren, wie z.B. Supersäuren^[139] oder Trifluormethansulfon-

[137] L. Gattermann, J. A. Koch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1622–1624.

[138] Übersichtsartikel zur GATTERMANN–KOCH-Reaktion: a) N. N. Crouse, *Org. React.* **1949**, 5, 290–300; b) G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 671–686.

[139] a) G. A. Olah, F. Pelizza, S. Kobayashi, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 296–297; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1483–1486.

säure,^[140] in der Lage, diese Reaktion unter milden Bedingungen zu vermitteln.^[141] Der Mechanismus der Reaktion durchläuft wahrscheinlich ein protoniertes CO-Molekül, für das zwei mögliche Isomere denkbar wären, das Formylkation $[(OC)\cdot H]^+$ und das Isoformylkation $[(CO)\cdot H]^+$.^[142] Ersteres wurde in der Gasphase mit $38 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler berechnet ^[142a] und wurde auch in der kondensierten Phase spektroskopisch nachgewiesen.^[143] Für das Ergebnis der Reaktion ist es jedoch irrelevant, welches der beiden Isomere als Elektrophil in einer S_EAr -Reaktion mit Benzol abreagiert. Das primäre Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen protonierter Benzaldehyd $[51a\cdot H]^+$. Diese Situation ändert sich jedoch im Falle einer silyliumionvermittelten CO-Aktivierung. Die beiden möglichen, regioisomeren Addukte $[(OC)\cdot SiR_3]^+$ und $[(CO)\cdot SiR_3]^+$ könnten zu unterschiedlichen Produkten in einer nachgeschalteten S_EAr -Reaktion mit Benzol führen (Schema 4.3, mittig). Während man für ein O-silyliertes CO-Molekül die Bildung von Silylcarboxoniumion $[51a\cdot SiR_3]^+$ erwartet, liefere ein C-silyliertes CO-Molekül protoniertes Acylsilan $[52a\cdot H]^+$. Die Reaktion von CO mit Silyliumionen war bereit zuvor von KOCH, HOLTHAUSEN und SCHWARZ theoretisch und massenspektroskopisch in der Gasphase untersucht worden (Schema 4.3 unten).^[144] Es zeigte sich, dass das Addukt $[(OC)\cdot SiMe_3]^+$, bei dem die LEWIS-Säure am C-Terminus des CO-Moleküls gebunden ist, deutlich stabiler ist als das entsprechende O-silylierte $[(CO)\cdot SiMe_3]^+$ ($\Delta G = 11.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis ist kein unerwartetes, da das σ -symmetrische HOMO von CO hauptsächlich am Kohlenstoffatom lokalisiert ist.^[145]

-
- [140] a) B. L. Booth, T. A. El-Fekky, G. F. M. Noori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 181–186; b) D. S. Sood, S. C. Sherman, A. V. Iretskii, J. C. Kenvin, D. A. Schiraldi, M. G. White, *J. Catal.* **2001**, *199*, 149–153.
- [141] Mechanistische Untersuchungen zur GATTERMANN–KOCH-Reaktion: a) M. Tanaka, J. Iyoda, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2677–2680; b) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2106–2111; c) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3846–3850; d) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, Y. Souma, *Chem. Commun.* **1996**, 159–160; e) M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Xu, Y. Souma, H. Ando, K. K. Laali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5100–5105.
- [142] a) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; b) N. Hartz, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1277–1285.
- [143] P. J. F. de Rege, J. A. Gladysz, I. T. Horváth, *Science* **1997**, *276*, 776–779; dieser spektroskopische Beleg zugunsten des Formylkations wurde als "gewichtig, aber nicht gänzlich überzeugend" bewertet: b) T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 623–624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 603–604; theoretische Untersuchung der Protonierung von CO in supersaurem Milieu: c) S. Raugei, M. L. Klein, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8212–8219.
- [144] a) W. Koch, M. C. Holthausen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *127*, 183–190; b) M. C. Holthausen, D. Schröder, W. Zummack, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2389–2399.
- [145] Auch in der verwandten CO-Aktivierung durch elektronenarme Borverbindungen wurden ausschließlich C-gebundene Isomere nachgewiesen: a) A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787; b) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398; c) A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818; d) M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1136–1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1118–1121; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330; f) L. D. Curless, E. R. Clark, J. Cid, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10903–10906; g) Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6217–6222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109–6114; h) H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8844–8849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8708–8713; für repräsentative Beispiele zur CO-Aktivierung borbasierter FLP-Systeme, siehe: i) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559–13568; j) R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem.*

Interessant ist jedoch, dass die Isomerisierung dieser Addukte über eine niedrige Barriere abläuft; der Übergangszustand, bei dem das Silyliumion verbrückend von CO koordiniert wird, liegt bei einer relativen freien Energie von $17.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schema 4.3, unten). Das energetisch ungünstigere, O-silylierte Addukt ist somit sowohl thermodynamisch als auch kinetisch erreichbar, und die Reaktivität von aktiviertem CO ist nicht zwangsläufig auf das stabilere C-gebundene Isomer beschränkt.^[146] Aufgrund dieses unklaren Aktivierungsmodus planten wir zunächst mögliche Addukte von CO mit Silyliumionen NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und anschließend die Frage nach den gebildeten Produkten in einer nachgeschalteten S_EAr -Reaktion zu klären.^[147]

4.2 Orientierende Experimente und Optimierung der elektrophilen C–H-Formylierung

Wir begannen unsere Studie mit der Behandlung von LAMBERTS Silyliumionen des Typs $[(\text{Aren})\text{-SiEt}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Aren = C_6D_6 und Toluol- d_8 ; R = Et und *i*Pr) mit Kohlenmonoxid in elektronisch deaktiviertem *o*- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ und stellten fest, dass bereits bei Raumtemperatur unter Verwendung eines mit CO-Gas befüllten Ballons (1 atm) eine Reaktion eintrat. Dies war an einem raschen Farbumschlag von gelb nach grün erkennbar. Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung zeigte einen vollständigen Umsatz des Silyliumions, was an dem Verschwinden des charakteristischen ^{29}Si -NMR-Signals von $\delta(^{29}\text{Si}) \sim 100 \text{ ppm}$ zu erkennen war. Nur ein Signal war mittels hoch empfindlicher $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie nachweisbar. Dieses lag bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 59 \text{ ppm}$, was auf das Vorliegen einer silylierten Oniumverbindung hinweist.^[148] Sämtliche Versuche zur Produktcharakterisierung scheiterten jedoch, da sich diese bereits nach wenigen Minuten zersetzte. Eine Analyse mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie deckte schließlich die Ursache für diese Beobachtung auf; es war das Gegenanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, das unter diesen Bedingungen nicht stabil war. Weitere Versuche wurden daher unter Verwendung chemisch stabilerer Silyliumionen des Typs

Soc. **2013**, *135*, 4974–4977; k) M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniluc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567–18574.

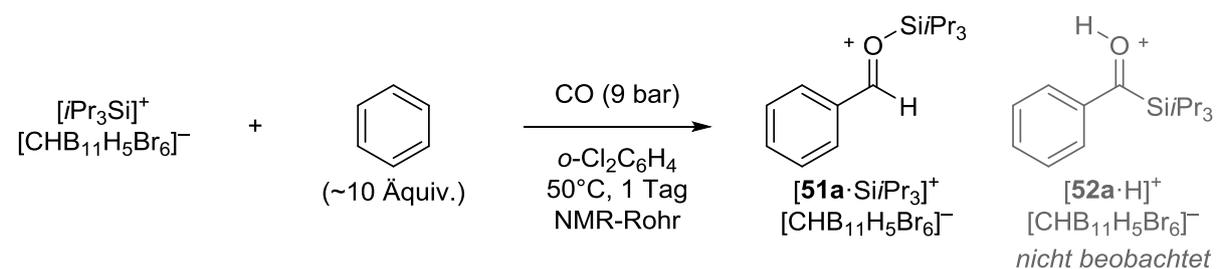
[146] Ein solches CURTIN-HAMMETT-Szenario wurde bereits von PIERS, MARON und EISENSTEIN in der Aktivierung von CO durch ein Scandociniumkation beobachtet: a) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10843–10851; b) ein weiteres Beispiel eines O-gebundenen CO-Liganden in einem Metallkomplex stellt $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OC})_2$ dar: L. Maron, L. P. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5614–5615.

[147] Für eine CO-Spaltung durch pyridinylsubstituierte Hydrosilane in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, siehe: M. Devillard, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13628–13632.

[148] Beispiele silylierter Oxoniumionen: a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; b) G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 119–123; c) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1297–1301; d) Lit. [134]; e) P. Shaykhtudinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 2768–2771.

$[R_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (R = Et und *i*Pr) nach REED durchgeführt. Nun blieb jedoch eine Reaktion gänzlich aus. Eine Lösung dieser Salze in reaktionsträgem *o*-Cl₂C₆D₄ unter CO-Atmosphäre zeigte weder bei Raumtemperatur noch nach Erhitzen auf 50°C unter höheren Drücken (9 bar CO) eine Produktbildung. Mittels NMR-Spektroskopie war nur das Silyliumion nachweisbar. Wir nahmen an, dass die Ursache für diese Diskrepanz in der unterschiedlichen Stabilisierung der Silyliumionen läge. Während LAMBERTS Silyliumionen als Lösungsmittelkomplexe vorliegen, sind REEDS Silyliumionen durch Koordination des Gegenanions stabilisiert (vgl. Kapitel 1.3). Wir wiederholten daher das Experiment mit einer Lösung von $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ und *o*-Cl₂C₆H₄ nun in Gegenwart eines Überschusses an C₆H₆ (~10 Äquiv.). Nach eintägigem Erhitzen im NMR-Rohr bei 50°C unter einem CO-Druck von 9 bar wurde ein vollständiger Umsatz des Silyliumcarborats mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Tabelle 4.1). Überraschenderweise wurde jedoch nicht, wie ursprünglich vermutet, protoniertes Acylsilan **[52a·H]⁺**, sondern Silylcarboxoniumion **[51a·Si*i*Pr₃]⁺**, das Produkt eines formalen O-silylierten CO-Addukts, erhalten.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Beispiele von Optimierungsreaktionen der elektrophilen C–H-Formylierung von Benzol.



Nr. ^[a]	Abwandlung	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]
1	keine	>95	93
2 ^[c]	C ₆ D ₆ in <i>o</i> -Cl ₂ C ₆ D ₄	>95	89
3	Raumtemperatur	33	25
4	4 h Reaktionszeit	29	27
5 ^[d]	1 atm CO (Ballon)	75	47

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 13 im 0.023-mmol-Maßstab durchgeführt (Details finden sich im Experimentellen Teil). [b] Bestimmt mittels quantitativer ¹H-NMR-Spektroskopie mit der ERETIC2-Methode. [c] Bildung von $[51a\text{-}d_6 \cdot Si(i)Pr_3]^+[CHB_{11}D_5Br_6]^-$. [d] Bildung von $[(H_2O) \cdot Si(i)Pr_3]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ als Nebenprodukt.

Die Ausbeute dieser „sauberen“ Reaktion wurde mittels quantitativer ^1H -NMR-Spektroskopie zu 93% bestimmt (Nr. 1). Die strukturelle Unversehrtheit des Carboratanions wurde mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie bestätigt. Unter Verwendung deuterierter Lösungsmitteln wurde dasselbe Ergebnis erhalten, jedoch wurde die Bildung von deuteriertem $[\mathbf{51a}\text{-d}_6\text{-Si/Pr}_3]^+[\text{CH-B}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet, bei dem Deuterium auch in das Carboratgegenion eingebaut wurde (Nr. 2).^[149] Auch die NMR-spektroskopische Charakterisierung dieses Produktes erwies sich aufgrund der geringen Empfindlichkeit von Deuterium als schwierig. Weitere Reaktionen wurden daher in nicht deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Umsetzung glückte auch bei Raumtemperatur jedoch war die Geschwindigkeit der Reaktion deutlich geringer (Nr. 3). Selbst bei einer Temperatur von 50°C war die Produktbildung langsam und benötigte typischerweise eine Reaktionszeit von ~ 24 h (Nr. 4). Die CO-Aktivierung gelang auch unter atmosphärischem CO-Druck (Nr. 5). Ein strikter Ausschluss von Feuchtigkeit ist jedoch bei dieser Vorgehensweise schwer umzusetzen, und das Wasseraddukt $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/Pr}_3]^+$ wurde als Nebenprodukt nachgewiesen, was die nur moderate Ausbeute an $[\mathbf{51a}\text{-Si/Pr}_3]^+$ erklärt. Die Charakterisierung von $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erfolgte durch NMR-spektroskopischen Abgleich einer Referenzprobe, die durch unabhängige stöchiometrische Umsetzung von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit H_2O hergestellt wurde. Eine Lösung von so hergestelltem $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ bildete innerhalb weniger Tage bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige Kristalle, die sich zur Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten (Abbildung 4.1).^[150]

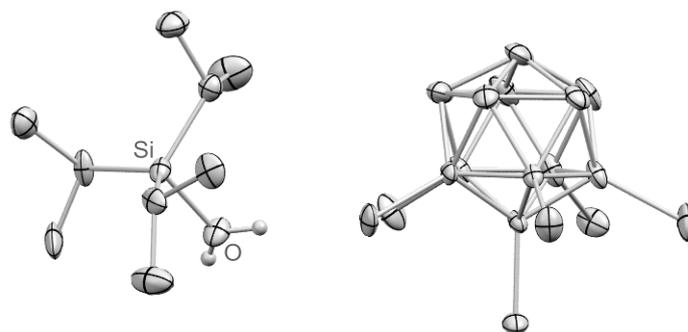


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome bis auf jene von H_2O der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände zwischen den Atomen (Å) und Winkel (Grad): Si–O: 1.799(3); (O–Si–C) gemittelt: 103.9(9); $\Sigma(\text{C–Si–C})$: 346.8(0).

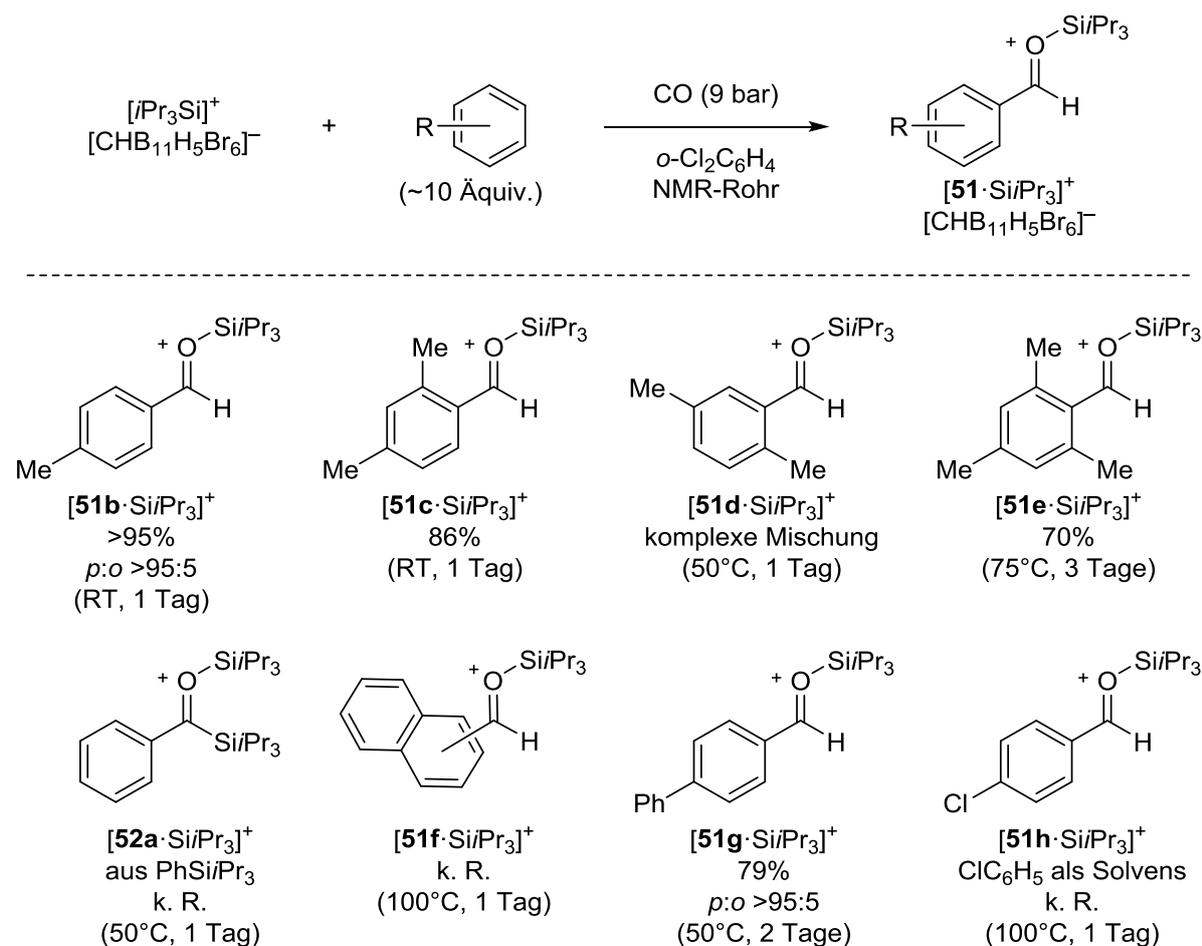
[149] Sogar in Abwesenheit von C_6D_6 und CO kam es in einer Lösung von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ zu Deuteriumaustausch und damit zur Bildung von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ (siehe Experimenteller Teil).

[150] $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/Pr}_3]^+$ wird auch als protoniertes Silanol bezeichnet. Für die Charakterisierung ähnlicher Verbindungen, siehe: Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2519–2520.

Weitere Reaktionen wurden in druckbeständigen NMR-Rohren durchgeführt, um die Bildung dieses Nebenproduktes weitestgehend zu vermeiden. Die damit einhergehende, lange Reaktionszeit in Folge des Fehlens einer Rührvorrichtung wurde in Kauf genommen, da nur bei dieser Vorgehensweise hohe Ausbeuten erhalten wurden. Geringste Mengen des Wasseradduktes wurden jedoch in allen Reaktionen beobachtet, da Spuren an Feuchtigkeit trotz Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel und Arbeiten in einer Glovebox bei diesen kleinen Ansatzgrößen (~ 0.02 mmol) schwer zu vermeiden sind.

4.3 Untersuchung der Substratbreite

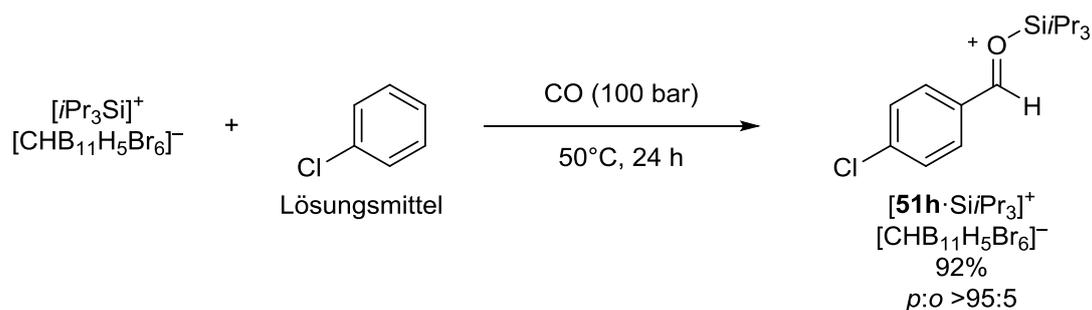
Um die Substratbreite dieser elektrophilen C–H-Formylierung zu untersuchen, wurden verschiedene Aromaten der optimierten Reaktionsvorschrift unterworfen (Schema 4.4). Im Einklang mit einer S_EAr -Reaktion war die Reaktion mit Toluol deutlich schneller und ermöglichte eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur. Silylcarboxoniumion **[51b·Si/Pr₃]⁺** wurde als einziges Regioisomer in quantitativer Ausbeute erhalten. Auch *m*-Xylol reagierte glatt unter den optimierten Reaktionsbedingungen und lieferte **[51c·Si/Pr₃]⁺** unter vollständiger Regiokontrolle. Mit *p*-Xylol zeigte die NMR-spektroskopische Analyse eine komplexe Reaktionsmischung. Sterisch anspruchsvolles Mesitylen reagierte selbst bei 75°C nur langsam; **[51e·Si/Pr₃]⁺** wurde dennoch in 70% Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen erhalten. Anschließend untersuchten wir den Einsatz eines silylsubstituierten Aromaten als Startmaterial in dieser Reaktion. Mit PhSi/Pr₃ wäre in Folge einer *ipso*-Substitution die Bildung eines silylierten Acylsilans **[52a·Si/Pr₃]⁺** denkbar. Dieses Substrat zeigte jedoch keinen Umsatz; nach eintägigem Erhitzen wurden nur die Startmaterialien mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Auch Naphthalin reagierte nicht unter diesen Bedingungen. Mit Biphenyl hingegen war die CO-Aktivierung erfolgreich; **[51g·Si/Pr₃]⁺** wurde regioisomerenrein in guter Ausbeute erhalten. Wie erwartet, zeigte elektronisch desaktiviertes Chlorbenzol keinen Umsatz, selbst wenn dieses Substrat als Lösungsmittel verwendet wurde. Nach eintägigem Erhitzen bei 100°C wurde nur das Silyliumcarborat mittels NMR-Spektroskopie detektiert. Auch Heteroaromaten, wie Thiophen, *N*-Methylpyrrol und *N*-Methylindol reagierten nicht (nicht gezeigt). Dies könnte auf die Bildung von stabilen, für die CO-Aktivierung nicht hinreichend reaktiven, WHELAND-Komplexen zurückzuführen sein. In diesen Fällen resultierte ein Mischen des Silyliumions mit dem entsprechenden Heteroaromaten in Bildung neuer Siliciumverbindungen mit chemischen Verschiebungen von $\delta(^{29}\text{Si}) = 27\text{--}36$ ppm im $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum.



Schema 4.4: Substratbreite der elektrophilen C–H-Formylierung von Aromaten durch silyliumionvermittelte Aktivierung von CO (k.R. = keine Reaktion). Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 13 im 0.023-mmol-Maßstab durchgeführt (Details finden sich im Experimentellen Teil). Die angegebenen NMR-Ausbeuten wurden mittels quantitativer ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Wir stellten uns die Frage, ob die silyliumionvermittelte Aktivierung von CO durch Druck-erhöhung beeinflussbar ist. Dazu wählten wir das unter den Standardbedingungen inerte Substrat Chlorbenzol und ließen dieses mit $[\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ unter einem CO-Druck von 100 bar im Autoklaven reagieren (Schema 4.5). Nach eintägigem Erhitzen bei 50°C wurde silylierter *para*-Chlorbenzaldehyd **[51h]·Si/Pr₃]⁺** als einziges Regioisomer in einer Ausbeute von 92% nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da eine GATTERMANN–KOCH-Reaktion mit elektronisch deaktiviertem Chlorbenzol als Substrat kaum dokumentiert ist.^[151]

[151] a) AlCl₃-vermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion mit Chlorbenzol (9% Ausbeute): Y. G. Noskov, E. S. Petrov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *64*, 359–363; b) HF/BF₃-vermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion mit Chlorbenzol (31% Ausbeute): J. A. Willemse, B. C. B. Bezuidenhoudt, C. W. Holzapfel, *Synthesis* **2006**, 2543–2550.



Schema 4.5: Elektrophile C–H-Formylierung von Chlorbenzol im Autoklaven.

4.4 NMR-Spektroskopische Charakterisierung und unabhängige Darstellung der Produkte

Die Addukte von Silyliumionen mit Ketonen^[148a–c] und Ketenen^[152] waren bereits NMR-spektroskopisch untersucht worden, die entsprechenden aldehydabgeleiteten Silylcarboxoniumionen waren hingegen noch unbekannt. Wir unternahmen daher eine detaillierte NMR-spektroskopische Analyse der erhaltenen Produkte (Abbildung 4.2).

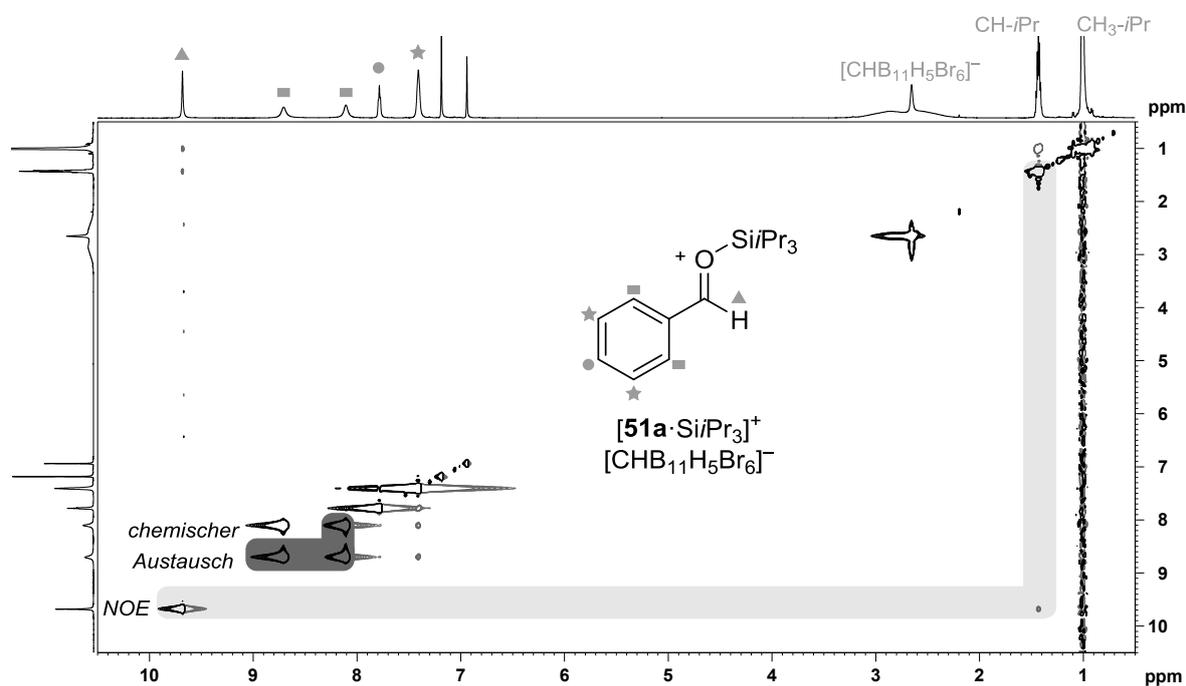
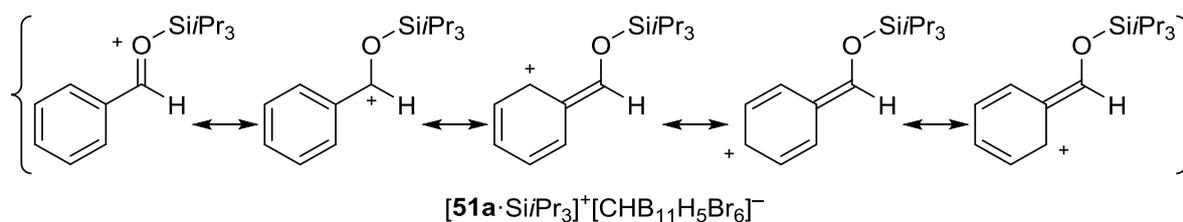


Abbildung 4.2: $^1H/^1H$ -NOESY-NMR-Spektrum (700/700 MHz, $o\text{-}Cl_2C_6D_4$, 298 K, 600 ms Mischzeit) von $[51a \cdot SiPr_3]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$.

[152] Die Reaktion von Diphenylketen mit $[(Aren) \cdot SiEt_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ führt ausschließlich zur C-Silylierung: G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6251–6254.

Die Signale der aromatischen *ortho*-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen bei Raumtemperatur als zwei getrennte, breite Singulets. Das dazugehörige $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum zeigt zudem einen chemischen Austausch dieser beiden Protonen. Ursache für diese Beobachtungen könnte eine gehinderte Rotation um die $\text{C}_\text{Ar}-\text{C}_\text{CO}$ -Bindung sein. Das 2D-Spektrum zeigt zudem einen Kern-OVERHAUSER-Effekt (NOE) zwischen dem Signal für das Aldehydproton und dem Signal der Methingruppe der Silyleinheit. Dies deutet darauf hin, dass das Silylcarboxoniumion als *E*-Isomer vorliegt, bei welchem die sperrige $i\text{Pr}_3\text{Si}$ -Gruppe von der sterisch stärker gehinderten Seite des Sauerstoffatoms abgewandt ist. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit „freiem“ Benzaldehyd ($\mathbf{51a}$) lässt zudem einen Rückschluss auf die Ladungsverteilung in silyliertem Benzaldehyd zu (Tabelle 4.2).^[42] Das Silyliumion bewirkt eine deutliche Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms in $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ($\Delta\delta(^{13}\text{C}) = 11.8$ ppm). Dies deutet auf eine signifikante Übertragung positiver Ladung auf dieses Kohlenstoffatom hin. Auch der Phenylring ist an der Ladungsverteilung maßgeblich beteiligt. Das lässt sich anhand einer beachtlichen Verschiebung der aromatischen *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome zu tieferem Feld erkennen (Mesomeriestabilisierung). Bei dem LEWIS-Addukt handelt es sich daher um ein Resonanzhybrid bestehend aus Silylcarboxoniumion und Silyloxocarbeniumion.^[148a–c]

Tabelle 4.2: NMR-Spektroskopische Daten von silyliertem und „freiem“ Benzaldehyd sowie mögliche Resonanzstrukturen von $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.



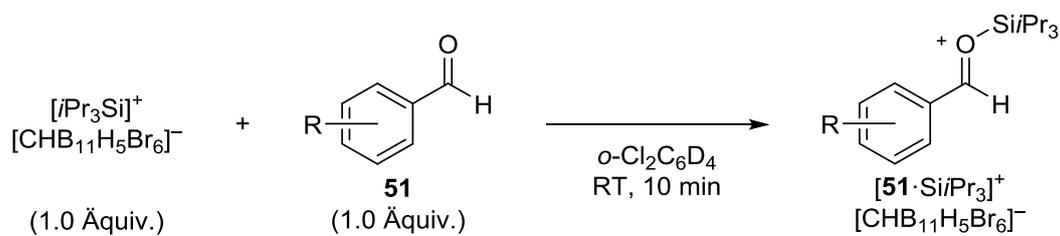
Nr. ^[a]	Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]					$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ^[b]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] ^[c]
		$\delta(\text{C}_{\text{CO}})$	$\delta(\text{C}_i)$	$\delta(\text{C}_o)$	$\delta(\text{C}_m)$	$\delta(\text{C}_p)$		
1 ^[d]	51a	191.2	136.7	129.5	129.0	134.2	9.88	—
2	$[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	—	—	—	—	—	—	104
3	$[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	203.0	130.8	132.1 / 146.5	131.4	147.3	9.68	51

[a] Die NMR-Spektren wurden in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ aufgenommen. [b] Chemische Verschiebung des Carbonylprotons bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. [c] Bestimmt mittels $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie (optimiert für $J = 7$ Hz). [d] NMR-spektroskopische Daten von Benzaldehyd.

Die ^1H -NMR-Resonanz der Carbonylgruppe in $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ bei $\delta(^1\text{H}) = 9.68$ ppm ist hingegen im Vergleich zu freiem Benzaldehyd zu etwas höherem Feld verschoben ($\Delta\delta(^1\text{H}) = 0.20$ ppm). Die chemische Verschiebung der Silylgruppe in $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ von $\delta(^{29}\text{Si}) = 51$ ppm im $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum liegt im typischen Bereich für silylierte Oniumionen^[148] und ist somit relativ zu gegenanionstabilisiertem $[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 104$ ppm deutlich tieffeldverschoben.

Zur Strukturbestätigung wurden ferner alle aus der Aktivierung von CO erhaltenen Silylcarboxoniumionen $[\mathbf{51}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ unabhängig hergestellt, indem $[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit dem entsprechenden Aldehyd (1.0 Äquiv.) zur Reaktion gebracht wurde. Die so erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten waren mit den aus der CO-Aktivierung erhaltenen identisch (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Charakteristische NMR-spektroskopische Daten von unabhängig hergestellten Silylcarboxoniumionen $[\mathbf{51}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.



Nr. ^[a]	Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] ^[b]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] ^[c]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] ^[d]
1	$[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = H)	203.0	9.68	51
2	$[\mathbf{51b}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = 4-Me)	199.5	9.50	48
3	$[\mathbf{51c}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = 2,4-Me ₂)	198.2/194.2 ^[e]	9.17/9.28	49
4	$[\mathbf{51e}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = 2,4,6-Me ₃)	193.1	9.17	47
5	$[\mathbf{51g}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = 4-Ph)	198.4	9.54	48
6 ^[f]	$[\mathbf{51h}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ (R = 4-Cl)	201.6	9.77	51

[a] Alle Silylcarboxoniumionen $[\mathbf{51}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurden nach AAV 14 (Details finden sich im Experimentellen Teil) hergestellt und in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ NMR-spektroskopisch untersucht. [b] Chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms bestimmt mittels $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. [c] Chemische Verschiebung des Carbonylprotons bestimmt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. [d] Bestimmt mittels $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie (optimiert für $J = 7$ Hz). [e] Silylcarboxoniumion $[\mathbf{51c}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+$ zeigt zwei Rotamere in den NMR-Spektren (Verhältnis $\sim 63:37$). [f] Gemessen in ClC_6D_5 .

Eine Erhöhung der Elektronendichte am Benzolring durch eine schrittweise Zunahme der Methylgruppen macht sich in einer sukzessiven Hochfeldverschiebung der charakteristischen Resonanzen der Carbonylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ - sowie $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bemerkbar. Dieser Trend zeichnet sich im geringeren Maße auch bei den chemischen Verschiebungen der dazugehörigen Silylgruppe im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum ab.

4.5 Strukturbestätigung durch Isotopenmarkierungsexperimente und Kristallstrukturanalyse

Um die elektrophile Formylierung von Benzol NMR-spektroskopisch zu verfolgen, wurden Experimente mit ^{13}C -markiertem CO-Gas durchgeführt. Zunächst untersuchten wir die Aktivierung von ^{13}CO (9 bar) durch $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in Abwesenheit von Benzol. Eine Lösung in elektronisch deaktiviertem ClC_6D_5 wurde bei verschiedenen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden jedoch keine Veränderungen in den Spektren beobachtet, selbst bei einer Temperatur von -40°C . Dieses Ergebnis deckt sich mit DFT-Rechnungen, die für eine endergonische Adduktbildung von $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit schwach LEWIS-basischem CO einen Energieaufwand von $6.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ vorhersagen.^[153]

Da die direkte Adduktbildung NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar war, untersuchten wir anschließend die Reaktion in Gegenwart von Benzol unter den optimierten Reaktionsbedingungen. Wenn eine Lösung aus $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und C_6H_6 (~ 10 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ unter ^{13}CO -Gas (9 bar) für einen Tag bei 50°C erhitzt wurde, war ein vollständiger Umsatz des Silyliumions detektierbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erschien das Signal des Aldehydprotons nun als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{C,H}} = 185 \text{ Hz}$ (Abbildung 4.3). In einem selektiv ^{13}C -entkoppelten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde für das Signal hingegen erwartungsgemäß ein Singulett detektiert. Die Ausbeute an $[\text{C}^{13}\text{-51a}\cdot\text{Si/iPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde mittels quantitativer $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu 89% bestimmt. Die etwas geringere Ausbeute in dieser Reaktion ist auf die leicht erhöhte Bildung von $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si/iPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als Nebenprodukt zurückzuführen, da in diesem Fall aus Kostengründen auf ein sorgfältiges Spülen der Reaktionsapparatur mit dem isotopenmarkierten Gas verzichtet wurde. Die charakteristische chemische Verschiebung des Wasseraddukts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist bei $\delta(^1\text{H}) = 8.33 \text{ ppm}$ zu sehen.

[153] Zu diesem Ergebnis kam auch MÜLLER in der silyliumionvermittelten Aktivierung von CO_2 (Lit. [134]; vgl. Schema 4.2). Eine endergonische Adduktbildung wurde auch in der Reaktion von isoelektronischen und isolobalen Boranen mit CO gefunden (Lit. [145b,145k,147]) sowie bei der Reaktion von Boreniumionen mit CO (Lit. [145f]). Für Kristallstrukturen von Boran–CO-Addukten, siehe: Lit. [145b–e].

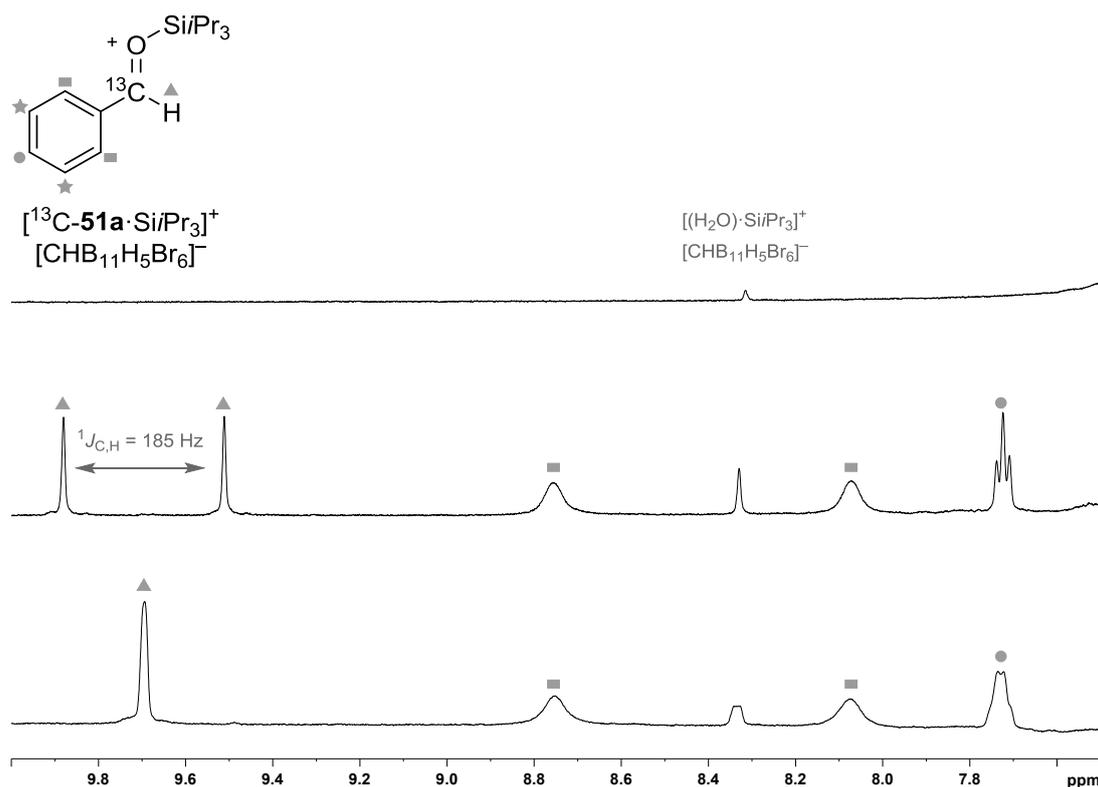


Abbildung 4.3: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, *o*-Cl₂C₆H₄, 298 K) aus der Reaktion von C₆H₆ (~10 Äquiv.) mit $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und ^{13}CO (9 bar) vor der Zugabe von ^{13}CO (oben), nach der Reaktion (mittig) und $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ -NMR-Spektrum derselben Produktlösung (unten; das Signal der aciden Protonen des Nebenproduktes $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Si}/\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ befindet sich bei $\delta(^1\text{H}) = 8.33$ ppm).

Sämtliche Versuche die Produkte der Reaktion zu kristallisieren, schlugen fehl, aber wenn die Standardreaktion mit $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ anstelle von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ durchgeführt wurde, war eine Kristallisation des Produktes erfolgreich. Orangefarbene Einkristalle von $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, die sich zur Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten, wurden durch Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan und anschließender Lagerung über Nacht bei 7°C erhalten. Die analoge Reaktion mit Toluol als Substrat lieferte $[\mathbf{51b}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, dessen Kristallisation auf gleiche Weise gelang (Abbildung 4.4.). Silylcarboxoniumionen waren noch nicht im Festkörper charakterisiert worden, obwohl diese Verbindungen häufig in von LEWIS-Säure vermittelten Reaktionen als wichtige Zwischenstufen diskutiert werden. Bei den Molekülstrukturen von $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und $[\mathbf{51b}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ handelt es sich um den erstmaligen kristallographischen Nachweis von Carbonylverbindungen, die durch eine Silicium-LEWIS-Säure aktivierten sind. Die C=O-Bindungslänge (1.253(4) Å) in $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+$ ist im Vergleich zu einem „freien“ Aldehyd deutlich verlängert.^[154] Beachtenswert ist, dass die C=O-Bindungslänge sogar länger ist als im ent-

[154] Eine Kristallstruktur von Benzaldehyd wurde bislang noch nicht veröffentlicht, aber die C=O-Bindungslänge von verwandten 4-Phenylbenzaldehyd liegt bei 1.187(6) Å: P. D. Vaz, M. Nolasco, N. Fonseca, A.

sprechenden BF_3 -LEWIS-Paar (1.244(5) Å)^[155] und im protonierten Benzaldehyd (1.248(3) Å).^[156] Die Summe aller C–Si–C-Bindungswinkel, die ein Maß für den Pyramidalisierungsgrad am Siliciumatom darstellt, ist mit einem Wert von 342.5(6)° nur etwas geringer als im gegenanionstabilisierten $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (berichtete Werte sind 345.0° und 349.1°; vgl. Schema 1.6). Dies führt zu einer verzerrt trigonal pyramidalen Geometrie am Siliciumatom.

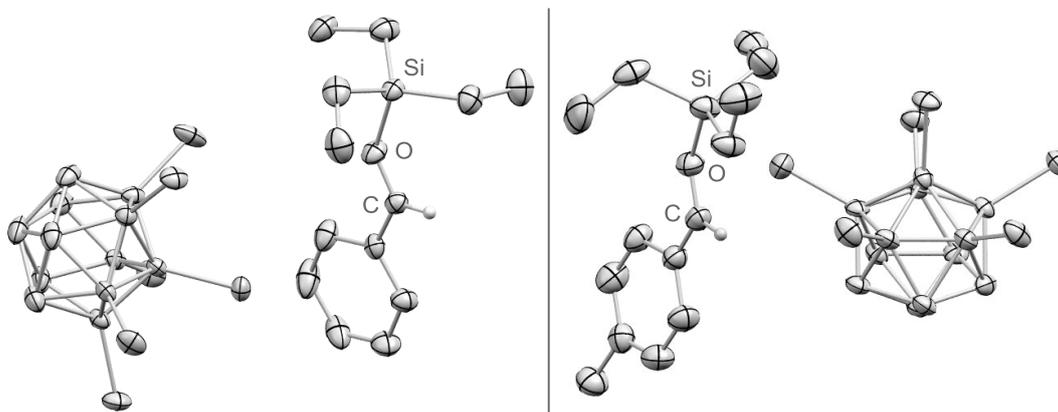


Abbildung 4.4: Molekülstrukturen von $[(\text{Benzaldehyd})\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**[51a]**· SiEt_3)⁺ $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$; links) und $[(p\text{-Me-Benzaldehyd})\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**[51b]**· SiEt_3)⁺ $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$; rechts). Die Wasserstoffatome sind bis auf das Aldehydproton der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt). Ausgewählte Abstände zwischen den Atomen (Å) und Winkel (Grad) in $([\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-)$: C=O: 1.253(4); Si–O: 1.775(3); C_{CO}–C_{Ar}: 1.411(5); (O–Si–C) gemittelt: 342.5(6); $\Sigma(\text{C–Si–C})$: 342.5(6).; in $([\mathbf{51b}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-)$: C=O: 1.258(8); Si–O: 1.773(5); C_{CO}–C_{Ar}: 1.422(10); (O–Si–C) gemittelt: 104.2(0); $\Sigma(\text{C–Si–C})$: 342.7(2).

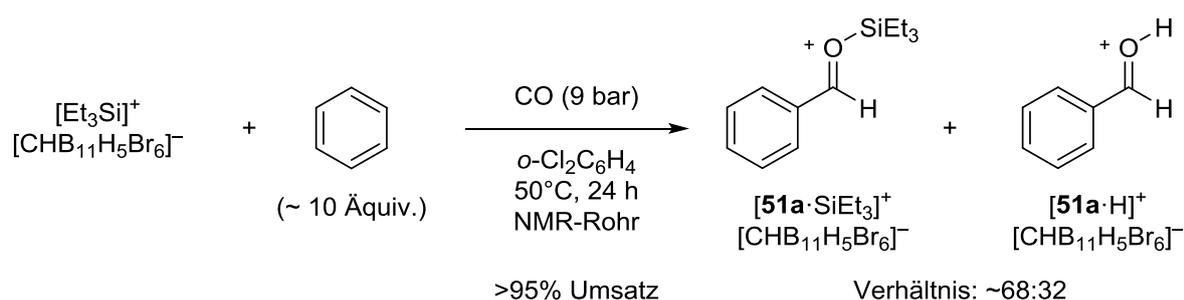
M. Amado, A. M. Amorim da Costa, V. Félix, M. G. B. Drew, B. J. Goodfellow, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3027–3034.

[155] M. T. Reetz, M. Hüllmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2405–2408.

[156] Protonierte Aldehyde: a) D. Stuart, S. D. Wetmore, M. Gerken, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 16598–16602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16380–16384; b) I.-C. Hwang, S. W. Heo, N. J. Singh, J. W. Lee, Y. Chun, S. B. Baek, K. S. Jin, M. Ree, H. C. Lee, S. B. Kim, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 114, 7216–7221; c) S. W. Heo, I.-C. Hwang, Y. Chun, J. W. Lee, N. J. Singh, S. B. Kim, K. S. Kim, *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 2055–2061; protonierte Ketone: d) D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13869–13876; protoniertes CO: e) E. S. Stoyanov, S. E. Malykhin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 4871–4880.

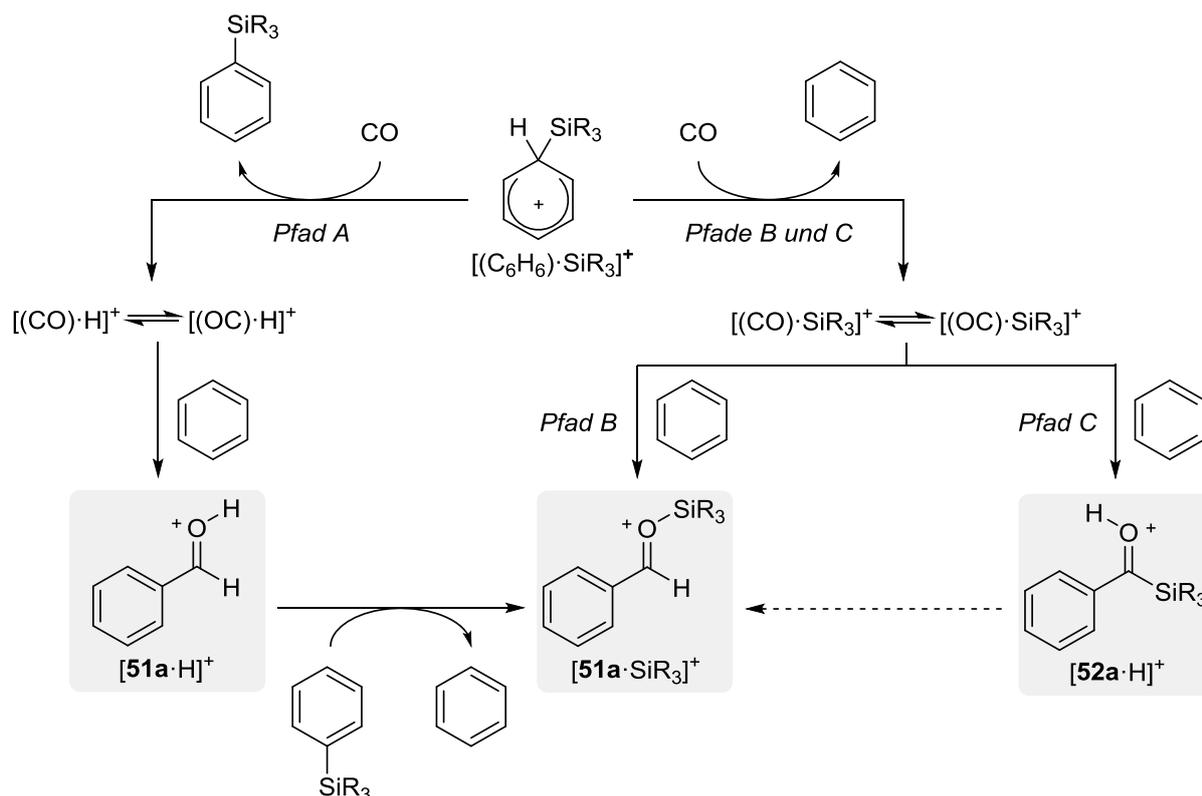
4.6 Mechanistische Kontrollexperimente und Diskussion möglicher Reaktionspfade

Die NMR-spektroskopische Auswertung der durch $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ vermittelten Reaktion mit Benzol deckte schließlich auf, dass nicht nur das gewünschte Produkt $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ gebildet wurde, sondern auch beachtenswerte Mengen an protoniertem Benzaldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Schema 4.6).



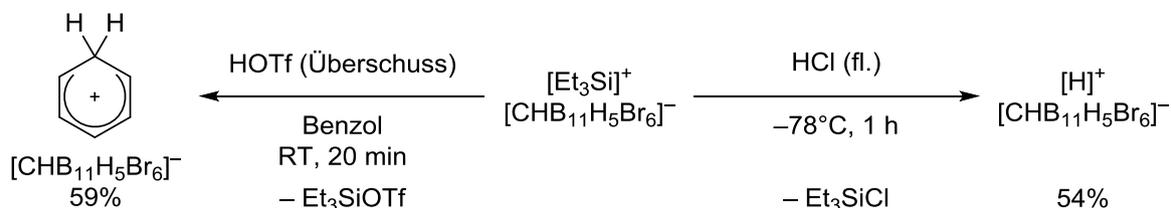
Schema 4.6: Elektrophile C–H-Formylierung von Benzol mit $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

Trotz sorgfältiger NMR-spektroskopischer Analyse war es jedoch nicht möglich, die exakte Stöchiometrie dieser Reaktion zu bestimmen. Die Anwesenheit von $[\mathbf{51a}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als Nebenprodukt lässt auf die Bildung weiterer Siliciumverbindungen schließen, jedoch zeigte das $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ausschließlich $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+$. Diese Beobachtung warf die Frage auf, ob das CO Molekül durch Koordination an ein Silyliumion oder an ein Proton aktiviert wird. In Gegenwart von Benzol bildet gegenanionstabilisiertes $[\text{R}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ den WHELAND-artigen Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiR}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, der entweder als Quelle eines Protons oder Silyliumions fungiert (Schema 4.7).^[63] Ein möglicher Reaktionspfad verläuft über eine Protonierung von CO und Bildung von PhSiR_3 sowie $[(\text{CO})\cdot\text{H}]^+$ bzw. $[(\text{OC})\cdot\text{H}]^+$ (Pfad A). Letzteres liefert nach einem nukleophilen Angriff von Benzol und Rearomatisierung protonierten Benzaldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{H}]^+$. Diese starke BRØNSTED-Säure leitet eine Protodesilylierung des im ersten Reaktionsschritt gebildeten Silans PhSiR_3 ein, was zur Bildung eines Silyliumions $[\text{R}_3\text{Si}]^+$ in Gegenwart von Benzaldehyd ($\mathbf{51a}$) führt. Diese reagieren sofort zu LEWIS-Addukt $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiR}_3]^+$ ab. Alternativ ist vorstellbar, dass ausgehend von arenstabilisiertem $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiR}_3]^+$ durch Reaktion mit CO die silylierten Addukte $[(\text{OC})\cdot\text{SiR}_3]^+$ bzw. $[(\text{CO})\cdot\text{SiR}_3]^+$ gebildet werden (Pfade B und C). Diese beiden regioisomeren Elektrophile reagieren in einer anschließenden $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktion mit Benzol entweder zu $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiR}_3]^+$ oder zu $[\mathbf{52a}\cdot\text{H}]^+$. Denkbar ist ebenso eine nachfolgende Umlagerung von protoniertem Acylsilan $[\mathbf{52a}\cdot\text{H}]^+$ zu silyliertem Aldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiR}_3]^+$.



Schema 4.7: Mögliche (vereinfachte) Reaktionspfade in der silyliumionvermittelten Aktivierung von CO in Gegenwart von Benzol (das Gegenanion $[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Um die Wahrscheinlichkeit dieser vorgeschlagenen Reaktionspfade zu überprüfen, wurden verschiedene mechanistische Kontrollexperimente durchgeführt. Zunächst wurden REEDS Säure $[H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ und das Benzeniumion $[(C_6H_6) \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ synthetisiert, um damit mögliche protonierte Zwischenstufen unabhängig darzustellen (Schema 4.8). Nach einer Arbeitsvorschrift von REED wurde frisch hergestelltes $[Et_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ mit einkondensiertem Chlorwasserstoff (HCl) in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf) in Benzol versetzt.^[157,158]



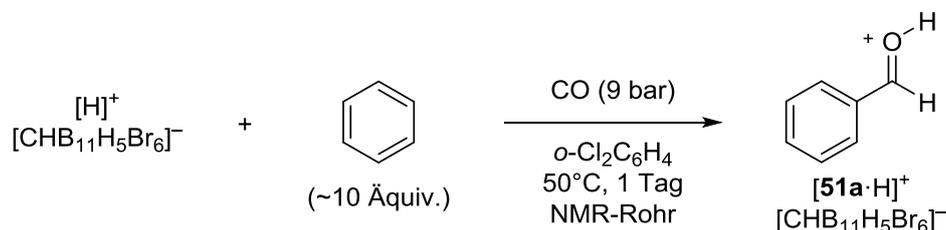
Schema 4.8: Darstellung von protoniertem Benzol (links) und REEDS Säure (rechts).

[157] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, 289, 101–104.

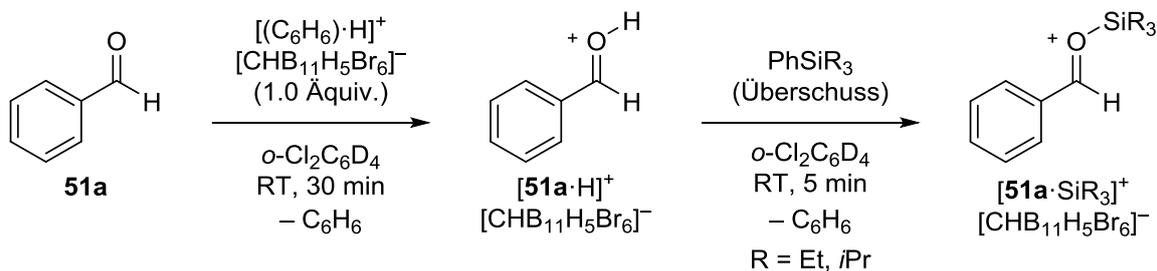
[158] Für protoniertes Benzol $[(C_6H_6) \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$, siehe: a) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314–6315; b) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1148–1149; c) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1796–1804.

Mit den so erhaltenen BRØNSTED-Säuren wurden anschließend mechanistisch Kontroll-experimente durchgeführt (Schema 4.9).

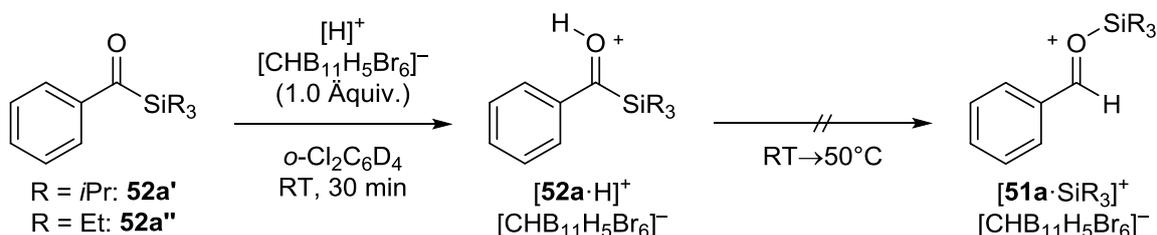
A



B



C



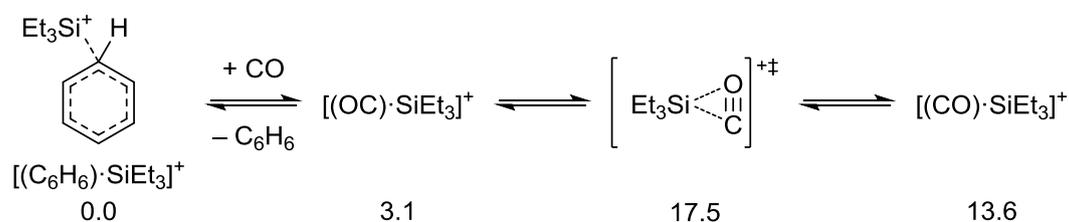
Schema 4.9: Mechanistische Kontrolleexperimente zur silyliumionvermittelten Aktivierung von CO.

Eine protonenvermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion unter Verwendung von REEDS Säure $[\text{H}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ lieferte in der Tat protonierten Benzaldehyd $[\text{51a}\cdot\text{H}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Gleichung A). Unabhängig hergestelltes $[\text{51a}\cdot\text{H}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ stellte sich als ausreichend BRØNSTED-sauer heraus, um eine Protodesilylierung von PhSiEt_3 und $\text{PhSi}i\text{Pr}_3$ zu vermitteln (Gleichung B). Diese beiden Experimente zeigen, dass der Protonierungspfad grundsätzlich möglich ist (vgl. Pfad A in Schema 4.7). Wir synthetisierten auch das ursprünglich erwartete Reaktionsprodukt der CO-Aktivierung, das protonierte Acylsilan $[\text{52a}\cdot\text{H}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, durch stöchiometrische Umsetzung des entsprechenden Acylsilans **52a** mit $[\text{H}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Diese nur geringfügig stabilen Produkte lagerten nicht zu silylierten Aldehyden $[\text{51a}\cdot\text{SiR}_3]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ um, was einen Reaktionspfad mit C-gebundenem Addukt $[(\text{OC})\cdot\text{SiR}_3]^+$ unwahrscheinlich erscheinen lässt (vgl. Pfad C in Schema 4.7).

Da die Ergebnisse aus dieser Studie nicht hinreichend Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion lieferten, wurden zusätzlich DFT-Rechnung durchgeführt, um die zentrale Frage nach der Struktur des vorliegenden Elektrophils zu beantworten und um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären.

4.7 Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durch DFT-Rechnungen

Wir begannen mit der Berechnung der Energien der beiden Addukte $[(\text{CO})\cdot\text{SiEt}_3]^+$ und $[(\text{OC})\cdot\text{SiEt}_3]^+$ (Schema 4.10).^[159] Im Einklang mit den Arbeiten von KOCH, HOLTHAUSEN und SCHWARZ zeigten die Ergebnisse, dass C-silyliertes $[(\text{OC})\cdot\text{SiEt}_3]^+$ deutlich stabiler ist als das entsprechende O-silylierte Isomer.^[144] Auch für den Übergangszustand der Isomerisierung, in dem das CO-Molekül in einer η^2 -Koordination an das Siliciumkation bindet, wurde ein ähnlicher Energiewert ermittelt (vgl. Schema 4.3). Wichtig ist jedoch, dass das benzolstabilisierte $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiEt}_3]^+$ deutlich stabiler ist als beide möglichen Addukte von CO ($\Delta G \geq 3.1$ kcal·mol⁻¹). Dieses Ergebnis stimmt mit der von MÜLLER berechneten Adduktbildung von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiEt}_3]^+$ mit CO₂ überein, für die ein Energieaufwand von 3.9 kcal·mol⁻¹ ermittelt wurde (vgl. Schema 4.2).^[134]



Schema 4.10: GIBBS-Freie-Energien (in kcal·mol⁻¹) der Addukte von $[\text{Et}_3\text{Si}^+]$ mit CO im Vergleich zu benzolstabilisiertem $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Eine Koordination durch das Gegenanion wurde nicht berücksichtigt).

Eine detaillierte DFT-Analyse zeigte schließlich, dass keines der angenommenen Elektrophile an der Reaktion beteiligt ist (Abbildung 4.5). Stattdessen wird das acidifizierte Proton in der *ipso*-Position von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{SiEt}_3]^+$ auf das CO-Molekül übertragen. Dieser Reaktionsschritt erfordert einen Energieaufwand von 37.2 kcal·mol⁻¹ und ist geschwindigkeitsbestimmend. Das liefert den Komplex **A** bestehend aus einem durch PhSiEt_3 gebundenen Formylkation

[159] Die quantenchemischen Rechnungen wurden von DR. ZHENG-WANG QU sowie PROF. DR. STEFAN GRIMME (Universität Bonn) durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es werden lediglich die Ergebnisse präsentiert. Die DFT-Rechnungen wurden auf dem PW6B95-D3/def2-QZVP+COSMO-RS(Benzol)/TPSS-D3/def2-TZVP+COSMO(Benzol)-Theorielevel gerechnet.

$[(OC)\cdot H]^+$. Ein Rückangriff von der *ipso*-Position an das in *ortho*-Position gebundene Elektrophil liefert dann den *ipso*-silylierten WHELAND-artigen Komplex **B**. Eine sich anschließende 1,2-Silylwanderung (**B**→**C**) ermöglicht die Übertragung des Silylkations auf das Sauerstoffatom des Benzaldehyds über einen fünfgliedrigen cyclischen Übergangstand mit niedriger Barriere. Die Gesamtenergiebilanz der Reaktion fällt mit $-23.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich exergonisch aus. Alternative Reaktionsmechanismen, die unter Beteiligung von entweder $[(OC)\cdot SiEt_3]^+$ oder gar $[(CO)\cdot SiEt_3]^+$ ablaufen sind wegen höherer Barrieren von 43.0 bzw. $64.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ kinetisch unterbunden (nicht gezeigt).

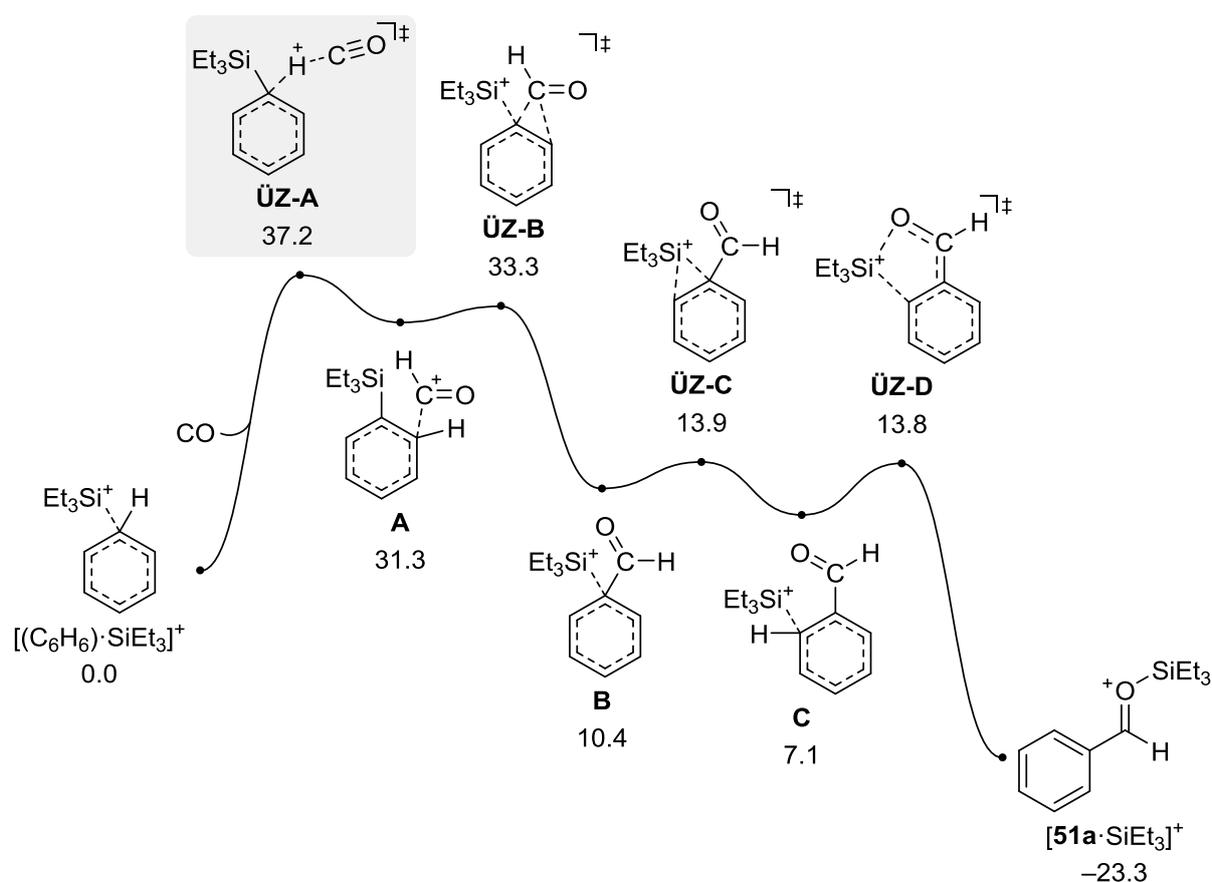


Abbildung 4.5: GIBBS-Freie-Energie-Profil (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die triethylsilyliumionvermittelte Formylierung von Benzol.

Der vorliegende Mechanismus unterscheidet sich grundlegend von herkömmlichen S_EAr -Reaktionen, in welchen die LEWIS-Säure üblicherweise das Proelektrophil und nicht den Aromaten aktiviert. Das schwach LEWIS-basische CO-Molekül wird hingegen am aktivierten Aromaten protoniert und anschließend intramolekular angegriffen. Demgegenüber ist eine mögliche Dissoziation von $[(OC)\cdot H]^+$ aus Komplex **A** mit anschließendem intermolekularem Angriff eines Benzolmoleküls aufgrund höherer Barrieren kinetisch gehemmt (nicht gezeigt). Auch in der verwandten durch Supersäuren vermittelten GATTERMANN-KOCH-Reaktion war

ein ähnlicher Mechanismus auf Grundlage von kinetischen Experimenten postuliert worden.^[160]

4.8 Versuche zur intramolekularen C–H-Formylierung

Der mittels DFT-Rechnungen ermittelte Reaktionsmechanismus deutet darauf hin, dass eine intramolekulare Formylierung schwer umzusetzen ist. In der Tat nahmen Silyliumionen mit unterschiedlicher Verknüpfung zum Aromaten nicht an der Reaktion teil (Abbildung 4.6). Eine intramolekulare Stabilisierung in Form eines WHELAND-artigen Komplexes scheint im Falle von phenylsubstituiertem $[iPr_2PhSi]^+$ sowie benzylsubstituiertem $[iPr_2BnSi]^+$ aufgrund kleiner Ringgrößen unwahrscheinlich. Aber selbst homobenzylsubstituiertes $[iPr_2(CH_2)_2PhSi]^+$, bei welchem sich die Bildung eines Fünfrings böte, ging die Reaktion nicht ein. Nach eintägigem Erhitzen auf 100°C in einer Lösung aus *o*-Cl₂C₆H₄ unter CO-Druck (9 bar) waren jeweils nur die Silyliumionen mittels NMR-Spektroskopie detektierbar. Es ist außerdem wichtig zu erwähnen, dass die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen am Siliciumatom zwingend erforderlich sind, da diese zur kinetischen Stabilisierung der Silyliumionen beitragen. Im Falle kleinerer Alkylgruppen kommt es zu Substituentenaustauschreaktionen am Siliciumatom (vgl. Kapitel 5).

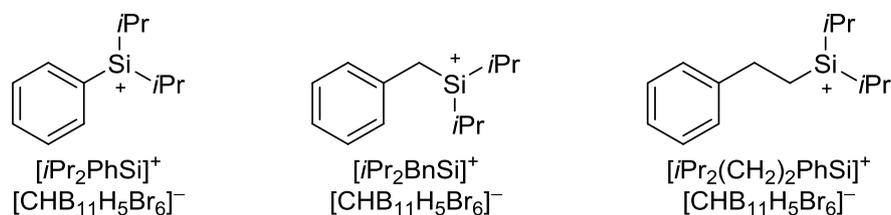


Abbildung 4.6: Silyliumionen mit unterschiedlicher Verknüpfung zum Aromaten.

4.9 Fazit

Die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Silyliumionen $[R_3Si]^+$ in Gegenwart ausreichend reaktiver Aromaten ermöglicht den Zugang zu Silylcarboxoniumionen $[51 \cdot SiR_3]^+$. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die erste GATTERMANN–KOCH-Reaktion, die ohne Zusatz einer BRØNSTED-Säure auskommt. Sogar sterisch anspruchsvolles Mesitylen und elektronisch

[160] a) Lit. [141e]; massenspektrometrische Analysen zur FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung weisen auch auf einen ähnlichen Mechanismus hin: b) M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1719–1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1589–1591; M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12832–12839.

desaktiviertes Chlorbenzol nahmen an dieser Transformation teil. Zwei Produkte, durch $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -aktivierter Benzaldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+$ sowie *p*-Methylbenzaldehyd $[\mathbf{51b}\cdot\text{SiEt}_3]^+$, wurden kristallographisch charakterisiert und stellen die ersten Molekülstrukturen von Carbonylverbindungen dar, die durch eine Silicium-LEWIS-Säure aktiviert sind. NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus waren nicht aufschlussreich, weshalb quantenchemische Rechnungen durchgeführt wurden. Diese deckten einen ungewöhnlichen Mechanismus auf, in welchem das CO-Molekül am arenstabilisierten Silyliumion aktiviert wird. Eine Beteiligung der naheliegenderen Elektrophile $[(\text{CO})\cdot\text{SiR}_3]^+$ und $[(\text{OC})\cdot\text{SiR}_3]^+$ wurde hingegen mittels DFT-Analyse ausgeschlossen.

5 SUBSTITUENTENAUSTAUSCHREAKTIONEN AN SILYLIUMIONEN

Im Zuge unserer Arbeiten zur Darstellung von Silyliumionen mit aromatischen Substituenten beobachteten wir, dass die Hydridabstraktion von Me_2PhSiH mit REEDS Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ nicht zur Bildung von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ führt, sondern ausschließlich zu $[\text{Me}_3\text{Si}]^+ [\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Das veranlasste uns dazu, eine detaillierte experimentelle und theoretische Studie zu Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen durchzuführen.^[161] Die vorliegenden DFT-Rechnungen wurden von der Arbeitsgruppe BAIK durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

5.1 Darstellung des Trimethylsilyliumions durch selektive Substituentenaustauschreaktionen

Der Hydridtransfer von einem Hydrosilan auf ein Tritylsalz ist die gängigste Methode zur Darstellung von Silyliumionen (vgl. Schema 1.5 und 1.6).^[35,40,162] Der Nachteil der COREY-Reaktion besteht jedoch darin, dass unter diesen LEWIS-sauren Reaktionsbedingungen Substituentenaustauschreaktionen eintreten (Schema 5.1, oben).^[163,164] Um die Bildung einer Mischung aus verschiedenen Silyliumionen zu verhindern, werden daher üblicherweise Hydrosilane mit drei identischen Resten am Siliciumatom, z.B. Et_3SiH und $i\text{Pr}_3\text{SiH}$, einge-

[161] L. Omann, B. Pudasaini, E. Irran, H. F. T. Klare, M.-H. Baik, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5600–5607.

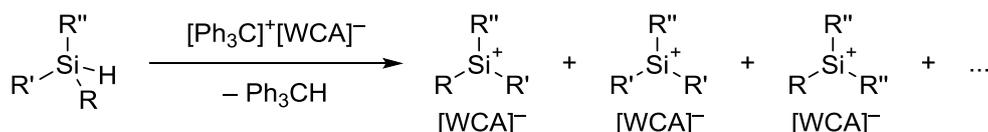
[162] Für weitere Darstellungsmöglichkeiten von Silyliumionen, siehe: a) Allylabgangsgruppenstrategie: Lit. [31]; b) Ringöffnungsprotonolyse: M. J. MacLachlan, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2126–2127; c) Protonierung eines Silylens: A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386; d) Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie: A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929; e) Protonierung von Hydrosilanen: Lit. [83]; siehe auch Kapitel 6.

[163] Für Substituentenaustauschreaktionen an Hydrosilanen katalysiert durch LEWIS-Säuren, siehe: a) J. L. Speier, R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6395–6396; b) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326; c) A. Feigl, I. Chiorescu, K. Deller, S. U. H. Heidsieck, M. R. Buchner, V. Karttunen, A. Bockholt, A. Genest, N. Rösch, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12526–12536; d) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819; e) R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226; f) J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6946–6950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6842–6846; g) Y. Ma, L. Zhang, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12434–12437.

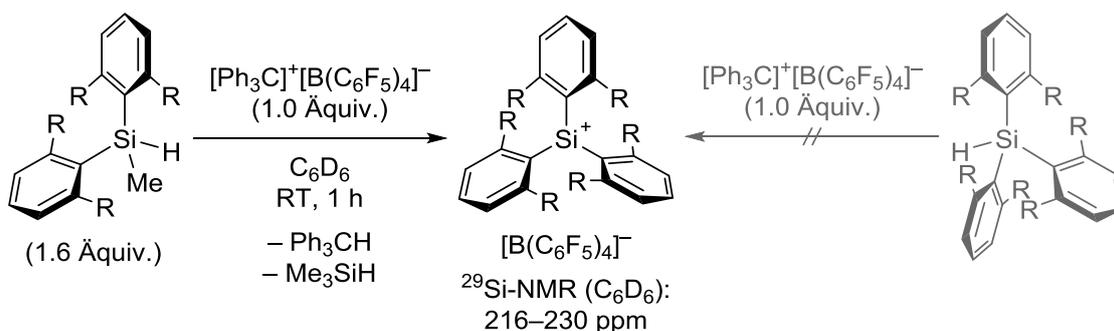
[164] Für Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen, siehe: a) C. Eaborn, P. D. Lickiss, S. T. Najim, W. A. Stańczyk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *19*, 1461–1462; b) N. Choi, P. D. Lickiss, M. McPartlin, P. C. Masangane, G. L. Veneziani, *Chem. Commun.* **2005**, 6023–6025; c) N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4087–4096; d) K. Mütter, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594; e) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481; f) Lit. [163e]; g) L. Albers, S. Rathjen, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6886–6892.

setzt. MÜLLER hat aus diesem unselektiven Prozess einen nützlichen Syntheseweg zur Darstellung von Triarylsilyliumionen gemacht (Schema 5.1, unten).^[165] Wenn sterisch anspruchsvolle Methyl(diaryl)silane MeAr_2SiH in der Hydridabstraktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ eingesetzt wurden, kam es zur selektiven Bildung von Triarylsilyliumionen $[\text{Ar}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Wichtig ist, dass nur Hydrosilane mit 2,6-disubstituierten Arylgruppen eine glatte Reaktion eingingen. Mit $\text{Me}(o\text{-Tol})_2\text{SiH}$ oder MePh_2SiH wurden hingegen Mischungen verschiedener Silyliumionen beobachtet. Das Besondere an diesen Verbindungen ist, dass infolge effektiver kinetischer Stabilisierung durch die sterisch anspruchsvollen Arylgruppen keinerlei Wechselwirkung zu Lösungsmittelmolekülen oder dem Gegenanion beobachtet wird. Die chemische Verschiebungen dieser Kationen im ^{29}Si -NMR-Spektrum weisen daher stark tieffeldverschobene Werte im Bereich von $\delta(^{29}\text{Si}) = 216\text{--}230$ ppm auf. Aufgrund dieser sterischen Überfrachtung gelingt es nicht, diese Silyliumionen auf herkömmlichen Weg durch Umsetzung von entsprechenden Triarylhydrosilanen mit einem Tritylsalz darzustellen.^[166] MÜLLERS Vorgehensweise hat daher sowohl konzeptionellen als auch synthetischen Wert.

Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen



MÜLLER 2011

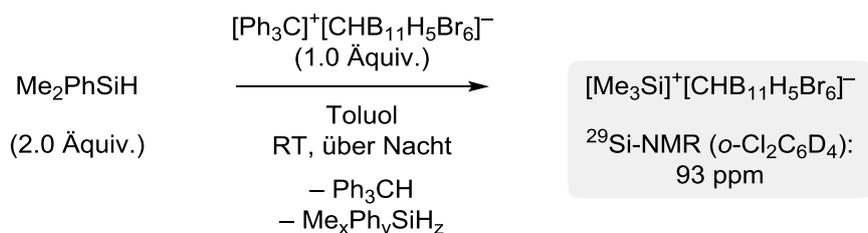


Schema 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichungen von unselektiven (oben) und selektiven (unten) Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen.

[165] a) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.

[166] Diese Silyliumionen waren bereits zuvor durch die Allylabgangsgruppenstrategie zugänglich gemacht worden. Dabei wird $(\text{Allyl})\text{SiMe}_3$ mit $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ umgesetzt (vgl. Lit. [31]).

Bei dem Versuch Silyliumionen mit aromatischen Substituenten darzustellen, beobachteten wir, dass die Hydridabstraktion von Me_2PhSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ausschließlich zur Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ führt und eine Reihe neutraler (Hydro-)Silane des Typs $\text{Me}_x\text{Ph}_y\text{SiH}_z$ ($x+y+z = 4$) gebildet werden, die sich einfach abtrennen lassen (Schema 5.2). Diese Reaktion ergänzt somit MÜLLERS Ansatz und ermöglicht eine praktikable Synthese jenes Silyliumions ohne Verwendung von gasförmigem Me_3SiH .^[167]



Schema 5.2: Darstellung des Trimethylsilyliumions durch selektive Substituentenaustauschreaktion ($x+y+z = 4$).

5.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung und kristallographischer Nachweis des Trimethylsilyliumions

Wenn eine Mischung aus Me_2PhSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in Toluol über Nacht gerührt wurde, entstand eine weiße Suspension. Der Feststoff wurde mittels Filtration isoliert, mit *n*-Pentan gewaschen und in *o*-Cl₂C₆D₄ für die NMR-spektroskopische Analyse gelöst. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte überraschenderweise nur ein Singulett bei $\delta(^1\text{H}) = 0.83$ ppm und keine aromatischen Signale außer jene, die vom deuterierten Lösungsmittel herrühren. Das tieffeldverschobene Signal im dazugehörigen ¹H/²⁹Si-HMQC-NMR-Spektrum bei $\delta(^{29}\text{Si}) = 93$ ppm, das charakteristisch für aren- oder anionstabilisierte Trialkylsilyliumionen ist, deutete auf das Vorliegen von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ hin (Abbildung 5.1). Die strukturelle Unversehrtheit des Carboratanions wurde mittels ¹¹B-NMR-Spektroskopie bestätigt.

[167] Zur Synthese und kristallographischen Charakterisierung verwandter Trimethylsilyliumionen, siehe: a) $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CRB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ (R = H, Et): Lit. [50c]; b) $[(\text{Aren})\cdot\text{SiMe}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$: M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016–21027.

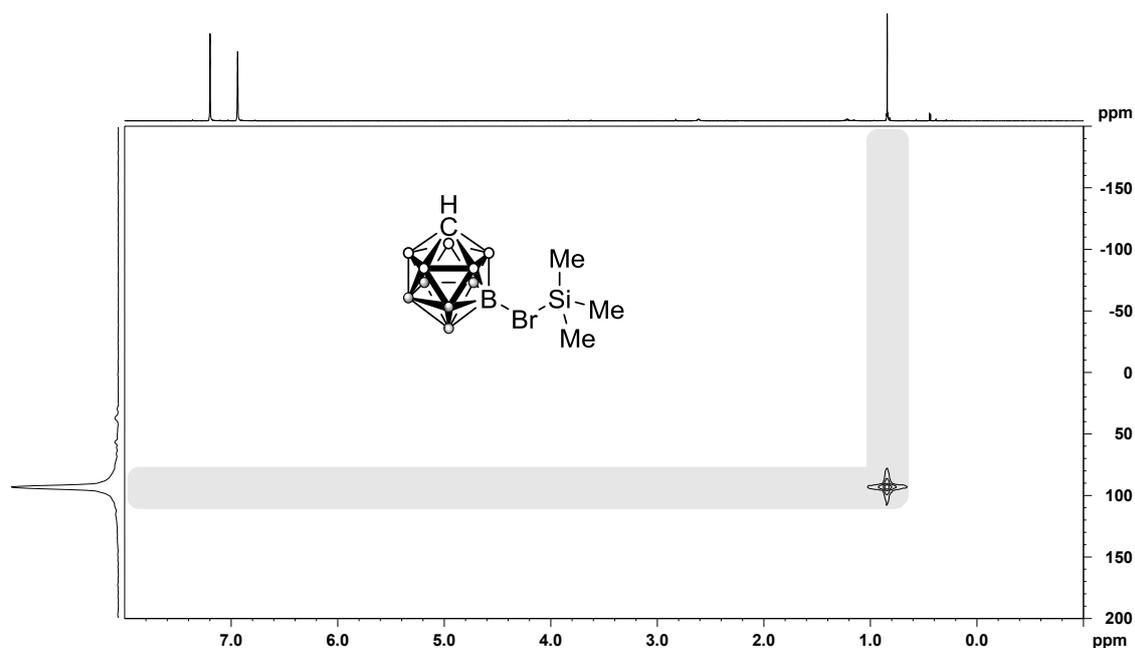


Abbildung 5.1: $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektrum (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, 298 K, optimiert für $J = 7$ Hz) von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ aus der Reaktion von Me_2PhSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

Der Strukturbeweis von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erfolgte schließlich durch kristallographische Charakterisierung (Abbildung 5.2). Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lösen des Silyliumcarborats in $o\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und Dampfdiffusion mit n -Hexan bei Raumtemperatur erhalten.^[168]

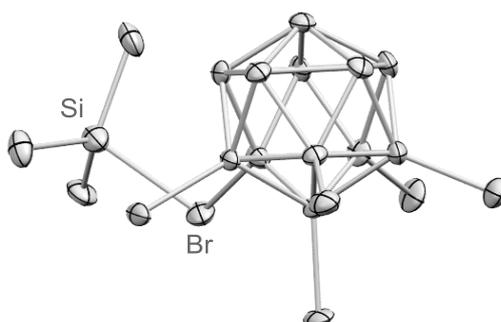


Abbildung 5.2: Molekülstruktur von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände zwischen den Atomen (Å) und Winkel (Grad): Si–Br: 2.435(6); $\Sigma(\text{C}–\text{Si}–\text{C})$: 346.3(6).

In Übereinstimmung mit den Molekülstrukturen anderer Trialkylsilyliumcarborate koordiniert das ikosaedrischen Anion über ein Bromatom des pentagonalen Gürtels an das Silicium-

[168] Sämtliche Versuche zur Kristallisation aus $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4/n$ -Hexan waren nicht erfolgreich.

atom.^[48,169] Sowohl die Si–Br-Bindungslänge (2.435(6) Å) als auch die Summe aller C–Si–C-Bindungswinkel (346.3(6)°) sind mit jenen in größerem $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ vergleichbar (vgl. Schema 1.6).

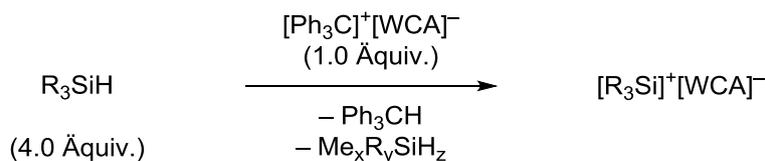
Im Gegensatz zur sauberen Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde im Filtrat, das beim Waschen mit *n*-Pentan erhalten wurde, eine Vielzahl von Silanen mittels GLC-MS-Analyse nachgewiesen. Dazu zählten Ph_4Si , MePh_3Si , Ph_3SiH , $\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{Si}$, MePh_2SiH , Me_3PhSi und Me_2PhSiH . Dieses Ergebnis warf die Frage auf, warum unter MÜLLERS Bedingungen selektiv das größtmögliche Produkt $[\text{Ar}_3\text{Si}]^+$ gebildet wird, wohingegen in dieser Reaktion das kleinstmögliche Silyliumion $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ entsteht. Um die Unterschiede zwischen diesen beiden Reaktionen zu verstehen, unternahmen wir eine detaillierte experimentelle sowie quantenchemische Studie.

5.3 Einfluss des Gegenanions und des Substitutionsmusters am Siliciumatom auf die Substituentenaustauschreaktion

Wir begannen mit einer systematischen Untersuchung der Hydridabstraktion unterschiedlicher Hydrosilane der Typen Me_2ArSiH und MeAr_2SiH mit den Tritylsalzen $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Tabelle 5.1). In Abhängigkeit des Gegenanions wurden geringfügig unterschiedliche Reaktionsvorschriften verwendet (vgl. Experimenteller Teil). Für alle Reaktionen wurde ein Überschuss an Hydrosilan (4.0 Äquiv.) eingesetzt, um einen Einfluss der Stöchiometrie auf die Produktverteilung auszuschließen.

[169] Für die beiden unterschiedlichen Bromatome im ikosaedrischen $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ werden in der Literatur häufig die Begriffe „pentagonaler Gürtel“ (B6–B11) und „antipodal“ (B12) verwendet. Im Folgenden wird der Einfachheit halber der Begriff „äquatorial“ für die Positionen B6–B11 verwendet.

Tabelle 5.1: Erzeugung von Silyliumionen durch Substituentenaustauschreaktionen: Effekte des Hydrosilans und des Gegenanions.



Nr. ^[a]	R ₃ SiH	[WCA] [–]	[R ₃ Si] ⁺	δ(²⁹ Si) [ppm] ^[b]
1	Me(C ₆ Me ₅) ₂ SiH	[B(C ₆ F ₅) ₄] [–]	[(C ₆ Me ₅) ₃ Si] ⁺	217
2	Me(C ₆ Me ₅) ₂ SiH	[CHB ₁₁ H ₅ Br ₆] [–]	[(C ₆ Me ₅) ₃ Si] ⁺	217
3	MePh ₂ SiH	[B(C ₆ F ₅) ₄] [–]	— ^[c]	—
4	MePh ₂ SiH	[CHB ₁₁ H ₅ Br ₆] [–]	[MePh ₂ Si] ⁺ / [Me ₂ PhSi] ^{+[d]}	57/76
5	Me ₂ PhSiH	[B(C ₆ F ₅) ₄] [–]	— ^[c]	—
6	Me ₂ PhSiH	[CHB ₁₁ H ₅ Br ₆] [–]	[Me ₃ Si] ⁺	93
7	Me ₂ (C ₆ Me ₅)SiH	[B(C ₆ F ₅) ₄] [–]	[(C ₆ Me ₅) ₃ Si] ⁺	217
8 ^[e]	Me ₂ (C ₆ Me ₅)SiH	[CHB ₁₁ H ₅ Br ₆] [–]	[Me ₃ Si] ⁺	93

[a] Alle Reaktionen wurden nach AAV 11 für [WCA][–] = [B(C₆F₅)₄][–] (C₆D₆, Raumtemperatur, 60 min) bzw. AAV 12 für [WCA][–] = [CHB₁₁H₅Br₆][–] (Toluol, Raumtemperatur, 18–24 h; Details finden sich im Experimentellen Teil) durchgeführt. [b] Bestimmt mittels ¹H/²⁹Si-HMQC-NMR-Spektroskopie (o-Cl₂C₆D₄, optimiert für J = 7 Hz). [c] Bildung einer komplexen Reaktionsmischung aufgrund von Gegenanionzersetzung. [d] Verhältnis von 79:21 bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. [e] Reaktion für 72 h bei 50°C gerührt.

Wie bereits von MÜLLER berichtet, wurde mit sterisch anspruchsvollem Me(C₆Me₅)₂SiH ausschließlich Triarylsilyliumion [(C₆Me₅)₃Si]⁺ erhalten, unabhängig davon, welches Gegenanion verwendet wurde (Nr. 1 und 2).^[165] Die Hydridabstraktion von sterisch weniger anspruchsvollem MePh₂SiH mit [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄][–] lieferte hingegen eine komplexe Reaktionsmischung infolge einer Zersetzung des Boratgegenanions (Nr. 3). Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte die Bildung von B(C₆F₅)₃ und die GLC-MS-Analyse wies auf das Vorliegen verschiedener Silane mit einer C₆F₅-Einheit hin (Abbildung 5.3). Der Abbau des Borats zum Boran erfolgt daher vermutlich über eine S_EAr-Reaktion. Die Verwendung von chemisch stabileren Carboratanion [CHB₁₁H₅Br₆][–] in der analogen Reaktion lieferte [MePh₂Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆][–] als Hauptprodukt, was mittels Röntgenkristallstrukturanalyse belegt wurde (Nr. 4; die Molekülstruktur von [MePh₂Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆][–] befindet sich im Anhang).

Dieses Silyliumion war jedoch nicht das einzige Produkt der Reaktion; eine signifikante Menge einer zweiten Verbindung stellte sich als $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ heraus.^[170] Das Produktverhältnis von $\sim 79:21$ war weder durch längere Reaktionszeiten (7 Tage) noch durch höhere Temperaturen (50°C für 72 h) beeinflussbar. In keiner der durchgeführten Reaktionen wurden Spuren von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ mittels $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie detektiert.

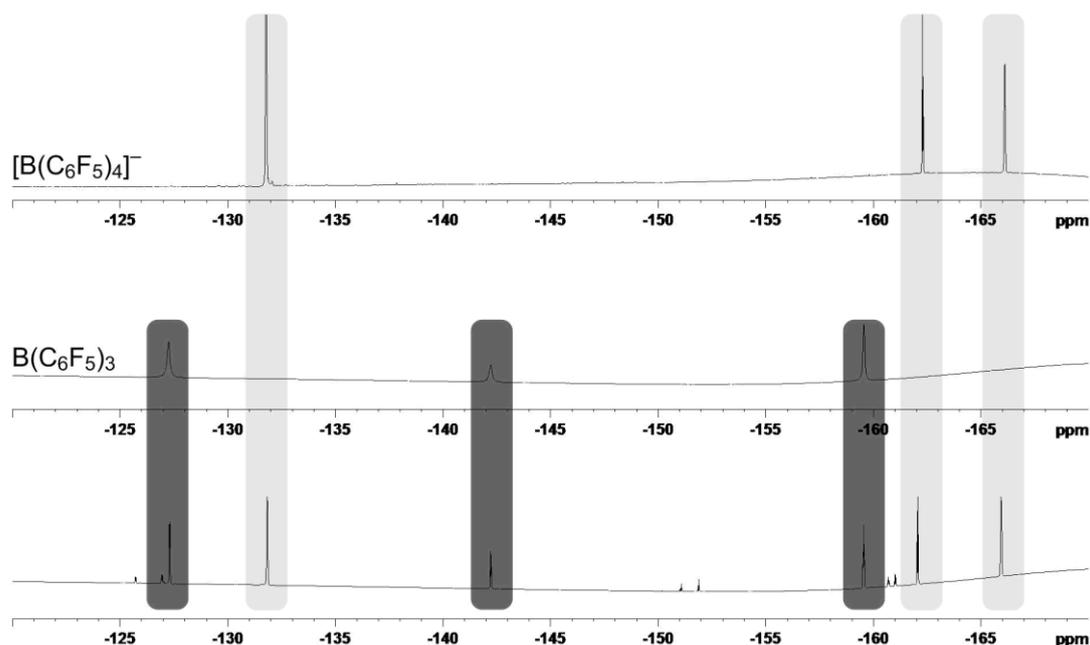


Abbildung 5.3: ^{19}F -NMR-Spektren (659 MHz, $\alpha\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, 298 K) von einem intakten Boratgegenanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (oben), einer Probe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (mittig), sowie von der Reaktion von MePh_2SiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (unten).

Anschließend widmeten wir uns der Hydridabstraktion von Dimethylarylsilanen Me_2ArSiH (Nr. 5–8). Die Reaktion von Me_2PhSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ führte erneut zu einer Zersetzung des Boratgegenanions (Nr. 5). Unter Einsatz des Carborats $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ kam es hingegen ausschließlich zur Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ohne nachweisbare Mengen von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ oder $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ (Nr. 6). Interessanterweise war mit sterisch anspruchsvollerem $\text{Me}_2(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{SiH}$ ein deutlicher Gegenanioneneffekt bemerkbar (Nr. 7 und 8). Die Reaktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ lieferte selektiv Triarylsilyliumion $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+$, wohingegen mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ein Substituentenaustausch in die „entgegengesetzte Richtung“ ausgelöst wurde. Nun wurde $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ erhalten. Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, bedurfte es jedoch höherer Reaktionstemperaturen (50°C für 72 h).^[171]

[170] Die erzeugten Silyliumionen wurden mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ zu den entsprechenden Fluorsilanen umgesetzt. Das ermöglicht die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und GLC-MS-Analyse (siehe Experimenteller Teil). Für die Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$, siehe: C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.

[171] In dieser Reaktion wurden auch geringe Mengen an Triarylsilyliumion $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ detektiert (vgl. Lit. [165]).

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Hydridabstraktion von Hydrosilanen des Typs Me_2ArSiH mit zwei Methylgruppen am Siliciumatom zum Trimethylsilyliumion führt, wenn für die Reaktion REEDS Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ verwendet wird. Hydrosilane des Typs MeAr_2SiH mit sterisch anspruchsvollen 2,6-disubstituierten Arylgruppen neigen hingegen zur Bildung von Triarylsilyliumionen unabhängig davon, welches Gegenanion eingesetzt wird.

5.4 Mechanismus der Substituentenaustauschreaktion von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ mit Me_2PhSiH

Wir unternahmen eine detaillierte quantenchemische Analyse, um Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu bekommen und um die Frage zu klären, warum in der Reaktion von Me_2PhSiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ausschließlich $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ gebildet wird.^[172,173] Das bei der Hydridübertragung zunächst gebildete Silyliumion $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ wird in der kondensierten Phase entweder durch das Gegenanion, ein Lösungsmittelmolekül, oder ein weiteres Molekül Me_2PhSiH stabilisiert (Abbildung 5.4).^[164e,174]

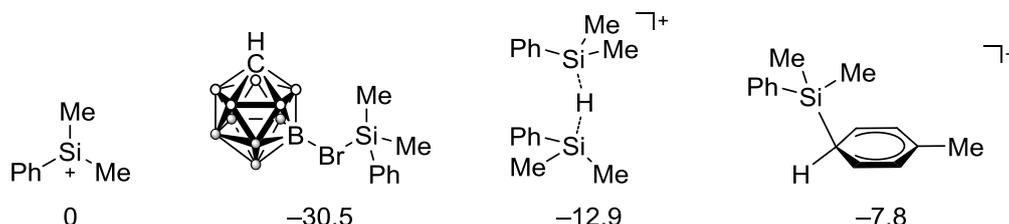


Abbildung 5.4: Möglichkeiten der Stabilisierung von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ (Konzentrationseffekte sind nicht berücksichtigt; relative GIBBS-Freie-Energien in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ersteres liefert den größten Energiegewinn; carboratstabilisiertes $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ist um $30.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das freie Silyliumion $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$. Interessanterweise wurde hydrosilanstabilisiertes $[\text{Me}_2\text{PhSi}-\text{H}-\text{SiPhMe}_2]^+$ zu $5.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch günstiger berechnet als toluolstabilisiertes $[(\text{Toluol})\cdot\text{SiMe}_2\text{Ph}]^+$. Diese Werte legen den Schluss nahe, dass ein Gleichgewicht zwischen diesen LEWIS-Addukten auf Seiten des Silyliumcarborats liegen wird. Die berechneten Werte berücksichtigen jedoch nicht die unterschiedlichen

[172] Die quantenchemischen Rechnungen wurden von DR. BIMAL PUDASAINI sowie PROF. DR. MU-HYUN BAIK (KAIST - Korea Advanced Institut of Science and Technology) durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es werden lediglich die Ergebnisse präsentiert. Die DFT-Rechnungen wurden auf dem M06//cc-pVTZ(-f)//6-31G**-Theorielevel gerechnet.

[173] Der Mechanismus von intermolekularen Substituentenaustauschreaktionen an verwandten ferrocenstabilisierten Silyliumionen war bereits quantenchemisch analysiert worden (vgl. Lit. [164d]). Die berechneten Übergangszustände sind jedoch sehr hoch. Für den Mechanismus einer intramolekularen Substituentenaustauschreaktion an einem starren Naphthalin-1,8-diyl-Gerüst, siehe: [Lit. 164c].

[174] a) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769; b) Lit. [49a].

Konzentrationen der Reaktanden. Da sowohl das Hydrosilan Me_2PhSiH als auch das Lösungsmittel Toluol im Überschuss zugesetzt werden, ist anzunehmen, dass auch die weniger stabilen Zwischenstufen im Gleichgewicht vorliegen.

Für einen erfolgreichen Austausch von Substituenten müssen zumindest geringe Mengen an Hydroniumion $[\text{Me}_2\text{PhSi-H-SiPhMe}_2]^+$ gebildet werden, denn der durch DFT-Analyse ermittelte Mechanismus beginnt bei dieser Zwischenstufe (**A**→**B**; Abbildung 5.5). Die Übertragung einer Phenylgruppe erfolgt über den viergliedrigen Übergangszustand **ÜZ-A** mit einer niedrigen Energiebarriere. Dabei wird das *ipso*-disilylierte Areniumion **C** gebildet, welches man auch als ein durch $\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{Si}$ stabilisiertes Silyliumion $[\text{Me}_2\text{SiH}]^+$ bezeichnen könnte.^[163c,164b,175] Der Methylgruppentransfer erfolgt anschließend nicht über einen weiteren klassischen viergliedrigen Übergangszustand. Wie bereits in der silyliumionvermittelten Formylierung von Aromaten gezeigt, findet zunächst eine 1,2-Silylwanderung über den Übergangszustand **ÜZ-B** statt (vgl. Abbildung 4.5). Erwartungsgemäß ist das *ortho*-disilylierte Areniumion **D** um $4.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ weniger stabil als **C**. Diese ungewöhnliche Zwischenstufe ermöglicht jedoch eine Übertragung der Methylgruppe über einen energetisch niedrig liegenden, fünfgliedrigen Übergangszustand **ÜZ-C** mit einer freien Energie von $24.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativ zu Hydrosilanaddukt **B**. Dieser Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend und liefert das Methoniumion **E**, welches sofort zu Hydroniumion **F** umlagert. Die beiden hydrosilanstabilisierten Silyliumionen **B** und **F** sind annähernd isoenergetisch ($\Delta G = 0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Unter der Annahme, dass alle Reaktionsschritte reversibel ablaufen, lässt dies auf ein Gleichgewicht zwischen den beiden Strukturen schließen. Eine formale Dissoziation von **F** führt entweder zu $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ (**G**) oder $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ (**H**), wobei ersteres zu $2.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ weniger stabil berechnet wurde. Die Koordination des Carboratanions ändert diese Situation jedoch maßgeblich. Das Ionenpaar $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**G''**), dessen relative Energie bei $-35.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt, ist um $2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**). Das Trimethylsilyliumcarborat $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**G''**) ist außerdem um $4.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als zunächst gebildetes $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'**). Diese Werte sagen voraus, dass das Trimethylsilyliumion das Hauptprodukt einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion ist.

[175] R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163–1171.

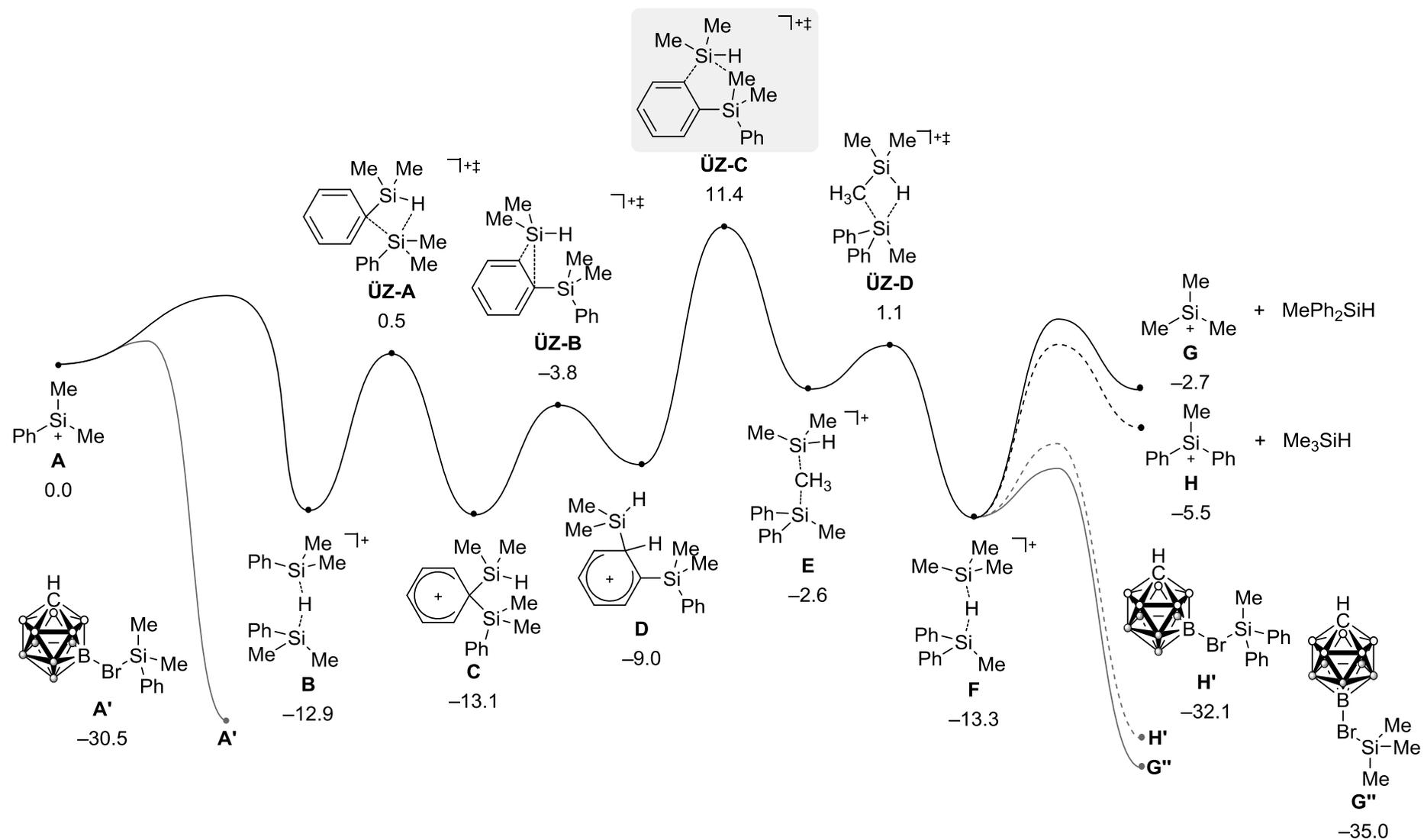


Abbildung 5.5: GIBBS-Freie-Energie-Profil (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Substituentenaustauschreaktion von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ mit Me_2PhSiH .

Für die Koordination des Carborats an das Silyliumion gibt es zwei Möglichkeiten; entweder erfolgt eine Wechselwirkung zum Bromatom in der antipodalen Position oder zu einem der äquatorialen Bromatome (Abbildung 5.6). Im Falle von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ist das entsprechende antipodale Isomer **G''** um $1.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das äquatoriale Isomer **G'**. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da die höchste Elektronendichte im ikosaedrischen *closo*-Carborat an dieser Stelle lokalisiert ist.^[56] Die durch Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zeigt hingegen das äquatoriale Isomer **G'** (vgl. Abbildung 5.2). Ursache für diese Diskrepanz könnten Packungseffekte oder eine statistische Präferenz für das äquatoriale Isomer sein. Dennoch muss betont werden, dass selbst äquatoriales $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**G'**) um $1.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als äquatoriales $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**).

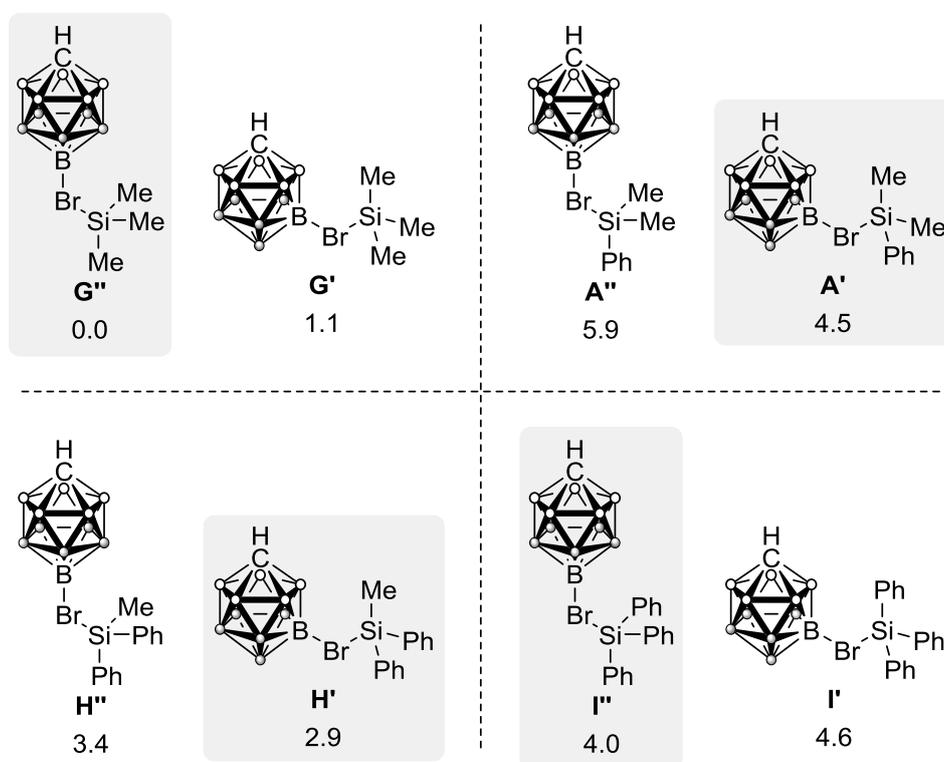
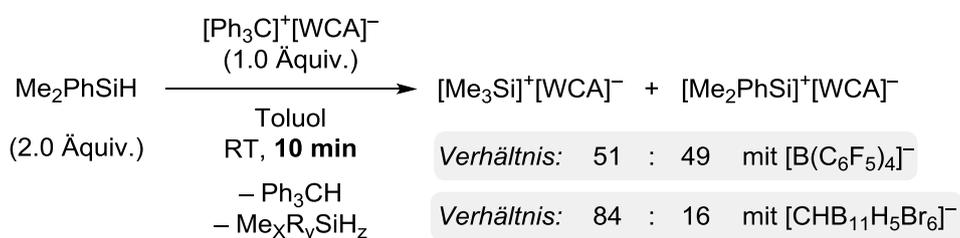


Abbildung 5.6: Berechnete relative GIBBS-Freie-Energien (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) antipodaler und äquatorialer Isomere verschiedener Silyliumcarborate.

Die mittels DFT-Analyse optimierten Strukturen zeigen, dass auch $[\text{Ph}_3\text{Si}]^+$ (**I**) bevorzugt durch das antipodale Bromatom in $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ koordiniert wird, wohingegen die gemischten aliphatischen/aromatischen Silyliumcarborate $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'**) und $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**) als äquatoriale Isomere vorliegen. Unter allen berechneten Strukturen ist das Trimethylsilyliumcarborat $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ das stabilste. Ursache dafür ist der geringe sterische Anspruch dieses Kations, der eine engere Koordination durch das Gegenanion zulässt. Dadurch sind auch die entsprechenden Si–Br-Bindungslängen in

$[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ deutlich kürzer als in den anderen Silyliumcarboraten, was zu stärkeren attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion führt.^[176] Dieses Ionenpaar ist daher das energetisch günstigste trotz des Mangels an stabilisierenden Phenylgruppen. Beide Isomere vom $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'** und **A''**) sind weniger stabil als $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'** und **H''**). Das zeigt, dass die Stabilisierung dieser Silyliumionen durch sowohl sterische als auch elektronische Effekte bestimmt wird.

Entscheidend für die hohe Selektivität der Reaktion ist also die Koordination des Carboratgegenanions an das Silyliumion, wodurch deutliche Energieunterschiede zwischen den möglichen Produkten entstehen. In Abwesenheit des Carborats sind daher Mischungen von Silyliumionen zu erwarten. Diese Annahme wurde durch ein Kontrollexperiment bestätigt (Schema 5.3). Die Hydridabstraktion von Me_2PhSiH wurde mit LAMBERTS Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wiederholt, aber dieses Mal nach zehnminütiger Reaktionszeit gestoppt (vgl. Tabelle 5.1, Nr. 5). Die NMR-spektroskopische Analyse der Produktmischung zeigte $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ in einem Verhältnis von ~51:49 sowie geringe Mengen weiterer Verbindungen aufgrund von Anionenzersetzung. Wurde die Reaktion hingegen mit REEDS Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ durchgeführt, war nach derselben Reaktionszeit $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ als Hauptprodukt der Reaktion nachweisbar. Lediglich geringe Mengen an $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+$ wurden NMR-spektroskopisch detektiert (Verhältnis ~84:16). In beiden durchgeführten Reaktionen wurde ein vollständiger Umsatz des Tritylsalzes beobachtet.



Schema 5.3: Einfluss des Gegenanions auf die Selektivität der Reaktion.

[176] In den mittels DFT-Analyse optimierten Strukturen sind die Si–Br-Bindungslängen für beide Isomere von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ am kürzesten. Im antipodalen Isomer **G''** wurde eine Bindungslänge von 2.464 Å ermittelt. Dieser Wert ist um 0.032 Å geringer als jener im nächstgrößeren $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A''**). Für das äquatoriale Isomer **G'** wurde hingegen eine Bindungslänge von 2.444 Å berechnet. Im äquatorialen $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'**) ist dieser Wert um 0.012 Å größer. Die mittels DFT-Analyse optimierten Strukturen stimmen gut mit den durch Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**G'**; Si–Br-Bindungslänge: 2.435 Å) und $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**; Si–Br-Bindungslänge: 2.448 Å) überein.

5.5 Mechanismus der Substituentenaustauschreaktion von $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ mit MePh_2SiH

Um zu verstehen, warum die Reaktion von MePh_2SiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ nicht zu $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ führt, wurde erneut ein vollständiges Energieprofil dieser Reaktion erstellt (Abbildung 5.7). Nach Stabilisierung des gebildeten $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+$ (**H**) in Form von Hydrosilanaddukt **J** wird analog zum oben beschriebenen Mechanismus ein Phenyl- und Methylgruppenaustausch durchlaufen (**J**→**N**). Wie bereits zuvor beschrieben, ist die Übertragung einer Methylgruppe über den fünfgliedrigen Übergangszustand **ÜZ-G** mit einer Energiebarriere von $24.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativ zu Hydrosilanaddukt **J** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Interessant ist, dass das ungewöhnliche *ortho*-disilylierte Areniumion **L** um lediglich $1.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ weniger stabil ist als das entsprechende *ipso*-disilylierte Areniumion **K**. Das Produkt nach Durchlauf dieser Reaktionssequenz ist das Hydrosilanaddukt **N**. Ein Austausch des stabilisierenden Hydrosilans Ph_3SiH durch ein weiteres Eduktmolekül MePh_2SiH führt dann zu Hydrosilanaddukt **O**. Ausgehend von dieser Zwischenstufe wäre eine weitere Austauschsequenz denkbar, die nach Durchlaufen der üblichen Intermediate **P**, **Q** und **R** schließlich zu Hydroniumion **S** führt. Eine Koordination durch das Carboratgegenanion liefere dann das nicht beobachtete Produkt $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Ursache für ein Ausbleiben der erschöpfenden Austauschreaktion könnte eine kinetische Inhibierung der Reaktion sein. Der Übergangszustand für den zweiten Methylgruppentransfer liegt bei einer freien Energie von $26.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ relativ zu Hydrosilanaddukt **N**, und dieser Wert ist um $1.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als die Barriere für die Rückreaktion von **N** zu **J**. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde die Stammverbindung $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erhalten, was darauf hinweist, dass ein Reaktionsgleichgewicht auf Seiten der Ausgangsverbindung **J** liegt. Ein solches Ergebnis erwartet man sich für den Fall einer kinetischen Inhibierung; das äquatoriale Ionenpaar $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**) ist um $1.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das äquatoriale $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'**) und auch energetisch günstiger als beide möglichen Isomere von $[\text{Ph}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**I'** und **I''**; vgl. Abbildung 5.6).^[177]

[177] Obwohl die vorliegenden DFT-Rechnungen die Bildung geringer Mengen von $[\text{Ph}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ vorhersagen, wurde dieses Silyliumion nicht in den $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektren detektiert.

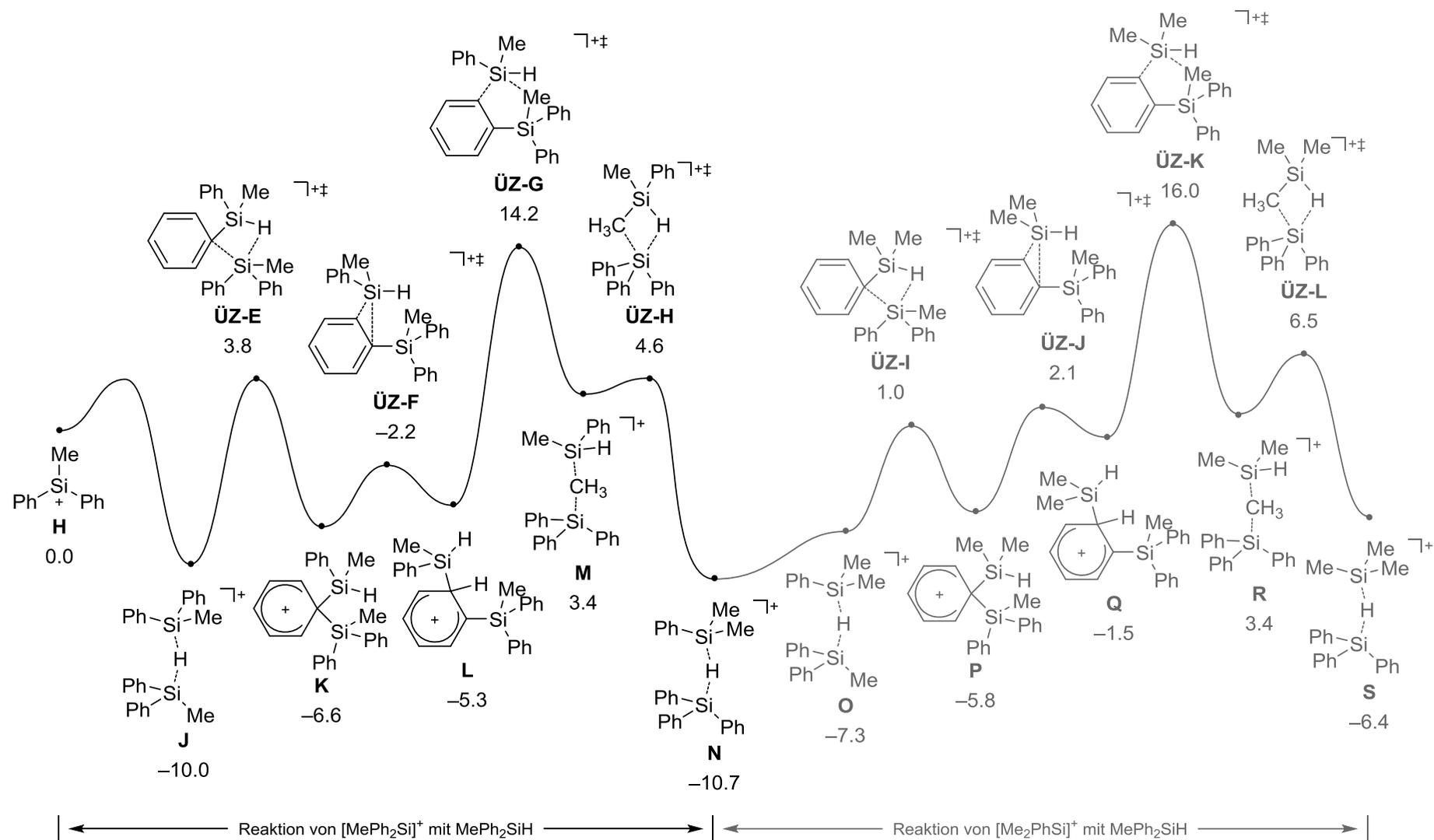
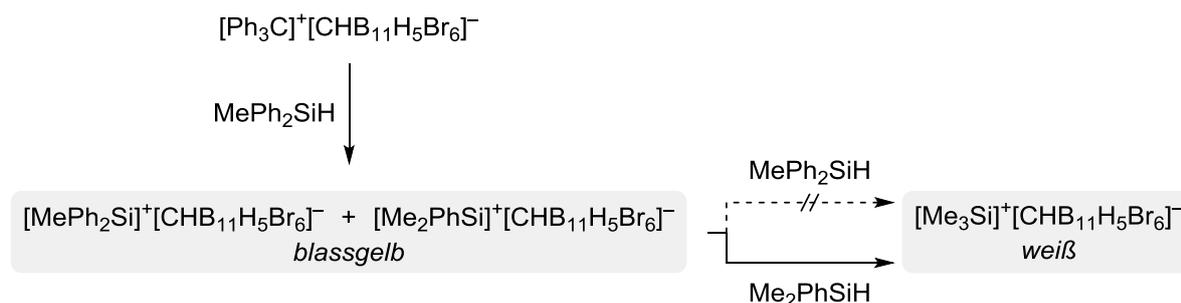


Abbildung 5.7: GIBBS-Freie-Energie-Profil (in kcal·mol⁻¹) für die Substituentenaustauschreaktion von [MePh₂Si]⁺ mit MePh₂SiH.

Um diese kinetische Inhibierung unter Beweis zu stellen, wurde ein weiteres Kontrollexperiment durchgeführt (Schema 5.4). Wurde eine Mischung aus MePh_2SiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in Toluol über Nacht gerührt, entstand eine blassgelbe Suspension, was auf das Vorliegen von Silyliumionen mit aromatischen Resten hinweist (vgl. Tabelle 5.1, Nr. 4). Zugabe von sterisch weniger anspruchsvollem Me_2PhSiH führte zu einer vollständigen Entfärbung der Reaktionsmischung. Die NMR-spektroskopische Analyse des Feststoffs zeigte $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als das einzige Produkt der Reaktion.



Schema 5.4: Kontrollexperiment zur kinetischen Inhibierung in der Substituentenaustauschreaktion mit MePh_2SiH .

5.6 Untersuchung der Substratbreite

Eine systematische Untersuchung verschiedener Hydrosilane in der COREY-Reaktion zeigte schließlich, dass diese selektiven Austauschprozesse nicht nur auf Methylgruppen anwendbar sind (Tabelle 5.2). Obwohl Et_2PhSiH viel langsamer reagierte als Me_2PhSiH , wurde ausschließlich $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erhalten, wenn ein großer Überschuss (4.0 Äquiv.) an Hydrosilan eingesetzt und die Reaktionszeit auf 7 Tage verlängert wurde (Nr. 1 und 2). Ein frühzeitiges Aufarbeiten der Reaktionsmischung ermöglichte den Nachweis geringer Mengen der Stammverbindung $[\text{Et}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Verhältnis ~90:10). Ein ähnliches Ergebnis wurde bei Verwendung von $n\text{Bu}_2\text{PhSiH}$ erhalten, obwohl das exakte Produktverhältnis bestehend aus $[n\text{Bu}_3\text{Si}]^+$ und $[n\text{Bu}_2\text{PhSi}]^+$ aufgrund überlappender Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht ermittelbar war. Mit sterisch anspruchsvollerem $i\text{Pr}_2\text{PhSiH}$ blieb ein Substituentenaustausch hingegen vollständig aus. Das einzige Produkt der Reaktion war $[i\text{Pr}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, das auch röntgenographisch charakterisiert wurde (Abbildung 5.8). Dieses Ergebnis stimmt mit den DFT-Rechnungen überein, die hohe Energiebarrieren für sperrige Alkylgruppen voraussagen. Mit sterisch noch weiter abgeschirmtem $t\text{Bu}_2\text{PhSiH}$ blieb die Hydridabstraktion gänzlich aus; nur das Tritylsalz wurde nach Aufarbeitung NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Tabelle 5.2: Erzeugung von Silyliumionen aus Hydrosilanen des Typs R_2PhSiH .

Nr. ^[a]	R	$[R_3Si]^+$	$\delta(^{29}Si)$ [ppm] ^[b]
1 ^[c]	Et	$[Et_3Si]^+$	100
2	Et	$[Et_3Si]^+ / [Et_2PhSi]^+$ ^[d]	100 / 76
3	<i>n</i> Bu	$[nBu_3Si]^+ / [nBu_2PhSi]^+$ ^[e]	98 / 76
4	<i>i</i> Pr	$[iPr_2PhSi]^+$	76
5	<i>t</i> Bu	— ^[f]	—

[a] Alle Reaktionen wurden nach AAV 12 (18–24 h Reaktionszeit) durchgeführt. [b] Bestimmt mittels $^1H/^{29}Si$ -HMQC-NMR-Spektroskopie (o - $Cl_2C_6D_4$, optimiert für $J = 7$ Hz). [c] Mit 4.0 Äquiv. Hydrosilan und 7 Tage Reaktionszeit. [d] Verhältnis von 90:10 bestimmt mittels 1H -NMR-Spektroskopie. [e] Produktverhältnis aufgrund überlappender Signale im 1H -NMR-Spektrum nicht bestimmt. [f] Keine Reaktion. Es wurde nur das Tritylsalz zurückgewonnen.

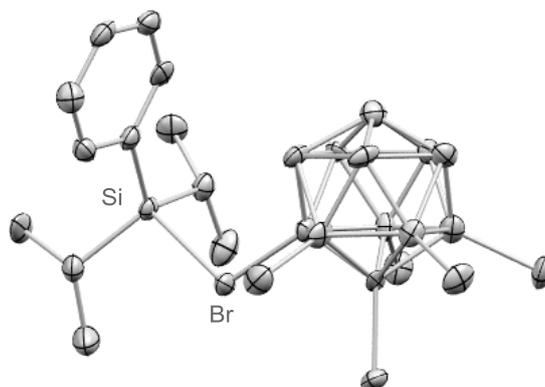


Abbildung 5.8: Molekülstruktur von $[iPr_2PhSi]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände zwischen den Atomen (Å) und Winkel (Grad): Si–Br: 2.454(3); $\Sigma(C-Si-C)$: 349.3(5).

Um zu erproben, ob die Phenylgruppe in Me_2PhSiH für den selektiven Austauschprozess erforderlich ist, wurden in weiterer Folge unterschiedliche Hydrosilane des Typs Me_2RSiH untersucht (Tabelle 5.3). Wie im Falle von Me_2PhSiH lieferte die Reaktion von Me_2BnSiH mit

$[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ausschließlich $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, wodurch gezeigt wird, dass die Phenylgruppe entbehrlich ist (Nr. 1). Wie erwartet wurde mit Me_2EtSiH eine Mischung verschiedener Silyliumionen erhalten (Nr. 2). Die gebildeten Produkte unterscheiden sich vermutlich nicht deutlich genug in ihrem sterischen Anspruch, um hinreichend große Energieunterschiede zwischen den möglichen Ionenpaaren zu erzeugen. Mit Me_2tBuSiH wurde erneut eine Austausch der Substituenten vereitelt; das Silyliumion $[\text{Me}_2t\text{BuSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ging als einziges Produkt aus der Reaktion hervor (Nr. 3).

Tabelle 5.3: Erzeugung von Silyliumionen aus Hydrosilanen des Typs Me_2RSiH .

Me_2RSiH (2.0 Äquiv.)	$\xrightarrow[\text{– Me}_x\text{R}_y\text{SiH}_z]{\begin{array}{c} [\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^- \\ (1.0 \text{ Äquiv.}) \\ \text{Toluol, RT} \\ \text{über Nacht} \\ \text{– Ph}_3\text{CH} \end{array}}$	$[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ oder $[\text{Me}_2\text{RSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$	
Nr. ^[a]	R	$[\text{R}_3\text{Si}]^+$	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] ^[b]
1	Bn	$[\text{Me}_3\text{Si}]^+$	93
2	Et	— ^[c]	—
3	<i>t</i> Bu	$[\text{Me}_2t\text{BuSi}]^+$	98

[a] Alle Reaktionen wurden nach AAV 12 (18–24 h Reaktionszeit) durchgeführt. [b] Bestimmt mittels $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie ($o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz). [c] Eine komplexe Produktmischung wurde erhalten.

5.7 Fazit

Die vorliegende experimentelle und theoretische Studie liefert mechanistische Einblicke in Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen. Die Reaktionen starten bei hydrosilanstabilisierten Silyliumionen $[\text{R}_3\text{Si-H-SiR}_3]^+$ und durchlaufen eine Reihe von Phenyl- und Alkylgruppenaustauschreaktionen, wobei letztere als die energetisch anspruchsvollsten Reaktionsschritte berechnet wurden. Während die Übertragung einer Phenylgruppe über einen viergliedrigen Übergangszustand abläuft, erfolgt der Transfer einer Alkylgruppe über einen fünfgliedrigen Übergangszustand. Dieser ist erreichbar, nachdem auf Stufe eines *ipso*-disilylierten Areniumions eine ungewöhnliche 1,2-Silylwanderung formuliert wird.

Darüberhinaus zeigen die DFT-Rechnungen, dass Silyliumionen deutlich besser durch das Carboratgegenanion stabilisiert werden ($[\text{R}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$) als in Form von Toluenumionen ($[(\text{Toluol})\cdot\text{SiR}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$) oder hydrosilanstabilisierten Silyliumionen ($[\text{R}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiR}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$). Entscheidend ist, dass rein aliphatische Silyliumcarborate mit kleinen Substituenten, d.h. Methyl- oder Ethylgruppen, deutlich stabiler sind als die entsprechenden gemischten aliphatischen/aromatischen Silyliumcarborate aufgrund von stärkeren Ionenpaarwechselwirkungen ($\Delta G \geq 2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Diese Energieunterschiede sind die Ursache für die hochselektive Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in den Reaktionen der entsprechenden Hydrosilane R_2PhSiH ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ unter thermodynamischer Kontrolle.

Die Phenylgruppe in Me_2PhSiH war durch andere „Abgangsgruppen“, wie z.B. eine Benzylgruppe oder sogar eine sterisch anspruchsvolle C_6Me_5 -Gruppe, ersetzbar. Jedoch mussten zwei Methylgruppen am Hydrosilan angebracht sein, um die Reaktion selektiv in Richtung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zu steuern. Die Hydridabstraktion von MePh_2SiH lieferte hingegen eine Mischung von verschiedenen Silyliumionen, da eine erschöpfende Austauschreaktion an den gebildeten Silyliumionen kinetisch inhibiert ist. Ein Austausch der Phenylgruppen in MePh_2SiH durch 2,6-disubstituierte Arylgruppen, wie z.B. eine C_6Me_5 -Gruppe, ermöglichte schließlich den Zugang zu Triarylsilyliumionen. Dieses Ergebnis war bereits zuvor von MÜLLER berichtet worden.^[165]

Diese generellen Trends stellen eine solide mechanistische Grundlage für das Verständnis von Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen dar. Damit ist es möglich, Vorausagen über das Ergebnis dieser Reaktionen zu treffen. Durch gezielte Wahl des Hydrosilans und des Gegenanions kann dieses Verfahren außerdem dazu genutzt werden, Trialkyl- oder Triarylsilyliumionen darzustellen.

6 DARSTELLUNG VON SILYLIUMIONEN DURCH PROTODESILYLIERUNG

Da der eindeutige Strukturbeweis von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ durch Kristallstrukturanalyse lange Zeit erfolglos blieb, unternahmen wir zwischenzeitlich Versuche zur unabhängigen Synthese dieses Silyliumions, um die daraus erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten mit jenen aus den Substituentenaustauschreaktionen zu vergleichen. Eine direkte Darstellung durch Umsetzung von gasförmigem Me_3SiH mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ist unpraktikabel, weshalb nach einer alternativen Darstellungsmethode gesucht wurde. Die mechanistischen Kontrollexperimente in der silyliumionvermittelten Aktivierung von CO mit REEDS Säure hatten bereits gezeigt, dass eine Darstellung donorstabilisierter Silyliumionen durch Protodesilylierung von Arylsilanen möglich ist (vgl. Schema 4.9, Gleichung B). Wir stellten uns daher die Frage, ob auch anionenstabilisierte Silyliumionen durch Umsetzung von aromatischen Silanen des Typs PhSiR_3 mit $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ isolierbar sind.^[178]

6.1 Orientierende Experimente zur Protodesilylierung mit REEDS Säure

Die Protodesilylierung aromatischer Silane ist ein gängiges Synthesewerkzeug in der präparativen organischen Chemie.^[179] So werden reaktive Positionen in Aromaten durch eine Silylgruppe für weitere Syntheseoperationen vorübergehend geschützt und durch Zugabe einer starken Säure wieder freigesetzt. Aus einer eher anorganischen Sichtweise kann diese Rückreaktion der Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion auch dazu genutzt werden, Silyliumionen zu erzeugen, vorausgesetzt die zugesetzte BRØNSTED-Säure verfügt über ein schwach koordinierendes Gegenanion (Abbildung 6.1, oben). Die Durchführbarkeit dieser Strategie wurde erstmals von MANNERS in der Ringöffnungsprotonolyse von Silaferrocenophan **53** gezeigt.^[162b] Durch Zugabe von BROOKHARTS Säure $\{(\text{Et}_2\text{O})(\text{THF})\}\cdot\text{H}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gelang es,^[84] das tetrahydrofuranstabilisierte Silyliumion $[(\text{THF})\cdot\mathbf{54}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Abbildung 6.1, unten).^[180] Diese Vorgehensweise war jedoch noch nicht für die Isolierung anionenstabilisierter Silyliumionen ausgehend

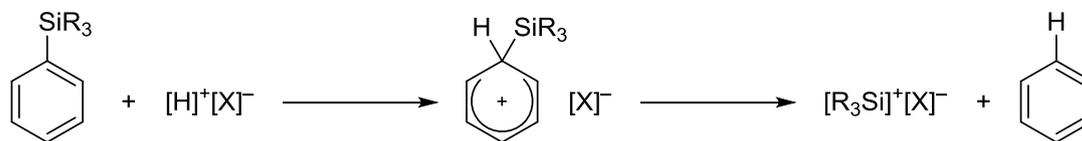
[178] Diese Ergebnisse sind Bestandteil folgender Veröffentlichung: Q. Wu, Z.-Q. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9317–9320; b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.

[179] a) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4858–4867; b) D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755–756; c) D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841–876.

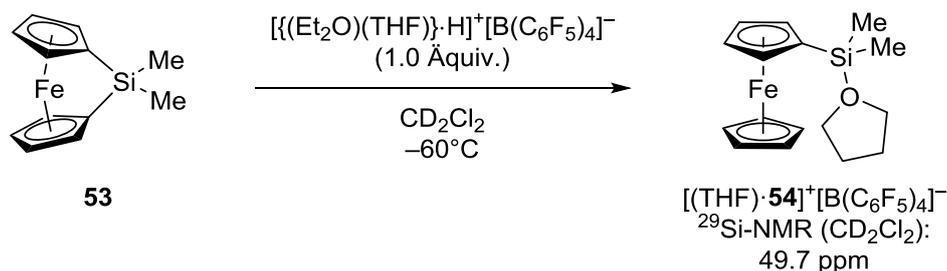
[180] Für die Darstellung eines diethyletherstabilisierten Silyliumions, siehe: Lit. [83].

von einfachen aromatischen Silanen des Typs PhSiR_3 eingesetzt worden.^[181] Unter Verwendung von REEDS Säure, die im Unterschied zu BROOKHARTS Säure ohne stabilisierende Ethermoleküle auskommt, sollten auf diese Art Silyliumionen darstellbar sein.

Protodesilylierung zur Erzeugung von Silyliumionen

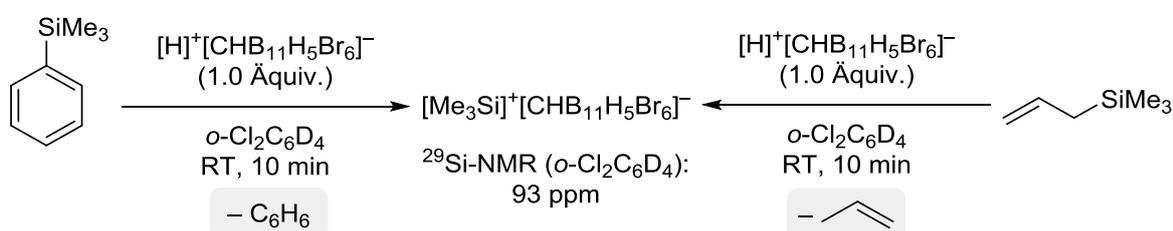


MANNERS 2000



Schema 6.1: Strategie zur Erzeugung von Silyliumionen durch Protodesilylierung (oben) und Ringöffnungprotonolyse eines Silaferrocenophans mit BROOKHARTS Säure (unten).

Wir begannen unsere Untersuchungen mit der Reaktion von PhSiMe_3 und REEDS Säure $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (Schema 6.2). Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte die NMR-spektroskopische Analyse die Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Die Qualität des so hergestellten Silyliumions erwies sich jedoch als lediglich moderat, da auch signifikante Mengen des Wasseradduktes $[(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{SiMe}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als Nebenprodukt gebildet wurden (Verhältnis ~80:20; nicht gezeigt). Dieses ist auf Restmengen an schwer zu entfernendem Wasser in $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zurückzuführen.



Schema 6.2: Darstellung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ durch Protodesilylierung.

[181] SIEGEL nutzte diese Strategie in der silyliumioninitiierten FRIEDEL-CRAFTS-artigen Arylierung von Aromaten. Dabei wird $\text{Mes}_2\text{Me}_2\text{Si}$ zur Deprotonierung eines intermediären WHELAND-Komplexes eingesetzt, wodurch vermutlich das Silylium $[\text{Mes}_2\text{MeSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erzeugt wird. Dieses wurde jedoch nicht unabhängig hergestellt und charakterisiert: O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, 332, 574–577.

Neben PhSiMe_3 ging auch $(\text{Allyl})\text{SiMe}_3$ diese Reaktion ein. Eine Behandlung mit $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ lieferte unter Gasentwicklung erneut $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als Hauptprodukt der Reaktion. Für den Mechanismus dieser Reaktion ist anzunehmen, dass das Allylsilan in γ -Position protoniert wird. Das dabei gebildete β -siliciumstabilisierte Carbeniumion zerfällt dann unter Freisetzung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und Propen.^[182,183]

6.2 Fazit

Diese orientierenden Experimente zeigen, dass die Darstellung von Silyliumionen durch eine Protodesilylierung aromatischer und allylsubstituierter Silane grundsätzlich möglich ist. Die Schwierigkeit dieser Reaktion liegt in der hohen Reinheitsanforderung an die verwendete Carboratsäure $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Dieses Problem wurde jedoch nach Abschluss dieser Arbeit erfolgreich umgangen. Unter Verwendung von protoniertem Benzol $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$, das aufgrund geringerer Säurestärke einfacher zugänglich und leichter aufzureinigen ist, wurden Silyliumionen in hoher Qualität erhalten.^[178]

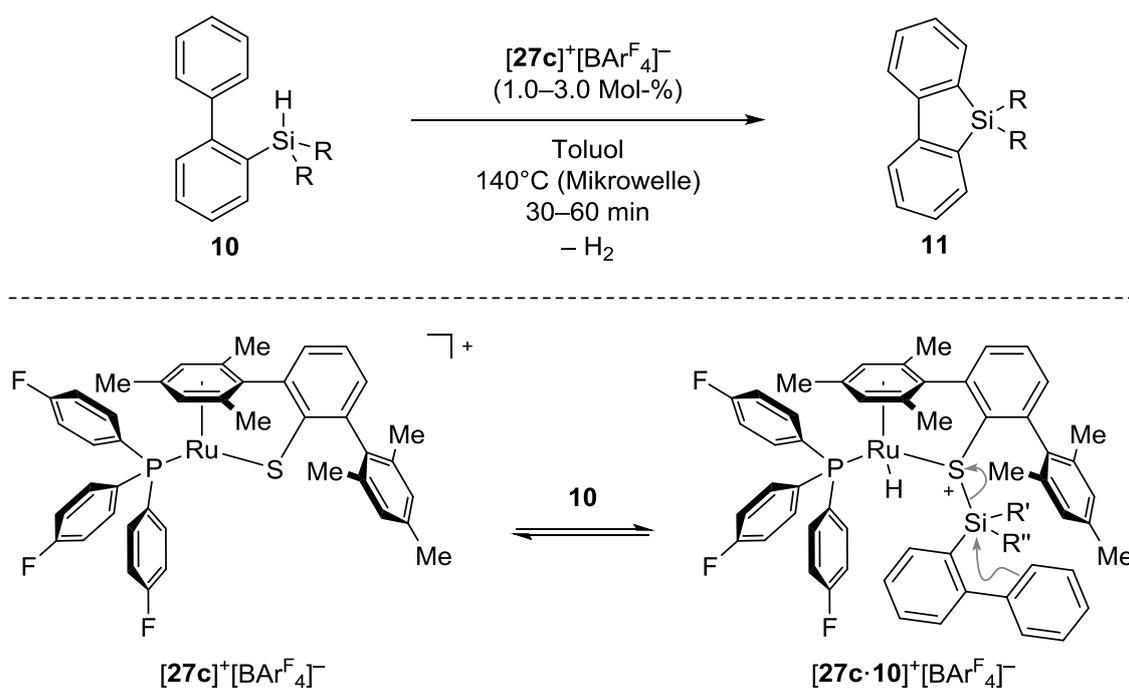
[182] Für die Protodesilylierung von Allylsilanen mit *p*-Toluolsulfonsäure, siehe: T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 835–838.

[183] Für die Protodesilylierung von Allylsilanen mit Trifluormethansulfonsäure, siehe: a) G. A. Olah, A. Husain, B. G. B. Gupta, G. F. Salem, S. C. Narang, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5212–5214; siehe auch: b) G. A. Olah, A. Husain, B. P. Singh, *Synthesis* **1983**, 892–895.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrophile aromatische Substitution (S_EAr) mit kationischen Siliciumverbindungen ist eine effiziente Methode, um $C(sp^2)$ -H-Bindungen in $C(sp^2)$ -Si-Bindungen zu überführen. Für die katalytische Erzeugung von Siliciumelektrophilen aus Hydrosilanen wurden in den vergangenen Jahren elegante Strategien entwickelt, die sich jedoch beinahe ausschließlich auf die C-H-Silylierung hoch aktivierter Aromaten, insbesondere Aniline und Indole, beschränken. Im Vordergrund dieser Arbeit stand daher die Entwicklung von Vorschriften zur Funktionalisierung nicht aktivierter Aromaten, wobei das Hauptaugenmerk auf intramolekulare Reaktionen zum Aufbau von Silolen lag. Diese Struktur motive sind vielversprechende Bausteine für π -konjugierte Polymere.

Wir begannen mit der Darstellung dibenzanellierter Silole **11** ausgehend von *ortho*-silylierten Biphenylen **10** (Schema 7.1, oben).^[97]



Schema 7.1: Darstellung von Dibenzosilolen durch katalytische Sila-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion (oben) und Erzeugung des Siliciumelektrophils durch kooperative Si-H-Bindungsaktivierung (unten).

Die katalytische Erzeugung des Siliciumelektrophils aus der Hydrosilanvorstufe **10** erfolgte durch den koordinativ ungesättigten, kationischen Rutheniumthiolatkomplex $[27c]^+[BARF_4]^-$ nach einer zuvor entwickelten Methode von OHKI, TATSUMI und OESTREICH (Schema 7.1, unten). Eine Kooperative Si-H-Bindungsaktivierung an der polaren Ru-S-Bindung in $[27c]^+[BARF_4]^-$ führt zum schwefelstabilisierten Silyliumion $[27c \cdot 10]^+[BARF_4]^-$, das intramolekular

durch den benachbarten Phenylring angegriffen wird. Um die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten zu erhalten, war die Wahl des Phosphinliganden in $[27]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ entscheidend; hohe Umsätze wurden nur mit dem Katalysator $[27\text{c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$, der mit einem elektronenarmen Phosphinliganden ausgestattet ist, erzielt. Schlüssel zum Erfolg war außerdem ein schnelles Erhitzen der Reaktionsmischung in einer Mikrowelle, wodurch die Bildung von Nebenprodukten weitestgehend unterdrückt wurde. Mit dieser Vorgehensweise wurden sogar dichlorsubstituierte Dibenzosilole (**11kb–11mb**) zugänglich gemacht (Abbildung 7.1). Diese Bausteine sind von großem Interesse für die Materialwissenschaften, da damit erweiterte π -Systeme über Kreuzkupplungsreaktionen aufgebaut werden können. Auch die Darstellung eines orthogonal difunktionalisierten Silolmonomers war erfolgreich. Das Dibenzosilol **11nb** wurde nach Cyclisierung in quantitativer Ausbeute erhalten. Eine nachfolgende reduktive Si–O-Bindungsspaltung und Triflierung des dabei gebildeten aromatischen Alkohols lieferte das Silol **11ob** in hoher Ausbeute.

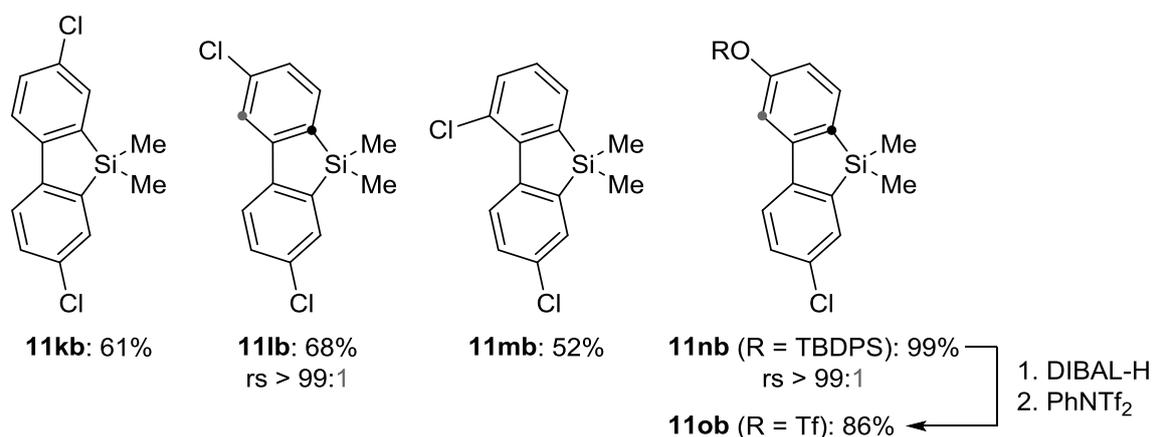
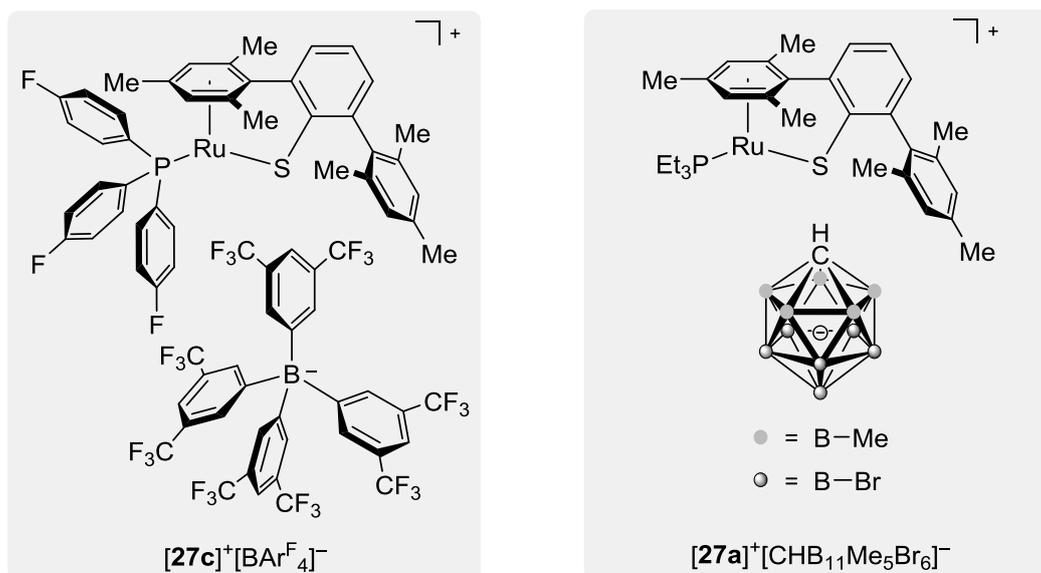
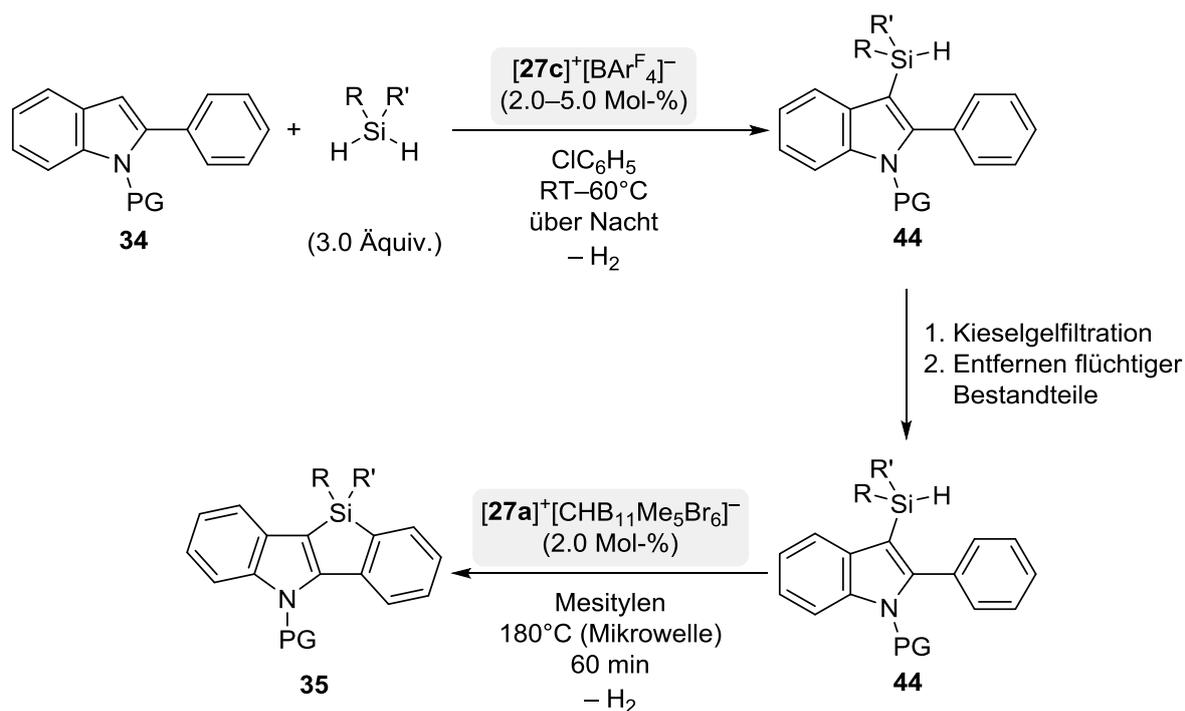


Abbildung 7.1: Darstellung von difunktionalisierten Dibenzosilolen.

Anschließend wurde diese Reaktionsvorschrift auf die Darstellung von Indolobenzosilolen **35** aus 2-phenylsubstituierten Indolen **34** und Dihydrosilanen angewandt (Schema 7.2). Versuche diese zweifache Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion in einem Eintopfverfahren durchzuführen waren jedoch nicht erfolgreich, und nach vielen Optimierungsversuchen wurde schließlich eine zweistufige Reaktionssequenz entwickelt. Für die intermolekulare C–H-Silylierung am Indolkern des Startmaterials wurden erneut hohe Umsätze mit Katalysator $[27\text{c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ erzielt (**34**→**44**). Nach Entfernen des Katalysators und des überschüssigen Dihydrosilans wurde die Cyclisierung von Zwischenprodukt **44** mit Komplex $[27\text{a}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ durchgeführt. Das thermisch und chemisch robuste Carboratgegenanionen war erforderlich, da sich Komplex $[27\text{c}]^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ bei diesen hohen Reaktionstemperaturen (180°C) zersetzte.



Schema 7.2: Darstellung von Indolobenzosilolen durch zweifache Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion (oben) und eingesetzte Katalysatoren (unten).

Die größte Schwierigkeit dieser Reaktion besteht in der Labilität des C3-silylierten Indols **44**, das unter den BRØNSTED-sauren Reaktionsbedingungen einer Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion nur wenig stabil ist und leicht eine Protodesilylierung eingeht. Die Ausbeuten dieser Reaktionssequenz waren daher meistens nur moderat bis gut. Es gelang aber dennoch, eine Reihe neuer Silolmotive mit diesem Verfahren darzustellen (Abbildung 7.2). Die Verwendung von $MePhSiH_2$, Ph_2SiH_2 oder nBu_2SiH_2 ermöglichte den Zugang zu Indolobenzosilolen **35** mit verschiedenen Substitutionsmustern am Siliciumatom. Im Gegensatz dazu

zeigte sich die Reaktionssequenz empfindlich gegenüber den Substituenten am Stickstoffatom des Indolkerns, weshalb nur der Einsatz von Edukten mit Methyl- und Ethylsubstituenten an dieser Position möglich war. Unterschiedliche Substituenten am Indolkern, wie Alkylgruppen, eine Silylgruppe und eine Aminogruppe wurden in der Reaktion toleriert. Auch der Austausch der Phenylgruppe in C2-Position des Startmaterials durch eine 4-Chlorphenyl- oder Naphth-2-ylgruppe war erfolgreich und führte zu den entsprechenden arylanierten Indolosilolen. Die Darstellung polymerisierbarer Silolmotive gelang mit diesem Verfahren hingegen nicht.

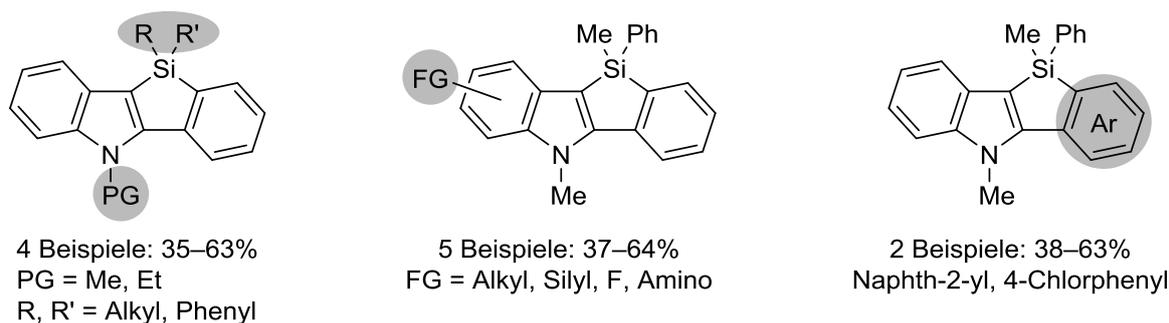
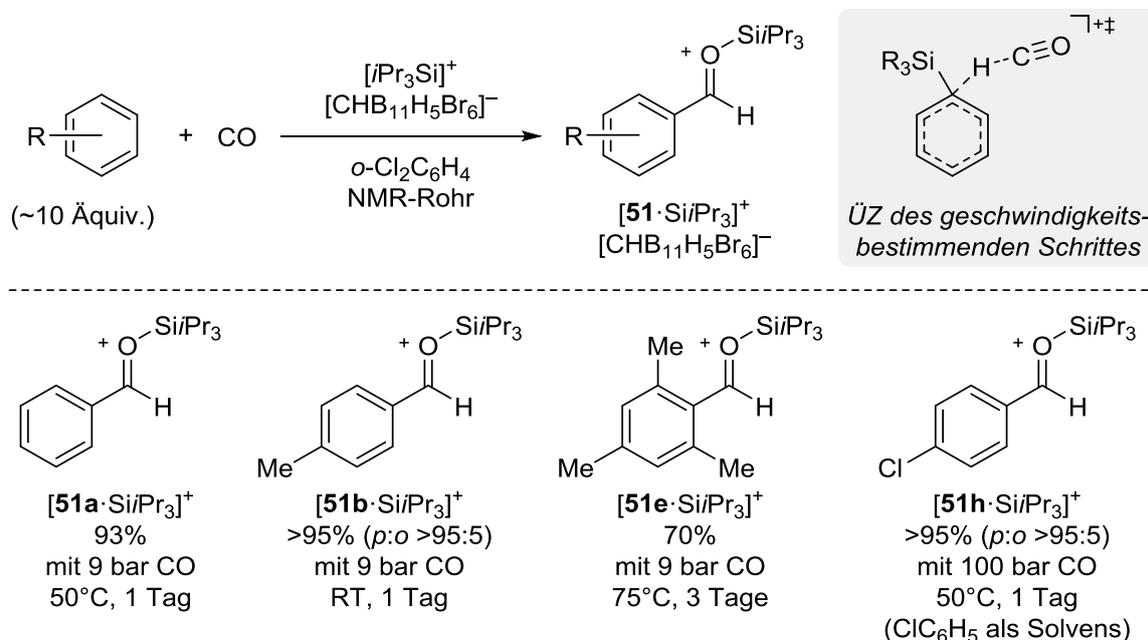


Abbildung 7.2: Substratbreite der zweifachen Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion.

Neben der Entwicklung von Protokollen zur elektrophilen C–H-Silylierung gelang es uns auch, eine C–H-Formylierung von Aromaten zu verwirklichen (Schema 7.3).



Schema 7.3: Elektrophile C–H-Formylierung von Aromaten durch silyliumionvermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid.

Anstelle von schwefelstabilisierten Silyliumionen wurden anionstabilisierte Silyliumionen mit erhöhter LEWIS-Acidität zur Aktivierung von Kohlenmonoxid eingesetzt. Erneut erwies sich die Verwendung eines Carboratgegenanions als unentbehrlich, da mit Silyliumionen des Typs $[R_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ komplexe Reaktionsmischungen aufgrund von Anionenzersetzung beobachtet wurden. Sterisch anspruchsvolle Substituenten am Silyliumion waren ebenso erforderlich; nur mit $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ wurden Silylcarboxoniumionen in hohen Ausbeuten erhalten. Unter Verwendung von $[Et_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ wurden hingegen beachtliche

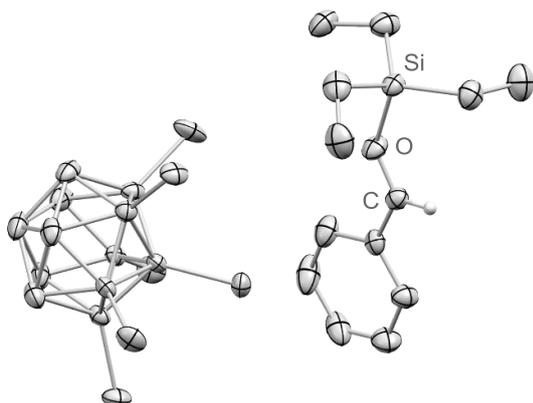
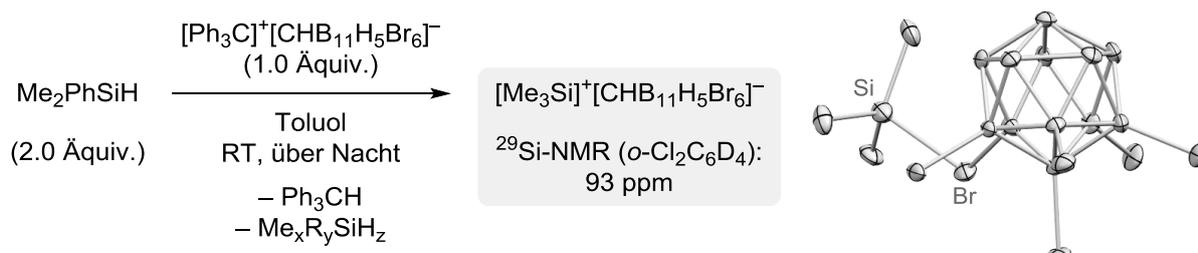


Abbildung 7.3: Molekülstruktur von **[51a]**· $SiEt_3^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$.

Mengen eines Nebenproduktes gebildet, das als protonierter Benzaldehyd identifiziert wurde. Dennoch ermöglichte die Reaktion mit $[Et_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ die Kristallisation von silyliertem Benzaldehyd **[51a]**· $SiEt_3^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (Abbildung 7.3). Bei der Molekülstruktur dieser Verbindung handelt es sich um den erstmaligen röntgenographischen Nachweis einer Carbonylverbindung, die von einer Silicium-LEWIS-Säure aktiviert wird. Neben Benzol wurde auch Toluol und Mesitylen erfolgreich formyliert. Sogar Chlorbenzol ging die Reaktion ein, jedoch benötigte dieses Substrat einen höheren CO-Druck

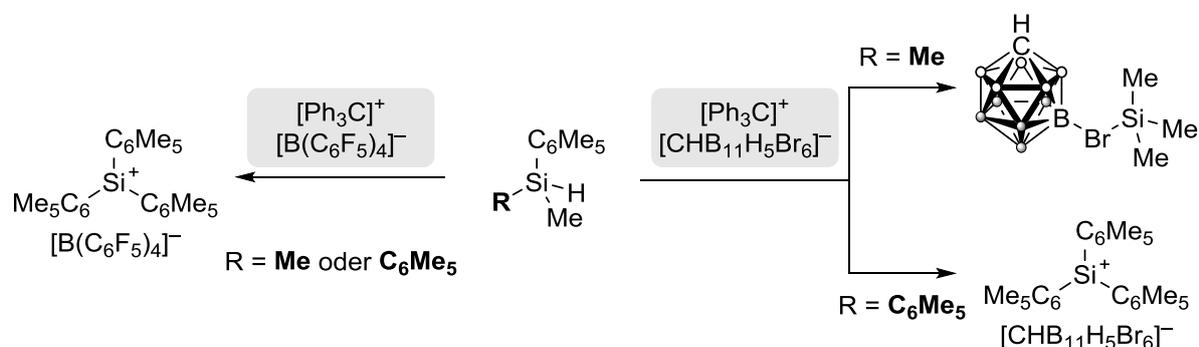
(100 bar). DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe GRIMME deckten schließlich einen ungewöhnlichen Reaktionsmechanismus auf, in welchem das CO-Molekül am arenstabilisierten Silyliumion aktiviert wird (siehe Schema 7.3).

Bei dem Versuch Silyliumionen mit aromatischen Substituenten für eine potentielle intramolekulare C–H-Formylierung darzustellen, beobachteten wir, dass die klassische Hydridabstraktion von Me_2PhSiH mit $[Ph_3C]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ nicht zu $[Me_2PhSi]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ sondern ausschließlich zu $[Me_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ führt, was sowohl NMR-spektroskopisch als auch kristallographisch bestätigt wurde (Schema 7.4).



Schema 7.4: Darstellung von $[Me_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ durch selektive Substituentenaustauschreaktionen ($x+y+z = 4$)

Dieses Experiment veranlasste uns dazu eine detaillierte Untersuchung zu Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen durchzuführen. Eine systematische Studie zeigte, dass durch gezielte Wahl der Startmaterialien selektiv entweder Trialkylsilyliumionen oder Triarylsilyliumionen zugänglich sind (Schema 7.5). Das Hydrosilan $\text{Me}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{SiH}$ mit zwei sterisch anspruchsvollen 2,6-disubstituierten Arylgruppen lieferte ausschließlich das Triarylsilyliumion $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+$, unabhängig davon, welches Gegenanion verwendet wurde. Der Austausch einer Arylgruppe durch eine weitere Methylgruppe lenkte die Reaktion hingegen in die „entgegengesetzte Richtung“. Die Reaktion von Hydrosilan $\text{Me}_2(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{SiH}$ mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ führte selektiv zu $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Für diesen Reaktionspfad erwies sich jedoch der Einfluss des Carboratgegenanions als entscheidend, denn die analoge Reaktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ergab ausschließlich das Triarylsilyliumion $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.



Schema 7.5: Einfluss des Tritylsalzes und des Substitutionsmusters am Siliciumatom auf die Substituentenaustauschreaktion.

DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe BAIK zeigten schließlich, dass die Ursache für die hoch selektive Erzeugung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ auf die Bildung von stabilen Kontaktionenpaaren zurückzuführen ist. Das kleine Silyliumion $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ wird stärker durch das Carboratgegenanion stabilisiert als die entsprechenden aromatischen sowie gemischt aliphatischen/aromatischen Silyliumionen. Dadurch entstehen deutliche Energieunterschiede ($\Delta G \geq 2.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen den möglichen Produkten. Die quantenchemischen Rechnungen zeigen zudem einen unerwarteten Mechanismus für diese Reaktionssequenz auf. Ausgehend von hydrosilanstabilisierten Silyliumionen $[\text{R}_3\text{Si}-\text{H}-\text{SiR}_3]^+$ werden Aryl- und Alkylgruppen über viergliedrige und fünfgliedrige Übergangszustände übertragen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, getrocknet mit KC-Trockenperlen® Orange und Phosphorpentoxid mit Farbindikator) oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden entweder mit einem Heißluftgebläse unter Vakuum erhitzt ($\sim 500^\circ\text{C}$, $\sim 10^{-3}$ mbar) oder in einem Trockenschrank bei 120°C gelagert und direkt in die Glovebox eingeschleust. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen oder bei 120°C gelagerte Glasspritzen und Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder mit einem Eintauchkühler des Typs TC100E der Fa. *huber* oder in einem Aceton- bzw. Ethanol-Trockeneisbad durchgeführt. Butyllithiumlösungen wurden nach der Methode von SUFFERT titriert.^[184] Um Drücke von bis zu 10^{-4} – 10^{-6} mbar zu erreichen, wurde entweder eine Turbomolekularpumpe der Fa. *Edwards* oder eine Öldiffusionspumpe der Fa. *Vacuubrand* verwendet.

Mikrowellenreaktionen

Alle Mikrowellenreaktionen wurden in einer Mikrowelle des Typs Discover-SP der Fa. *CEM* in 35-mL-Mikrowellengefäßen mit *ActiVent*-Gefäßkappen aus Silicon/PTFE durchgeführt. Um das bei der Reaktion gebildete Wasserstoffgas irreversibel zu entfernen, wurde das Gerät im *open-vessel*-Modus betrieben und die Gefäßkappen nach Erreichen der Reaktions-temperatur mit einer Kanüle durchstoßen. Das Heizen der Reaktionsmischung erfolgte im *dynamic mode*, wobei die Reaktionstemperatur mittels interner Infrarotmessung erfolgte. Für die Rührgeschwindigkeit wurde *high mixing* festgelegt.

Autoklavenreaktionen

Autoklavenreaktionen wurden in einem Autoklaven des Typs BR-100 der Fa. *Berghof* durchgeführt. Zum Heizen der Reaktionsmischung wurde der Autoklav in einem geeigneten vortemperierten Heizblock der Fa. *Berghof* platziert.

Lösungsmittel

Chlorbenzol (ClC_6H_5), *o*-Dichlorbenzol ($o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$), Diethylether (Et_2O), *o*-Difluorbenzol ($o\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$) und *n*-Heptan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 am Rückfluss erhitzt

[184] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509–510.

und abdestilliert. Benzol, Mesitylen, Tetrahydrofuran (THF), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendi-amin (TMEDA), Toluol und *m*-Xylol wurden unter Stickstoffatmosphäre über Kalium oder Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. *N,N*-Dimethylformamid (DMF; 99.8% Extra Dry) und Ethanol (99.5%, Extra Dry) wurden von der Fa. *Acros Organics* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Dichlormethan (CH_2Cl_2), *n*-Hexan und *n*-Pentan wurden einer Lösungsmittel-trocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Lösungsmittel für die Glovebox wurden zusätzlich entgast (*Freeze-Pump-Thaw*) und über thermisch aktivierten 4 Å Molekularsieb gelagert. Für Reaktionen und Extraktionen wurde deionisiertes Wasser (H_2O) verwendet. Die zur Extraktion und Säulenchromatographie verwendeten technischen Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Cyclohexan, Ethylacetat, CH_2Cl_2 und *n*-Pentan wurden zuvor unter vermindertem Druck destilliert. Zur Säulenchromatographie verwendetes Triethylamin (Et_3N ; 99% Pure) wurde von der Fa. *Acros Organics* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Hydrosilane und Dihydrosilane

Hydrosilane (Et_3SiH , $i\text{Pr}_3\text{SiH}$, Me_2tBuSiH , Me_2PhSiH und MePh_2SiH) und Dihydrosilane ($n\text{Bu}_2\text{SiH}_2$, Et_2SiH_2 und MePhSiH_2) für die Katalyse sowie zur Darstellung von Silyliumionen wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 am Rückfluss erhitzt, abdestilliert, entgast (*Freeze-Pump-Thaw*) und in einer Glovebox über thermisch aktivierten 4 Å Molekularsieb gelagert.

Physikalische Daten

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP20 der Fa. *Stuart* oder Leica Galen III der Fa. *Wagner & Munz* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurde auf mit Kieselgel (SiO_2) 60 F254 oder basischen Aluminiumoxid (AlO_x) 60 F254 beschichteten Glasplatten der Fa. *Merck KGaA* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte durch Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Als stationäre Phase für die **Säulenchromatographie** wurde Kieselgel Davisil LC60A (Korngröße 40–63 μm , Porengröße 60 Å) der Fa. *Grace GmbH* verwendet. Die Aufreinigung von Indolobenzosilolen **35** erfolgte mittels feinkörnigeren Kieselgels (Korngröße 15–40 μm , Porengröße 60 Å) der Fa. *Merck KGaA*. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(d × h, A:B = a:b, gegebenenfalls Vorlauf, C, #n–m)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe an stationärer Phase sind. A und B geben die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und a:b deren Volumen-

verhältnis an. C ist das Fraktionsvolumen in mL, #n–m entspricht den Fraktionsnummern, in welchen sich die jeweilige Substanz befand.

Analytische **Gaschromatographie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs 7820A der Fa. *Agilent Technologies* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs FS-SE-54 der Fa. *CS Chromatographie Service* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 μm) durchgeführt. Zur Analyse wurden folgende Methoden verwendet: Trägergas: N_2 , Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10–30 min.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin* an den Geräten AV 400, AV 500 und AV 700 der Fa. *Bruker*. Als Lösungsmittel dienten Aceton- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), Benzol- d_6 (C_6D_6), Chlorbenzol- d_5 (ClC_6D_5), Chloroform- d_1 (CDCl_3), Dichlorbenzol ($\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$), Dichlorbenzol- d_4 ($\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$) sowie Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2). Die für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben verwendeten Lösungsmittel wurden entgast (*Freeze-Pump-Thaw*) und über thermisch aktivierten 4 Å Molekularsieb in einer Glovebox gelagert. Falls nötig wurden die Lösungsmittel zuvor nach den oben beschriebenen Methoden getrocknet. Dies erfolgte nur dann, wenn nach Lagerung über 4 Å Molekularsieb noch immer ein sichtbares Wassersignal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektierbar war. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die Resonanzlinien des im $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ enthaltenen $(\text{CHD}_2)(\text{CD}_3)\text{CO}$ ($\delta = 2.05$ ppm), des im C_6D_6 enthaltenen $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.16$ ppm), des im ClC_6D_5 enthaltenen ClC_6HD_4 ($\delta = 6.96, 6.99, 7.14$ ppm), des im CDCl_3 enthaltenen CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), des im $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ enthaltenen $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{HD}_3$ ($\delta = 6.94, 7.20$ ppm) sowie des im CD_2Cl_2 enthaltenen CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm) kalibriert. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind auf die Resonanzen des $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ($\delta = 29.8$ ppm), des C_6D_6 ($\delta = 128.1$ ppm), des ClC_6D_5 ($\delta = 126.0, 128.3, 129.3, 134.2$ ppm), des CDCl_3 ($\delta = 77.2$ ppm), des $\text{o-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ ($\delta = 127.1, 130.1, 132.5$ ppm) sowie des CD_2Cl_2 ($\delta = 53.8$ ppm) kalibriert.^[185] Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (*unified chemical shift scale*) geräteintern referenziert.^[186] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett), m (Multiplett) und m_c

[185] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[186] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

(zentrosymmetrisches Multiplett), wobei diese auch kombiniert wurden. Breite Signale wurden durch ein der Abkürzung der Spinmultiplizität vorangestelltes „br“ gekennzeichnet. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei nicht zentrosymmetrischen Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch geeignete Korrelationsspektren ($^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-, $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektren) unterstützt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen (*, ** oder ***) gekennzeichnet und untereinander austauschbar. Die Bezeichnung „Ar“ bezeichnet nicht näher zugeordnete Wasserstoffatome oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Der Index „q“ in der Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren steht für „quartär“.

Für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden NMR-Rohre mit YOUNG-Ventil (*valved NMR tube for vacuum & reduced pressure*) der Fa. *Norell* verwendet. Für Reaktionen unter atmosphärischen Kohlenmonoxid-Druck (Ballon) wurden NMR-Rohre mit Drehverschlusskappe und Septum (*screw cap NMR tubes*) der Fa. *Wilmad* verwendet. Druckreaktionen wurden in druckbeständigen NMR-Rohren (*valved NMR tube for intermediate pressure*) der Fa. *Norell* durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* durchgeführt. Exakte Massenbestimmungen wurden durch Elektronenstoßionisation (EI) an dem Gerät Finnigan MAT 95S (Elektronenenergie: 70 eV) sowie durch Elektrosprayionisation (ESI) bzw. durch chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) am Orbitrap LTQ XL der Fa. *Thermo Scientific* durchgeführt. Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist bei der Beschreibung der Experimente angegeben. GC-MS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs 5975C der Fa. *Agilent Technologies* mit Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt. Die GC-Einheit war mit einer Quarzkapillarsäule des Typs HP-5MS der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0.25 μm) ausgestattet. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: Trägergas: He, Injektortemperatur: 300°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 0.8 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10–30 min.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent* gemessen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen.

Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen wurde in der Analytischen Abteilung des *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* an einem Gerät des Typs Flash 1112 der Fa. *Thermo Finnigan* durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von der Abteilung für Kristallstrukturbestimmung am *Institut für Chemie, Technische Universität Berlin* durchgeführt. Hierbei wurde ein *Oxford Diffraction XCalibur* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem *Sapphir* CCD Detektor und einem graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) oder ein *Agilent SuperNova* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und einem graphitmonochromatischer Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet. Geeignete Kristalle wurden mit Perfluorpolyalkylether-Öl auf einem Glasfaden befestigt und während der Messung auf 150 K gekühlt.

Software

Die Aufnahme und Auswertung von GLC-Daten erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent Technologies*. NMR-Daten wurden mit dem Programm Topspin der Fa. *Bruker* ausgewertet. Für die Erstellung und Analyse der GLC-MS-Daten diente Enhanced ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. Das Programm Mass++ der Firmen *Shimadzu Corporation* und *Eisai Co.,Ltd.* wurde zur Analyse von APCI-, EI- und ESI-Daten verwendet. Für die Aufnahme und Auswertung von IR-Spektren wurden Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die Erstellung von Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw der Fa. *CambridgeSoft*. Abbildungen von Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Mercury erstellt.

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

1,1'-Biphenyl-2-yl(diphenyl)silan (**10ba**),^[97] 5,5-Dimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11bb**),^[97] 5-Methyl-5-phenyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11bc**),^[97] 5,5-Dimethyl-3-trifluormethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11cb**),^[97] 3,5,5-Trimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11db**),^[97] 2,5,5-Trimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11eb**),^[97] 5,5-Dimethyl-2-(pyrrolidin-1-yl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11fb**),^[97] 2-Chlor-5,5-dimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11gb**),^[97] [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato](hydrido)(triethylphosphin)ruthenium(II) [(Et₃P)(H)RuSDmp, **28a**, hergestellt von S. BÄHR],^[60] Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymol)ruthenium(II)] (**47**),^[187] 2,6-Bis(2,4,6-tri-

[187] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–24.

methylphenyl)phenylthiol (HSDmp, **48**),^[188] Natrium-tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-borat ($[\text{Na}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$),^[84] Trityl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ($[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)^[189], Phenyl-(triisopropylsilyl)methanon (**52a'**),^[190] Phenyl(triethylsilyl)methanon (**52a''**),^[190] Triethylphenylsilan (PhSiEt_3),^[191] Triisopropylphenylsilan (PhSiPr_3),^[192] Methylbis(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)silan ($\text{Me}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{SiH}$),^[165] Diethylphenylsilan (Et_2PhSiH , hergestellt von X. DONG),^[193] Dimethyl(fluor)phenylsilan (Me_2PhSiF),^[194] Methyl(fluor)diphenylsilan (MePh_2SiF),^[194] (Difluor)tris(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)- λ^5 -phosphin $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2]$.^[170]

Kommerziell erhältliche Verbindungen

$[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ wurde von der Fa. *KatChem* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Kohlenmonoxid (N47; 99.997%) und ^{13}C -markiertes Kohlenmonoxid (99% ^{13}C , <5% ^{18}O) wurden von der Fa. *Air Liquide* bzw. der Fa. *Sigma-Aldrich* bezogen. Alle anderen Feinchemikalien wurden von *abcr*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Carbolution*, *Fluka*, *Sigma-Aldrich (Merck)* oder *TCI* bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien wurden wenn möglich in einer Glovebox gelagert.

Nomenklatur und Nummerierung von Molekülstrukturen

Die Benennung der Verbindungen wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen, obschon diese weitgehend berücksichtigt wurden. Die Nummerierung der Molekülstrukturen ist sinngemäß und folgt nicht der Nummerierung in der Nomenklatur.

[188] a) C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165; b) A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455–1458; c) J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1178–1180.

[189] a) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773; b) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2559–2565.

[190] Die Acylsilane **52a'** und **52a''** wurden in Analogie zu folgendem Protokoll hergestellt: C.-J. Yu, R. Li, P. Gu, *Tetrahedron* **2016**, *57*, 3568–3570.

[191] T. Mita, H. Tanaka, K. Michigami, Y. Sato, *Synlett* **2014**, *25*, 1291–1294.

[192] J. E. Anderson, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1729–1737.

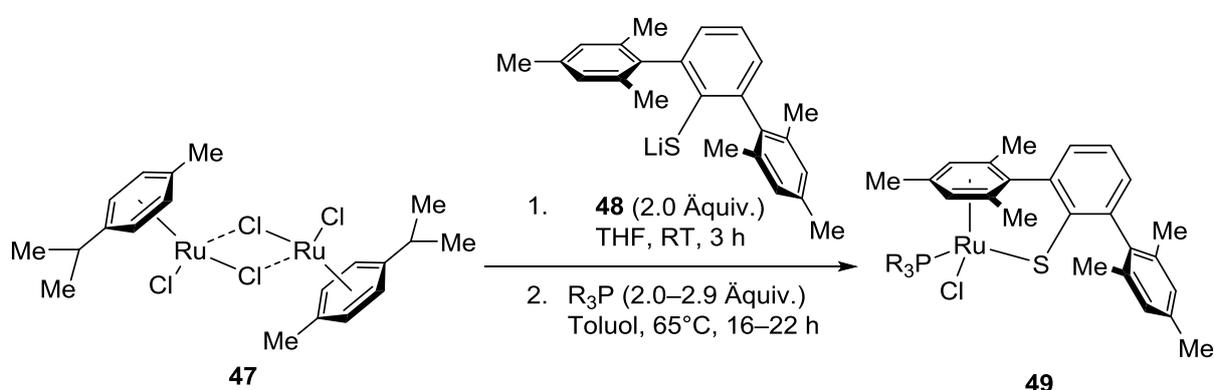
[193] H. R. Wiltse, A. N. Johnson, R. J. Durand, W. Brennessel, R. M. Chin, *Organometallics* **2016**, *35*, 1079–1085.

[194] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2478–2482.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

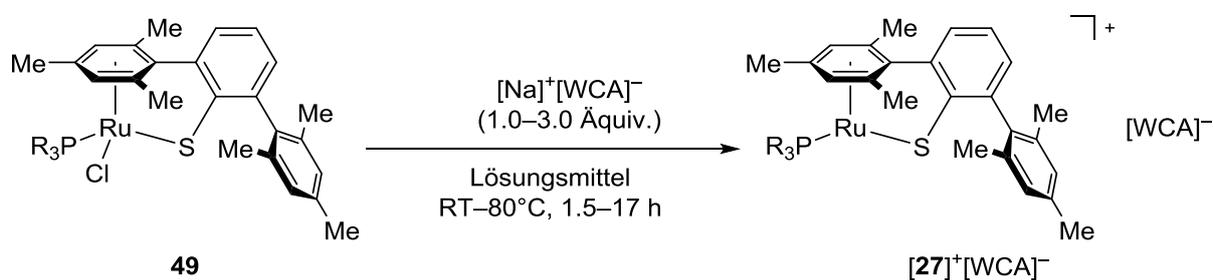
Die genauen Substratmengen, Lösungsmittelvolumina, Reaktionsbedingungen und detaillierten Aufarbeitungsschritte sind den einzelnen Synthesevorschriften zu entnehmen.

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Rutheniumchloridkomplexen (AAV 1)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[88] wird zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiol (HSDmp, **48**, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (0.10–0.15M) tropfenweise eine *n*-Butyllithiumlösung (Lösung in Hexanfraktion, 1.5–1.6 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymol)ruthenium(II)] (**47**, 0.78 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (0.10–0.15M) transferiert. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in Benzol oder Toluol aufgenommen. Die entstandenen Salze werden unter Schutzgas abfiltriert, und das Filtrat mit dem entsprechenden Phosphin (1.5–2.3 mmol, 2.0–2.9 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei 65°C wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation des Rohprodukts liefert die Rutheniumchloridkomplexe **49** als luftstabile Feststoffe.

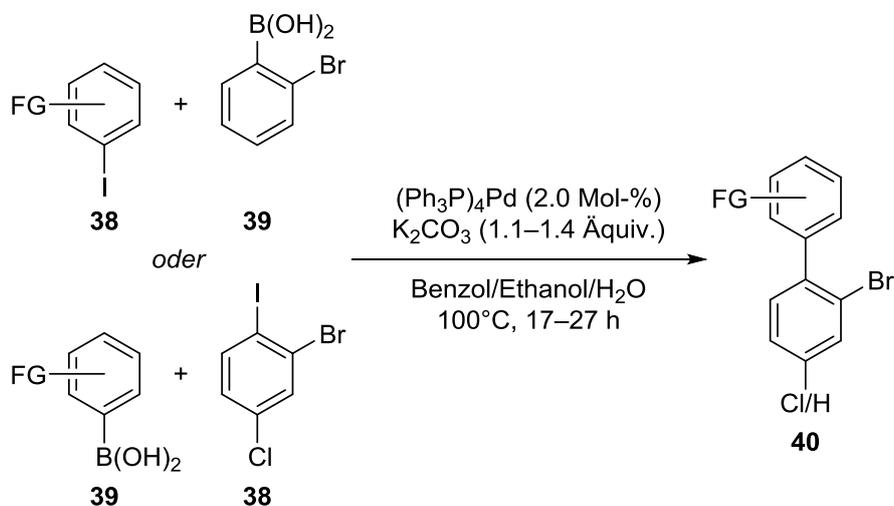
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von koordinativ ungesättigten Ruthiumthiolatkomplexen (AAV 2)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift von OHKI und TATSUMI^[88] wird eine Lösung von $[(\text{R}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Ru}(\text{SDmp})]$ (**49**, 0.013–0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3.8–31mm) oder $o\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (13mm) mit dem entsprechenden $[\text{Na}]^+[\text{WCA}]^-$ (0.038–0.20 mmol, 1.0–3.0 Äquiv.) versetzt und die Reaktionsmischung bei den angegebenen Reaktionsbedingungen gerührt. Die entstandenen Salze werden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Alternativ wird zunächst das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die entstandenen Salze unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.^[195] Die koordinativ ungesättigten Rutheniumthiolatkomplexe $[\text{27}]^+[\text{WCA}]^-$ werden als grüne bis blaugrüne Feststoffe erhalten.

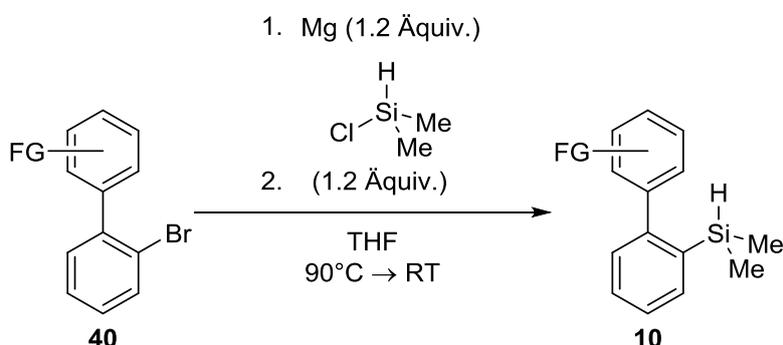
[195] Letztere Vorgehensweise wurde angewandt, wenn ein großer Überschuss an $[\text{Na}]^+[\text{WCA}]^-$ eingesetzt wurde.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *ortho*-Brombiphenylen mittels SUZUKI–MIYAUURA-Kreuzkupplung (AAV 3)



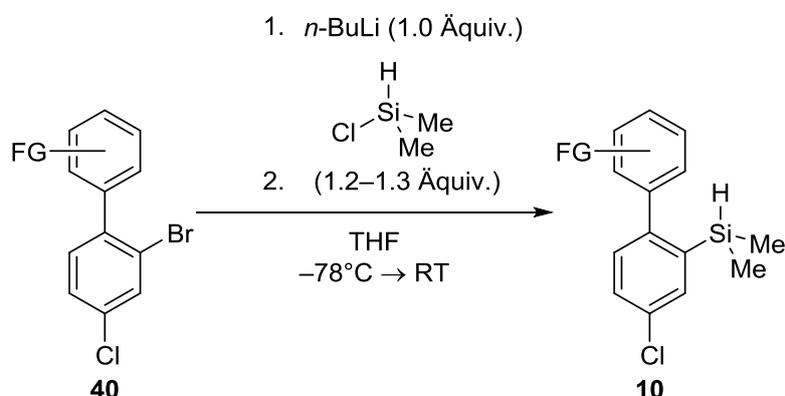
Gemäß einer Vorschrift von SCHLOSSER^[15] wird das entsprechende Iodbenzol **38** (3.9–13 mmol, 1.0–1.1 Äquiv.), die entsprechende Boronsäure **39** (3.4–15 mmol, 1.0–1.1 Äquiv.), Kaliumcarbonat (3.9–18 mmol, 1.1–1.4 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (69 μmol –0.26 mmol, 2.0 Mol-%) in einem entgasten Lösungsmittelgemisch bestehend aus Benzol/Ethanol/ H_2O (v:v:v = 15:7:2, 0.13M) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 17–27 h bei 100°C gerührt und nach vollständigem Umsatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von H_2O und Trennen der Phasen wird die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und filtriert, bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden. Das 2-Brombiphenyl **40** wird nach Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel erhalten.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *ortho*-silylierten Biphenylen mittels reduktiver Metallierung (AAV 4)



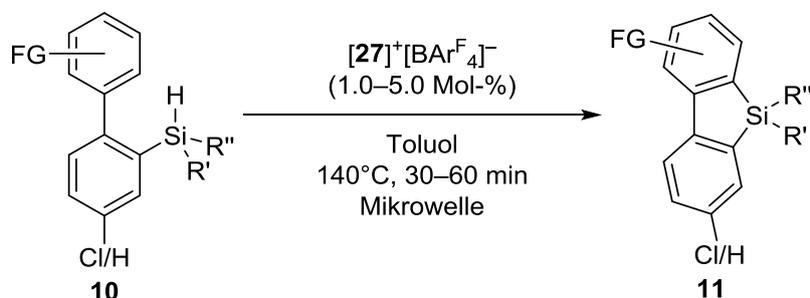
Thermisch aktivierte Magnesiumspäne (7.5 mmol, 1.2 Äquiv.) werden mit THF (1.5M) überschichtet und mit zwei Tropfen 1,2-Dibromethan versetzt. Eine Lösung aus dem entsprechenden 2-Brombiphenyl **40** (6.3 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (0.63M) wird bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Zugabe von ~1/10 dieser Lösung wird der Reaktionsansatz bis zum Einsetzen der Reaktion vorsichtig mit einem Heißluftgebläse erwärmt und die restliche Lösung so zugetropft, dass der Ether mäßig siedet. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei 90°C am Rückfluss erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor Chlordimethylsilan (7.7 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung beendet, die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit H₂O und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und anschließender Filtration werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das *ortho*-silylierte Biphenyl **10** wird nach Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel erhalten.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *ortho*-silylierten Biphenylen mittels Brom-Lithium-Austausch (AAV 5)



Eine auf –78°C gekühlte Lösung des entsprechenden 2-Brombiphenyls **40** (1.3–4.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (0.20–0.22M) wird mit einer *n*-Butyllithiumlösung (Lösung in Hexanfraktion, 1.3–4.1 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und für 1–2 h bei dieser Temperatur gerührt. Chlordimethylsilan (1.6–5.0 mmol, 1.2–1.3 Äquiv.) wird zugegeben, bevor die Reaktionsmischung langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von H₂O beendet, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ und anschließender Filtration werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das *ortho*-silylierte Biphenyl **10** wird nach Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel erhalten.

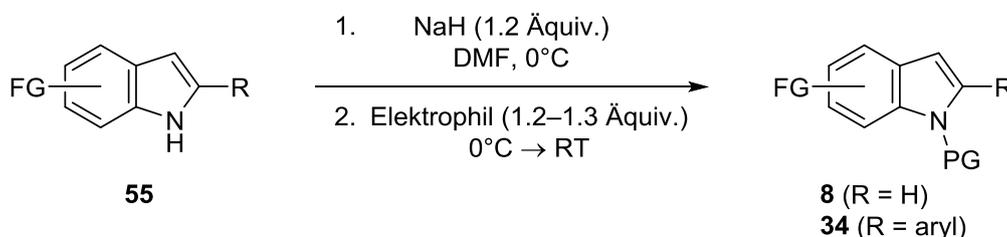
2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dibenzo[*b,d*]silolen (AAV 6)



In einer Glovebox wird in einem 35-mL-Mikrowellengefäß der Katalysator $[27]^+ [BAr^F_4]^-$ (2.0–10 µmol, 1.0–5.0 Mol-%) vorgelegt und mit einer Lösung des entsprechenden *ortho*-silylier-

ten Biphenyls **10** (0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (1.0M) versetzt. Nach Verschließen des Gefäßes wird die Reaktion außerhalb der Glovebox in einer Mikrowelle bei 140°C (300 W) für 30–60 min gerührt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstoßen, um ein Entweichen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffgases zu ermöglichen. Die Reaktionsmischung wird mit Cyclohexan (~ 2 mL) verdünnt, über eine kleine Celite®/Kieselgel-Säule filtriert und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Falls nötig wird das Dibenzosilol **11** zusätzlich mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt.

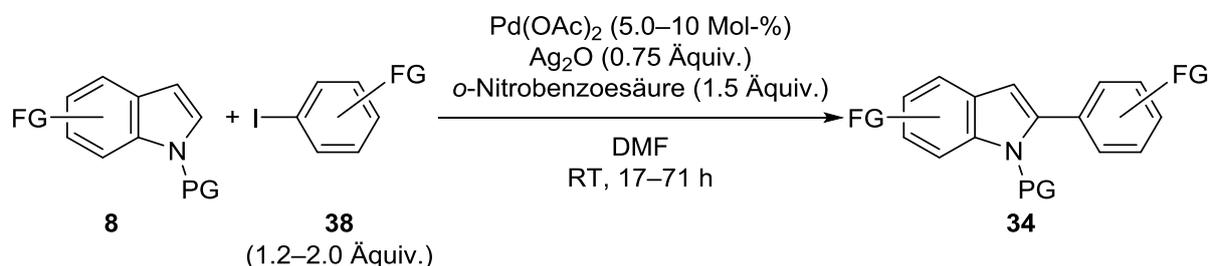
2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von N-geschützten Indolen (AAV 7)



Eine Suspension aus ölfreiem^[196] Natriumhydrid (1.2 Äquiv.) in zwei Drittel der Gesamtmenge an DMF (0.17M) wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung des entsprechenden Indols (**55**, 1.0 Äquiv.) im restlichen Drittel DMF versetzt. Nach Rühren für 1–2 h bei 0°C wird das Elektrophil (1.2–1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 1–2 h bei 0°C und anschließend 15–24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung, H₂O und *tert*-Butylmethylether beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und anschließender Filtration werden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das N-geschützte Indol **8** bzw. **34** wird durch Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel oder durch Umkristallisation erhalten.

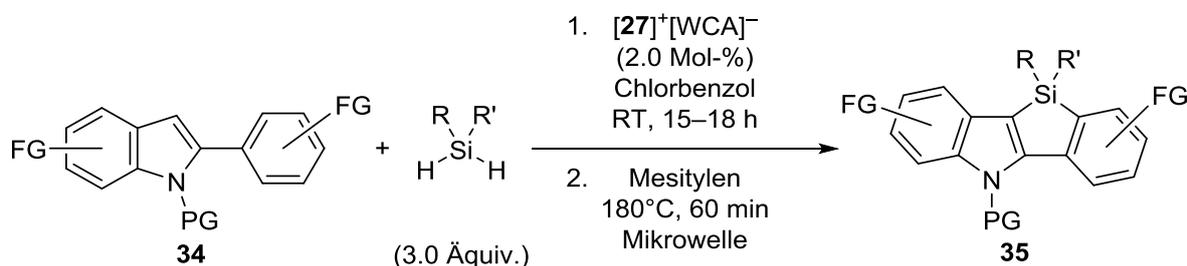
[196] Ölfreies Natriumhydrid wurde durch mehrfaches Waschen der öligen Suspension mit getrocknetem *n*-Pentan und getrocknetem Et₂O auf einer Schutzgasfritte unter Stickstoffatmosphäre erhalten. Nach Trocknen im Vakuum wurde das Natriumhydrid in einer Glovebox gelagert.

2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-aryl-substituierten Indolen (AAV 8)



Nach einer leicht modifizierten Vorschrift von LARROSA^[130] werden das entsprechende Indol **8** (2.1–22 mmol, 1.0 Äquiv.), das entsprechenden Aryliodid **38** (4.2–44 mmol, 1.2–2.0 Äquiv.), Palladium(II)acetat (0.16–2.2 mmol, 5.0–10 Mol-%), Ag₂O (1.58–17 mmol, 0.75 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (3.2–34 mmol, 1.5 Äquiv.) in DMF (0.5M) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 17–71 h bei Raumtemperatur gerührt und nach vollständigem Umsatz über Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Eluenten filtriert. Nach Entfernen von CH₂Cl₂ unter vermindertem Druck, wird gesättigte wässrige NaHCO₃-Lösung zugesetzt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Trockenmittel durch Filtration entfernt. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt. Für gewöhnlich wird das 2-arylsubstituierte Indol **34** nach einer weiteren Umkristallisation erhalten.

2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolbenzosilolen mit einem Katalysator für beide Reaktionsschritte (AAV 9)

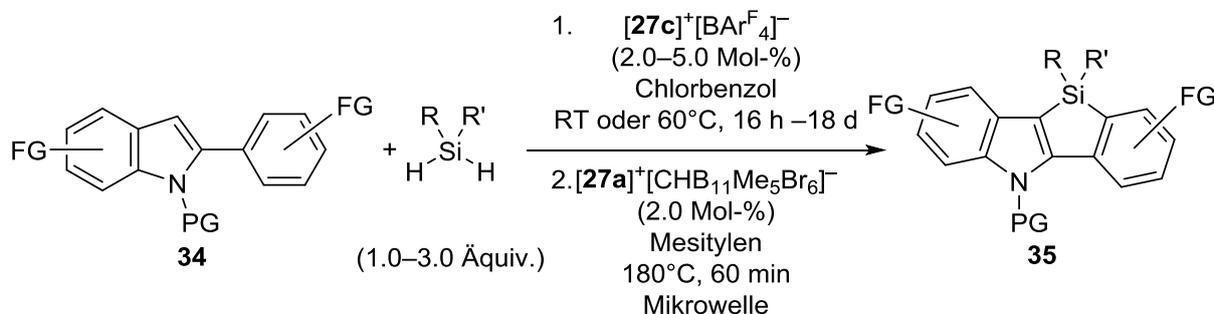


In einer Glovebox wird in einem 2-mL-Gewindglas Katalysator $[27]^+[WCA]^-$ (4.0 μmol , 2.0 Mol-%) und das entsprechende 2-arylierte Indol **34** (0.20 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt und mit einer Lösung des entsprechenden Dihydrosilans (0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und das Septum der Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstoßen, um ein Entweichen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffgases zu ermöglichen. Nach Rühren für 15–18 h bei Raumtemperatur, wird das Reaktionsgefäß in einem Schlenkrohr gestellt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Dihydrosilan außerhalb der Glovebox im Vakuum (40°C/10⁻⁶ mbar) entfernt. Der Rückstand wird in einer Glovebox mit Mesitylen (0.5M) versetzt und in ein 35-mL-Mikrowellengefäß überführt. Nach Verschließen des Gefäßes wird die Reaktion außerhalb der Glovebox in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Nach Erreichen der Reaktions-temperatur wird die Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstoßen, um ein Entweichen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffgases zu ermöglichen. Die Reaktionsmischung wird mit einer Lösung aus Cyclohexan, CH₂Cl₂ und Et₃N (v:v:v = 93:5:2; ~2 mL) verdünnt und über eine kleine Celite®/Kieselgel-Säule filtriert bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden.^[197] Das indolanellierte Benzosilol **35** wird nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an feinkörnigem Kieselgel (15–40 μm) erhalten.^[198]

[197] Das Kieselgel muss mit dem triethylaminhaltigen Lösungsmittelgemisch behandelt werden, bevor das Rohprodukt aufgetragen wird, da sich das Produkt anderenfalls zersetzt (Protodesilylierung).

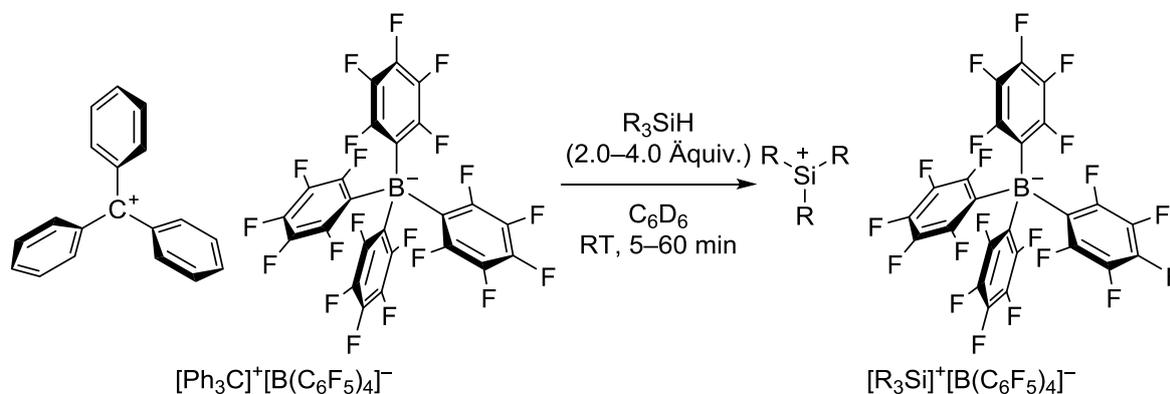
[198] Mit grobkörnigerem Kieselgel wurden die Produkte in nicht zufriedenstellender Reinheit isoliert.

2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Indolbenzosilolen mit unterschiedlichen Katalysatoren für beide Reaktionsschritte (AAV 10)



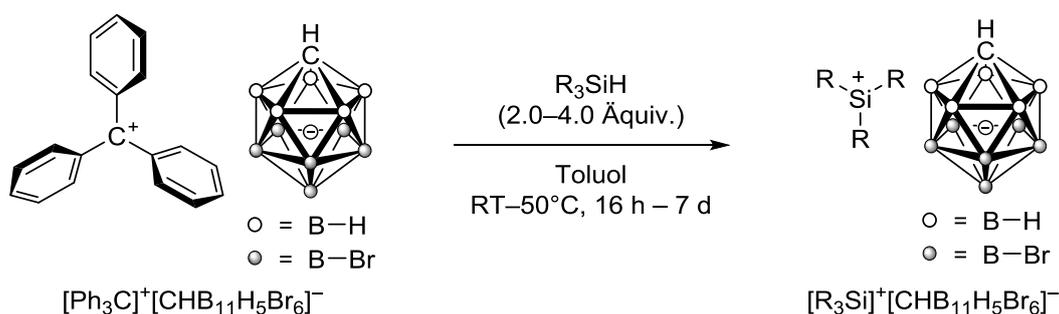
In einer Glovebox wird in einem 2-mL-Gewindeglas Katalysator $[27c]^+[BARF_4]^-$ (4.0–10 μ mol, 2.0–5.0 Mol-%) und das entsprechende 2-arylierte Indol **34** (0.20 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt und mit einer Lösung des entsprechenden Dihydrosilans (0.20–0.60 mmol, 1.0–3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0–2.0M) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und das Septum der Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstoßen, um ein Entweichen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffgases zu ermöglichen. Nach Rühren für 16 h bis 18 d bei Raumtemperatur oder 60°C wird die Reaktionsmischung mit einer Lösung aus Cyclohexan, CH_2Cl_2 und Et_3N (v:v:v = 93:5:2; ~2 mL) versetzt und über eine kleine Celite®/Kieselgel-Säule filtriert bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden.^[197] Nach Trocknen im Vakuum (60°C/10⁻³ mbar) wird der Rückstand in einer Glovebox entweder mit präformierten Katalysator $[27a]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ (4.0 μ mol, 2.0 Mol-%) oder mit Rutheniumchloridkomplex **49a** (4.0 μ mol, 2.0 Mol-%) sowie $[Na]^+[CHB_{11}Me_5Br_6]^-$ (4.8 μ mol, 2.4 Mol-%) versetzt (*in-situ*-Bildung des aktiven Katalysators $[27a]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$). Die Reaktionsmischung wird mit Mesitylen (0.5M) in ein 35-mL-Mikrowellengefäß überführt. Nach Verschließen des Gefäßes wird die Reaktion außerhalb der Glovebox in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird die Verschlusskappe mit einer Kanüle durchstoßen, um ein Entweichen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffgases zu ermöglichen. Die Reaktionsmischung wird mit einer Lösung aus Cyclohexan, CH_2Cl_2 und Et_3N (v:v:v = 93:5:2; ~2 mL) verdünnt und über eine kleine Celite®/Kieselgel-Säule filtriert bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt werden.^[197] Das indolanellierte Benzosilol **35** wird nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an feinkörnigem Kieselgel (15–40 μ m) erhalten.^[198]

2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Silyliumionen mit Boratgegenanion (AAV 11)



In einer Glovebox wird eine Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (0.025–0.050 mmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (~10 Tropfen) mit einer Lösung des entsprechenden Hydrosilans (0.050–0.20 mmol, 2.0–4.0 Äquiv.) in C_6D_6 (~10 Tropfen) versetzt, wobei sich eine zweiphasige Reaktionsmischung bildet. Nach Rühren für 5–60 min wird die obere Phase entfernt und die untere, ölige Phase mit C_6D_6 ($3 \times \sim 10$ Tropfen) gewaschen. Der Rückstand wird in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

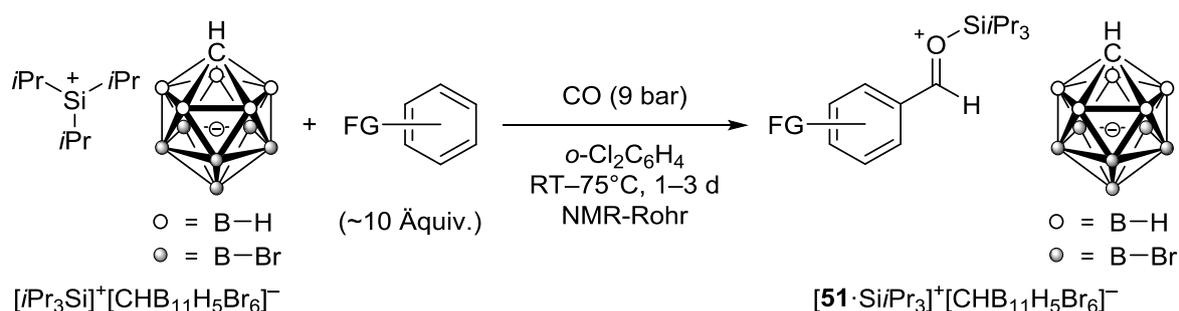
2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Silyliumionen mit Carboratgegenanion (AAV 12)



In einer Glovebox wird eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (0.023–0.058 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5–10 Tropfen) mit einer Lösung des entsprechenden Hydrosilans (0.046–0.23 mmol, 2.0–4.0 Äquiv.) in Toluol (~5–10 Tropfen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen wird *n*-Pentan (~1 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und

kurz (~1 min) in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Der Rückstand wird in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur elektrophilen Formylierung von Aromaten durch silyliumionvermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid (AAV 13)



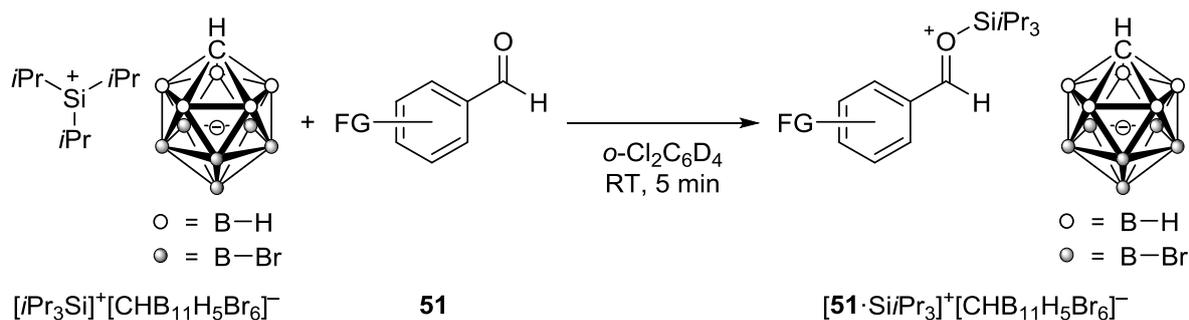
In einer Glovebox wird eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) mit einer Lösung von Triisopropylsilan (0.046 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht (15–18 h) bei Raumtemperatur wird *n*-Pentan (~1 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan (3 × ~0.5 mL) gewaschen und kurz (~1 min) in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Das frisch hergestellte Silyliumion wird mit $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.25 mL) in ein druckbeständiges NMR-Rohr überführt und mit dem entsprechenden Aromaten (~10 Äquiv.) versetzt. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung der Eduktlösung wird das NMR-Rohr unter Kohlenmonoxiddruck (9 bar) gesetzt und bei den angegebenen Reaktionsbedingungen gelagert.

Quantitative NMR-Spektroskopie mit der ERETIC2-Methode

Es wird ein ^1H -NMR-Spektrum unter Verwendung der ERETIC2 Software der Fa. *Bruker* für jede Reaktion aufgenommen, bevor das NMR-Rohr mit Kohlenmonoxid versetzt wird. Das Integral der Methingruppe von $[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ dient als Referenz, und die Relaxationszeit wird für eine präzisere Integration auf 20 s ($>5 \times T_1$) gesetzt. Nach der angegebenen Reaktionszeit unter Kohlenmonoxiddruck wird ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum mit den gleichen Parametersätzen wie im Referenzspektrum aufgenommen. Umsätze sind auf das Startmaterial ($[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$) bezogen und Ausbeuten wurden aus dem Verhältnis des Integrals der Methingruppe oder des Aldehydprotons des entsprechenden

Silylcarboxoniumions $[\mathbf{51} \cdot \text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zum Integral der Methingruppe des Startmaterials bestimmt.

2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur unabhängigen Darstellung von Silylcarboxoniumionen (AAV 14)

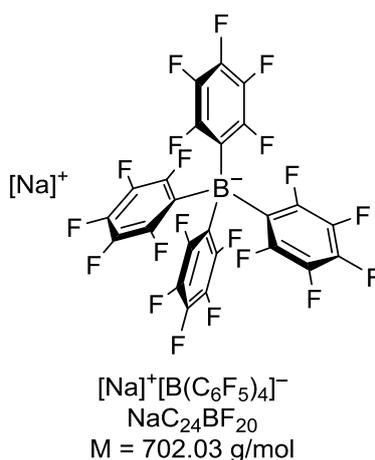


In einer Glovebox wird eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (0.058 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~10 Tropfen) mit einer Lösung von Triisopropylsilan (0.12 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung über Nacht (15–18 h) bei Raumtemperatur wird *n*-Pentan (~1 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan (3 × ~0.5 mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuse der Glovebox getrocknet. Das frisch hergestellte Silyliumion wird in *o*-Cl₂C₆D₄ (0.60 mL) suspendiert und mit dem entsprechenden Aldehyd (1.0 Äquiv. bezogen auf die Ausbeute an Silyliumcarborat) versetzt. Nach Rühren für 10 min wird eine klare Lösung erhalten, die direkt NMR-spektroskopisch untersucht wird. In allen Reaktionen wurde eine saubere Bildung des entsprechenden Silylcarboxoniumions $[\mathbf{51} \cdot \text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Borat- und Carboratsynthesen

3.1.1 Natrium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ($[\text{Na}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)



Achtung: Es besteht Explosionsgefahr infolge von Arinbildung durch Eliminierung von LiF in der intermediär gebildete Aryllithiumspezies. Die Reaktionsmischung muss daher unbedingt bei Temperaturen von unter -50°C gehalten werden!

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Pentafluorphenylbromid (1.28 g, 5.19 mmol, 4.72 Äquiv.) in Et_2O (25 mL) wurde *n*-BuLi (2.78M in Hexanfraktion, 1.6 mL, 4.4 mmol, 4.0 Äquiv.) zugetropft. Die farblose Lösung wurde für 1 h bei -78°C gerührt und anschließend mit BCl_3 (1.0M in *n*-Heptan, 1.1 mL, 1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) tropfenweise über einen Zeitraum von 10 min versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Die farblose Suspension wurde mit NaCl (1.21 g, 20.7 mmol, 18.8 Äquiv.) und H_2O (20 mL) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Trennen der Phasen wurde die organische Phase mit H_2O ($3 \times 10 \text{ mL}$) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Pentan (20 mL) versetzt und für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Der weiße Feststoff wurde durch Filtration isoliert und mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen ($170^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ mbar}$) über Nacht wurde das Produkt (686 mg, 89%) als weißer Feststoff erhalten.

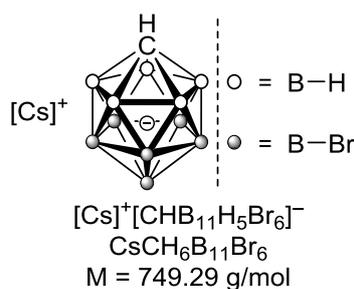
^{11}B -NMR (161 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = -16.6$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = 124.3$ (m_c , $i\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 136.1 (br d, $^1J_{m\text{-C},\text{F}} = 250$ Hz, $m\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 138.1 (br d, $^1J_{p\text{-C},\text{F}} = 244$ Hz, $p\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 148.2 (br d, $^1J_{o\text{-C},\text{F}} = 235$ Hz, $o\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -167.5$ ($m\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -163.5 ($p\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -133.2 ($o\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{24}\text{BF}_{20}^-$ [(M-Na) $^-$]:	ber.	678.9779
	gef.	678.9764

3.1.2 Caesium-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat ($[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift von REED^[46a] wurde in einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_{11}]$ (2.00 g, 7.27 mmol, 1.00 Äquiv.) in Eisessig (25 mL) gelöst und tropfenweise mit Brom (7.5 mL, 23 g, 0.15 mol, 20 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 16 h bei 80°C zeigte die Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR vollständigen Umsatz und saubere Bildung des hexabromierten Carborats. Die Reaktionsmischung wurde bis auf ein Volumen von ~10 mL konzentriert, mit H_2O (90 mL) versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von Na_2SO_3 (1 g) wurde der pH-Wert des siedenden Reaktionsgemisches mit NaOH auf einen Wert von 6–7 eingestellt. Die klare, farblose Lösung wurde mit CsCl (1 g) versetzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Nach Kühlen auf 0°C wurde der Feststoff mittels Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Titelverbindung $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (4.65 g, 85%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

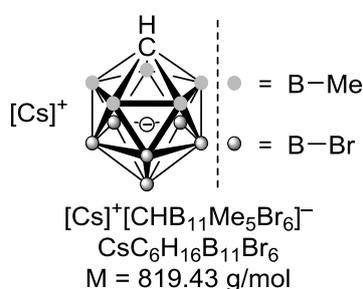
^1H -NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = 1.83\text{--}2.52$ (br m, 5H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 3.04 (br s, 1H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = -20.2$ (d, $^1J_{\text{H,B}} = 165$ Hz, B(2–6)), -9.7 (s, B(7–11)), -1.7 (s, B(12)).

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR (500/126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = 3.04/41.9$.

HRMS (ESI) für $\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6^-$ [(M–Cs) $^-$]:	ber.	612.6599
	gef.	612.6680

3.1.3 Caesium-7,8,9,10,11,12-hexabrom-2,3,4,5,6-pentamethylcarborat ([Cs] $^+$ [CHB $_{11}$ Me $_5$ Br $_6$] $^-$)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift von REED^[125] wurde in einem Schlenkcolben $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (3.00 g, 4.01 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt und in Methyltriflat (7.5 mL, 11 g, 68 mmol, 17 Äquiv.) sowie Trifluormethansulfonsäure (1.5 mL, 2.6 g, 17 mmol, 4.3 Äquiv.) suspendiert. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 24 h bei 80°C zeigte die Reaktionskontrolle mittels ^{11}B -NMR einen unvollständigen Umsatz, weshalb für weitere 24 h bei 100°C gerührt wurde. Nach Abkühlen auf 0°C wurde vorsichtig Ethanol (ca. 30 mL) zugegeben, wobei sich eine dunkelviolette Lösung bildete. Diese wurde mit H_2O (15 mL) versetzt, wodurch eine rot-braune Suspension erhalten wurde. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde durch Zugabe von NaOH auf einen Wert von 12 eingestellt und die orange-braune Lösung mit CsCl (0.5 g) versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und mit Aktivkohle versetzt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in einer möglichst geringen Menge Aceton (~5 mL) gelöst und mit Wasser (~5 Tropfen) versetzt. Lagerung über Nacht bei 8°C führte zur Bildung eines braunen, klebrigen Feststoffs, der durch Filtration entfernt wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in H_2O (20 mL) aufgenommen und unter Rückfluss erhitzt. Ethanol wurde tropfenweise zugesetzt bis eine klare, farblose Lösung erhalten wurde. Nach Abkühlen auf 0°C wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Wasser sowie wenig kaltem CH_2Cl_2

(~ 5 mL) gewaschen. Die Titelverbindung $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ (1.54 g, 47%) wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

Das Natriumsalz $[\text{Na}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ wurde hergestellt, indem das Caesiumsalz $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ in einer ausreichenden Mengen an Wasser und Ethanol (v:v = 1:1) gelöst und mit NaCl (100 Gew-%) versetzt wurde. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 wurde das zweiphasige Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die Phasen wurde getrennt und die organische Phase mit H_2O und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über NaSO_4 wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Natriumsalz $[\text{Na}]^+[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ wurde als grauer Feststoff erhalten.

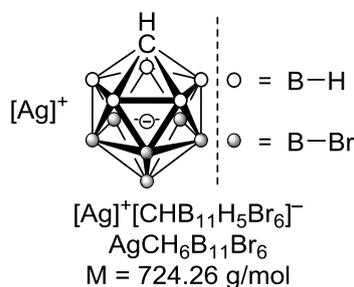
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = 0.18$ (s, 15H, $[\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$), 2.42 (br s, 1H, $[\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = -13.0$ (s, B(2–6)), -10.0 (s, B(7–11)), -3.3 (s, B(12)).

$^1\text{H}/^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ (500/126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta/\text{ppm} = 0.18/-2.1, 2.42/53.8$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_{11}\text{Br}_6^-$ $[(\text{M}-\text{Cs})^-]$:	ber.	682.7381
	gef.	682.7459

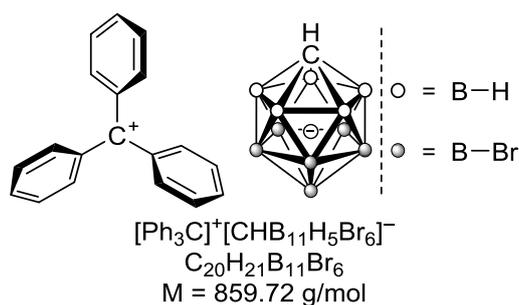
3.1.4 Silber-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat ($[\text{Ag}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Gemäß einer leicht modifizierten Vorschrift von REED^[46a] wurde $[\text{Cs}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (2.50 g, 3.34 mmol, 1.00 Äquiv.) in siedendem Wasser (100 mL) gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Unter Lichtausschluss wurde eine Lösung aus AgNO_3 (680 mg, 4.00 mmol, 1.20 Äquiv.) in Wasser (2 mL) zugegeben, wobei sich ein weißer

Feststoff bildete. Die Reaktionsmischung wurde noch 15 min unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit Wasser (~10 mL) gewaschen und für 3 d (90°C/10⁻³ mbar) getrocknet. Die Titelverbindung [Ag]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (2.21 g, 91%) wurde als weißes Pulver erhalten und direkt im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt.

3.1.5 Trityl-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat ([Ph₃C]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻)



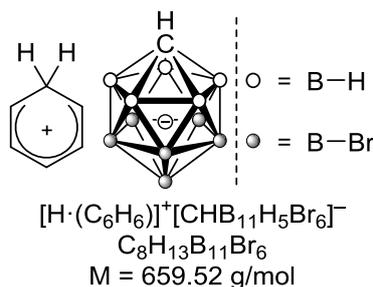
Gemäß einer modifizierten Vorschrift von REED^[46a] wurde in einer Glovebox [Ag]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (2.18 g, 3.01 mmol, 1.00 Äquiv.) und Ph₃CBr (972 mg, 3.01 mmol, 1.00 Äquiv.) in einem Schlenkcolben vorgelegt. Außerhalb der Glovebox wurden Toluol (30 mL) und Acetonitril (50 mL) zugegeben. Die orangefarbene Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Licht gerührt. Das gebildete AgBr wurde unter Stickstoff abfiltriert und mit kleinen Mengen an Toluol/Acetonitril (~10 mL; v:v = 4:1) gewaschen. Die Lösungsmittel wurden bis zum Einsetzen der Kristallisation unter vermindertem Druck entfernt (~3 mL). Der Feststoff wurde in der Glovebox auf einer feinporigen Fritte isoliert und mit Toluol (~2 mL) sowie *n*-Pentan (~5 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Nacht (80°C/10⁻³ mbar) wurde das Produkt (2.44 g, 94%) als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = ~1.6–3.1 (br m, 6H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 7.69–7.72 (m, 6H, *o*-H_{Ar}), 7.91–7.95 (m, 6H, *m*-H_{Ar}), 8.30 (tt, 3H, ³J_{*m*-H_{Ar},*p*-H_{Ar}} = 7.5 Hz, ⁴J_{*o,p*} = 1.2 Hz, *p*-H_{Ar}).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -20.2 (d, ¹J_{H,B} = 167 Hz, B(2–6)), -9.9 (s, B(2–6)), -1.8 (s, B(2–6)).

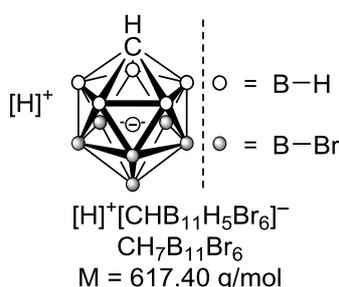
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 41.6 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 131.2 (*m*-C_{Ar}), 140.4 (*i*-C_{Ar}), 143.3 (*o*-C_{Ar}), 144.0 (*p*-C_{Ar}), 211.1 (CPh₃).

3.1.6 Protoniertes Benzol ($[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Gemäß einer leicht modifizierten Vorschrift von REED^[46a] wurde in einer Glovebox eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (215 mg, 0.250 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol mit einer Lösung von Triethylsilan (58 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (0.50 mL Gesamtvolumen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 3 d bei Raumtemperatur wurde *n*-Pentan (~3 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan (3 × ~1 mL) gewaschen und kurz (~1 min) in der Vakuumschleuse der Glovebox getrocknet. Das frisch hergestellte Silyliumion wurde in Benzol (2.0 mL) suspendiert und mit Trifluormethansulfonsäure^[199] (~10 Tropfen) versetzt. Nach Rühren für 20 min bei Raumtemperatur wurde der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan (3 × ~1 mL) gewaschen und über Nacht getrocknet (100°C/10⁻⁶ mbar). Das Produkt (102 mg, 59%) wurde als beigefarbener Feststoff erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Produktes wurde keine Analytik durchgeführt.

3.1.7 REEDs Säure ($[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



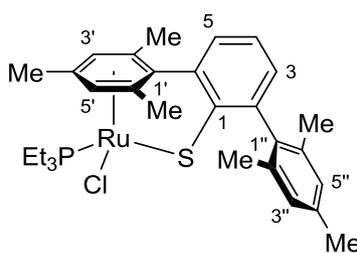
Achtung: *Es besteht Explosionsgefahr! Die Reaktion wird über dem Siedepunkt von HCl durchgeführt. Es muss daher stets für einen Druckausgleich gesorgt werden!*

[199] Für diesen Versuch wurde Trifluormethansulfonsäure (≥99%, ReagentPlus®) in einer Glasampulle von der Fa. *Sigma-Aldrich* bezogen und in der Glovebox geöffnet.

Gemäß einer modifizierten Vorschrift von REED^[46a] wurde in einer Glovebox eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (215 mg, 0.250 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol mit einer Lösung von Triethylsilan (58 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (0.50 mL Gesamtvolumen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 4 d bei Raumtemperatur wurde *n*-Pentan (~3 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan ($3 \times \sim 1$ mL) gewaschen und kurz (~1 min) in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Das frisch hergestellte Silyliumion wurde in einen Schlenkkolben überführt und außerhalb der Glovebox mit der Schlenkline verbunden. Es wurde ein durch eine konzentrierte H_2SO_4 -Lösung geleiteter HCl-Strom durchgeleitet, wobei der Schlenkkolben zum Druckausgleich zur Schlenkline geöffnet war. Der Feststoff färbte sich dabei sofort gelb. Nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff wurde so viel HCl-Gas einkondensiert, dass der gesamte Feststoff bedeckt war. Der HCl-Strom wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei -78°C gerührt. Die gelbe Suspension wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Trocknen im Vakuum (RT, 10^{-3} mbar) wurde das Produkt (84 mg, 54%) als gelber Feststoff erhalten. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Produktes wurde keine Analytik durchgeführt.

3.2 Darstellung von Rutheniumkomplexen

3.2.1 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido(triethylphosphin)ruthenium(II) (49a)



49a

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClPRuS}$
 $M = 600.20$ g/mol

Gemäß AAV 1 wurde zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiol (HSDmp, **48**, 539 mg, 1.56 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (15 mL) tropfenweise eine *n*-BuLi (1.69M in Hexanfraktion, 0.92 mL, 1.6 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymol)ruthenium(II)] (**47**, 477

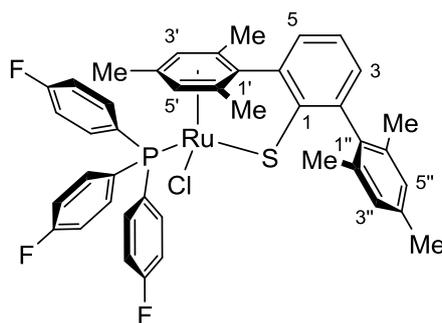
mg, 0.779 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (15 mL) transferiert. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol (15 mL) aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Filtrat mit Triethylphosphin (10 Gew.% in *n*-Hexan, 2.7 g, 2.3 mmol, 2.9 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 16 h bei 65°C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts durch Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan bei –35°C lieferte den Ruthenium–Chloridkomplex **49a** (320 mg, 68%) als luftstabilen, rot-braunen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.75 (dt, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}}$ = 14.5 Hz, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2}$ = 7.4 Hz, 9H, PCH_2CH_3), 1.47 (m_c, 3H, PCH_2CH_3), 1.49 (s, 3H, 2'- CH_3), 1.68 (m_c, 3H, PCH_2CH_3), 1.79 (s, 3H, 4'- CH_3), 2.11 (d, $J_{\text{CH}_3,\text{P}}$ = 2.6 Hz, 3H, 6'- CH_3), 2.20 (s, 3H, 4''- CH_3), 2.28 (s, 3H, 2''- CH_3), 2.41 (s, 3H, 6''- CH_3), 4.32 (d, $^3J_{3',\text{P}}$ = 4.6 Hz, 1H, H-3'), 5.17 (s, 1H, H-5'), 6.82 (dd, $^3J_{4,5}$ = 5.4 Hz, $^4J_{3,5}$ = 3.5 Hz, 1H, H-5), 6.95–6.98 (m, 3H, H-3, H-4, H-5''), 6.98 (bs, 1H, H-3'').

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 21.7.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[88]

3.2.2 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]chlorido[tris(*p*-fluorophenylphosphin)]ruthenium(II) (**49c**)



49c

$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{ClF}_3\text{PRuS}$
 $M = 798.31 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 1 wurde zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiol (HSDmp, **48**, 525 mg, 1.52 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (10 mL) tropfenweise eine *n*-Butyllithiumlösung (2.37M in Hexanfraktion, 0.63 mL, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschlie-

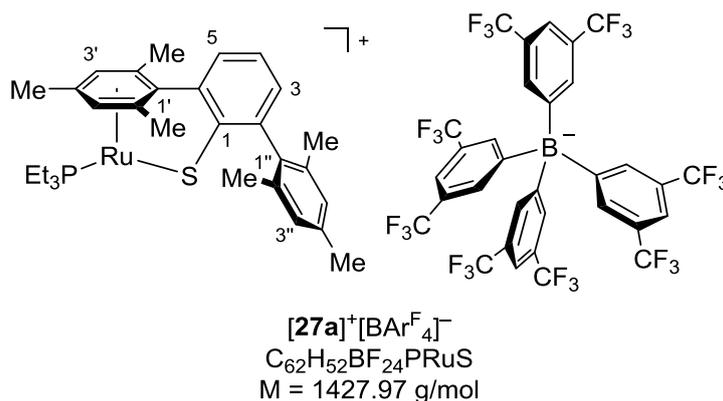
ßend zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von Di- μ -chloridobis[chlorido(η^6 -*p*-cymol)-ruthenium(II)] (**47**, 463 mg, 0.756 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (10 mL) transferiert. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol (15 mL) aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Filtrat mit Tris(*p*-fluorphenyl)phosphin (480 mg, 1.52 mmol, 2.01 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 22 h bei 65°C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts durch Umkristallisation aus Toluol/CH₂Cl₂ bei -35°C lieferte den Ruthenium-Chloridkomplex **49c** (588 mg, 48%) als luftstabilen, schwarzen Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 1.27 (s, 3H, 2'-CH₃), 1.90 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.97 (s, 3H, 6''-CH₃), 2.09–2.10 (m, 6H, 6'-CH₃, 2''-CH₃), 2.29 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.90 (d, $J_{5',P}$ = 4.9 Hz, 1H, H-5'), 5.49 (s, 1H, H-3'), 6.84 (s, 1H, H-3''), 6.88–6.90 (m, 2H, H-3, H-5''), 7.02 (dd, $^3J_{m,o}$ = 8.2 Hz, $^3J_{m,F}$ = 8.2 Hz, 6H, *m*-P_{Ar}), 7.06–7.08 (m, 2H, H-4, H-5), 7.63 (m_c, 6H, *o*-P_{Ar}).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 28.0.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[127]

3.2.3 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato](triethylphosphin)-ruthenium(II)-[tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat] ([**27a**]⁺[BAR^F₄]⁻)



Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von [(Et₃P)(Cl)Ru(SDmp)] (**49a**, 86 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (20 mL) mit [Na]⁺[BAR^F₄]⁻ (127 mg, 0.143 mmol, 1.00 Äquiv.) versetzt und bei Raumtemperatur für 1.5 h gerührt. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ unge-

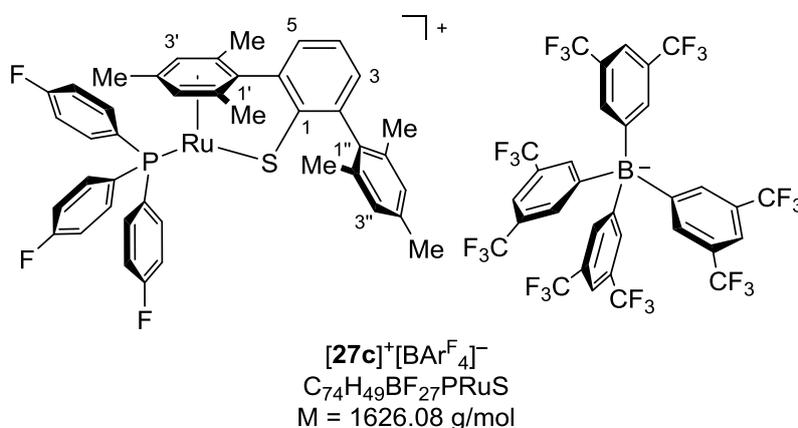
sättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27a]⁺[BAR^F₄]⁻** (165 mg, 80%) wurde als blaugrüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.03 (dt, ³J_{CH₃,P} = 17.2 Hz, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.5 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.86–1.96 (m, 12H, 2'-CH₃, PCH₂CH₃), 2.00 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.36 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.41 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.89 (s, 2H, H-3'), 6.98 (s, 2H, H-3''), 7.41 (d, ³J_{3,4} = 7.5 Hz, 1H, H-3), 7.61 (s, 4H, *p*-H-[BAR^F₄]⁻), 7.72 (d, ³J_{4,5} = 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.74–7.81 (m, 9H, H-4, *o*-H-[BAR^F₄]⁻).

³¹P{¹H}-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 23.3.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[88]

3.2.4 [2,6-η⁶:η¹-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]tris[(4'-fluorphenyl)-phosphin]ruthenium(II)-[tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat] ([27c]⁺[BAR^F₄]⁻)



Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von [(*p*-FC₆H₄)₃P](Cl)Ru(SDmp)] (**49c**, 120 mg, 0.150 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (40 mL) mit [Na]⁺[BAR^F₄]⁻ (181 mg, 0.204 mmol, 1.36 Äquiv.) versetzt und bei 40°C für 2 h gerührt. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27c]⁺[BAR^F₄]⁻** (241 mg, 99%) wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

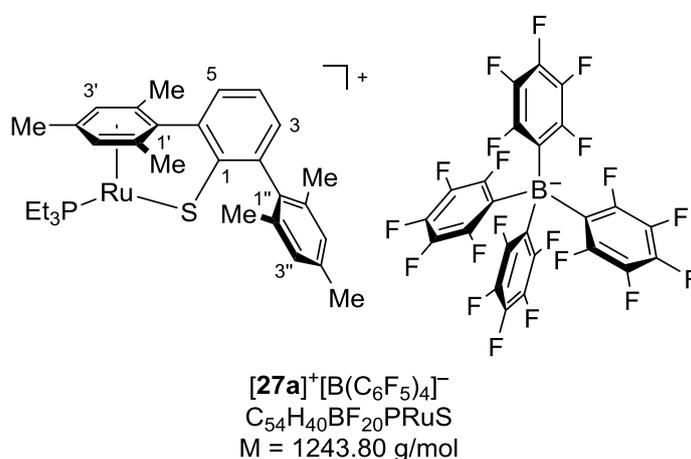
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.59 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.85 (s, 6H, 2'-CH₃), 1.94 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.69 (s, 2H, H-3'), 6.85 (s, 2H, H-3''), 7.15 (ddd, ³J_{m,o} = 7.5 Hz,

$^3J_{m,F} = 8.1$ Hz, $^4J_{m,P} = 1.8$ Hz, 6H, *m*-P_{Ar}), 7.28–7.34 (m, 6H, *o*-P_{Ar}), 7.45 (dd, $^3J_{3,4} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.3$ Hz, 1H, H-3), 7.65 (s, 4H, *p*-H-[BAr^F₄][−]), 7.69 (dd, $^3J_{4,5} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.2$ Hz, 1H, H-5), 7.72 (s, 8H, *o*-H-[BAr^F₄][−]), 7.79 (dd, $^3J_{3,4} = 7.7$ Hz, $^3J_{4,5} = 7.5$ Hz, 1H, H-4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 29.9$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[127]

3.2.5 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato](triethylphosphin)-ruthenium(II)-[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] ([27a]⁺[B(C₆F₅)₄][−])



Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von [(Et₃P)(Cl)Ru(SDmp)] (**49a**, 28 mg, 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (1.5 mL) mit [Na]⁺[B(C₆F₅)₄][−] (39 mg, 0.056 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt und bei Raumtemperatur für 15 h gerührt. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27a]⁺[B(C₆F₅)₄][−]** (50 mg, 86%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 0.99$ (dt, $^3J_{\text{CH}_3,\text{P}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} = 7.6$ Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.85–1.91 (m, 12H, 2'-CH₃, PCH₂CH₃), 1.95 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.31 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.39 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.86 (s, 2H, H-3'), 6.93 (s, 2H, H-3''), 7.37 (dd, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.3$ Hz, 1H, H-3), 7.69 (dd, $^3J_{4,5} = 7.6$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.3$ Hz, 1H, H-5), 7.75 (dd, $^3J_{3,4} = 7.6$ Hz, $^3J_{4,5} = 7.6$ Hz, 1H, H-4).

^{11}B -NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = -16.7$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 8.5 (PCH_2CH_3), 18.0 (d, $^1J_{\text{CH}_2,\text{P}} = 28$ Hz, PCH_2CH_3), 18.5 ($2'\text{-CH}_3$), 20.3 ($4'\text{-CH}_3$), 20.5 ($2''\text{-CH}_3$), 21.2 ($4''\text{-CH}_3$), 71.6 (C-3'), 104.7 (C-2'), 106.5 (C-4'), 109.5 (d, $^2J_{1',\text{P}} = 9$ Hz, C-1'), 124.3 (m_{C} , $i\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 128.5 (C-3''), 128.7 (C-5), 130.2 (C-4), 132.8 (C-3), 133.1 (C-6), 135.9 (C-2''), 136.3 (C-1''), 136.7 (br d, $^1J_{m\text{-C},\text{F}} = 243$ Hz, $m\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 138.1 (C-4''), 138.7 (br d, $^1J_{p\text{-C},\text{F}} = 246$ Hz, $p\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 142.9 (C-2), 148.6 (br d, $^1J_{o\text{-C},\text{F}} = 243$ Hz, $o\text{-C-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), 163.2 (C-1).

^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = -167.5 ($m\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -163.5 ($p\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -133.2 ($o\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$).

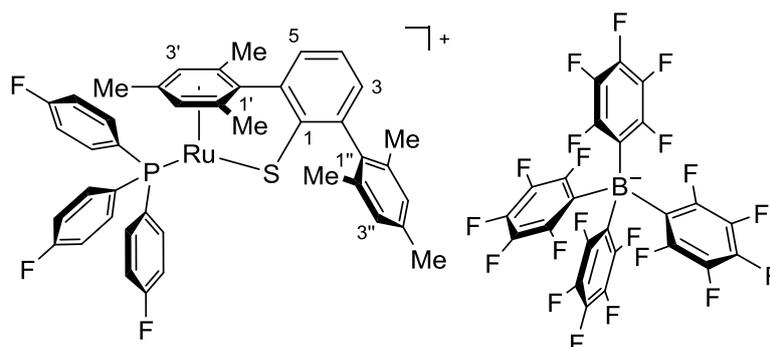
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 23.3.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{PRuS}^+ [(\text{M-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4])^+]$:

ber.	565.1632
gef.	565.1635

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.2.6 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]tris(4'-fluorophenyl)-phosphin]ruthenium(II)-[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] ([27c] $^+$ [B(C₆F₅)₄] $^-$)



[27c] $^+$ [B(C₆F₅)₄] $^-$
 $\text{C}_{66}\text{H}_{37}\text{BF}_{23}\text{PRuS}$
 $M = 1441.90$ g/mol

Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von $[(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}](\text{Cl})\text{Ru}(\text{SDmp})$ (**49c**, 50 mg, 0.063 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) mit $[\text{Na}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (70 mg, 0.099 mmol, 1.6 Äquiv.) versetzt und bei 40°C für 16 h gerührt. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ unge-

sättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27c]⁺**[B(C₆F₅)₄]⁻ (92 mg, 98%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.60 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.85 (s, 6H, 2'-CH₃), 1.94 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.71 (s, 2H, H-3'), 6.85 (s, 2H, H-3''), 7.13–7.17 (m, 6H, *m*-P_{Ar}), 7.29–7.34 (m, 6H, *o*-P_{Ar}), 7.44 (br d, ³J_{3,4} = 7.7 Hz, 1H, H-3), 7.70 (br d, ³J_{4,5} = 7.6 Hz, 1H, H-5), 7.80 (dd, ³J_{3/5,4} = 7.7 Hz, ³J_{3/5,4} = 7.6 Hz, 1H, H-4).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.7 (s).

¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 18.2 (4'-CH₃), 18.7 (2'-CH₃), 20.5 (2''-CH₃), 21.1 (4''-CH₃), 74.6 (C-3'), 107.3 (C-1'), 107.4 (C-2'), 116.1 (br d, J_{4',P} = 20 Hz, C-4'), 117.0 (dd, ²J_{*m*-C,F} = 22 Hz, ³J_{*m*-C,P} = 12 Hz, *m*-P_{Ar}), 124.3 (m_c, *i*-C-[B(C₆F₅)₄]⁻), 126.0 (dd, ¹J_{*i*-C,P} = 50 Hz, ⁴J_{*i*-C,F} = 3 Hz, *i*-P_{Ar}), 128.3 (C-3''), 128.4 (C-5), 131.0 (C-4), 132.6 (C-3), 135.5 (C-1''), 135.7 (C-2''), 136.4 (dd, ²J_{*o*-P_{Ar},P} = 15 Hz, ³J_{*o*-P_{Ar},F} = 9 Hz, *o*-P_{Ar}), 136.7 (br d, ¹J_{*m*-C,F} = 246 Hz, *m*-C-[B(C₆F₅)₄]⁻), 138.4 (C-4''), 138.7 (br d, ¹J_{*p*-C,F} = 243 Hz, *p*-C-[B(C₆F₅)₄]⁻), 142.9 (C-6), 148.6 (br d, ¹J_{*o*-C,F} = 242 Hz, *o*-C-[B(C₆F₅)₄]⁻), 163.6 (C-2), 164.5 (C-1), 166.0 (*p*-P_{Ar}).

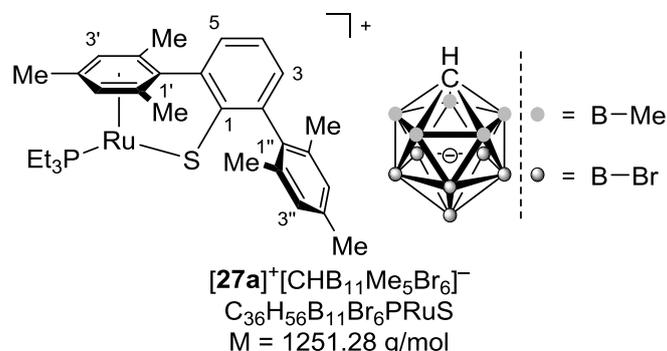
¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.5 (*m*-F-[B(C₆F₅)₄]⁻), -163.6 (*p*-F-[B(C₆F₅)₄]⁻), -133.2 (*o*-F-[B(C₆F₅)₄]⁻), -106.8 (F-P_{Ar}).

³¹P{¹H}-NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 30.0.

HRMS (ESI) für C ₄₂ H ₃₇ F ₃ PRuS ⁺ [(M-[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻) ⁺]:	ber.	763.1349
	gef.	763.1354

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.2.7 [2,6- η^6 : η^1 -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato](triethylphosphin)-ruthenium(II)-[(7,8,9,10,11,12-hexabrom-2,3,4,5,6-pentamethyl)carborat] ([27a]⁺[CHB₁₁Me₅Br₆]⁻)



Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von [(Et₃P)(Cl)Ru(SDmp)] (**49a**, 49 mg, 0.082 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (8 mL) mit [Na]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (70 mg, 0.099 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol (4 mL) aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27a]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** (95 mg, 93%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 0.19 (s, 15H, [CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 1.01 (dt, ³J_{CH₃,P} = 17.3 Hz, ³J_{CH₃,CH₂} = 7.4 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.88–1.91 (m, 12H, 2'-CH₃, PCH₂CH₃), 1.96 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.06 (br s, 1H, [CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 2.32 (s, 3H, 4''-CH₃), 2.46 (s, 3H, 4'-CH₃), 4.99 (s, 2H, H-3'), 6.93 (s, 2H, H-3''), 7.35 (d, ³J_{3,4} = 7.6 Hz, 1H, H-3), 7.71–7.74 (m, 2H, H-4, H-5).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = -12.7 (s, B(2–6)), -10.2 (s, B(7–11)), -3.5 (s, B(12)).

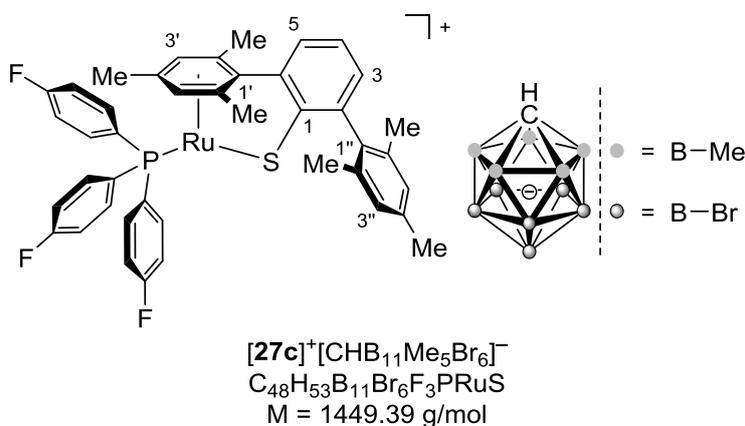
¹³C{¹H}-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = -1.8 (br m, [CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 8.64 (PCH₂CH₃), 18.0 (d, ¹J_{CH₂,P} = 28 Hz, PCH₂CH₃), 18.7 (2'-CH₃), 20.5 (4'-CH₃), 20.7 (2''-CH₃), 21.3 (4''-CH₃), 54.9 ([CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 72.9 (C-3'), 104.4 (C-2'), 106.5 (C-4'), 109.5 (C-1'), 128.5 (C-3''), 128.8 (C-5), 130.0 (C-4), 132.6 (C-3), 133.3 (C-6), 135.9 (C-2''), 136.4 (C-1''), 137.9 (C-4''), 142.8 (C-2), 163.0 (C-1).

³¹P{¹H}-NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 23.5.

HRMS (ESI) für $C_{30}H_{40}PRuS^+$ [(M-[CHB ₁₁ Me ₅ Br ₆]) ⁺]:	ber.	565.1632
	gef.	565.1631

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.2.8 [2,6-η⁶:η¹-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenylthiolato]tris[(4'-fluorophenyl)-phosphin]ruthenium(II)-[(7,8,9,10,11,12-hexabrom-2,3,4,5,6-pentamethyl)-carborat] ([27c]⁺[CHB₁₁Me₅Br₆]⁻)



Gemäß AAV 2 wurde eine Lösung von [(*p*-FC₆H₄)₃P(Cl)Ru(SDmp)] (**49c**, 10 mg, 0.013 mmol, 1.0 Äquiv.) in *o*-F₂C₆H₄ (1.0 mL) mit [Na]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (27 mg, 0.038 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt und bei 80°C für 17 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Benzol (2 mL) aufgenommen. Die entstandenen Salze wurden unter Schutzgas abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der koordinativ ungesättigte Rutheniumthiolatkomplex **[27c]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** (17 mg, 94%) wurde als grüner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.22 (s, 15H, [CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 1.65 (s, 3H, 4'-CH₃), 1.86 (s, 6H, 2'-CH₃), 1.98 (s, 6H, 2''-CH₃), 2.15 (br s, 1H, [CHB₁₁(CH₃)₅Br₆]⁻), 2.30 (s, 3H, 4''-CH₃), 4.82 (s, 2H, H-3'), 6.86 (s, 2H, H-3''), 7.16–7.20 (m, 6H, *m*-P_{Ar}), 7.30–7.35 (m, 6H, *o*-P_{Ar}), 7.43 (dd, ³J_{3,4} = 7.5 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.3 Hz, 1H, H-3), 7.76 (dd, ³J_{4,5} = 7.6 Hz, ³J_{3,5} = 1.0 Hz, 1H, H-5), 7.82 (dd, ³J_{3/5,4} = 7.7 Hz, ³J_{3/5,4} = 7.5 Hz, 1H, H-4).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -12.4 (s, B(2–6)), -10.4 (s, B(7–11)), -3.7 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -1.7$ (br m, $[\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$), 18.7 (4'- CH_3), 19.0 (2'- CH_3), 20.6 (2''- CH_3), 21.1 (4''- CH_3), 55.5 ($[\text{CHB}_{11}(\text{CH}_3)_5\text{Br}_6]^-$), 75.1 (C-3'), 107.1 (C-1'), 107.6 (C-2'), 116.1 (d, $^2J_{4',\text{P}} = 22$ Hz, C-4'), 117.1 (dd, $^2J_{m-\text{C},\text{F}} = 22$ Hz, $^3J_{m-\text{C},\text{P}} = 12$ Hz, *m*- P_{Ar}), 126.2 (dd, $^1J_{i-\text{C},\text{P}} = 49$ Hz, $^4J_{i-\text{C},\text{F}} = 3$ Hz, *i*- P_{Ar}), 128.3 (C-3''), 129.0 (C-5), 132.4 (C-4), 133.1 (C-3), 135.6 (C-1''), 135.7 (C-2''), 136.5 (dd, $^2J_{o-\text{C},\text{P}} = 14$ Hz, $^3J_{o-\text{C},\text{F}} = 9$ Hz, *o*- P_{Ar}), 138.2 (C-4''), 142.7 (C-6), 163.3 (C-1), 164.4 (C-2), 165.9 (*p*- P_{Ar}).

^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -106.9$.

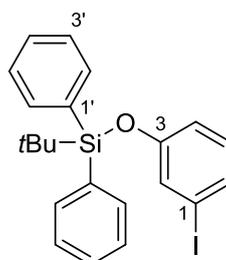
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 30.2$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{PRuS}^+$ [(M-[$\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6$]) $^+$]:	ber.	763.1349
	gef.	763.1354

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.3 Darstellung von *ortho*-Brombiphenylen

3.3.1 1-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-3-iodbenzol (38a)



38a

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{IOSi}$

$M = 458.41$ g/mol

3-Iodphenol (5.02 g, 22.8 mmol, 1.00 Äquiv.), *tert*-Butylchloridiphenylsilan (9.4 g, 34 mmol, 1.5 Äquiv.) und Imidazol (2.32 g, 34.1 mmol, 1.50 Äquiv.) wurden in DMF (25 mL) gelöst. Nach Rühren für 19 h bei 50°C wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (20 mL) beendet. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 × 25 mL) sowie gesättigter wässriger NaCl -Lösung (25 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und anschließender Filtration wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch an Kieselgel (9 × 9 cm, Cyclohexan, 500 mL, #3–9) aufgereinigt. Das Aryliodid **38a** (9.63 g, 92%) wurde als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.11$ (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-tBu}$), 6.63 (ddd, $^3J_{4,5} = 8.2$ Hz, $^4J_{2/6,4} = 2.3$ Hz, $^4J_{2/6,4} = 1.0$ Hz, 1H, H-4), 6.75 (dd, $^3J_{4/6,5} = 8.0$ Hz, $^3J_{4/6,5} = 8.0$ Hz, 1H, H-5), 7.20 (ddd, $^3J_{5,6} = 7.8$ Hz, $^4J_{2/4,6} = 1.7$ Hz, $^4J_{2/4,6} = 0.9$ Hz, 1H, H-6), 7.23 (dd, $^4J_{2,4/6} = 1.7$ Hz, $^4J_{2,4/6} = 1.9$ Hz, 1H, H-2), 7.37–7.40 (m, 4H, H-3'), 7.45–7.46 (m, 2H, H-4'), 7.69–7.71 (m, 4H, H-2').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19.6$ ($\text{CH}_3\text{-tBu}$), 26.6 ($\text{C}_q\text{-tBu}$), 94.1 (C-1), 119.2 (C-4), 128.0 (C-3'), 129.3 (C-2), 130.2 (C-4'), 130.4 (C-5)*, 130.5 (C-6)*, 132.5 (C-1'), 135.6 (C-2'), 156.3 (C-3).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -5.1$.

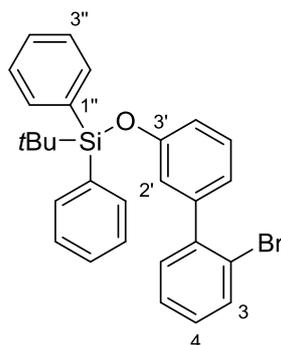
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3069, 3029, 2955, 2929, 2890, 2855, 1579, 1467, 1224, 1273, 1233, 1108, 924, 820, 771, 735, 697$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{IOSi}^+$ [(M+H) $^+$]:

ber. 459.0639

gef. 459.0622

3.3.2 2-Brom-3'-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl (**40h**)

**40h**

$C_{28}H_{27}BrOSi$
 $M = 487.51 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 3 wurde eine Mischung aus 1-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-3-iodbenzol (**38a**, 6.01 g, 13.1 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Bromphenylboronsäure (**39a**, 2.91 g, 14.5 mmol, 1.10 Äquiv.), K_2CO_3 (2.48 g, 17.9 mmol, 1.35 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (304 mg, 0.263 mmol, 2.01 Mol-%) in Benzol/Ethanol/Wasser (65/30/8.0 mL) für 17 h bei 100°C gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (8 × 14 cm, Cyclohexan:Toluol = 100:1, 1 L, 250 mL, #10–51) lieferte das *ortho*-Brombiphenyl **40h** (5.72 g, 89%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.15$ (Cyclohexan:Toluol = 100:1; Kieselgel).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 1.13$ (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 6.81 (ddd, $^3J_{4',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 2.5$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 1.0$ Hz, 1H, H-4'), 6.83 (dd, $^4J_{2',4'/6'} = 2.5$ Hz, $^4J_{2',4'/6'} = 1.7$ Hz, 1H, H-2'), 6.91 (ddd, $^3J_{5',6'} = 7.6$ Hz, $^4J_{2'/4',6'} = 1.0$ Hz, $^4J_{2'/4',6'} = 1.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.11–7.16 (m, 3H, H-4, H-6, H-5'), 2.26 (ddd, $^3J_{4/6,5} = 7.5$ Hz, $^3J_{4/6,5} = 7.5$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.2$ Hz, 1H, H-5), 7.35–7.38 (m, 4H, H-3''), 7.41–7.44 (m, 2H, H-4''), 7.59 (dd, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, $^4J_{3,5} = 1.2$ Hz, 1H, H-3), 7.74–7.76 (m, 4H, H-2'').

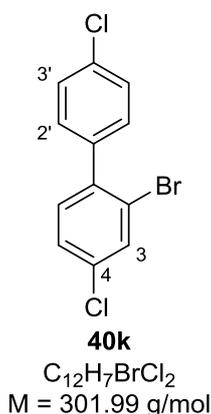
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 19.7$ (CH_3 -*t*Bu), 26.7 (C_q -*t*Bu), 119.1 (C-4'), 121.2 (C-2'), 122.4 (C-6'), 122.6 (C-2), 127.3 (C-5), 127.9 (C-3''), 128.7 (C-4)*, 128.9 (C-6)*, 130.0 (C-4''), 131.3 (C-5)*, 133.0 (C-3)**, 133.1 (C-1'')**, 135.8 (C-2''), 142.3 (C-1)***, 142.4 (C-1')***, 155.3 (C-3').

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/ppm = -5.7$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3069, 3050, 2927, 2854, 1602, 1578, 1462, 1425, 1303, 1254, 1208, 1108, 1023, 934, 821, 784, 753, 696.

HRMS (APCI) für C₂₈H₂₈BrOSi⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 487.1087
gef. 487.1086

3.3.3 2-Brom-4,4'-dichlor-1,1'-biphenyl (40k)



Gemäß AAV 3 wurde eine Mischung aus 2-Brom-4-chlor-1-iodbenzol (**38b**, 1.50 g, 4.74 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-Chlorphenylboronsäure (**39b**, 814 mg, 5.21 mmol, 1.10 Äquiv.), K₂CO₃ (891 mg, 6.45 mmol, 1.36 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (111 mg, 96.1 μmol, 2.03 Mol-%) in Benzol/Ethanol/Wasser (24/11/3.0 mL) für 20 h bei 100°C gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 16 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #18–22) lieferte das *ortho*-Brombiphenyl **40k** (923 mg, 64%) als weißen Feststoff.

Smp.: 66°C.

R_f = 0.63 (*n*-Pentan; Kieselgel).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.23 (d, ³J_{5,6} = 8.3 Hz, 1H, H-6), 7.29–7.32 (m, 2H, H-2'), 7.35 (dd, ³J_{5,6} = 8.3 Hz, ⁴J_{3,5} = 2.1 Hz, 1H, H-5), 7.39–7.42 (m, 2H, H-3'), 7.69 (d, ⁴J_{3,5} = 2.1 Hz, 1H, H-3).

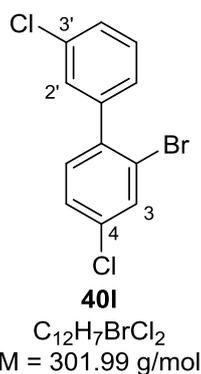
¹³C{¹H}-NMR(126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 123.0 (C-2), 127.9 (C-5), 128.5 (C-3'), 130.8 (C-2'), 131.9 (C-6), 133.0 (C-3), 134.2 (C-4)*, 134.3 (C-4')*, 138.5 (C-1'), 140.1 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3096, 3067, 1579, 1460, 1369, 1244, 1091, 1057, 1017, 999, 868, 825, 793, 722.

HRMS (APCI) für C₁₂H₇BrCl₂⁺ [M⁺]:

ber.	299.9103
gef.	299.9100

3.3.4 2-Brom-3',4-dichlor-1,1'-biphenyl (**40I**)



Gemäß AAV 3 wurde eine Mischung aus 2-Brom-4-chlor-1-iodbenzol (**38b**, 1.52 g, 4.80 mmol, 1.00 Äquiv.), 3-Chlorphenylboronsäure (**39c**, 836 mg, 5.35 mmol, 1.11 Äquiv.), K₂CO₃ (901 mg, 6.52 mmol, 1.36 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (111 mg, 96.1 μmol, 2.00 Mol-%) in Benzol/Ethanol/Wasser (24/11/3.0 mL) für 27 h bei 100°C gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 15 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #16–27) lieferte das *ortho*-Brombiphenyl **40I** (1.25 g, 86%) als farbloses Öl.

R_f = 0.53 (*n*-Pentan; Kieselgel).

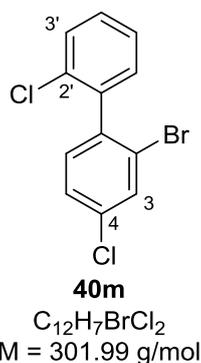
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.23 (d, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 8.3 Hz, 1H, H-Ar), 7.25–7.27 (m, 1H, H-Ar), 7.34–7.37 (m, 4H, H-Ar), 7.69 (d, ⁴J_{H-Ar,H-Ar} = 2.1 Hz, 1H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR(126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 122.9 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 133.0 (C-Ar), 134.1 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 139.9 (C-Ar), 141.8 (C-Ar).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3061, 2921, 2850, 1596, 1568, 1454, 1366, 1096, 1061, 1016, 868, 813, 783, 740, 715, 692, 665.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_7BrCl_2^+$ [M^+]:	ber.	299.9103
	gef.	299.9105

3.3.5 2-Brom-2',4-dichlor-1,1'-biphenyl (40m)



Gemäß AAV 3 wurde eine Mischung aus 2-Brom-4-chlor-1-iodbenzol (**38b**, 2.28 g, 7.19 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Chlorphenylboronsäure (**39d**, 1.24 g, 7.92 mmol, 1.10 Äquiv.), K_2CO_3 (1.39 g, 10.0 mmol, 1.39 Äquiv.), und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (167 mg, 145 μ mol, 2.01 Mol-%) in Benzol/Ethanol/Wasser (36/17/5.0 mL) für 25 h bei 100°C gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 14 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #16–29) lieferte das *ortho*-Brombiphenyl **40m** (2.02 g, 93%) als farbloses Öl.

R_f = 0.48 (*n*-Pentan; Kieselgel).

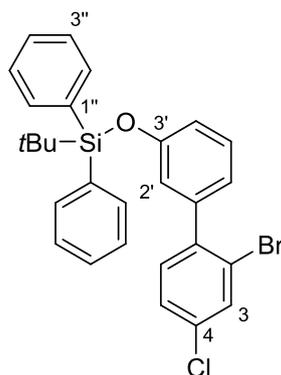
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 6.64 (dd, $^3J_{H-Ar,H-Ar}$ = 8.2 Hz, $^4J_{H-Ar,H-Ar}$ = 1.2 Hz, 1H, H-Ar), 6.82–6.89 (m, 4H, H-Ar), 7.20–7.22 (m, 1H, H-Ar), 7.46 (d, $^4J_{H-Ar,H-Ar}$ = 2.1 Hz, 1H, H-Ar).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR(126 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm = 124.5 (C-Ar), 126.7 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 132.0 (C-Ar), 132.6 (C-Ar), 133.8 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 139.3 (C-Ar), 139.5 (C-Ar).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3057, 1580, 1547, 1456, 1429, 1370, 1096, 1049, 1001, 866, 821, 796, 753, 718, 666.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_7BrCl_2^+$ [M^+]:	ber.	299.9103
	gef.	299.9106

3.3.6 2-Brom-4-chlor-3'-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl (**40n**)



40n

$C_{28}H_{26}BrClOSi$
 $M = 521.95 \text{ g/mol}$

1. Darstellung von 3-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)phenylboronsäure (**39e**):

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-3-iodbenzol (**38a**, 1.57 g, 3.42 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (15 mL) wurde tropfenweise mit *n*-BuLi (2.23M, in Hexanfraktion, 1.84 mL, 4.10 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 30 min wurde Trimethylborat (0.36 g, 3.4 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 27 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2M, 15 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether ($3 \times 15 \text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde vollständig ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

2. Darstellung von 2-Brom-4-chlor-3'-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl (**40p**):

Gemäß AAV 3 wurde eine Mischung aus zuvor hergestellter Boronsäure **39e**, 2-Brom-4-chlor-1-iodbenzol (**38b**, 1.22 g, 3.86 mmol, 1.13 Äquiv.), K_2CO_3 (539 mg, 3.90 mmol, 1.14 Äquiv.) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (80 mg, 69 μmol , 2.0 Mol-%) Benzol/Ethanol/Wasser (26/13/3.0 mL) für 21 h bei 100°C gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel ($5 \times 20 \text{ cm}$, Cyclohexan:Toluol = 30:1, 250 mL, 40 mL, #28–43) lieferte das Produkt mit geringen Mengen unbekannter Verunreinigungen, die mittels Kugelrohrdestillation (230°C , $2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) entfernt wurden. Das *ortho*-Brombiphenyl **40n** (764 mg, 43% über 2 Stufen) wurde als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.16$ (Cyclohexan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.13$ (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-tBu}$), 6.77 (dd, $^4J_{2',4'/6'} = 1.9$ Hz, $^4J_{2',4'/6'} = 2.0$ Hz, 1H, H-2'), 6.83 (ddd, $^3J_{4',5'} = 8.0$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 2.0$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 1.0$ Hz, 1H, H-4'), 6.87 (ddd, $^3J_{5',6'} = 7.9$ Hz, $^4J_{2'/4',6'} = 2.0$ Hz, $^4J_{2'/4',6'} = 1.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.03 (d, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, 1H, H-6), 7.16 (dd, $^3J_{4'/6',5'} = 8.0$ Hz, $^3J_{4'/6',5'} = 7.9$ Hz, 1H, H-5'), 7.24 (dd, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.0$ Hz, 1H, H-5), 7.36–7.39 (m, 4H, H-3''), 7.41–7.45 (m, 2H, H-4''), 7.59 (d, $^4J_{3,5} = 2.0$ Hz, 1H, H-3), 7.73–7.75 (m, 4H, H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 19.6$ ($\text{C}_q\text{-tBu}$), 26.7 ($\text{CH}_3\text{-tBu}$), 119.5 (C-4'), 121.0 (C-2'), 122.3 (C-6'), 123.0 (C-2), 127.5 (C-5), 127.9 (C-3''), 129.0 (C-5'), 130.1 (C-4''), 131.9 (C-6), 132.7 (C-3), 132.9 (C-1''), 133.7 (C-4), 135.8 (C-2''), 140.9 (C-1), 141.1 (C-1'), 155.4 (C-3').

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -5.5$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3070, 2929, 2855, 1577, 1461, 1424, 1362, 1300, 1249, 1208, 1102, 1025, 933, 868, 821, 785, 737, 694$.

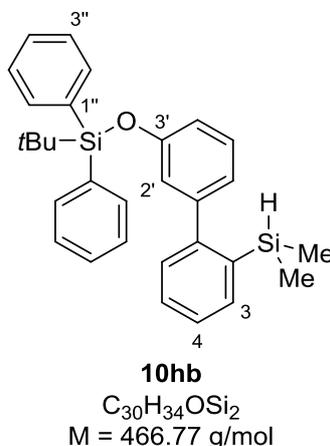
HRMS (APCI) für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrClOSi}^+ [(M+H)^+]$:

ber. 521.0698

gef. 521.0698

3.4 Darstellung von *ortho*-silylierten Biphenylen

3.4.1 (3'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl-2yl)dimethylsilan (**10hb**)



Gemäß AAV 4 wurde eine Lösung aus 2-Brom-3'-(*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl (**40h**, 3.05 g, 6.26 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (10 mL) zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (183 mg, 7.53 mmol, 1.20 Äquiv.) in THF (5 mL) getropft. Die Reaktion wurde für 2 h bei 90°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Chlordimethylsilan (0.72 g, 7.7 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (9 × 10 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 40:1, 100 mL, #7–28) lieferte das *ortho*-silylierte Biphenyl **10hb** (2.59 g, 89%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.25$ (Cyclohexan:Ethylacetat = 40:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.04$ (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 4.30 (sept, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 1H, Si–H), 6.71 (ddd, $^3J_{4',5'} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{2'/6',4'} = 2.5 \text{ Hz}$, $^4J_{2'/6',4'} = 1.0 \text{ Hz}$, 1H, H-4'), 6.84–6.87 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.06–7.11 (m, 2H, H-5', H-6), 7.31 (ddd, $^3J_{3/5,4} = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J_{3/5,4} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H-4), 7.33–7.38 (m, 5H, H-5, H-3''), 7.41–7.44 (m, 2H, H-4''), 7.58 (m, 1H, H-3), 7.73–7.75 (m, 4H, H-2'').

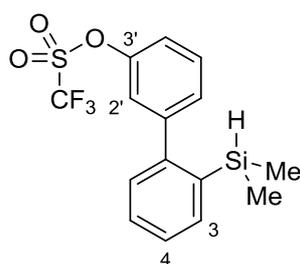
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (C_q -*t*Bu), 26.6 (CH_3 -*t*Bu), 118.6 (C-4'), 120.9 (C-2')*, 122.3 (C-6')*, 126.4 (C-4), 127.9 (C-3''), 128.7 (C-5)**, 129.1 (C-6)**, 129.2 (C-5'), 130.0 (C-4''), 133.0 (C-1''), 135.2 (C-3), 135.7 (C-2''), 136.0 (C-2), 145.2 (C-1'), 149.1 (C-1), 155.4 (C-3').

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = -18.3$ (Si–H), -5.9 (Si–O).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3049, 2956, 2930, 2892, 2856, 2113, 1576, 1462, 1426, 1300, 1247, 1206, 1109, 936, 878, 835, 789, 760, 739, 697.

HRMS (APCI) für C₃₀H₃₅OSi₂⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 467.2221
gef. 467.2213

3.4.2 (3'-Trifluormethylsulfonyl-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10ib**)



10ib

C₁₅H₁₅F₃O₃SSi
M = 360.42 g/mol

1. Darstellung von (3'-Hydroxy-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10pb**)

Eine Lösung von (3'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10hb**, 1.13 g, 2.42 mmol, 1.00 Äquiv.) in *n*-Heptan (40 mL) wurde mit DIBAL-H (1.2M in Toluol, 6.0 mL, 3.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktion wurde für 15 h bei 100°C gerührt und durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2M, 20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel nach Filtration unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 16 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1, 200 mL, 20 mL, #2–19) gereinigt und lieferte den Alkohol **10pb** (569 mg, 96%) als Mischung mit *tert*-Butyldiphenylsilan (~7 Gew.-% bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie). Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

2. Darstellung von (3'-Trifluormethylsulfonyl-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10ib**)

Eine Lösung des zuvor hergestellten Alkohols **10pb** in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde auf 0°C gekühlt und mit Ethyldiisopropylamin (0.56 g, 4.4 mmol, 2.0 Äquiv.) sowie Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.2 g, 4.3 mmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 5 min bei 0°C wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 4 h gerührt. Die organische Phase wurde mit wässriger HCl-Lösung (2M, 15 mL), gesättigter wässriger

NaHCO₃-Lösung (15 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten organische Phasen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurden das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 20 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 10:1, 100 mL, 20 mL, #6–8) aufgereinigt. Das *ortho*-silylierte Biphenyl **10ib** (545 mg, 70%) wurde als hellgelbes Öl erhalten.

R_f = 0.44 (Cyclohexan:Ethylacetat = 10:1; Kieselgel).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.07 (d, ³J_{SiH, SiCH₃} = 3.8 Hz, 6H, Si(CH₃)₂), 4.31 (sept, ³J_{SiH, SiCH₃} = 3.8 Hz, 1H, Si–H), 7.22–7.28 (m, 3H, H-Ar), 7.35–7.47 (m, 4H, H-Ar), 7.62 (dd, ³J_{3,4} = 7.2 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.4 Hz, 1H, H-3).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –3.1 (Si(CH₃)₂), 118.9 (q, ¹J_{CF₃, F} = 322 Hz, CF₃), 120.1 (C-Ar), 122.2 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 135.4 (C-Ar), 136.2 (C_q), 146.5 (C_q), 147.0 (C_q), 149.4 (C_q).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –72.9.

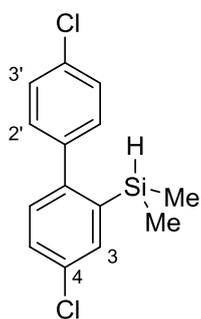
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für J = 200 Hz): δ/ppm = –18.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2960, 2123, 1610, 1574, 1462, 1420, 1240, 1204, 1125, 877, 836, 809, 761, 696.

HRMS (APCI) für C₁₅H₁₅F₃O₃SSi⁺ [M⁺]:

ber.	360.0458
gef.	360.0461

3.4.3 (4,4'-Dichlor-1,1'-biphenyl-2yl)dimethylsilan (10kb)



10kb

$C_{14}H_{14}Cl_2Si$
 $M = 281.25 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 5 wurde eine Lösung aus 2-Brom-4,4'-dichlor-1,1'-biphenyl (**40k**, 1.24 g, 4.09 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (20 mL) bei -78°C mit *n*-BuLi (2.45M in Hexanfraktion, 1.67 mL, 1.00 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 2 h bei -78°C wurde Chlordimethylsilan (0.47 g, 5.0 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 19 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #20–26) lieferte das *ortho*-silylierte Biphenyl **10kb** (756 mg, 66%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.55$ (*n*-Pentan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.12$ (d, $^3J_{SiH, SiCH_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 6H, $Si(CH_3)_2$), 4.35 (sept, $^3J_{SiH, SiCH_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 1H, Si–H), 6.78 (d, $^3J_{5,6} = 8.2 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 6.88–6.90 (m, 2H, H-2'), 7.01–7.09 (m, 2H, H-3'), 7.14 (dd, $^3J_{5,6} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{3,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.60 (d, $^4J_{3,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, H-3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -3.3$ ($Si(CH_3)_2$), 128.5 (C-3'), 129.5 (C-5), 130.8 (C-2'), 131.1 (C-6), 133.8 (C-4), 134.0 (C-4'), 135.2 (C-3), 138.8 (C-2), 141.2 (C-1'), 146.5 (C-1).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = -18.0$.

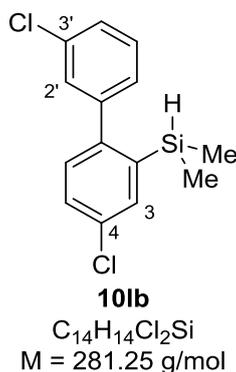
IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2957, 2124, 1457, 1249, 1138, 1092, 1003, 877, 817, 770, 727, 672$.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{14}Cl_2Si^+$ [M^+]:

ber. 280.0236

gef. 280.0238

3.4.4 (3',4-Dichlor-1,1'-biphenyl-2yl)dimethylsilan (**10b**)



Gemäß AAV 5 wurde eine Lösung aus 2-Brom-3',4-dichlor-1,1'-biphenyl (**40l**, 856 mg, 2.83 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (12 mL) bei -78°C mit *n*-BuLi (2.45M in Hexanfraktion, 1.16 mL, 1.00 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 1.5 h bei -78°C wurde Chlordimethylsilan (0.34 g, 3.6 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 21 cm, Cyclohexan, 20 mL, #20–26) lieferte das *ortho*-silylierte Biphenyl **10b** (501 mg, 63%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.61$ (Cyclohexan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.12$ (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.35 (sept, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.8 \text{ Hz}$, 1H, Si–H), 6.73 (d, $^3J_{5,6} = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 6.81 (br dd, $^3J_{4'/6',5'} = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J_{4'/6',5'} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H-5'), 6.91 (br d, $^3J_{5',6'} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H-6'), 7.08 (ddd, $^3J_{4',5'} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{2'/6',4'} = 2.2 \text{ Hz}$, $^4J_{2'/6',4'} = 1.0 \text{ Hz}$, 1H, H-4'), 7.12 (dd, $^3J_{5,6} = 8.1 \text{ Hz}$, $^4J_{5,3} = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.22 (dd, $^4J_{2',4'/6'} = 1.9 \text{ Hz}$, $^4J_{2',4'/6'} = 1.9 \text{ Hz}$, 1H, H-2'), 7.59 (d, $^4J_{3,5} = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, H-3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -3.3$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 127.5 (C-6'), 127.8 (C-4'), 129.5 (C-5)*, 129.5 (C-5)*, 129.7 (C-2'), 131.0 (C-6), 134.0 (C-4), 134.3 (C-3'), 135.2 (C-3), 138.9 (C-2), 144.7 (C-1'), 146.2 (C-1).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = -17.8$.

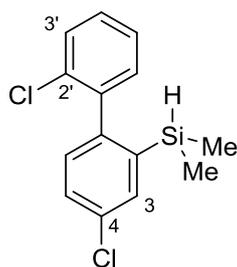
IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2957, 2123, 1595, 1563, 1544, 1453, 1408, 1368, 1250, 1139, 1095, 1079, 876, 832, 817, 785, 770, 753, 697, 677$.

HRMS (EI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Si}^+$ [M^+]:

ber. 280.0236

gef. 280.0241

3.4.5 (2',4-Dichlor-1,1'-biphenyl-2yl)dimethylsilan (10mb)

**10mb**

$C_{14}H_{14}Cl_2Si$
 $M = 281.25 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 5 wurde eine Lösung aus 2-Brom-2',4-dichlor-1,1'-biphenyl (**40m**, 1.91 g, 6.33 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (32 mL) bei -78°C mit *n*-BuLi (2.23M in Hexanfraktion, 2.84 mL, 1.00 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 1.5 h bei -78°C wurde Chlordimethylsilan (0.72 g, 7.6 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 20 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #22–32) lieferte das *ortho*-silylierte Biphenyl **10mb** (1.42 g, 80%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.51$ (*n*-Pentan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.06$ (d, $^3J_{SiH,SiCH_3} = 4.0 \text{ Hz}$, 3H, $Si(CH_3)_2$), -0.06 (d, $^3J_{SiH,SiCH_3} = 4.0 \text{ Hz}$, 3H, $Si(CH_3)_2$), 4.27 (sept, $^3J_{SiH,SiCH_3} = 3.9 \text{ Hz}$, 1H, Si–H), 6.81–6.87 (m, 3H, H-Ar), 6.98–7.00 (m, 1H, H-Ar), 7.13–7.15 (m, 1H, H-Ar), 7.19–7.21 (m, 1H, H-Ar), 7.65 (d, $^4J_{H-Ar,H-Ar} = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -3.6$ ($Si(CH_3)_2$), -3.5 ($Si(CH_3)_2$), 126.3 (C-Ar), 128.4 (C_q), 129.3 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 131.5 (C-Ar), 131.8 (C-Ar), 134.0 (C_q), 135.0 (C-Ar), 139.5 (C_q), 141.1 (C_q), 144.6 (C_q).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = -18.0$.

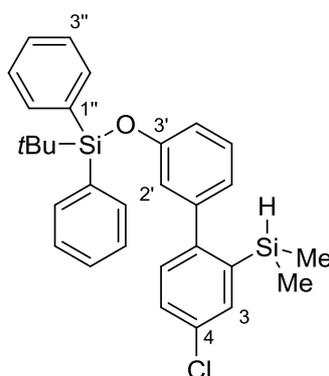
IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2957, 2121, 1453, 1429, 1249, 1138, 1099, 1062, 1035, 1004, 877, 837, 753, 716, 676$.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{14}Cl_2Si^+ [M^+]$:

ber. 280.0236

gef. 280.0200

3.4.6 (3'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-4-chlor-1,1'-biphenyl-2yl)dimethylsilan (10nb)

**10nb**

$C_{30}H_{33}ClOSi_2$
 M = 501.21 g/mol

Gemäß AAV 5 wurde eine Lösung aus 2-Brom-3'-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-4-chlor-1,1'-biphenyl (**40n**, 688 mg, 1.32 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (6 mL) bei -78°C mit *n*-BuLi (2.46M in Hexanfraktion, 0.59 mL, 1.00 Äquiv) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei -78°C wurde Chlordimethylsilan (0.15 g, 1.6 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 21 cm, Cyclohexan:Toluol = 30:1, 200 mL, 20 mL, #28–49) lieferte das *ortho*-silylierte Biphenyl **10nb** (509 mg, 77%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.36$ (Cyclohexan:Toluol = 30:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.04$ (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.9$ Hz, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 4.27 (sept, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.9$ Hz, 1H, Si–H), 6.75 (ddd, $^3J_{4',5'} = 8.1$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 2.5$ Hz, $^4J_{2'/6',4'} = 1.0$ Hz, 1H, H-4'), 6.79 (dd, $^4J_{2',4'/6'} = 2.1$ Hz, $^4J_{2',4'/6'} = 1.8$ Hz, 1H, H-2'), 6.82–6.84 (m, 1H, H-6'), 7.01 (d, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, 1H, H-6), 7.09 (dd, $^3J_{4'/6',5'} = 8.0$ Hz, $^3J_{4'/6',5'} = 7.7$ Hz, 1H, H-5'), 7.31 (dd, $^3J_{5,6} = 8.1$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-5), 7.36–7.39 (m, 4H, H-3''), 7.41–7.45 (m, 2H, H-4''), 7.51 (d, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-3), 7.73–7.75 (m, 4H, H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -3.1$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (C_q -*t*Bu), 26.6 (CH_3 -*t*Bu), 118.9 (C-4'), 120.8 (C-2'), 122.2 (C-6'), 127.9 (C-3''), 128.9 (C-5'), 129.0 (C-5), 130.1 (C-4''), 130.7 (C-6), 133.0 (C-1''), 133.0 (C-4), 134.8 (C-3), 135.7 (C-2''), 138.6 (C-2), 143.9 (C-1'), 147.3 (C-1), 155.5 (C-3').

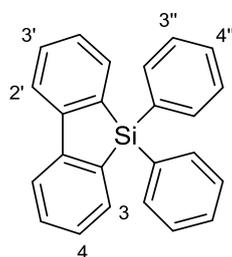
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -17.6$ (Si–H), -5.7 (Si–O).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3070, 2929, 2856, 2120, 15775, 1460, 1425, 1299, 1248, 1206, 1104, 936, 878, 824, 787, 738, 697.

HRMS (APCI) für C₃₀H₃₄ClOSi₂⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 501.1831
gef. 501.1832

3.5 Darstellung von Dibenzo[*b,d*]silolen

3.5.1 5,5-Diphenyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (11ba)



11ba
C₂₄H₁₈Si
M = 334.49 g/mol

Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus 1,1'-Biphenyl-2-ylidiphenylsilan (**10ba**, 67.3 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27a**]⁺[BAR^F₄]⁻ (14.3 mg, 10.0 μmol, 5.01 Mol-%) versetzt und für 60 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das Dibenzosilol **11ba** wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (2 × 13 cm, *n*-Pentan:CH₂Cl₂ = 20:1, 40 mL, 5 mL, #88–114) als weißer Feststoff (48 mg, 72%) erhalten.

R_f = 0.21 (*n*-Pentan:CH₂Cl₂ = 20:1; Kieselgel).

Smp.: 138°C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 7.32–7.46 (m, 8H, H-Ar), 7.51 (td, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.6 Hz, 1.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.69–7.71 (m, 4H, H-Ar), 7.83 (d, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.93 (d, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.9 Hz, 2H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 121.3 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 132.9 (C-Ar), 134.1 (C-Ar), 135.7 (C-Ar), 136.1 (C-Ar), 148.9 (C-Ar).

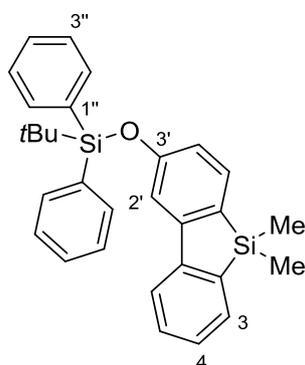
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -11.5$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3064, 2918, 2849, 1588, 1426, 1257, 1110, 742, 693$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{Si}^+$ [(M+H) $^+$]:

ber.	335.1251
gef.	335.1244

3.5.2 2-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-5,5-dimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (**11hb**)



11hb

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{OSi}_2$
 $M = 464.19$ g/mol

Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus (3'-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10hb**, 93.8 mg, 0.201 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27c**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (3.3 mg, 2.0 μmol , 1.0 Mol-%) versetzt und für 30 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das Dibenzosilol **11hb** (93 mg, 99%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11hb** (CCDC 1062904) wurden durch Lösen in *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 und langsamer Verdampfung bei Raumtemperatur erhalten.

Smp.: 139°C.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.25$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.05 (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 6.57 (dd, $^3J_{\text{H-Ar,H-Ar}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-Ar,H-Ar}} = 2.2$ Hz, 1H, H-Ar), 7.11–7.14 (m, 2H, H-Ar), 7.21–7.36 (m, 9H, H-3'', H-4'', H-Ar), 7.47 (br d, $^3J_{\text{H-Ar,H-Ar}} = 7.0$ Hz, 1H, H-Ar), 7.67–7.69 (m, 4H, H-2'').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -2.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 ($\text{C}_q\text{-tBu}$), 26.7 ($\text{CH}_3\text{-tBu}$), 112.7 (C-Ar), 119.1 (C-Ar), 120.9 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 128.0 (C-3''), 128.5 (C-Ar), 130.1 (C-4''), 130.3 (C-2)*, 132.7 (C-Ar), 133.2 (C-1''), 133.6 (C-Ar), 135.7 (C-2''), 140.0 (C-6')*, 147.7 (C-1)**, 149.8 (C-1')**, 158.1 (C-3').

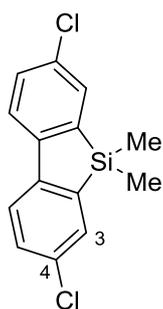
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -6.3$ (Si-O), -0.6 (Si_{Silol}).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3047, 3025, 2958, 2925, 2889, 2853, 1592, 1549, 1469, 1426, 1035, 1256, 1208, 1110, 1075, 943, 818, 773, 740, 697$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{OSi}_2^+$ [(M+H) $^+$]:

ber.	465.2064
gef.	465.2064

3.5.3 3,7-Dichlor-5,5-dimethyl-5H-dibenzo[*b,d*]silol (**11kb**)



11kb
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}$
 $M = 279.24$ g/mol

Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus (4,4'-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10kb**, 56.2 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27c**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (9.9 mg, 6.1 μmol , 3.0 Mol-%) versetzt und für 60 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das Dibenzosilol **11kb** wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (2 \times 9 cm, *n*-Pentan, 50 mL, 5 mL, #24–40) als weißer Feststoff (34 mg, 61%) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11kb** (CCDC 1062905) wurden durch Lösen in *n*-Pentan und Lagerung bei -35°C erhalten.

$R_f = 0.49$ (*n*-Pentan; Kieselgel).

Smp.: 140°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.44 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.39 (dd, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.1 Hz, 2H, H-5), 7.56 (d, $^4J_{3,5}$ = 2.1 Hz, 2H, H-3), 7.68 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, H-6).

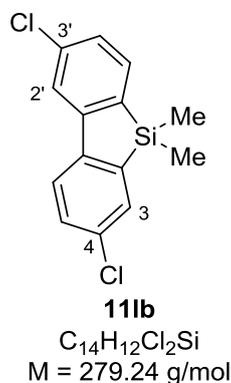
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -3.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 122.3 (C-6), 130.5 (C-5), 132.7 (C-3), 133.9 (C-4), 141.2 (C-2), 145.2 (C-1).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 1.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2955, 2920, 2851, 1553, 1441, 1377, 1239, 1138, 1084, 1061, 1000, 891, 847, 821, 775, 750, 714, 656.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}^+$ [M^+]:
ber. 278.0080
gef. 278.0080

3.5.4 2,7-Dichlor-5,5-dimethyl-5H-dibenzo[*b,d*]silol (**11b**)



Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus (3',4-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10b**, 56.5 mg, 0.201 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27c**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (9.9 mg, 6.1 μmol , 3.0 Mol-%) versetzt und für 60 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das Dibenzosilol **11b** wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (2 × 7 cm, *n*-Pentan, 35 mL, 5 mL, #4–15) als weißer Feststoff (38 mg, 68%) erhalten.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11b** (CCDC 106206) wurden durch Lösen in *n*-Pentan und Lagerung bei -35°C erhalten.

$R_f = 0.52$ (*n*-Pentan; Kieselgel).

Smp.: 90°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.43$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.27 (dd, $^3J_{4',5'} = 7.6$ Hz, $^4J_{2',4'} = 1.8$ Hz, 1H, H-4'), 7.40 (dd, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-5), 7.54 (br d, $^3J_{4',5'} = 7.6$ Hz, 1H, H-5'), 7.57 (br d, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-3), 7.69 (d, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, 1H, H-6), 7.74 (d, $^4J_{2',4'} = 1.8$ Hz, 1H, H-2').

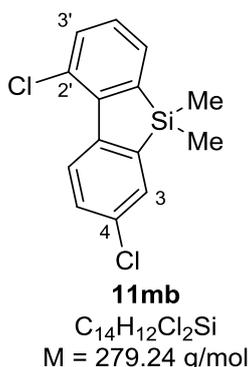
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -3.3$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 121.5 (C-2'), 122.4 (C-6), 127.6 (C-4'), 130.4 (C-5), 132.8 (C-3), 134.0 (C-5'), 134.3 (C-4), 136.8 (C-6'), 137.1 (C-3'), 142.0 (C-2), 145.0 (C-1), 148.9 (C-1').

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.3$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3064, 2960, 2920, 2850, 1881, 1580, 1542, 1449, 1383, 1242, 1140, 1091, 1057, 1016, 843, 809, 776, 714, 663$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}^+$ [M^+]:	ber.	278.0080
	gef.	278.0081

3.5.5 1,7-Dichlor-5,5-dimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (11mb)



Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus (2',4-Dichlor-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10mb**, 56.4 mg, 0.201 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27c**]⁺[BAr^{F_4}]⁻ (9.9 mg, 6.1 μmol , 3.0 Mol-%) versetzt und für 60 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das

Dibenzosilol **11mb** wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (2 × 9 cm, *n*-Pentan, 25 mL, 5 mL, #7–20) als farbloses Öl (29 mg, 52%) erhalten.

$R_f = 0.47$ (*n*-Pentan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.43$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.20 (dd, $^3J_{3'/5',4'} = 6.9$ Hz, $^3J_{3'/5',4'} = 7.0$ Hz, 1H, H-4'), 7.41–7.44 (m, 2H, H-5, H-5'), 7.51 (dd, $^3J_{3',4'} = 6.9$ Hz, $^4J_{3',5'} = 1.2$ Hz, 1H, H-3'), 7.59 (br d, $^4J_{3,5} = 2.4$ Hz, 1H, H-3), 8.83 (d, $^3J_{5,6} = 8.6$ Hz, 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -3.3$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 127.5 (C-6), 128.4 (C-4'), 130.1 (C-5), 131.1 (C-3'), 131.2 (C-6'), 132.4 (C-3), 133.7 (C-5'), 134.0 (C-4), 142.7 (C-2), 142.8 (C-1'), 143.2 (C-2'), 145.5 (C-1).

$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.1$.

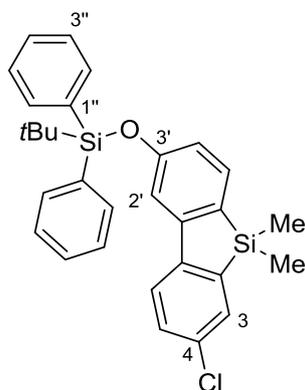
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2952, 2922, 2851, 1454, 1425, 1386, 1403, 1248, 1144, 1097, 1083, 1062, 849, 825, 760, 682$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}^+$ [M^+]:

ber. 278.0080

gef. 278.0081

3.5.6 2-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-7-chlor-5,5-dimethyl-5*H*-dibenzo[*b,d*]silol (11nb)



11nb

$C_{30}H_{31}ClOSi_2$
 $M = 499.20 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 6 wurde eine Lösung aus (3'-(*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-4-chlor-1,1'-biphenyl-2-yl)dimethylsilan (**10nb**, 100 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (0.20 mL) mit Katalysator [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (3.3 mg, 2.0 μmol, 1.0 Mol-%) versetzt und für 30 min bei 140°C in einer Mikrowelle gerührt. Das Dibenzosilol **11nb** (99 mg, 99%) wurde als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.36 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1.15 (s, 9H, CH₃-*t*Bu), 6.68 (dd, ³*J*_{4',5'} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{2',4'} = 2.2 Hz, 1H, H-4'), 7.17 (d, ⁴*J*_{2',4'} = 2.2 Hz, 1H, H-2'), 7.28–7.41 (m, 7H, H-5, H-6, H-5', H-3''), 7.44–7.47 (m, 2H, H-4''), 7.50 (d, ⁴*J*_{3,5} = 2.2 Hz, 1H, H-3), 7.77–7.78 (m, 4H, H-2'').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –3.0 (Si(CH₃)₂), 19.7 (C_q-*t*Bu), 26.7 (CH₃-*t*Bu), 112.7 (C-2'), 119.2 (C-4'), 122.1 (C-5)*, 128.0 (C-5')*, 130.0 (C-6'), 130.0 (C-4''), 130.1 (C-3''), 132.4 (C-3), 133.1 (C-1''), 133.5 (C-4), 133.8 (C-6)*, 135.7 (C-2''), 142.5 (C-2), 146.0 (C-1), 148.8 (C-1'), 158.2 (C-3').

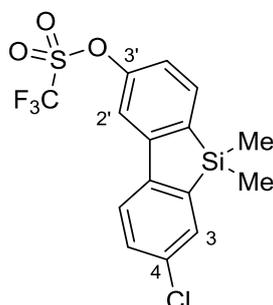
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CDCl₃, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = –6.1 (Si–O), 0.2 (Si_{Silol}).

IR (ATR): $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3070, 2955, 2929, 2892, 2856, 1591, 1546, 1461, 1426, 1387, 1300, 1246, 1206, 1110, 1058, 935, 847, 819, 778, 734, 697.$

HRMS (EI) für C₃₀H₃₁ClOSi₂⁺ [M⁺]:

ber. 498.1596
 gef. 498.1590

3.5.7 7-Chlor-2-((trifluormethylsulfonyl)oxy)-5,5-dimethyl-5H-dibenzo[*b,d*]silol (11ob)



11ob

C₁₅H₁₂ClF₃O₃SSi
M = 392.85 g/mol

1. Darstellung von 7-Chlor-2-hydroxy-5,5-dimethyl-5H-dibenzo[*b,d*]silol (11qb)

Eine Lösung von 2-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-7-chlor-5H-dibenzo[*b,d*]silol (**11nb**, 40.7 mg, 81.5 µmol, 1.00 Äquiv.) in *n*-Hexan (2 mL) wurde tropfenweise mit DIBAL-H (1.2M in Toluol, 0.20 mL, 2.9 Äquiv.) versetzt und für 7 h bei 50°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (2M, 1 mL) beendet. Nach Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (4 × 3 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte eine Mischung aus dem gewünschten Alkohol **11qb** mit *tert*-Butyldiphenylsilan, die ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

1. Darstellung von 7-Chlor-2-((trifluormethyl)oxy)-5,5-dimethyl-5H-dibenzo[*b,d*]silol (11ob)

Eine auf 0°C gekühlte Lösung aus dem oben dargestellten Alkohol **11qb** in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde mit Ethyldiisopropylamin (16 mg, 0.12 mmol, 1.5 Äquiv.) und einer Lösung aus *N*-Phenylbis(trifluoromethylsulfonyl)imid (44 mg, 0.12 mmol, 1.5 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 5 min bei 0°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 22 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (2 × 8 cm, Cyclohexan:Toluol = 9:1, 25 mL, 5 mL, #3–8) aufgereinigt. Das Dibenzosilol **11ob** (28 mg, 86% über beide Stufen) wurde als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.50 (Cyclohexan:Toluol = 9:1; Kieselgel).

Smp.: 83°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.45 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.17 (dd, $^3J_{4',5'} = 8.0$ Hz, $^4J_{2',4'} = 2.1$ Hz, 1H, H-4'), 7.43 (dd, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-5), 7.59 (br d, $^4J_{3,5} = 2.2$ Hz, 1H, H-3), 7.60 (d, $^4J_{2',4'} = 2.1$ Hz, 1H, H-2'), 7.67 (d, $^3J_{4',5'} = 8.0$ Hz, 1H, H-5'), 7.70 (d, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, 1H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -3.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 114.0 (C-2'), 118.9 (q, $^1J_{\text{CF}_3,\text{F}} = 320$ Hz, CF_3), 120.0 (C-4'), 122.7 (C-6), 130.7 (C-5), 132.9 (C-3), 134.6 (C-5'), 134.9 (C-4), 139.3 (C-6'), 142.0 (C-2), 144.3 (C-1), 149.9 (C-1'), 152.1 (C-3').

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -72.9.

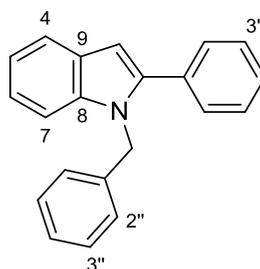
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3 , optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = 1.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2925, 2853, 1590, 1458, 1421, 1391, 1245, 1138, 1095, 1059, 901, 850, 825, 781, 731.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{SSi}^+$ [(M+H) $^+$]:	ber.	392.9990
	gef.	392.9938

3.6 Darstellung von N-geschützten Indolen

3.6.1 1-Benzyl-2-phenyl-1H-indol (34d)



34d
 $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$
 $M = 283.37$ g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (288 mg, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (40 mL) mit einer Lösung aus 2-Phenyl-1H-indol (**55a**, 1.98 g, 10.2 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (20 mL) versetzt. Nach Rühren für 2 h bei 0°C wurde Benzylbromid (1.58 mL, 2.27 g, 13.3 mmol, 1.30 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h im

Eisbad und für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 200 mL, 30 mL, #4–32) und anschließender Kugelrohrdestillation (190°C, 10⁻³ mbar) lieferte das *N*-geschützte Indol **34d** (1.24 g, 43%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.44 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1; Kieselgel).

Smp.: 92°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 5.40 (s, 2H, NCH₂Ph), 6.65 (d, ⁴J_{3,4} = 0.6 Hz, 1H, H-3), 6.99 (br d, ³J_{2,3'} = 7.3 Hz, 2H, H-2'), 7.12 (m_c, 2H, H-5, H-6), 7.19–7.28 (m, 4H, H-7, H-3'', H-4''), 7.36–7.43 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.47–7.49 (m, 2H, H-2''), 7.64–7.66 (m, 1H, H-4).

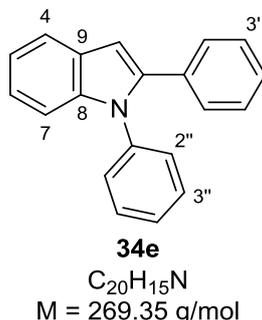
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 48.0 (NCH₂Ph), 102.7 (C-3), 110.9 (C-7), 120.5 (C-4/C-5/C-6)*, 120.9 (C-4/C-5/C-6)*, 122.2 (C-5/C-6)*, 126.4 (C-2''), 127.5 (C-4')**, 128.5 (C-4'')**, 128.9 (C-9), 129.0 (C-3')***, 129.1 (C-3'')***, 129.6 (C-2'), 133.1 (C-1'), 138.4 (C-8), 138.8 (C-1''), 142.3 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3046, 2904, 1605, 1550, 1495, 1463, 1451, 1445, 1391, 1372, 1344, 1306, 1239, 1192, 1175, 1158, 917, 847, 771, 748.

HRMS (APCI) für C₂₁H₁₈N⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	284.1434
gef.	284.1436

Elementaranalyse:	ber. C:	89.01	ber. H:	6.05	ber. N:	4.94
	gef. C:	89.14	gef. H:	6.06	gef. N:	4.67

3.6.2 1,2-Diphenyl-1*H*-indol (34e)

Gemäß einer Vorschrift von LIU^[200] wurden 2-Phenyl-1*H*-indol (**55a**, 1.50 g, 7.76 mmol, 1.00 Äquiv.), Phenyliodid (1.98 g, 9.71 mmol, 1.25 Äquiv.), K₃PO₄ (3.29 g, 15.5 mmol, 2.00 Äquiv.), *N,N'*-Dimethylethylendiamin (151 mg, 1.71 mmol, 22.0 Mol-%) und Kupfer(I)iodid (148 mg, 0.777 mmol, 10.0 Mol-%) in Toluol (15 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h bei 110°C gerührt und anschließend mit H₂O (50 mL) sowie CH₂Cl₂ (50 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurden. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (5 × 19 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 20:1, 250 mL, 30 mL, #5–17) gereinigt und lieferte das *N*-geschützte Indol **34e** (1.57 g, 75%) als hellgelben Feststoff.

R_f = 0.25 (Cyclohexan:Ethylacetat = 20:1; Kieselgel).

Smp.: 81°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 6.81 (s, 1H, H-3), 7.15–7.19 (m, 2H, H-Ar), 7.24–7.31 (m, 8H, H-7, H-Ar), 7.36–7.40 (m, 1H, H-Ar), 7.42–7.46 (m, 2H, H-Ar), 7.66–7.69 (m, 1H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 104.0 (C-3), 110.0 (C-7), 120.8 (C-Ar), 121.0 (C-Ar), 122.7 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.7 (C-8), 129.3 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 133.0 (C_q-Ar), 139.0 (C_q-Ar), 139.6 (C_q-Ar), 141.2 (C_q-Ar).

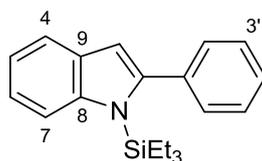
[200] W. Liu, L.-Y. Han, R.-K. Liu, L.-G. Xu, Y.-L. Bi, *Chinese Chem. Lett.* **2014**, 25, 1240–1243.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3059, 3029, 1596, 1538, 1499, 1472, 1454, 1439, 1383, 1370, 1355, 1329, 1320, 1307, 1278, 1253, 1210, 1172, 1145, 1081, 1074, 1067, 1028, 1013, 965, 931, 923, 850, 826, 792, 760, 738.

HRMS (APCI) für C₂₀H₁₆N⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 270.1277
gef. 270.1279

Elementaranalyse: ber. C: 89.19 ber. H: 5.61 ber. N: 5.20
gef. C: 89.08 gef. H: 5.62 gef. N: 4.96

3.6.3 1-Triethylsilyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34f**)



34f

C₂₀H₂₅NSi
M = 307.51 g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (288 mg, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (40 mL) mit einer Lösung aus 2-Phenyl-1*H*-indol (**55a**, 1.93 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (20 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0°C wurde Chlortriethylsilan (2.1 mL, 1.9 g, 13 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Filtration über Kieselgel (6 × 4 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 93:5:2, 250 mL) lieferte das Produkt mit geringen Mengen unbekannter Verunreinigungen, die mittels Kugelrohrdestillation (90°C, 10⁻¹ mbar) entfernt wurden. Das *N*-geschützte Indol **34f** (1.98 g, 64%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.25 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1; Kieselgel).

Smp.: 47°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.74–0.83 (m, 15H, CH₂-Et, CH₃-Et), 6.51 (d, ⁴J_{3,4} = 0.9 Hz, 1H, H-3), 7.11 (ddd, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, ³J_{6/4,5} = 7.3 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.1 Hz, 1H, H-5), 7.15

(ddd, $^3J_{5/7,6} = 7.8$ Hz, $^3J_{7/5,6} = 7.4$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.5$ Hz, 1H, H-6), 7.39–7.41 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.46–7.48 (m, 2H, H-2'), 7.57–7.59 (m, 1H, H-4), 7.60–7.63 (m, 1H, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 5.53$ ($\text{CH}_2\text{-Et}$)*, 7.00 ($\text{CH}_3\text{-Et}$)*, 107.6 (C-3), 114.4 (C-7), 120.5 (C-4)**, 120.5 (C-5)**, 121.5 (C-6), 128.2 (C-3'), 128.4 (C-4'), 130.1 (C-2'), 131.9 (C-8), 136.9 (C-1'), 143.0 (C-9), 147.1 (C-2).

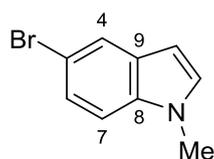
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 16.8$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3058, 2953, 2932, 2872, 1605, 1545, 1486, 1448, 1407, 1323, 1308, 1266, 1173, 1156, 1123, 1084, 1071, 1031, 1001, 990, 929, 017, 897, 848, 799, 764, 755, 738$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NSi}^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 308.1829
gef. 308.1834

Elementaranalyse:	ber. C:	78.12	ber. H:	8.19	ber. N:	4.55
	gef. C:	78.76	gef. H:	8.63	gef. N:	4.97

3.6.4 5-Brom-1-methyl-1H-indol (**8b**)



8b

$\text{C}_9\text{H}_8\text{BrN}$

$M = 210.07$ g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (735 mg, 30.1 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (100 mL) mit einer Lösung aus 5-Brom-1H-indol (**55b**, 5.00 g, 25.5 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (50 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0°C wurde Methyljodid (2.0 mL, 4.5 g, 32 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Filtration über Kieselgel (6 × 4 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 450 mL) lieferte das *N*-geschützte Indol **8b** (4.82 g, 90%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.38$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3.77$ (s, 3H, NCH_3), 6.43 (br d, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 7.05 (d, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz, 1H, H-2), 7.18 (d, $^3J_{6,7} = 8.7$ Hz, 1H, H-7), 7.30 (dd, $^3J_{6,7} = 8.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1H, H-6), 7.76 (d, $^4J_{4,6} = 1.9$ Hz, 1H, H-4).

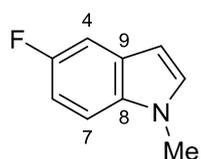
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 33.2$ (NCH_3), 100.8 (C-3), 110.9 (C-7), 112.9 (C-5), 123.5 (C-4), 124.5 (C-6), 130.2 (C-2), 130.4 (C-9), 135.6 (C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3099, 2913, 2816, 1561, 1511, 1469, 1438, 1419, 1382, 1327, 1276, 1240, 1196, 1146, 1104, 1080, 1050, 1007, 896, 869, 790, 772, 751$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrN}^+$ [M^+]:	ber.	208.9835
	gef.	208.9845

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.6.5 5-Fluor-1-methyl-1*H*-indol (**8c**)



8c

$\text{C}_9\text{H}_8\text{FN}$

$M = 149.17$ g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (481 mg, 20.1 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (50 mL) mit einer Lösung aus 5-Fluor-1*H*-indol (**55c**, 2.26 g, 16.7 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (25 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0°C wurde Methyljodid (1.3 mL, 3.0 g, 20.1 mmol, 1.20 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das *N*-geschützte Indol **8c** (2.26 g, 91%) als oranges Öl erhalten.

$R_f = 0.34$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 3.79 (s, 3H, NCH_3), 6.46 (d, $^3J_{2,3}$ = 3.0 Hz, 1H, H-3), 6.99 (ddd, $^3J_{6,7/F}$ = 9.2 Hz, $^3J_{6,7/F}$ = 9.1 Hz, $^4J_{6,4}$ = 2.6 Hz, 1H, H-6), 7.09 (d, $^3J_{2,3}$ = 3.0 Hz, 1H, H-2), 7.23 (dd, $^3J_{7,6}$ = 9.0 Hz, $^4J_{7,F}$ = 4.3 Hz, 1H, H-7), 7.29 (dd, $^3J_{4,F}$ = 9.7 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.4 Hz, 1H, H-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 33.2 (NCH_3), 100.9 (d, $^4J_{3,F}$ = 5 Hz, C-3), 105.6 (d, $^2J_{4,F}$ = 23 Hz, C-4), 109.9 (d, $^3J_{7,F}$ = 5 Hz, C-7), 110.0 (d, $^2J_{6,F}$ = 22 Hz, C-6), 129.9 (d, $^3J_{9,F}$ = 10 Hz, C-9), 130.5 (C-2), 133.5 (C-8), 158 (d, $^1J_{5,F}$ = 234 Hz, C-5).

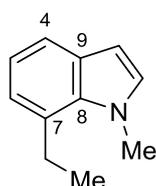
$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CDCl_3): δ/ppm = -126.6 (ddd, $^3J_{4/6,F}$ = 9.9 Hz, $^3J_{4/6,F}$ = 9.8 Hz, $^4J_{7,F}$ = 4.6 Hz).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3115, 2949, 2911, 2830, 1842, 1715, 1623, 1575, 1510, 1491, 1448, 1425, 1388, 1357, 1339, 1282, 1238, 1222, 1139, 1119, 1099, 1079, 1013, 948, 923, 857, 794, 768, 750, 731.

HRMS (APCI) für $\text{C}_9\text{H}_8\text{FN}^+$ [M^+]:	ber.	150.0719
	gef.	150.0716

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.6.6 7-Ethyl-1-methyl-1H-indol (8d)



8d

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$
M = 159.23 g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (720 mg, 30.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (100 mL) mit einer Lösung aus 7-Ethyl-1H-indol (**55d**, 3.63 g, 25.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (50 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0°C wurde Methyljodid (2.0 mL, 4.6 g, 32 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Filtration über Kieselgel (6 ×

4 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 350 mL) lieferte das *N*-geschützte Indol **8d** (3.20 g, 80%) als braunes Öl.

$R_f = 0.67$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.37$ (t, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et,CH}_3\text{-Et}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 3.13 (q, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et,CH}_3\text{-Et}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 4.04 (s, 3H, NCH_3), 6.46 (d, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz, 1H, H-3), 6.95 (d, $^3J_{2,3} = 3.1$ Hz, 1H, H-2), 6.98 (d, $^3J_{5,6} = 7.1$ Hz, 1H, H-6), 7.03 (dd, $^3J_{4,5} = 7.6$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.3$ Hz, 1H, H-5), 7.47 (dd, $^3J_{4,5} = 7.7$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.1$ Hz, 1H, H-4).

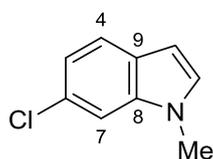
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 16.8$ ($\text{CH}_3\text{-Et}$), 25.6 ($\text{CH}_2\text{-Et}$), 36.9 (NCH_3), 101.2 (C-3), 119.1 (C-4), 119.8 (C-5), 122.6 (C-6), 127.9 (C-7), 130.2 (C-9), 130.7 (C-2), 134.8 (C-8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2965, 1684, 1600, 1525, 1488, 1463, 1445, 1409, 1383, 1330, 1312, 1251, 1214, 1165, 1115, 1085, 1062, 1009, 944, 900, 864, 792, 743, 714, 675, 644, 575, 550, 472$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}^+$ [(M+H) $^+$]:	ber.	160.1121
	gef.	160.1116

Elementaranalyse:	ber. C:	82.97	ber. H:	8.23	ber. N:	8.80
	gef. C:	83.08	gef. H:	8.48	gef. N:	8.61

3.6.7 6-Chlor-1-methyl-1*H*-indol (**8e**)



8e

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ClN}$

$M = 165.62$ g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (288 mg, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (40 mL) mit einer Lösung aus 6-Chlor-1*H*-indol (**55e**, 1.52 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (20 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0°C wurde Methyljodid (0.81 mL, 1.8 g, 13

mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Filtration über Kieselgel (6 × 4 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 400 mL) lieferte das *N*-geschützte Indol **8e** (1.59 g, 96%) als grünes Öl.

$R_f = 0.41$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3.76$ (d, $^4J_{2,\text{NCH}_3} = 1.0$ Hz, 3H, NCH_3), 6.47 (br d, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz, 1H, H-3), 7.04 (dd, $^3J_{2,3} = 3.0$ Hz, $^4J_{2,\text{NCH}_3} = 1.0$ Hz, 1H, H-2), 7.07–7.09 (m, 1H, H-4), 7.32 (br s, 1H, H-7), 7.52 (d, $^3J_{4,5} = 8.4$ Hz, 1H, H-5).

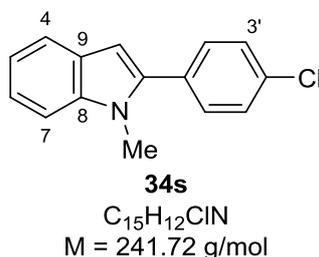
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 33.0$ (NCH_3), 101.3 (C-3), 109.4 (C-7), 120.1 (C-4), 121.8 (C-5), 127.1 (C-6), 127.7 (C-8), 129.6 (C-2), 137.2 (C-9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2934, 1612, 1565, 1511, 1471, 1457, 1418, 1333, 1322, 1300, 1231, 1205, 1002, 899, 837, 797, 753, 714$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}^+$ [(M+H) $^+$]:	ber.	166.0418
	gef.	166.0419

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.6.8 2-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-1*H*-indol (**34s**)



Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (126 mg, 5.25 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMF (18 mL) mit einer Lösung aus 2-(4-Chlorphenyl)-1*H*-indol (**55f**, 1.00 g, 4.39 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (9 mL) versetzt. Nach Rühren für 2 h bei 0°C wurde Methyljodid (0.34 mL, 0.78 g, 5.5 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad

und für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Umkristallisation aus Cyclohexan lieferte das *N*-geschützte Indol **34s** (828 mg, 78%) als hellgrüne Kristalle.

$R_f = 0.19$ (Cyclohexan; Kieselgel).

Smp.: 122°C.

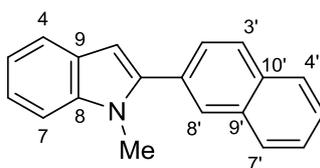
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 3.73$ (s, 3H, NCH_3), 6.57 (d, $^4J_{3,4} = 0.7$ Hz, 1H, H-3), 7.14 (br dd, $^3J_{5,6} = 7.5$ Hz, $^3J_{4,5} = 7.5$ Hz, 1H, H-5), 7.26 (br dd, $^3J_{6,7} = 7.6$ Hz, $^3J_{5,6} = 7.6$ Hz, 1H, H-6), 7.39 (dd, $^3J_{6,7} = 8.3$ Hz, $^4J_{5,7} = 0.7$ Hz, 1H, H-7), 7.46–7.51 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.63 (br d, $^3J_{3,4} = 7.9$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 31.5$ (NCH_3), 102.2 (C-3), 110.1 (C-7), 120.3 (C-5), 120.8 (C-4), 122.2 (C-6), 128.4 (C-9), 129.1 (C-2')*, 131.0 (C-3')*, 131.8 (C-1'), 134.2 (C-4'), 139.1 (C-8), 140.7 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3050, 2942, 1911, 1659, 1358, 1464, 1431, 1404, 1357, 1338, 1315, 1240, 1211, 1178, 1170, 1130, 1092, 1020, 1006, 923, 836, 798, 732, 719, 662, 596, 581, 539, 494$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{CIN}^+ [(M+H)^+]$:
ber. 242.0731
gef. 242.0726

Elementaranalyse:	ber. C: 74.54	ber. H: 5.00	ber. N: 5.79
	gef. C: 75.05	gef. H: 5.39	gef. N: 5.49

3.6.9 1-Methyl-2-(naphthalin-2-yl)-1*H*-indol (**34t**)**34t**C₁₉H₁₅N

M = 257.34 g/mol

Gemäß AAV 7 wurde eine Suspension aus ölfreiem NaH (121 mg, 5.04 mmol, 1.19 Äquiv.) in DMF (16 mL) mit einer Lösung aus 2-(Naphthalin-2-yl)-1*H*-indol (**55g**, 1.03 g, 4.23 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (8 mL) versetzt. Nach Rühren für 2 h bei 0°C wurde Methyljodid (0.34 mL, 0.78 g, 5.5 mmol, 1.3 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Eisbad und für weitere 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung mittels Umkristallisation aus Cyclohexan und Ethylacetat (v:v = 3:1) lieferte das *N*-geschützte Indol **34t** (801 mg, 74%) als braune Kristalle.

R_f = 0.19 (Cyclohexan; Kieselgel).

Smp.: 152°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 3.82 (s, 3H, NCH₃), 6.69 (d, ⁴J_{3,4} = 0.7 Hz, 1H, H-3), 7.17 (br dd, ³J_{4/6,5} = 7.6 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.28 (br dd, ³J_{5/7,6} = 7.8 Hz, ³J_{5/7,6} = 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.43 (dd, ³J_{6,7} = 8.3 Hz, ⁴J_{5,7} = 0.6 Hz, 1H, H-7), 7.56 (m_c, 2H, H-5', H-6'), 7.65–7.71 (m, 2H, H-4, H-2'), 7.91–7.99 (m, 3H, H-3', H-4', H-7'), 8.02 (s, 1H, H-8').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 31.7 (NCH₃), 102.3 (C-3), 110.1 (C-7), 120.2 (C-5), 120.8 (C-2'), 122.1 (C-6), 126.8 (C-5')*, 126.9 (C-6')*, 127.6 (C-4), 128.1 (C-3')**, 128.5 (C-4')**, 128.5 (C-7')**, 128.6 (C-9), 128.6 (C-8')**, 130.7 (C-1'), 133.2 (C-9'), 133.7 (C-10'), 139.1 (C-8), 142.0 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3049, 2927, 1600, 1498, 1462, 1429, 1386, 1355, 1341, 1304, 1272, 1235, 1207, 1166, 1145, 1126, 1099, 1013, 944, 899, 864, 790, 751, 729, 675, 645, 603, 575, 549, 480, 475, 454.

HRMS (ESI) für C₁₉H₁₆N⁺ [(M+H)⁺]:

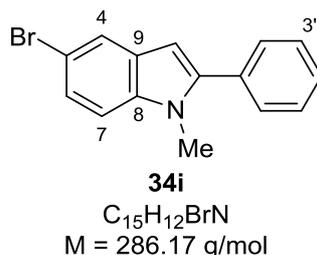
ber. 258.1277

gef. 258.1269

Elementaranalyse:	ber. C: 88.68	ber. H: 5.88	ber. N: 5.44
	gef. C: 88.92	gef. H: 5.97	gef. N: 5.37

3.7 Darstellung von 2-arylsubstituierten Indolen

3.7.1 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**)



Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 5-Brom-1-methyl-1*H*-indol (**8b**, 4.64 g, 22.1 mmol, 1.00 Äquiv.), Iodbenzol (**38c**, 4.9 mL, 9.0 g, 44 mmol, 2.0 Äquiv.), Palladium(II)acetat (496 mg, 2.21 mmol, 10.0 Mol-%), Ag_2O (3.9 g, 17 mmol, 0.77 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (5.6 g, 34 mmol, 1.5 Äquiv.) in DMF (45 mL) für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (7 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 650 mL, 30 mL, #9–21) aufgereinigt. Anschließende Umkristallisation aus Ethylacetat lieferte die Titelverbindung **34i** (4.33 g, 69%) als blassgelbe Kristalle.

$R_f = 0.27$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1; Kieselgel).

Smp.: 109°C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 3.73$ (s, 3H, NCH_3), 6.51 (s, 1H, H-3), 7.26 (d, $^3J_{6,7} = 8.5$ Hz, 1H, H-7), 7.32 (dd, $^3J_{6,7} = 8.6$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1H, H-6), 7.42–7.45 (m, 1H, H-4'), 7.48–7.54 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.74 (d, $^4J_{4,6} = 1.7$ Hz, 1H, H-4).

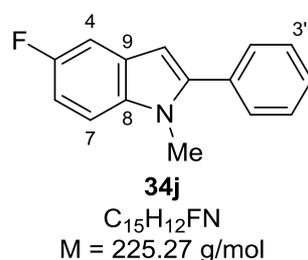
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 31.7$ (NCH_3), 101.3 (C-3), 111.6 (C-7), 113.2 (C-5), 123.1 (C-4), 124.6 (C-6), 128.6 (C-4'), 129.0 (C-2')*, 129.7 (C-3')*, 130.1 (C-9), 132.7 (C-1'), 137.5 (C-8), 143.3 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3061, 1958, 1908, 1848, 1600, 1579, 1535, 1486, 1468, 1426, 1379, 1326, 1280, 1204, 1180, 1157, 1141, 1103, 1077, 1055, 1032, 1009, 917, 905, 874, 822, 789, 759, 747.

HRMS (ESI) für C₁₅H₁₃BrN⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 286.0226
gef. 286.0222

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.7.2 5-Fluor-1-methyl-2-phenyl-1H-indol (34j)



Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 5-Fluor-1-methyl-1H-indol (**8c**, 1.00 g, 6.70 mmol, 1.00 Äquiv.), Iodbenzol (**38c**, 1.50 mL, 2.73 g, 13.4 mmol, 2.00 Äquiv.), Palladium(II)acetat (150 mg, 0.668 mmol, 9.97 Mol-%), Ag₂O (1.2 g, 5.2 mmol, 0.78 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (1.67 g, 9.99 mmol, 1.49 Äquiv.) in DMF (13 mL) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 100 mL, 20 mL, #13–20) aufgereinigt. Anschließende Umkristallisation aus Cyclohexan lieferte die Titelverbindung **34j** (851 mg, 56%) als weiße Kristalle.

R_f = 0.29 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1; Kieselgel).

Smp.: 107°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 3.74 (s, 3H, NCH₃), 6.53 (s, 1H, H-3), 6.97–7.02 (m, 1H, H-6), 7.25–7.29 (m, 1H, H-4), 7.31 (dd, ³J_{6,7} = 8.9 Hz, ⁴J_{7,F} = 4.5 Hz, 1H, H-7), 7.41–7.46 (m, 1H, H-4'), 7.47–7.55 (m, 4H, H-2', H-3').

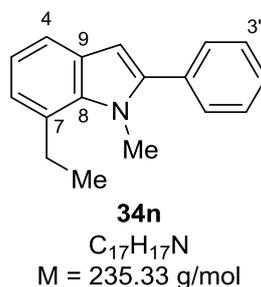
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 31.7 (NCH₃), 101.8 (d, $^4J_{3,\text{F}}$ = 5 Hz, C-3), 105.3 (d, $^2J_{4,\text{F}}$ = 23 Hz, C-4), 110.0 (d, $^2J_{6,\text{F}}$ = 26 Hz, C-6), 110.7 (d, $^3J_{7,\text{F}}$ = 10 Hz, C-7), 128.5 (C-4'), 128.6 (d, $^3J_{9,\text{F}}$ = 11 Hz, C-9), 129.0 (C-2')*, 129.7 (C-3')*, 132.9 (C-1'), 135.6 (C-8), 143.7 (C-2), 158.5 (d, $^1J_{5,\text{F}}$ = 233 Hz, C-5).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3058, 1817, 1619, 1584, 1475, 1443, 1430, 1392, 1364, 1338, 1276, 1231, 1209, 1186, 1158, 1120, 1096, 1074, 1033, 1011, 953, 922, 908, 865, 843, 789, 777, 757, 732, 702, 693, 677, 664, 601, 562, 486, 442.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FN}^+$ [(M+H)⁺]:
ber. 226.1027
gef. 226.1024

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.7.3 7-Ethyl-1-methyl-1*H*-indol (34n)



Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 7-Ethyl-1-methyl-1*H*-indol (**8d**, 1.23 g, 7.70 mmol, 1.00 Äquiv.), Iodbenzol (**38c**, 1.70 mL, 3.10 g, 15.2 mmol, 1.97 Äquiv.), Palladium(II)acetat (180 mg, 0.802 mmol, 10.4 Mol-%), Ag_2O (1.34 g, 5.80 mmol, 0.753 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (1.94 g, 11.6 mmol, 1.51 Äquiv.) in DMF (15 mL) für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (7 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 300 mL, 20 mL, #4–21) aufgereinigt. Anschließende Umkristallisation aus *n*-Pentan und *tert*-Butylmethylether (v:v = 5:1) lieferte die Titelverbindung **34n** (1.20 g, 66%) als blassgelbe Kristalle.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1; Kieselgel).

Smp.: 87°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.39 (t, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et,CH}_3\text{-Et}}$ = 7.5 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 3.18 (q, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et,CH}_3\text{-Et}}$ = 7.5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 3.90 (s, 3H, NCH_3), 6.54 (s, 1H, H-3), 7.00–7.05 (m, 2H, H-4, H-6), 7.40–7.46 (m, 2H, H-5, H-4'), 7.47–7.51 (m, 2H, H-3'), 7.51–7.54 (m, 2H, H-2').

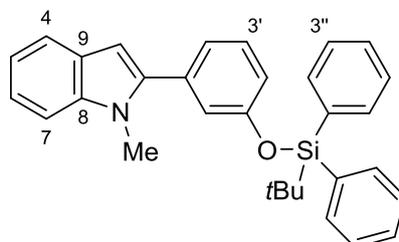
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 16.9 ($\text{CH}_3\text{-Et}$), 26.1 ($\text{CH}_2\text{-Et}$), 34.8 (NCH_3), 102.9 (C-3), 118.8 (C-5), 120.5 (C-4), 123.4 (C-6), 128.2 (C-4'), 128.7 (C-7), 128.8 (C-3'), 129.8 (C-9), 130.0 (C-2'), 133.5 (C-1'), 137.5 (C-8), 143.4 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3032, 2965, 1601, 1316, 1208, 1178, 1159, 1105, 1076, 1033, 1009, 919, 889, 872, 859, 808, 763, 748, 700, 663, 586.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 236.1434
gef. 236.1431

Elementaranalyse: ber. C: 86.77 ber. H: 7.28 ber. N: 5.95
gef. C: 87.11 gef. H: 7.43 gef. N: 5.84

3.7.4 2-(3-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)phenyl)-1-methyl-1*H*-indol (34o)



34o
 $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NOSi}$
M = 461.68 g/mol

Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 1-Methyl-1*H*-indol (**8a**, 580 mg, 4.42 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-((*tert*-Butyldiphenylsilyloxy)-3-iodbenzol (**38a**, 4.05 g, 8.83 mmol, 2.00 Äquiv.), Palladium(II)acetat (99 mg, 0.44 mmol, 10 Mol-%), Ag_2O (770 mg, 3.32 mmol, 0.751 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (1.11 g, 6.64 mmol, 1.50 Äquiv.) in DMF (9.0 mL) für 71 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (5 × 15 cm, Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 10:1, 600 mL, 20 mL, #7–17) lieferte die Titelverbindung **34o** (650 mg, 32%) als blassgelbes Öl.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 10:1; Kieselgel).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 1.13 (s, 9H, CH₃-tBu), 3.37 (s, 3H, NCH₃), 6.36 (d, ⁴J_{3,4} = 0.7 Hz, 1H, H-3), 6.83 (dd, ⁴J_{2'14',6'} = 2.2 Hz, ⁴J_{2'14',6'} = 1.8 Hz, 1H, H-6'), 6.90 (ddd, ³J_{3',4'} = 8.2 Hz, ⁴J_{2'16',4'} = 2.5 Hz, ⁴J_{2'16',4'} = 1.0 Hz, 1H, H-4'), 7.04–7.08 (m, 2H, H-5, H-2'), 7.17 (ddd, ³J_{5/7,6} = 7.7 Hz, ³J_{5/7,6} = 7.7 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.2 Hz, 1H, H-6), 7.22–7.28 (m, 2H, H-3', H-7), 7.38–7.42 (m, 4H, H-3''), 7.43–7.47 (m, 2H, H-4''), 7.53 (br d, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, 1H, H-4), 7.74–7.78 (m, 4H, H-2'').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 19.7 (C_q-tBu), 26.7 (CH₃-tBu), 31.2 (NCH₃), 101.6 (C-3), 109.9 (C-7), 119.8 (C-4'), 120.0 (C-5), 120.6 (C-4), 120.9 (C-6'), 121.9 (C-6), 122.7 (C-2'), 128.3 (2C, C-9, C-3''), 129.9 (C-3'), 130.5 (C-4''), 133.1 (C-1''), 134.2 (C-1'), 136.0 (C-2''), 138.8 (C-8), 141.6 (C-2), 156.0 (C-5').

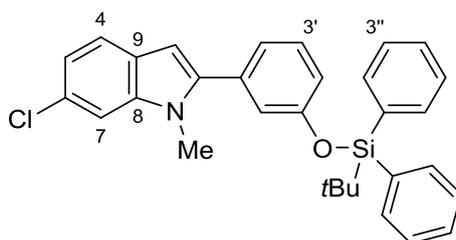
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ /ppm = –5.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3051, 2956, 2931, 1891, 1857, 1599, 1578, 1542, 1460, 1426, 1382, 1359, 1338, 1309, 1270, 1232, 1180, 1161, 1105, 1035, 999, 938, 820, 778, 732.

HRMS (ESI) für C ₃₁ H ₃₂ NOSi ⁺ [(M+H) ⁺]:	ber.	462.2248
	gef.	462.2231

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.7.5 6-Chlor-2-(3-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)phenyl)-1*H*-indol (**34p**)

**34p**

$C_{31}H_{30}ClNOSi$
 $M = 496.12 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 6-Chlor-1-methyl-1*H*-indol (**8e**, 348 mg, 2.10 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-3-iodbenzol (**38a**, 1.93 g, 4.20 mmol, 2.00 Äquiv.), Palladium(II)acetat (47 mg, 0.21 mmol, 10 Mol-%), Ag_2O (365 mg, 1.58 mmol, 0.750 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (527 mg, 3.15 mmol, 1.50 Äquiv.) in DMF (4.0 mL) für 52 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (6 × 10 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 200 mL, 20 mL, #15–73) lieferte das Produkt mit geringen Mengen unbekannter Verunreinigungen, die mittels Kugelrohrdestillation (200°C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) entfernt wurden. Die Titelverbindung **34p** (687 mg, 66%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.38$ (*tert*-Butylmethylether = 40:1; Kieselgel).

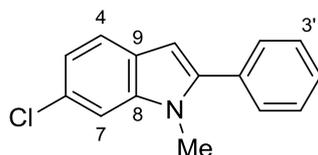
1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 1.13$ (s, 9H, CH_3 -*t*Bu), 3.32 (s, 3H, NCH_3), 6.35 (d, $^4J_{3,4} = 0.7$ Hz, 1H, H-3), 6.81 (dd, $^4J_{2'/4',6'} = 2.1$ Hz, $^4J_{2'/4',6'} = 1.8$ Hz, 1H, H-6'), 6.93 (ddd, $^3J_{2',3'} = 8.2$ Hz, $^4J_{2',4'/6'} = 2.6$ Hz, $^4J_{2',4'/6'} = 1.0$ Hz, 1H, H-2'), 7.03–7.05 (m, 2H, H-5, H-3'), 7.24 (d, $J_{3',4'} = 7.9$ Hz, 1H, H-4'), 7.27 (br s, 1H, H-7), 7.38–7.42 (m, 4H, H-3''), 7.44–7.47 (m, 3H, H-4, H-4''), 7.75–7.77 (m, 4H, H-2'').

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 19.7$ (C_q -*t*Bu), 26.6 (CH_3 -*t*Bu), 31.3 (NCH_3), 101.7 (C-3), 110.0 (C-7), 120.0 (C-2'), 120.6 (C-5), 120.8 (C-6'), 121.6 (C-4), 122.6 (C-3'), 126.8 (C-9), 127.5 (C-6), 128.3 (C-3''), 130.0 (C-4'), 130.5 (C-4''), 133.1 (C-1''), 133.6 (C-1'), 136.0 (C-2''), 139.1 (C-8), 142.5 (C-2), 156.0 (C-5').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 3072, 2930, 2857, 1597, 1579, 1530, 1471, 1456, 1427, 1347, 1324, 1310, 1273, 1228, 1185, 1107, 1063, 1034, 999, 950, 914, 879, 821, 796, 732, 698, 663.$

HRMS (APCI) für $C_{31}H_{31}ClNOSi^+$ [(M+H)⁺]:
ber. 496.1858
gef. 496.1861

3.7.6 6-Chlor-1-methyl-1*H*-indol (**34q**)



34q
 $C_{15}H_{12}ClN$
M = 241.72 g/mol

Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 6-Chlor-1-methyl-1*H*-indol (**8e**, 535 mg, 3.23 mmol, 1.00 Äquiv.), Iodbenzol (**38d**, 0.73 mL, 1.3 g, 6.5 mmol, 2.0 Äquiv.), Palladium(II)acetat (73 mg, 0.33 mmol, 10 Mol-%), Ag_2O (561 mg, 2.42 mmol, 0.749 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (810 mg, 4.85 mmol, 1.50 Äquiv.) in DMF (6.0 mL) für 46 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (5 × 14 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 300 mL, 20 mL, #5–10) lieferte die Titelverbindung **34q** (588 mg, 75%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.33 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1; Kieselgel).

Smp.: 97°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 3.71 (s, 3H, NCH_3), 6.55 (d, $^4J_{3,4} = 0.8$ Hz, 1H, H-3), 7.09 (dd, $^3J_{4,5} = 8.3$ Hz, $^4J_{5,7} = 1.8$ Hz, 1H, H-5), 7.39 (br s, 1H, H-7), 7.41–7.45 (m, 1H, H-4'), 7.48–7.54 (m, 5H, H-4, H-2', H-3').

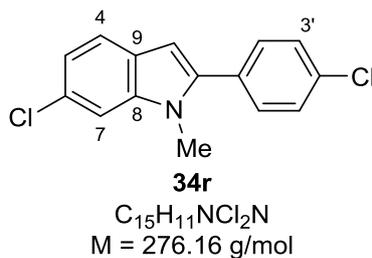
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 31.7 (NCH_3), 101.9 (C-3), 110.1 (C-7), 120.6 (C-5), 121.6 (C-4), 127.0 (C-9), 127.6 (C-6), 128.5 (C-4'), 129.0 (C-3'), 129.7 (C-2'), 132.8 (C-1'), 139.3 (C-8), 142.9 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2943, 1604, 1538, 1485, 1452, 1418, 1375, 1344, 1321, 1288, 1234, 1207, 1154, 1134, 1106, 1075, 1061, 1032, 1008, 915, 818, 810, 783, 771, 756, 736, 701, 771, 756, 736, 701.

HRMS (ESI) für C ₁₅ H ₁₃ ClN ⁺ [(M+H) ⁺]:	ber.	242.0731
	gef.	242.0735

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.7.7 6-Chlor-2-(4-chlorphenyl)-1H-indol (34r)



Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 6-Chlor-1-methyl-1H-indol (**8e**, 501 mg, 3.02 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-Chlor-1-iodbenzol (**38e**, 1.44 g, 6.04 mmol, 2.00 Äquiv.), Palladium(II)acetat (37 mg, 0.16 mmol, 5.4 Mol-%), Ag₂O (530 mg, 2.29 mmol, 0.756 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (757 mg, 4.53 mmol, 1.50 Äquiv.) in DMF (6.0 mL) für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 19 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 150 mL, 20 mL, #13–36) lieferte die Titelverbindung **34r** (697 mg, 84%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.36 (*tert*-Butylmethylether = 40:1; Kieselgel).

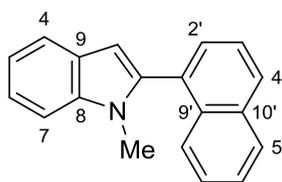
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 3.69 (s, 3H, NCH₃), 6.54 (d, ⁴J_{3,4} = 0.6 Hz, 1H, H-3), 7.10 (dd, ³J_{4,5} = 8.4 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.8 Hz, 1H, H-5), 7.38 (br s, 1H, H-7), 7.47 (m_c, 4H, H-2', H-3'), 7.53 (d, ³J_{4,5} = 8.3 Hz, 1H, H-4).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 31.7 (NCH₃), 102.3 (C-3), 110.1 (C-7), 120.8 (C-5), 121.7 (C-4), 126.9 (C-9), 127.9 (C-6), 129.2 (C-2')*, 131.0 (C-3')*, 131.3 (C-1'), 134.5 (C-4'), 139.4 (C-8), 141.6 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1607, 1565, 1531, 1481, 1466, 1455, 1403, 1375, 1348, 1326, 1291, 1237, 1205, 1181, 1165, 1132, 1105, 1089, 1008, 950, 917, 841, 833, 815, 767, 739, 716, 665.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{12}Cl_2N^+ [(M+H)^+]$:	ber.	276.0341
	gef.	276.0343

3.7.8 1-Methyl-2-(naphthalin-1-yl)-1*H*-indol (**34u**)



34u
 $C_{19}H_{15}N$
 $M = 257.34 \text{ g/mol}$

Gemäß AAV 8 wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 1-Methyl-1*H*-indol (**8a**, 1.47 g, 11.2 mmol, 1.00 Äquiv.), 1-Iodnaphthalin (**38f**, 3.50 g, 13.8 mmol, 1.23 Äquiv.), Palladium(II)-acetat (130 mg, 0.579 mmol, 5.17 Mol-%), Ag_2O (2.01 g, 8.67 mmol, 0.774 Äquiv.) und *o*-Nitrobenzoesäure (2.93 g, 17.5 mmol, 1.57 Äquiv.) in DMF (40 mL) für 45 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 17 cm, Cyclohexan:Toluol = 100:1, 200 mL, 20 mL, #54–119) lieferte das Produkt mit geringen Mengen an Startmaterial, das mittels Kugelrohrdestillation (80°C, 10^{-3} mbar) entfernt wurde. Die Titelverbindung **34u** (807 mg, 28%) wurde als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.41$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1; Kieselgel).

Smp.: 106°C.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 3.50 (s, 3H, NCH_3), 6.63 (s, 1H, H-3), 7.18 (dd, $^3J_{4/6,5} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{4/6,5} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.29 (ddd, $^3J_{5/7,6} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{7/5,6} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{4,6} = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 7.42–7.48 (m, 2H, H-7, H-Ar), 7.54 (ddd, $^3J_{H-Ar,H-Ar} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{H-Ar,H-Ar} = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J_{H-Ar,H-Ar} = 0.9 \text{ Hz}$, 1H, H-Ar), 7.57–7.76 (m, 2H, H-Ar, H-Ar), 7.68–7.72 (m, 2H, H-4, H-Ar), 7.96–7.99 (m, 2H, H-Ar, H-Ar).

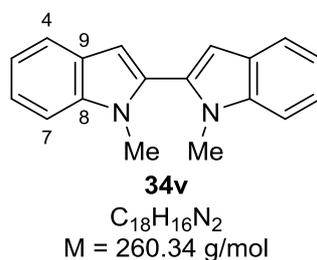
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ /ppm = 31.1 (NCH_3), 103.3 (C-3), 109.9 (C-7), 120.1 (C-5), 120.8 (C-4), 121.9 (C-6), 125.6 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 128.6 (C-9), 128.7 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.4 (C-Ar), 131.0 (C_q -Ar), 133.4 (C_q -Ar), 134.0 (C_q -Ar), 138.2 (C-8), 139.9 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3052, 2935, 1595, 1545, 1501, 1464, 1429, 1393, 1359, 1337, 1310, 1262, 1237, 1227, 1165, 1127, 1095, 1012, 969, 924, 894, 870, 840, 808, 783, 770, 748.

HRMS (APCI) für C₁₉H₁₆N⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 258.1277
gef. 258.1278

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.7.9 1,1'-Dimethyl-1*H*,1'*H*-2,2-bisindol (**34v**)



Gemäß einer Vorschrift von PINDUR^[201] wurde eine Lösung aus 1-Methyl-1*H*-indol (**8a**, 504 mg, 3.84 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et₂O (10 mL) bei 0°C tropfenweise mit *n*-BuLi (2.9M in Hexanfraktion, 1.5 mL, 4.4 mmol, 1.1 Äquiv.) versetzt und nach beendeter Zugabe für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und portionsweise mit CuCl₂ (260 mg, 1.93 mmol, 0.50 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 2 h unter Rückfluss und für 13 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 × 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (30 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation des Rohprodukts durch Lösen in CH₂Cl₂ und Überschichten mit *n*-Pentan lieferte bei -35°C die Titelverbindung **34v** (195 mg, 39%) als braune Kristalle.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ /ppm = 3.05 (s, 6H, NCH₃), 6.60 (d, ⁴J_{3,4} = 0.7 Hz, 2H, H-3), 7.12 (br d, ³J_{6,7} = 8.1 Hz, 2H, H-7), 7.25 (ddd, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.4 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.0 Hz, 2H, H-5), 7.30 (ddd, ³J_{5/7,6} = 7.6 Hz, ³J_{5/7,6} = 7.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.1 Hz, 2H, H-6), 7.73 (br d, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, 2H, H-4).

[201] U. Pindur, M-H. Kim, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6427–6438.

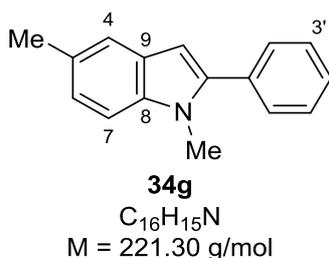
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 30.3 (NCH₃), 104.8 (C-3), 110.1 (C-7), 120.5 (C-5), 121.3 (C-4), 122.6 (C-6), 128.5 (C-9), 131.7 (C-8), 138.6 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3052, 2922, 1465, 1443, 1417, 1350, 1320, 1303, 1236, 1181, 1160, 1131, 1100, 1006, 922, 816, 791, 745, 731, 726, 677, 654, 577, 497.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2^+$ [(M+H)⁺]:
 ber. 261.1386
 gef. 261.1389

3.8 Darstellung von C5-substituierten Indolen

3.8.1 1,5-Dimethyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34g**)



Gemäß einer modifizierten Vorschrift von RIZZO^[202] wurde 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**, 1.00 g, 3.49 mmol, 1.00 Äquiv.) und Dichlorido[1,3-bis(diphenylphosphin)propan]nickel(II) (97 mg, 0.18 mmol, 5.3 Mol-%) in Et_2O (80 mL) vorgelegt und mit Methylmagnesiumbromid (~3M in Et_2O , 2.0 mL, ~7 mmol, ~2 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 35°C gerührt und durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (30 mL) beendet. Nach Trennen der Phasen wurde die organische Phase mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung (30 mL), H_2O (30 mL) und gesättigter wässriger NaCl -Lösung (30 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Ethylacetat (3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und filtriert, bevor die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurden. Das Rohprodukt wurde durch Filtration über Kieselgel (6 × 4 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 300 mL) und anschließender Umkristallisation aus Cyclohexan aufgereinigt. Die Titelverbindung **34g** (480 mg, 62%) wurde als weiße Kristalle erhalten.

$R_f = 0.68$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1; Kieselgel).

[202] R. J. Buck, M. Park, Z. Wang, D. R. Prudhomme, C. J. Rizzo, *Org. Synth.* **2000**, 77, 153.

Smp.: 122°C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.45 (s, 3H, 5- CH_3), 3.72 (s, 3H, NCH_3), 6.46 (d, $^4J_{3,4}$ = 0.7 Hz, 1H, H-3), 7.06 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.5 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1H, H-6), 7.26 (d, $^3J_{6,7}$ = 8.3 Hz, 1H, H-7), 7.38–7.42 (m, 2H, H-4, H-4'), 7.46–7.50 (m, 2H, H-3'), 7.52–7.55 (m, 2H, H-2').

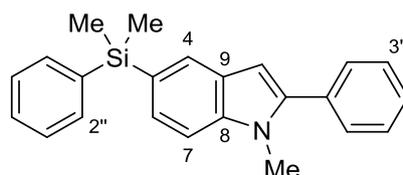
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 21.5 (5- CH_3), 31.6 (NCH_3), 101.3 (C-3), 109.7 (C-7), 120.3 (C-4), 123.6 (C-6), 128.1 (C-4'), 128.7 (C-9), 128.9 (C-3'), 129.4 (C-5), 129.6 (C-2'), 133.4 (C-1'), 137.4 (C-8), 142.0 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2909, 2856, 1857, 1603, 1358, 1476, 1372, 1334, 1301, 1247, 1182, 1136, 1078, 1032, 1008, 929, 917, 884, 837, 793, 762, 756.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}^+$ [(M+H) $^+$]:	ber.	222.1277
	gef.	222.1275

Elementaranalyse:	ber. C:	86.64	ber. H:	6.83	ber. N:	6.33
	gef. C:	88.95	gef. H:	6.93	gef. N:	6.25

3.8.2 1-Methyl-5-(dimethylphenylsilyl)-2-phenyl-1H-indol (34h)



34h
 $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NSi}$
 $M = 341.53 \text{ g/mol}$

Thermisch aktivierte Magnesiumspäne (102 mg, 4.19 mmol, 1.20 Äquiv.) wurden in THF (10 mL) suspendiert und mit zwei Tropfen 1,2-Dibromethan versetzt. Eine Lösung aus 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1H-indol (**34i**, 1.00 g, 3.49 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (5 mL) wurde bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Zugabe von $\sim 1/10$ dieser Lösung wurde der Reaktionsansatz bis zum Einsetzen der Reaktion vorsichtig mit einer Heißluftgebläse erwärmt und die restliche Lösung so zugetropft, dass der Ether mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h bei 90°C unter Rückfluss erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von Chlordimethylphenylsilan (0.76 mL, 0.78 g, 4.5 mmol, 1.3 Äquiv.) wurde die

Suspension noch für 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet, die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) und gesättigter wässriger NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurde mit Et_2O (3×10 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 und anschließender Filtration wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (5×15 cm, Cyclohexan, 2 L, 30 mL, #1–7) lieferte die Titelverbindung mit protodehalogeniertem Startmaterial, welches durch Kugelrohrdestillation (150°C , 10^{-3} mbar) entfernt wurde. Die Titelverbindung **34h** (304 mg, 26%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan; Kieselgel).

Smp.: 80°C .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.62$ (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-SiMe}_2\text{Ph}$), 3.74 (s, 3H, NCH_3), 6.55 (s, 1H, H-3), 7.34–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.39–7.40 (m, 2H, H-6, H-7), 7.40–7.44 (m, 1H, H-4'), 7.47–7.51 (m, 2H, H-3'''), 7.53–7.59 (m, 4H, H-2', H-2''), 7.82 (s, 1H, H-4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -1.9$ ($\text{CH}_3\text{-SiMe}_2\text{Ph}$), 31.5 (NCH_3), 101.9 (C-3), 109.8 (C-7), 127.3 (C-4), 127.4 (C-6), 127.9 (C-5), 128.1 (C-3''), 128.3 (C-4'), 128.5 (C-9), 128.9 (C-3'), 129.2 (C-4'''), 129.7 (C-2'), 133.2 (C-1'), 134.6 (C-2''), 139.6 (C-8), 140.0 (C-1'''), 142.1 (C-2).

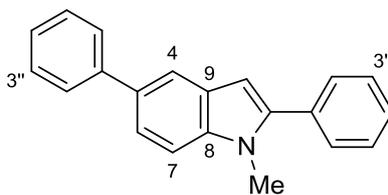
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -7.9$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3052, 2953, 1604, 1486, 1470, 1444, 1428, 1379, 1317, 1281, 1243, 1157, 1108, 1073, 1011, 923, 895, 834, 808, 795, 768, 743$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{NSi}^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 342.1673
gef. 342.1670

Elementaranalyse: ber. C: 80.89 ber. H: 6.79 ber. N: 4.10
gef. C: 80.82 gef. H: 7.09 gef. N: 4.14

3.8.3 1-Methyl-2,5-diphenyl-1*H*-indol (**34k**)

**34k**C₂₁H₁₇N

M = 283.37 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von SEKAR^[203] wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**, 1.00 g, 3.49 mmol, 1.00 Äquiv.), Phenylboronsäure (**39f**, 639 mg, 5.24 mmol, 1.50 Äquiv.), K₂CO₃ (1.45 g, 10.5 mmol, 3.00 Äquiv.) und Dichloridobis(triphenylphosphin)palladium(II) (119 mg, 0.170 mmol, 4.87 Mol-%) in DMF (10 mL) und H₂O (5 mL) für 54 h bei 80°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit H₂O (20 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Ethylacetat (3 × 20 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Umkristallisation aus Cyclohexan und Ethylacetat (v:v = 1:1) lieferte die Titelverbindung **34k** (575 mg, 58%) als braune Kristalle.

R_f = 0.21 (Cyclohexan; Kieselgel).

Smp.: 169°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 3.78 (s, 3H, NCH₃), 6.62 (d, ⁴J_{3,4} = 0.7 Hz, 1H, H-3), 7.31 (tt, ⁴J_{3'',4''} = 7.3 Hz, ⁴J_{2'',4''} = 1.2 Hz, 1H, H-4''), 7.41–7.47 (m, 4H, H-7, H-3'', H-4'), 7.48–7.53 (m, 3H, H-6, H-3'), 7.55–7.58 (m, 2H, H-2'), 7.67–7.70 (m, 2H, H-2''), 7.85 (dd, ⁴J_{4,6} = 1.9 Hz, ⁴J_{3,4} = 0.6 Hz, 1H, H-4).

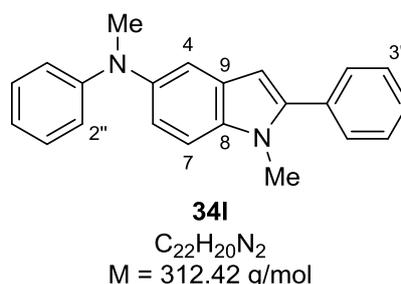
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 31.7 (NCH₃), 102.2 (C-3), 110.3 (C-7), 119.1 (C-4), 121.7 (C-6), 126.7 (C-4''), 127.6 (C-2''), 128.4 (C-4'), 128.9 (2C, C-3', C-9), 129.1 (C-3''), 129.7 (C-2'), 133.1 (C_q-Ar), 133.5 (C_q-Ar), 138.5 (C-8), 142.8 (C_q-Ar), 142.9 (C_q-Ar).

[203] S. Badigenchala, V. Rajeshkumara, G. Sekar, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2297–2305.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3047, 1598, 1471, 1381, 1356, 1338, 1301, 1268, 1178, 1159, 1104, 1074, 1033, 1010, 917, 888, 873, 808, 793, 756, 743, 700.

HRMS (ESI) für C₂₁H₁₈N⁺ [(M+H)⁺]:
ber. 284.1434
gef. 284.1430

3.8.4 1-Methyl-5-(*N,N*-methylphenylamino)-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**)



In Anlehnung an eine Vorschrift von BUCHWALD^[204] wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**, 1.10 g, 3.84 mmol, 1.00 Äquiv.), *N,N*-Methylphenylamin (494 mg, 4.61 mmol, 1.20 Äquiv.), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (173 mg, 0.189 mmol, 4.92 Mol-%), NaOtBu (517 mg, 5.38 mmol, 1.40 Äquiv.) und (2-Biphenyl)-di-*tert*-butylphosphin (114 mg, 0.382 mmol, 9.95 Mol-%) in Toluol (4.0 mL) gelöst und für 18 h bei 80°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (1M, 5 mL) beendet und mit Et₂O (5 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde mit wässriger HCl-Lösung (1M, 2 × 5 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 × 5 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Filtration über Kieselgel (4 × 6 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 300 mL) und anschließender Umkristallisation aus Cyclohexan lieferte die Titelverbindung **34i** (812 mg, 62%) als blassgrüne Kristalle.

R_f = 0.58 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1; Kieselgel).

Smp.: 121°C.

[204] S. L. Buchwald, J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1158–1174.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.33 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-NMePh}$), 3.76 (s, 3H, NCH_3), 6.52 (s, 1H, H-3), 6.69–6.76 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.07 (dd, $^3J_{6,7} = 8.6$ Hz, $^4J_{4,6} = 2.1$ Hz, 1H, H-6), 7.13–7.17 (m, 2H, H-3''), 7.38 (d, $^3J_{6,7} = 8.7$ Hz, 1H, H-7), 7.40–7.45 (m, 2H, H-4, H-4'), 7.47–7.52 (m, 2H, H-3'), 7.52–7.53 (m, 2H, H-2').

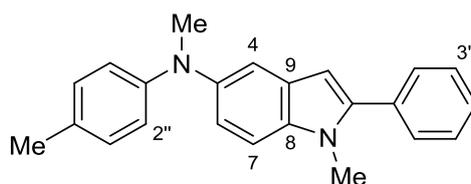
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 31.7 (NCH_3), 41.2 ($\text{CH}_3\text{-NMePh}$), 101.8 (C-3), 111.0 (C-7), 115.1 (C-2''), 117.7 (C-4), 117.9 (C-4''), 121.3 (C-6), 128.3 (C-4'), 128.9 (C-3'), 129.1 (C-3''), 129.2 (C-9), 129.7 (C-2'), 133.2 (C-1'), 136.6 (C-8), 142.4 (C-5), 142.8 (C-2), 151.0 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3058, 2927, 1597, 1572, 1498, 1473, 1442, 1382, 1341, 1318, 1233, 1186, 1155, 1121, 1062, 1027, 1010, 991, 946, 917, 888, 869, 807, 789, 768, 744.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 313.1699
gef. 313.1691

Elementaranalyse:	ber. C:	84.58	ber. H:	6.45	ber. N:	8.97
	gef. C:	85.03	gef. H:	6.55	gef. N:	8.78

3.8.5 1-Methyl-5-(*N,N*-methyl-*p*-tolylamino)-2-phenyl-1*H*-indol (**34m**)



34m

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2$
M = 326.44 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von BUCHWALD^[204] wurde eine Reaktionsmischung bestehend aus 5-Brom-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34i**, 750 mg, 2.62 mmol, 1.00 Äquiv.), *N,N*-Methyl-*p*-tolylamin (381 mg, 3.14 mmol, 1.20 Äquiv.), Tris(dibenzylidenacetone)di-palladium(0) (119 mg, 0.130 mmol, 4.96 Mol-%), NaOtBu (353 mg, 3.67 mmol, 1.40 Äquiv.) und (2-Biphenyl)-di-*tert*-butylphosphin (76 mg, 0.25 mmol, 9.5 Mol-%) in Toluol (3.0 mL) gelöst und für 17 h bei 80°C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung (1M, 10 mL) beendet und mit Et₂O (10 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde

mit wässriger HCl-Lösung (1M, 2 × 10 mL) gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (3 × 10 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Filtration über Kieselgel (4 × 6 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 650 mL) und anschließender Umkristallisation durch Lösen in CH₂Cl₂ und Überschichten mit *n*-Pentane bei -35°C lieferte die Titelverbindung **34m** (560 mg, 65%) als gelbe Kristalle.

R_f = 0.62 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1; Kieselgel).

Smp.: 91°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 2.26 (s, 3H, 4''-CH₃), 3.31 (s, 3H, CH₃-NMeTol), 3.75 (s, 3H, NCH₃), 6.51 (s, 1H, H-3), 6.71–6.74 (m, 2H, H-2''), 7.00 (d, ³J_{2'',3''} = 8.5 Hz, 2H, H-3''), 7.05 (dd, ³J_{6,7} = 8.6 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.1 Hz, 1H, H-6), 7.35 (d, ³J_{6,7} = 8.7 Hz, 1H, H-7), 7.38 (d, ⁴J_{4,6} = 2.0 Hz, 1H, H-4), 7.41–7.45 (m, 1H, H-4'), 7.50 (br dd, ³J_{2'/4',3'} = 7.9 Hz, ³J_{2'/4',3'} = 7.3 Hz, 2H, H-3'), 7.53–7.57 (m, 2H, H-2').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.5 (4''-CH₃), 31.7 (NCH₃), 41.4 (CH₃-NMeTol), 101.8 (C-3), 110.8 (C-7), 116.3 (C-2''), 116.6 (C-4), 120.6 (C-6), 127.6 (C-4''), 128.3 (C-4'), 128.9 (C-3'), 129.2 (C-9), 129.7 (C-2'), 129.7 (C-3''), 133.2 (C-1'), 136.3 (C-8), 142.7 (C-2), 143.1 (C-5), 149.0 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2854, 2796, 1613, 1571, 1512, 1489, 1473, 1442, 1431, 1383, 1342, 1324, 1319, 1273, 1233, 1191, 1155, 1119, 1103, 1060, 1012, 948, 925, 915, 884, 864, 825, 798, 783, 767.

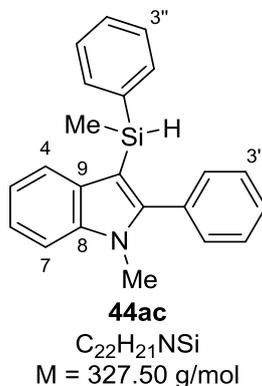
HRMS (ESI) für C₂₃H₂₃N₂⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	327.1856
gef.	327.1848

Elementaranalyse:	ber. C:	84.63	ber. H:	6.79	ber. N:	8.58
	gef. C:	85.05	gef. H:	6.83	gef. N:	8.26

3.9 Darstellung von C3-silylierten Indolen

3.9.1 1-Methyl-3-(methyl(phenyl)silyl)-2-phenyl-1*H*-indol (**44ac**)



In einer Glovebox wurden 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34a**, 1.00 g, 4.84 mmol, 1.00 Äquiv.) sowie Katalysator [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (78 mg, 48 μmol, 1.0 Mol-%) vorgelegt und mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (2.00 mL, 1.78 g, 14.6 mmol, 3.01 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 4.8 mL) versetzt. Die Reaktion wurde im offenen Reaktionsgefäß für 44 h bei Raumtemperatur gerührt und außerhalb der Glovebox durch Zugabe einer Lösung von Cyclohexan, CH₂Cl₂ und Et₃N (v:v:v = 93:5:2; ~5 mL) beendet. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel (6 × 4 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂:Et₃N = 93:5:2, 150 mL) filtriert und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt.^[197] Aufreinigung des Rohprodukts mittels Kugelrohrdestillation (135 °C, 10⁻³ mbar) zur Entfernung von nicht umgesetztem Indol **34a** lieferte das C3-silylierte Indol **44ac** (1.45 g, 92%) als hellbraunen Feststoff.

$R_f = 0.59$ (Cyclohexan:Et₃N = 95:5; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 56°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.39 (d, ³J_{SiH,SiCH₃} = 4.1 Hz, 3H, SiCH₃), 3.60 (s, 3H, NCH₃), 4.88 (q, ³J_{SiH,SiCH₃} = 4.1 Hz, 1H, SiH), 7.09 (ddd, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.4 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.0 Hz, 1H, H-5), 7.23–7.45 (m, 10H, H-6, H-7, H-2', H-3', H-4', H-3'', H-4''), 7.49–7.51 (m, 2H, H-2''), 7.59 (d, ³J_{4,5} = 7.9 Hz, 1H, H-4).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -4.4 (SiCH₃), 31.2 (NCH₃), 102.9 (C-3), 110.0 (C-7), 120.3 (C-5), 121.6 (C-6), 122.1 (C-4), 128.1 (C-2')*, 128.4 (C-3')*, 128.9 (C-4'), 129.4 (C-

4"), 131.3 (C-3"), 133.4 (C-9), 133.6 (C-1'), 134.9 (C-2"), 137.7 (C-1"), 139.0 (C-8), 149.3 (C-2).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 200$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -29.6$.

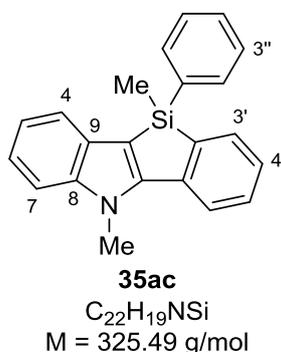
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3065, 2120, 2088, 1605, 1523, 1462, 1427, 1372, 1337, 1302, 1251, 1236, 1220, 1156, 1107, 1073, 1050, 1023, 987, 920, 878, 841, 824, 797, 739, 720, 698, 603$.

HRMS (EI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}^+$ [M^+]:	ber.	327.1443
	gef.	327.1448

Elementaranalyse:	ber. C:	80.68	ber. H:	6.46	ber. N:	4.28
	gef. C:	80.20	gef. H:	6.86	gef. N:	4.77

3.10 Darstellung von Indolobenzosilolen

3.10.1 5,10-Dimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35ac**)



Gemäß AAV 9 wurde 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34a**, 41 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAr^{F_4}]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionszeit für den ersten Reaktionsschritt betrug 16 h. Das Silol **35ac** wurde nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 13 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1, 40 mL, 2 mL, #30–41) als hellbraunes Öl (33 mg, 50%) erhalten.

Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34a**, 41 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)(Cl)Ru(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 13 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1, 30 mL, 2 mL, #17–48) lieferte das Silol **35ac** (41 mg, 63%) als hellbraunes Öl.

R_f = 0.45 (Cyclohexan:Et₃N = 95:5; basisches Aluminiumoxid).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.78 (s, 3H, SiCH₃), 4.14 (s, 3H, NCH₃), 7.12 (br dd, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, ³J_{5,6} = 7.1 Hz, 1H, H-5), 7.22–7.27 (m, 2H, H-5, H-3'/H-4*), 7.31–7.35 (m, 2H, H-3''), 7.36–7.44 (m, 3H, H-7, H-5', H-3'/H-4*), 7.58 (br d, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, 1H, H-4), 7.63–7.66 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.85 (d, ³J_{5,6} = 7.8 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -4.9 (SiCH₃), 32.6 (NCH₃), 109.7 (C-3), 110.2 (C-7), 120.9 (C-5), 121.0 (C-6'), 121.9 (C-4), 122.2 (C-6), 127.2 (C-3'/C-4)*, 128.4 (C-3''), 130.1 (C-3'/C-4'/C-5')*/**, 130.2 (C-3'/C-4'/C-5')*/**, 130.5 (C-9), 133.9 (C-4''), 134.7 (C-2''), 135.9 (C-1''), 142.1 (C-1'), 143.0 (C-8), 143.9 (C-2''), 153.9 (C-2).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = -14.4.

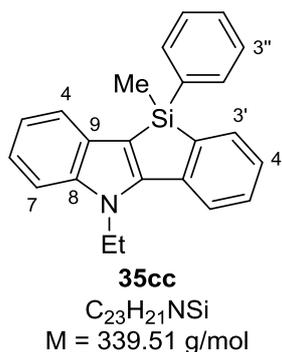
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3047, 2926, 1610, 1584, 1470, 1429, 1417, 1396, 1340, 1329, 1285, 1247, 1204, 1157, 1131, 1111, 1067, 1014, 998, 979, 929, 916, 821, 792, 773, 756, 744.

HRMS (APCI) für C₂₂H₂₀NSi⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	326.1360
gef.	326.1363

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.10.2 5-Ethyl-10-methyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35cc**)



Gemäß AAV 10 wurde 1-Ethyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34c**, 44 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (2.0M, 0.10 mL) versetzt. Nach Rühren für 16 h bei Raumtemperatur wurde noch einmal Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (9.8 mg, 6.0 μmol, 3.0 Mol-%) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt für 39 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 18 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1, 60 mL, 2 mL, #13–27) lieferte das Silol **35cc** (38 mg, 56%) als hellbraunen Feststoff.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35cc** wurden bei 8°C nach Lösen in CH₂Cl₂ und Überschichten mit *n*-Pentan erhalten.

$R_f = 0.50$ (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 130°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 1.56 (t, ³J_{CH₂-Et, CH₃-Et} = 7.2 Hz, 3H, CH₃-Et), 4.59 (q, ³J_{CH₂-Et, CH₃-Et} = 7.2 Hz, 2H, CH₂-Et), 7.11 (br dd, ³J_{4/6,5} = 7.9 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, 1H, H-5), 7.20–7.26 (m, 2H, H-6, H-3'), 7.31–7.34 (m, 2H, H-3''), 7.36–7.39 (m, 1H, H-4''), 7.41–7.44 (m, 2H, H-7, H-5'), 7.58 (dd, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,6} = 0.8 Hz, 1H, H-4), 7.63–7.65 (m, 3H, H-4', H-2''), 7.73 (d, ³J_{5',6'} = 7.9 Hz, 1H, H-6').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -4.5$ (SiCH_3), 15.8 ($\text{CH}_3\text{-Et}$), 40.0 ($\text{CH}_2\text{-Et}$), 110.0 (C-3), 110.1 (C-7), 120.8 (C-6'), 120.9 (C-5), 122.0 (C-4), 122.2 (C-6), 127.2 (C-3'), 128.4 (C-3''), 130.1 (C-4''), 130.4 (C-5'), 130.7 (C-9), 133.9 (C-4'), 134.7 (C-2''), 135.9 (C-1''), 141.9 (C-1'), 142.1 (C-8), 144.0 (C-2'), 152.9 (C-2).

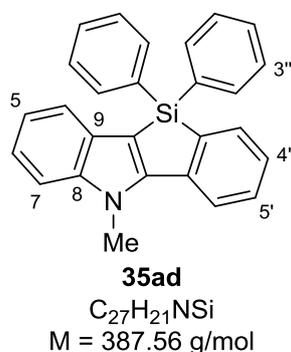
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.7$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3053, 2980, 2932, 1583, 1479, 1456, 1418, 1405, 1379, 1342, 1326, 1285, 1262, 1248, 1188, 1156, 1132, 1124, 1109, 1085, 1067, 1021, 999, 988, 929, 863, 836, 798, 786, 764$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NSi}^+$ [(M+H) $^+$]:	ber.	340.1516
	gef.	340.1519

Elementaranalyse:	ber. C:	81.37	ber. H:	6.23	ber. N:	4.13
	gef. C:	80.91	gef. H:	6.60	gef. N:	4.12

3.10.3 5-Methyl-10,10-diphenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (35ad)



Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34a**, 41 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**] $^+$ [BAr^{F}_4] $^-$ (6.5 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Diphenylsilan (111 mg, 0.602 mmol, 3.01 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et_3P) $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{SDmp})$] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) und $\text{Na}[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ (3.4 mg, 4.8 μmol , 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an

Kieselgel [15–40 μm] (2×13 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1, 180 mL, 2 mL, #6–24) lieferte das Silol **35ad** (27 mg, 35%) als hellgelben Feststoff.

$R_f = 0.38$ (Cyclohexan:Et₃N = 95:5; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 208°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 4.15$ (s, 3H, NCH₃), 7.15 (dd, ³ $J_{4/6,5} = 7.5$ Hz, ³ $J_{4/6,5} = 7.4$ Hz, 1H, H-5), 7.25 (br dd, ³ $J_{5/7,6} = 7.8$ Hz, ³ $J_{5/7,6} = 7.6$ Hz, 1H, H-6), 7.29 (dd, ³ $J_{3'/5',4'} = 7.3$ Hz, ³ $J_{3'/5',4'} = 7.3$ Hz, 1H, H-4'), 7.35–7.38 (m, 4H, H-3''), 7.40–7.47 (m, 4H, H-7, H-5', H-4''), 7.66 (d, ³ $J_{4,5} = 7.9$ Hz, 1H, H-4), 7.73–7.75 (m, 4H, H-2''), 7.79 (d, ³ $J_{3',4'} = 7.1$ Hz, 1H, H-3'), 7.89 (d, ³ $J_{5',6'} = 7.8$ Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 32.6$ (NCH₃), 108.4 (C-3), 110.3 (C-7), 121.2 (C-5), 121.3 (C-6'), 122.0 (C-4), 122.4 (C-6), 127.5 (C-4'), 128.5 (C-3''), 130.4 (C-4''), 130.6 (C-5'), 133.9 (C-1''), 134.6 (C-3'), 135.7 (C-2''), 142.2 (C-1')*, 142.4 (C-2')*, 143.2 (C-8), 154.3 (C-2). Das Signal für C-9 wurde nicht detektiert.

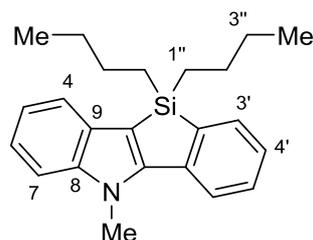
²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -19.0$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3050, 3009, 2924, 1585, 1470, 1427, 1415, 1391, 1355, 1340, 1324, 1285, 1265, 1187, 1161, 1129, 1111, 1064, 1028, 1014, 997, 977, 924, 858, 819, 772, 749$.

HRMS (APCI) für C ₂₇ H ₂₂ NSi ⁺ [(M+H) ⁺]:	ber.	388.1516
	gef.	388.1516

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.10.4 10,10-Dibutyl-5-methyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-b]indol (35ae)



35ae

$C_{23}H_{29}NSi$

$M = 347.58 \text{ g/mol}$

Achtung: Dieses Produkt zersetzt sich innerhalb von Stunden durch Protodesilylierung der $C_{Indol-Si}$ Bindung in nicht getrockneten Lösungsmitteln. Die NMR Spektren wurden daher in getrocknetem CD_2Cl_2 aufgenommen.

1. Darstellung von Di-*n*-Butylsilan (nBu_2SiH_2)

Zu einer auf $0^\circ C$ gekühlten Lösung aus Di-*n*-butyldichlorsilan (9.0 mL, 8.9 g, 42 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (90 mL) wurde mittels Spritzenpumpe (3 mL/min) DIBAL-H ($\sim 1.0M$ in CH_2Cl_2 , 90 mL, 90 mmol, 2.1 Äquiv.) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch für weitere 17 h gerührt. Frisch gemörseretes $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ wurde vorsichtig portionsweise zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der Feststoff wurde mittels Filtration entfernt und das Filtrat mit wässriger HCl-Lösung (2M, 20 mL), wässriger NaOH-Lösung (2M, 20 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Destillation ($65^\circ C/10 \text{ mbar}$) über CaH_2 lieferte Di-*n*-butylsilan (2.18 g, 36%) als farblose Flüssigkeit.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta/ppm = 0.59-0.63$ (m, 4H, H-1), 0.87 (t, $^3J_{3,4} = 7.2 \text{ Hz}$, 6H, H-4), 1.26–1.38 (m, 8H, H-2, H-3), 3.93 (quint, $^3J_{1,SiH} = 3.7 \text{ Hz}$, 2H, SiH_2).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/ppm = 9.21$ (C-1), 14.0 (C-4), 26.3 (C-2), 28.1 (C-3).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200 \text{ Hz}$): $\delta/ppm = -28.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1} = 2956, 2922, 2857, 2121, 1618, 1464, 1408, 1296, 1182, 1082, 1026, 941, 897, 828, 714, 632$.

2. Darstellung von 10,10-Dibutyl-5-methyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35ae**)

Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34a**, 41 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Di-*n*-butylsilan (87 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (2.0M, 0.10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d bei 60°C gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 16 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 50 mL, 2 mL, #13–26) lieferte das Silol **35ae** (37 mg, 53%) als hellgelbes Öl.

R_f = 0.61 (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1; basisches Aluminiumoxid).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.83 (t, ³J_{3'',4''} = 7.2 Hz, 6H, H-4''), 0.92–1.06 (m, 4H, H-1''), 1.28–1.45 (m, 8H, H-2'', H-3''), 4.11 (s, 3H, NCH₃), 7.11 (ddd, ³J_{4/6,5} = 7.6 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.3 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.0 Hz, 1H, H-5), 7.19–7.24 (m, 2H, H-6, H-4'), 7.36–7.41 (m, 2H, H-7, H-5'), 7.57–7.60 (m, 2H, H-4, H-3'), 7.82 (d, ³J_{5/6'} = 7.8 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 12.7 (C-1''), 13.9 (C-4''), 26.9 (C-2'')*, 27.0 (C-3'')*, 32.5 (NCH₃), 110.0 (C-3), 110.5 (C-7), 120.5 (C-5), 120.7 (C-6'), 121.9 (C-6), 122.2 (C-4), 126.7 (C-4'), 129.8 (C-5'), 130.9 (C-9), 133.9 (C-3'), 142.3 (C-1'), 142.9 (C-8), 144.2 (C-2'), 153.5 (C-2).

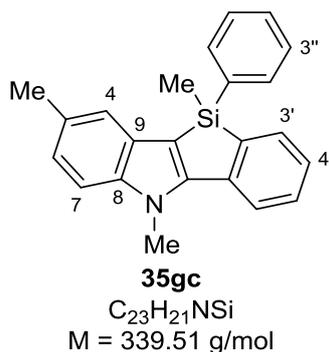
¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.92–1.06/–4.5, 1.28–1.45/–4.5, 7.57–7.60/–4.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2953, 2919, 2869, 2854, 1586, 1464, 1418, 1401, 1376, 1326, 1284, 1265, 1203, 1177, 1129, 1112, 1069, 1021, 1013, 977, 919, 885, 821, 770, 738.

HRMS (APCI) für C ₂₃ H ₃₀ NSi ⁺ [(M+H) ⁺]:	ber.	348.2142
	gef.	348.2140

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.10.5 5,8,10-Trimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35gc**)



Gemäß AAV 10 wurde 1,5-Dimethyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34g**, 41 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 15 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 80 mL, 2 mL, #12–30) lieferte das Silol **35gc** (44 mg, 65%) als weißen Feststoff.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35gc** (CCDC 1509334) wurden bei 8°C nach Lösen in CH₂Cl₂ und Überschichten mit *n*-Pentan erhalten.

$R_f = 0.50$ (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 158°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 2.42 (s, 3H, 5-CH₃), 4.10 (s, 3H, NCH₃), 7.06 (dd, ³J_{6,7} = 8.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1H, H-6), 7.23 (br dd, ³J_{4',5'} = 7.3 Hz, ³J_{3',4'} = 7.3 Hz, 1H, H-4'), 7.28 (d, ³J_{6,7} = 8.4 Hz, 1H, H-7), 7.31–7.34 (m, 2H, H-3''), 7.36–7.42 (m, 3H, H-4, H-5', H-4''), 7.61–7.65 (m, 3H, H-3', H-2''), 7.82 (d, ³J_{5',6'} = 7.8 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -4.5 (SiCH₃), 21.5 (5-CH₃), 32.6 (NCH₃), 109.1 (C-3), 109.8 (C-7), 120.8 (C-6'), 121.7 (C-4), 123.8 (C-6), 127.1 (C-4'), 128.4 (C-3''), 130.1

(C-5')*, 130.2 (C-4'')*, 130.2 (C-5), 130.7 (C-9), 133.9 (C-3'), 134.7 (C-2''), 136.0 (C-1''), 141.4 (C-8), 142.2 (C-1'), 143.9 (C-2'), 153.9 (C-2) ppm.

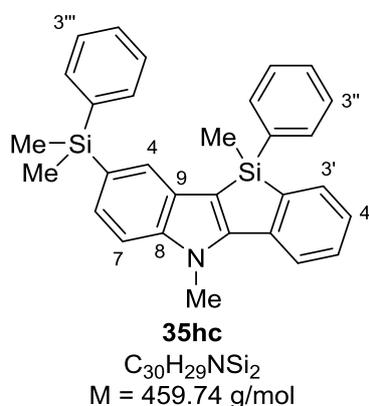
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.6$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3054, 3007, 2908, 1618, 1588, 1565, 1471, 1428, 1418, 1398, 1334, 1306, 1284, 1242, 1176, 1150, 1129, 1114, 1072, 1021, 997, 867, 802, 786, 765$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NSi}^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 340.1516
gef. 340.1519

Elementaranalyse:	ber. C: 81.37	ber. H: 6.23	ber. N: 4.13
	gef. C: 81.25	gef. H: 6.37	gef. N: 3.68

3.10.6 5,10-Dimethyl-8-(dimethyl(phenyl)silyl)-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]-silolo[3,2-*b*]indol (**35hc**)



Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-5-(dimethyl(phenyl)silyl)-2-phenyl-1*H*-indol (**34h**, 68 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**] $^+$ [BAR_4^{F}] $^-$ (6.5 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et_3P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) und Na[CHB $_{11}$ Me $_5$ Br $_6$] (3.4 mg, 4.8 μmol , 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 \times 16 cm, Cyclo-

hexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 100 mL, 2 mL, #40–60) lieferte das Silol **35hc** (55 mg, 60%) als hellbraunes Öl.

$R_f = 0.45$ (Cyclohexan:Et₃N = 95:5; basisches Aluminiumoxid).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = 0.61 (s, 6H, 5-Si(CH₃)₂), 0.79 (s, 3H, SiCH₃), 4.13 (s, 3H, NCH₃), 7.26 (br dd, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.5 Hz, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.1 Hz, 1H, H-Ar), 7.32–7.44 (m, 9H, H-Ar), 7.57–7.58 (m, 2H, H-Ar), 7.65–7.67 (m, 3H, H-Ar), 7.81 (br s, 1H, H-4), 7.85 (d, ³J_{H-Ar,H-Ar} = 7.8 Hz, 1H, H-Ar).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ /ppm = –4.4 (SiCH₃), –1.9 (5-Si(CH₃)₂), –1.8 (5-Si(CH₃)₂), 32.6 (NCH₃), 109.8 (C-3), 109.9 (C-Ar), 121.0 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 128.8 (C_q-Ar), 129.2 (C-Ar), 130.1 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 130.6 (C_q-Ar), 133.9 (C-Ar), 134.6 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 135.9 (C_q-Ar), 139.9 (C_q-Ar), 142.0 (C_q-Ar), 143.7 (C_q-Ar), 143.9 (C_q-Ar), 154.1 (C_q-Ar).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ /ppm = –14.2 (Si_{Silol}), –7.9 (Si–O).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{–1} = 3047, 2953, 1586, 1472, 1428, 1418, 1397, 1329, 1291, 1245, 1189, 1156, 1110, 1090, 1019, 987, 813, 770, 765.

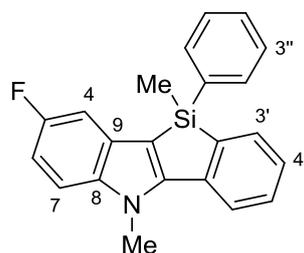
HRMS (APCI) für C₃₀H₃₀NSi₂⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	460.1911
gef.	460.1913

Elementaranalyse:

ber. C:	78.38	ber. H:	6.36	ber. N:	3.05
gef. C:	78.32	gef. H:	6.79	gef. N:	2.79

3.10.7 8-Fluor-5,10-dimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35jc**)



35jc
C₂₂H₁₈FNSi
M = 343.48 g/mol

Gemäß AAV 10 wurde 5-Fluor-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34j**, 45 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (2.0M, 0.10 mL) versetzt. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurde noch einmal Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAR^F₄]⁻ (9.8 mg, 6.0 μmol, 3.0 Mol-%) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt für 18 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 16 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 94:5:1, 170 mL, 2 mL, #18–46) lieferte das Silol **35jc** (41 mg, 60%) als blassvioletten Feststoff.

R_f = 0.40 (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 138°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 4.12 (s, 3H, NCH₃), 6.97 (ddd, ³J_{6,7/F} = 9.2 Hz, ³J_{6,7/F} = 9.1 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.4 Hz, 1H, H-6), 7.22 (dd, ³J_{4,F} = 9.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 2.4 Hz, 1H, H-4), 7.27 (dd, ³J_{3'/5',4'} = 7.4 Hz, ³J_{3'/5',4'} = 7.2 Hz, 1H, H-4'), 7.30–7.40 (m, 4H, H-7, H-3'', H-4''), 7.43 (ddd, ³J_{4'/6',5'} = 7.7 Hz, ³J_{4'/6',5'} = 7.6 Hz, ⁴J_{3',5'} = 1.2 Hz, 1H, H-5'), 7.62–7.65 (m, 3H, H-3', H-2''), 7.84 (d, ³J_{5',6'} = 7.8 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -4.6 (SiCH₃), 32.8 (NCH₃), 106.5 (d, ²J_{4,F} = 23 Hz, C-4), 109.5 (d, ⁴J_{3,F} = 5 Hz, C-3), 110.1 (d, ²J_{6,F} = 27 Hz, C-6), 110.8 (d, ³J_{7,F} = 10 Hz, C-7),

121.1 (C-6'), 127.5 (C-4'), 128.5 (C-3''), 130.2 (C-4')*, 130.2 (C-5')*, 130.8 (d, $^3J_{9,F} = 10$ Hz, C-9), 134.0 (C-3'), 134.7 (C-2''), 135.5 (C-1''), 139.6 (C-8), 141.7 (C-1'), 143.9 (C-2'), 155.4 (C-2), 159.0 (d, $^1J_{5,F} = 234$ Hz, C-5).

^{19}F -NMR (1471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -125.0$.

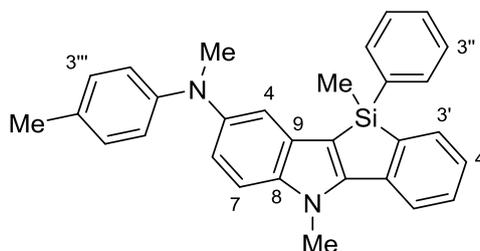
^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.4$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3058, 2917, 2849, 1618, 1585, 1483, 1430, 1403, 1585, 1483, 1430, 1403, 1342, 1302, 1265, 1240, 1161, 1129, 1111, 1066, 1017, 989, 938, 881, 851, 818, 781, 764, 736$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{FNSi}^+ [(M+H)^+]$:	ber.	344.1265
	gef.	344.1268

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.10.8 8-(*N*-Methyl-*p*-tolylamino)-5,10-dimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]-silolo[3,2-*b*]indol (35mc)



35mc

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$
 $M = 444.65$ g/mol

Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-5-(*N*-methyl-*p*-tolylamino)-2-phenyl-1*H*-indol (**34m**, 72 mg, 0.22 mmol, 1.1 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**] $^+[\text{BAR}^{\text{F}_4}]^-$ (6.5 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (24 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{SDmp})(\text{Cl})]$ (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) und $\text{Na}[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]$ (3.4 mg, 4.8 μmol , 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion

wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 µm] (2 × 16 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 50 mL, 2 mL, #50–80) lieferte das Silol **35mc** (33 mg, 37%) als gelben Feststoff.

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 103°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 2.26 (s, 3H, 4'''-CH₃), 3.30 (s, 3H, 5-NCH₃), 4.12 (s, 3H, 1-NCH₃), 6.73–6.75 (m, 2H, H-2'''), 6.99–7.03 (m, 3H, H-6, H-3'''), 7.25 (dd, ³J_{3'/5',4'} = 7.3 Hz, ³J_{3'/5',4'} = 7.2 Hz, 1H, H-4'), 7.31–7.39 (m, 5H, H-4, H-7, H-3'', H-4''), 7.42 (ddd, ³J_{4'/6',5'} = 7.7 Hz, ³J_{4'/6',5'} = 7.6 Hz, ⁴J_{3',5'} = 1.2 Hz, 1H, H-5'), 7.63 (m, 3H, H-3', H-2''), 7.84 (d, ³J_{5',6'} = 7.8 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –4.4 (SiCH₃), 20.5 (4'''-CH₃), 32.7 (1-NCH₃), 41.3 (5-NCH₃), 109.5 (C-3), 110.8 (C-7), 116.5 (C-2'''), 117.3 (C-4), 120.5 (C-6), 120.9 (C-6'), 127.2 (C-4'), 127.8 (C-4'''), 128.4 (C-3''), 129.7 (C-3'''), 130.1 (C-5')*, 130.2 (C-4'')*, 131.3 (C-9), 133.9 (C-3'), 134.7 (C-2''), 135.8 (C-1''), 140.1 (C-8), 142.0 (C-1'), 143.7 (C-5), 143.9 (C-2'), 148.7 (C-1'''), 154.4 (C-2).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7$ Hz): δ/ppm = –14.5.

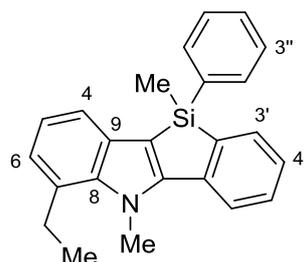
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3003, 2922, 2850, 2804, 1607, 1511, 1486, 1471, 1429, 1399, 1312, 1293, 1268, 1245, 1111, 1061, 1021, 987, 901, 845, 789, 759, 744.

HRMS (APCI) für C₃₀H₂₈N₂Si⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	445.2095
gef.	445.2090

Elementaranalyse:	ber. C:	81.04	ber. H:	6.35	ber. N:	6.30
	gef. C:	80.88	gef. H:	6.96	gef. N:	6.46

3.10.9 6-Ethyl-5,10-dimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35nc**)

**35nc**C₂₄H₂₃NSi

M = 353.54 g/mol

Gemäß AAV 10 wurde 7-Ethyl-1-methyl-2-phenyl-1*H*-indol (**34nc**, 47 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (2.0M, 0.10 mL) versetzt. Nach Rühren für 15 h bei Raumtemperatur wurde noch einmal Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (9.8 mg, 6.0 μmol, 3.0 Mol-%) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt für 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 22 cm, Cyclohexan:Et₃N = 97:3, 100 mL, 2 mL, #9–36) lieferte das Silol **35nc** (33 mg, 47%) als hellgelbes Öl.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:Et₃N = 97:3; basisches Aluminiumoxid).

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.76 (s, 3H, SiCH₃), 1.41 (t, ³J_{CH₂-Et,CH₃-Et} = 7.5 Hz, 3H, CH₃-Et), 3.17 (q, ³J_{CH₂-Et,CH₃-Et} = 7.5 Hz, 2H, CH₂-Et), 4.35 (s, 3H, NCH₃), 6.99–7.04 (m, 2H, H-5, H-6), 7.24 (dd, ³J_{3'/5',4'} = 7.3 Hz, ³J_{3'/5',4'} = 7.2 Hz, 1H, H-4'), 7.31–7.43 (m, 5H, H-4, H-5', H-3'', H-4''), 7.64–7.65 (m, 3H, H-3', H-2''), 7.83 (d, ³J_{5',6'} = 7.9 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –4.6 (SiCH₃), 16.8 (CH₃-Et), 26.6 (CH₂-Et), 35.7 (NCH₃), 110.8 (C-3), 120.2 (C-4), 121.2 (C-6')*, 121.3 (C-5)*/**, 124.2 (C-6)**, 127.0 (C-4'), 128.4 (C-3''), 129.0 (C-7), 130.1 (C-5')***, 130.1 (C-4'')***, 131.7 (C-9), 133.9 (C-3'), 134.7 (C-2''), 135.9 (C-1''), 141.5 (C-8), 142.3 (C-1'), 144.0 (C-2'), 155.0 (C-2).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.4$.

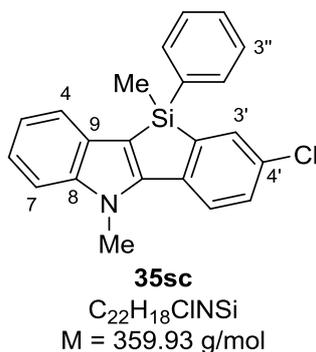
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3050, 2955, 2929, 1587, 1464, 1428, 1406, 1324, 1251, 1111, 1064, 1013, 821, 777, 739$.

HRMS (APCI) für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NSi}^+$ [(M+H) $^+$]:
ber. 354.1673
gef. 354.1674

Elementaranalyse:	ber. C:	81.04	ber. H:	6.35	ber. N:	6.30
	gef. C:	80.88	gef. H:	6.96	gef. N:	6.46

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind außerhalb des Toleranzbereichs.

3.10.10 2-Chlor-5,10-dimethyl-10-phenyl-5,10-dihydrobenzo[4,5]silolo[3,2-*b*]indol (35sc)



Gemäß AAV 10 wurde 2-(4-Chlorphenyl)-1-methyl-1*H*-indol (**34s**, 48 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (6.5 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (2.0M, 0.10 mL) versetzt. Nach Rühren für 24 h bei Raumtemperatur wurde noch einmal Rutheniumkomplex [**27c**] $^+$ [BAR^{F_4}] $^-$ (9.8 mg, 6.0 μmol , 3.0 Mol-%) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde insgesamt für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et_3P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol , 2.0 Mol-%) und Na[CHB $_{11}$ Me $_5$ Br $_6$] (3.4 mg, 4.8 μmol , 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel

[15–40 μm] ($2 \times 18 \text{ cm}$, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 100 mL, 2 mL, #15–37) lieferte das Silol **35sc** (27 mg, 38%) als hellbraunen Feststoff.

$R_f = 0.44$ (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 186°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 0.78$ (s, 3H, SiCH₃), 4.10 (s, 3H, NCH₃), 7.12 (dd, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.24 (ddd, ³J_{5/7,6} = 7.6 Hz, ³J_{5/7,6} = 7.6 Hz, ⁴J_{4,6} = 0.9 Hz, 1H, H-6), 7.32–7.41 (m, 5H, H-7, H-5', H-3'', H-4''), 7.56–7.57 (m, 2H, H-4, H-3'), 7.62–7.64 (m, 2H, H-2''), 7.75 (d, ³J_{5',6'} = 8.2 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = -4.7$ (SiCH₃), 32.5 (NCH₃), 109.9 (C-3), 110.3 (C-7), 121.1 (C-5), 121.8 (C-6'), 122.0 (C-4), 122.5 (C-6), 128.5 (C-3''), 129.9 (C-5'), 130.4 (C-4''), 130.4 (C-1'), 133.1 (C-4'), 133.8 (C-3'), 134.7 (C-2''), 135.0 (C-1''), 140.4 (C-9), 143.0 (C-8), 146.9 (C-2'), 152.9 (C-2).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = -13.8$.

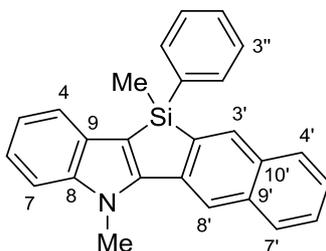
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3064, 3022, 2926, 1583, 1558, 1459, 1428, 1400, 1381, 1330, 1249, 1204, 1147, 1109, 1097, 1014, 978, 915, 889, 817, 782, 726$.

HRMS (APCI) für C₂₂H₁₉CINSi⁺ [(M+H)⁺]:

ber.	360.0970
gef.	360.0977

Elementaranalyse:	ber. C: 73.42	ber. H: 5.04	ber. N: 3.89
	gef. C: 73.07	gef. H: 5.31	gef. N: 4.05

3.10.11 5,12-Dimethyl-12-phenyl-5,12-dihydronaphtho[2',3':4,5]silolo[3,2-*b*]indol (**35tc**)

**35tc**C₂₆H₂₁NSi

M = 375.55 g/mol

Gemäß AAV 10 wurde 1-Methyl-2-(naphthalene-2-yl)-1*H*-indol (**34t**, 51 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.) und Rutheniumkomplex [**27c**]⁺[BAr^F₄]⁻ (6.5 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) mit einer Lösung aus Methylphenylsilan (73 mg, 0.60 mmol, 3.0 Äquiv.) in Chlorbenzol (1.0M, 0.20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel wurde Rutheniumchloridkomplex [(Et₃P)Ru(Cl)(SDmp)] (**49a**, 2.4 mg, 4.0 μmol, 2.0 Mol-%) und Na[CHB₁₁Me₅Br₆] (3.4 mg, 4.8 μmol, 2.4 Mol-%) sowie Mesitylen (0.5M, 0.40 mL) zugesetzt. Die Reaktion wurde in einer Mikrowelle bei 180°C (300 W) für 60 min gerührt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel [15–40 μm] (2 × 16 cm, Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1, 60 mL, 2 mL, #27–40) lieferte das Silol **35tc** (31 mg, 41%) als blassgelben Feststoff.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35tc** (CCDC 1509346) wurden durch Lösen in Cyclohexan/*n*-Pentan und Lagerung bei 8°C erhalten.

R_f = 0.31 (Cyclohexan:Et₃N:*tert*-Butylmethylether = 95:4:1; basisches Aluminiumoxid).

Smp.: 219°C.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.84 (s, 3H, SiCH₃), 4.25 (s, 3H, NCH₃), 7.14 (ddd, ³J_{4/6,5} = 7.5 Hz, ³J_{4/6,5} = 7.4 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.0 Hz, 1H, H-5), 7.27 (ddd, ³J_{5/7,6} = 7.7 Hz, ³J_{5/7,6} = 7.6 Hz, ⁴J_{4,5} = 1.1 Hz, 1H, H-6), 7.32–7.38 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.43–7.47 (m, 2H, H-7, H-5'), 7.51 (ddd, ³J_{5/7',6'} = 7.4 Hz, ³J_{5/7',6'} = 7.4 Hz, ⁴J_{4',6'} = 1.1 Hz, 1H, H-6'), 7.61 (br d, ³J_{4,5} = 7.7 Hz, 1H, H-4), 7.68–7.70 (m, 2H, H-2''), 7.79 (br d, ³J_{4',5'} = 8.0 Hz, 1H, H-4'), 7.88 (d, ³J_{6',7'} = 8.0 Hz, 1H, H-7'), 8.07 (s, 1H, H-3'), 8.20 (s, 1H, H-8').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -4.0$ (SiCH_3), 32.7 (NCH_3), 110.2 (C-7), 112.3 (C-3), 119.0 (C-8'), 120.9 (C-5), 122.2 (C-4), 122.8 (C-6), 126.4 (C-5'), 127.4 (C-6'), 128.3 (C-4'), 128.4 (C-3''), 128.7 (C-7'), 130.1 (C-4''), 130.5 (C-9), 133.1 (C-10'), 134.4 (C-3'), 134.8 (C-2''), 135.0 (C-9'), 136.2 (C-1''), 138.4 (C-1'), 141.9 (C-2'), 143.5 (C-8), 153.7 (C-2).

^{29}Si -DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -14.8$.

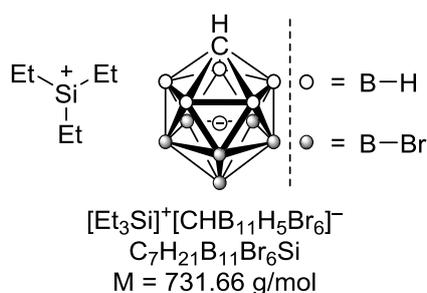
IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3019, 2945, 2893, 1620, 1595, 1476, 1464, 1428, 1392, 1376, 1335, 1268, 1246, 1199, 1186, 1157, 1127, 1113, 1055, 1015, 975, 945, 894, 872, 795, 735$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NSi}^+ [(M+H)^+]$:
ber. 376.1516
gef. 376.1517

Elementaranalyse:	ber. C: 83.16	ber. H: 5.64	ber. N: 3.73
	gef. C: 82.94	gef. H: 5.68	gef. N: 3.54

3.11 Darstellung von Silyliumcarboraten

3.11.1 Triethylsilylium-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat ($[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Gemäß AAV 12 wurde eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) mit einer Lösung von Triethylsilan (5.4 mg, 0.046, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

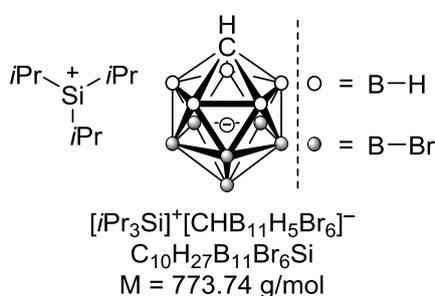
^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.94$ (t, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et}, \text{CH}_3\text{-Et}} = 7.8$ Hz, 9H, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 1.19 (q, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et}, \text{CH}_3\text{-Et}} = 7.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{-Et}$), ~1.9–3.4 (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.9$ (br s, B(2–6)), -9.0 (s, B(7–11)), -1.1 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 5.9$ ($\text{CH}_3\text{-Et}$), 7.6 ($\text{CH}_2\text{-Et}$), 41.0 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.94/101.1$, $1.19/101.1$.

3.11.2 Triisopropylsilylium-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat ($[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Gemäß AAV 12 wurde eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) mit einer Lösung von Triisopropylsilan (7.4 mg, 0.047, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.08$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.6$ Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.58 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.6$ Hz, 3H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), $\sim 1.9\text{--}3.5$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

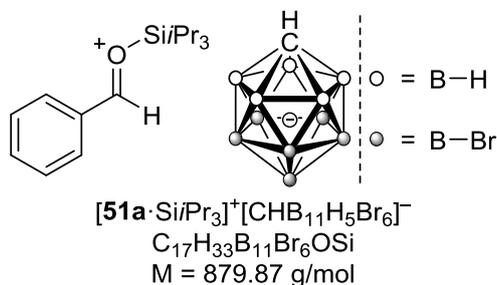
^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.6$ (br s, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -1.4 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 15.9$ ($\text{CH-}i\text{Pr}$), 17.2 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 40.8 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.08/103.5$, $1.58/103.5$.

3.12 Darstellung von Silylcarboxoniumionen

3.12.1 $[(\text{Benzaldehyd})\text{-Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ ($[\mathbf{51a}\text{-Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$)



Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit Benzol (20 mg, 0.26 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 26 h bei 50°C gelagert. Das Produkt wurde in 93% NMR-Ausbeute erhalten.

$[\mathbf{51a}\text{-Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde unabhängig nach AAV 14 aus Benzaldehyd (4.8 μL , 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) und $[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (37 mg, 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) hergestellt.

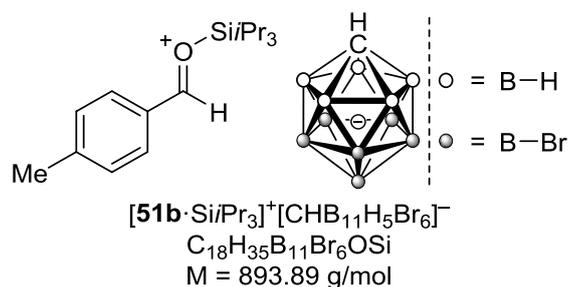
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.01$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.4 \text{ Hz}$, 18H, CH_3-iPr), 1.43 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), ~2.2–3.2 (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.41 (br s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 7.78 (t, $^3J_{m\text{-H}_{\text{Ar}}, p\text{-H}_{\text{Ar}}} = 7.0 \text{ Hz}$, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.11 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.70 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 9.68 (s, 1H, CHO).

$^{11}\text{B-NMR}$ (224 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.8$ (d, $^1J_{\text{H,B}} = 111 \text{ Hz}$, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (175 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 11.9$ ($\text{CH-}i\text{Pr}$), 17.0 (CH_3-iPr), 41.7 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 130.8 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$), 131.4 ($m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 132.1 (br, $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 146.5 (br, $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 147.3 ($p\text{-C}_{\text{Ar}}$), 203.0 (CHO).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}\text{-HMQC-NMR}$ (700/139 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7 \text{ Hz}$): $\delta/\text{ppm} = 1.01/51.0$.

3.12.2 [(4-Methylbenzaldehyd)·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ ([51b·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻)



Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit Toluol (22 mg, 0.24 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 26 h bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt wurde in >95% NMR-Ausbeute erhalten.

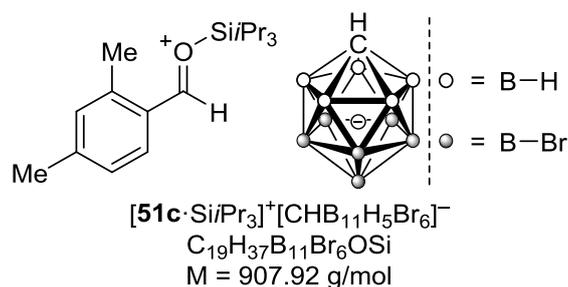
[51b·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ wurde unabhängig nach AAV 14 aus 4-Methylbenzaldehyd (5.5 µL, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) und [iPr₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (36 mg, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) hergestellt.

¹H-NMR (500 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 1.01 (d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.4 Hz, 18H, CH₃-*i*Pr), 1.40 (sept, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.4 Hz, 3H, CH-*i*Pr), ~2.0–3.4 (br m, 9H, *p*-CH₃, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 7.15 (d, ³J_{*o*-H_{Ar}, *m*-H_{Ar}} = 7.9 Hz, 2H, *m*-H_{Ar}), 7.78–8.71 (2 × br s, 2H, 2 × *o*-H_{Ar}), 9.50 (s, 1H, CHO).

¹¹B-NMR (161 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = -19.9 (d, ¹J_{H,B} = 125 Hz, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 11.9 (CH-*i*Pr), 17.0 (CH₃-*i*Pr), 24.0 (br, *p*-CH₃), 41.7 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 128.7 (*i*-C_{Ar}), 132.2 (*o*-C_{Ar})[#], 132.8 (*m*-C_{Ar})[#], 146.3 (*o*-C_{Ar}), 163.5 (*p*-C_{Ar}), 199.5 (CHO). (# = Bestimmt mittels ¹H/¹³C-HSQC-NMR (500/126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄) wegen überlappender Signale).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 1.01/48.2.

3.12.3 [(2,4-Dimethylbenzaldehyd)·SiPr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ ([51c·SiPr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻)

Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit *m*-Xylol (25 mg, 0.24 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h bei Raumtemperatur gelagert. Das Produkt wurde in 86% NMR-Ausbeute erhalten.

[51c·SiPr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ wurde unabhängig nach AAV 14 aus 2,4-Dimethylbenzaldehyd (6.1 µL, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) und [Pr₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (36 mg, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) hergestellt.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung zeigen zwei Rotamere (Verhältnis ~63:37; † = Überschussrotamer; ‡ = Unterschussrotamer)

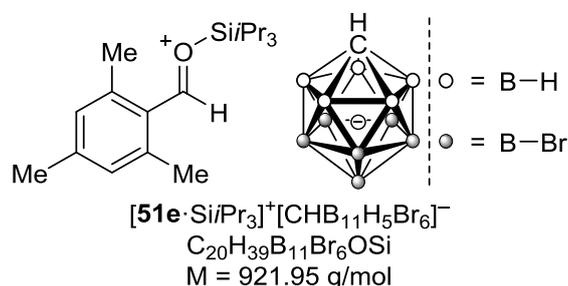
¹H-NMR (500 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 1.00 (br d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 6.5 Hz, 18H, CH₃-*i*Pr), 1.40 (br s, 3H, CH-*i*Pr), 2.20 (s, 3H, *p*-CH₃), ~2.2–3.4 (br m, 9H, 2 × *o*-CH₃, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), †‡ ~6.8–7.1 (br m, 2H, 2 × *m*-H_{3Ar}, 2 × *m*-H_{5Ar}), †‡ 7.94 (br s, 0.37H, *o*-H_{Ar}), ‡ 8.30 (br s, 0.63H, *o*-H_{Ar}), † 9.17–9.28 (2 × br s, 1H, 2 × CHO). †‡

¹¹B-NMR (161 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = -19.9 (d, ¹J_{H,B} = 148 Hz, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 11.7 (CH-*i*Pr), 17.0 (CH₃-*i*Pr), 19.3 (*o*-CH₃)[‡], 23.8 (*p*-CH₃), 24.2 (*o*-CH₃)[†], 41.6 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 127.2 (*i*-C_{Ar})^{†,◇}, 130.3 (*m*-C_{5Ar})^{†,#}, 130.9 (br, *m*-C_{5Ar})[‡], 133.9 (br, *o*-C_{6Ar})[‡], 134.6 (br, *m*-C_{3Ar})[‡], 135.4 (br, *m*-C_{3Ar})[†], 149.1 (br, *o*-C_{6Ar})[†], 150.2 (br, *o*-C_{2Ar})[†], 155.9 (br, *o*-C_{2Ar})[‡], 162.8 (br, *p*-C_{Ar})[†], 164.7 (br, *p*-C_{Ar})[‡], 194.2 (br, CHO)[‡], 198.2 (br, CHO)[†]. Das Signal für *i*-C_{Ar}[‡] wurde nicht detektiert. (# = Bestimmt mittels ¹H/¹³C-HSQC-NMR (500/126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄) wegen überlappender Signale; ◇ = bestimmt mittels ¹H/¹³C-HMBC-NMR (500/126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄) wegen überlappender Signale).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄, optimiert für *J* = 7 Hz): δ/ppm = 1.00/48.5.

3.12.4 [(2,4,6-Trimethylbenzaldehyd)·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ ([51e·Si*i*Pr₃]⁺ [CHB₁₁H₅Br₆]⁻)



Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit Mesitylen (28 mg, 0.23 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 69 h bei 75°C gelagert. Das Produkt wurde in 70% NMR-Ausbeute erhalten.

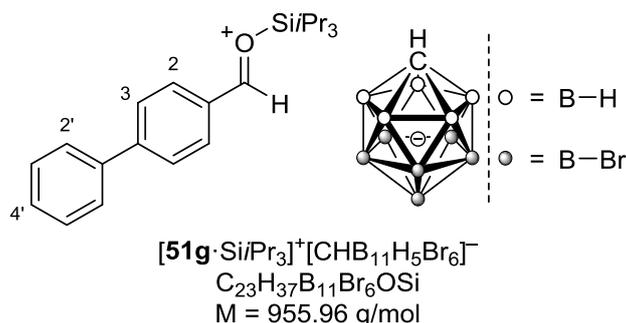
[51e·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ wurde unabhängig nach AAV 14 aus 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (6.8 µL, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) und [iPr₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (36 mg, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) hergestellt.

¹H-NMR (500 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 0.98 (d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.5 Hz, 18H, CH₃-*i*Pr), 1.28 (sept, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.5 Hz, 3H, CH-*i*Pr), 2.16 (s, 3H, *p*-CH₃), ~2.2–3.2 (br m, 12H, 2 × *o*-CH₃, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 6.73 (s, 2H, *m*-H_{Ar}), 9.17 (s, 1H, CHO).

¹¹B-NMR (161 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = -19.9 (d, ¹J_{B,H} = 155 Hz, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 11.7 (CH-*i*Pr), 17.0 (CH₃-*i*Pr), 20.4 (br, *o*-CH₃), 23.9 (*p*-CH₃), 24.8 (br, *o*-CH₃), 41.5 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 126.1 (*i*-C_{Ar}), ~132.9–134.1 (br, *m*-C_{Ar}), 152.3 (br, *o*-C_{Ar}), 156.8 (br, *o*-C_{Ar}), 164.0 (*p*-C_{Ar}), 193.1 (CHO).

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 0.98/46.5, 9.17/46.5.

3.12.5 [(4-Phenylbenzaldehyd)·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻([51g·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻)

Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit Biphenyl (36 mg, 0.23 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei 50°C gelagert. Das Produkt wurde in 79% NMR-Ausbeute erhalten.

[51g·Si*i*Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ wurde unabhängig nach AAV 14 aus 4-Phenylbenzaldehyd (8.9 mg, 0.046 mmol, 1.0 Äquiv.) und [*i*Pr₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (38 mg, 0.049 mmol, 1.0 Äquiv.) hergestellt.

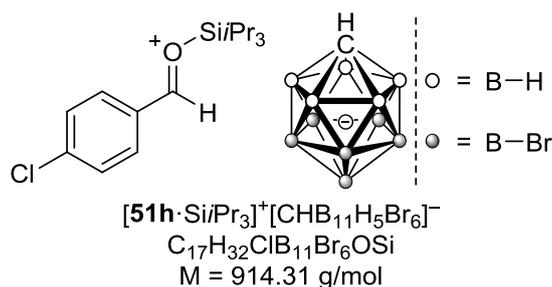
¹H-NMR (500 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 1.05 (d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.4 Hz, 18H, CH₃-*i*Pr), 1.44 (sept, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.5 Hz, 3H, CH-*i*Pr), ~2.0–3.5 (br m, 6H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 7.32–7.38 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.47 (d, ³J_{2',3'} = 7.5 Hz, 2H, H-2'), 7.68 (d, ³J_{2,3} = 8.2 Hz, 2H, H-3), 8.22 (br s, 1H, H-2), 8.69 (br s, 1H, H-2), 9.54 (s, 1H, CHO).

¹¹B-NMR (161 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = -19.8 (d, ¹J_{H,B} = 125 Hz, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄): δ/ppm = 11.9 (CH-*i*Pr), 17.1 (CH₃-*i*Pr), 41.7 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 128.5 (C-2'), 128.9 (br, C-3), 129.5 (br, C-1), 129.8 (C-3'), 132.5 (C-4')#, 133.1 (br, C-2), 136.4 (C-1'), 146.5 (br, C-2), 159.6 (br, C-4), 198.4 (CHO). (# = Bestimmt mittels ¹H/¹³C-HSQC-NMR (500/126 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄) wegen überlappender Signale.)

¹H/²⁹Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, *o*-Cl₂C₆D₄, optimiert für J = 7 Hz): δ/ppm = 1.05/47.6.

3.12.6 [(4-Chlorbenzaldehyd)·Si/Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ ([51h·Si/Pr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻)



In einer Glovebox wurde frisch hergestelltes $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (18 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 5-mL-Gewindeglas mit Magnetrührstäbchen vorgelegt und in ClC_6H_5 (0.50 mL) suspendiert. Das Gefäß wurde mit einem Septum verschlossen, mit einer Kanüle perforiert und in einen Autoklaven platziert. Außerhalb der Glovebox wurde dieser mit CO ($3 \times \sim 10$ bar) gespült und unter 95 bar CO -Druck (Anfangsdruck vor Heizen) gesetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h bei $50^\circ C$ (100 bar) gerührt. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wurde der Druck abgelassen, der Autoklav mit N_2 ($3 \times \sim 10$ bar) gespült und in einer Glovebox geöffnet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in ClC_6D_5 (0.60 mL) gelöst. Das Produkt wurde in 92% NMR-Ausbeute erhalten.

Quantitative NMR-Spektroskopie mit Triphenylmethan (Ph_3CH) als internen Standard

Die Produktlösung wurde mit Ph_3CH (14.0 mg, 0.057 mmol, 2.49 Äquiv.) versetzt und mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Für eine präzisere Integration wurde die Relaxationszeit auf 20 s ($>5 \times T_1$) erhöht. Die Ausbeute wurde aus dem Verhältnis des Integrales des Aldehydprotons von $[51h \cdot Si/Pr_3]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ zum Integral des Methinprotons von Ph_3CH ermittelt.

1H -NMR (500 MHz, ClC_6D_5): $\delta/ppm = 0.98$ (d, $^3J_{CH-iPr, CH_3-iPr} = 7.5$ Hz, 18H, CH_3-iPr), 1.43 (sept, $^3J_{CH-iPr, CH_3-iPr} = 7.5$ Hz, 3H, $CH-iPr$), ~ 2.0 – 3.5 (br m, 6H, $[CHB_{11}H_5Br_6]^-$), 7.15 (br s, 1H, $m-H_{Ar}$), 7.25 (br s, 1H, $m-H_{Ar}$), 7.85 (br s, 1H, $o-H_{Ar}$), 8.83 (br s, 1H, $o-H_{Ar}$), 9.77 (s, 1H, CHO).

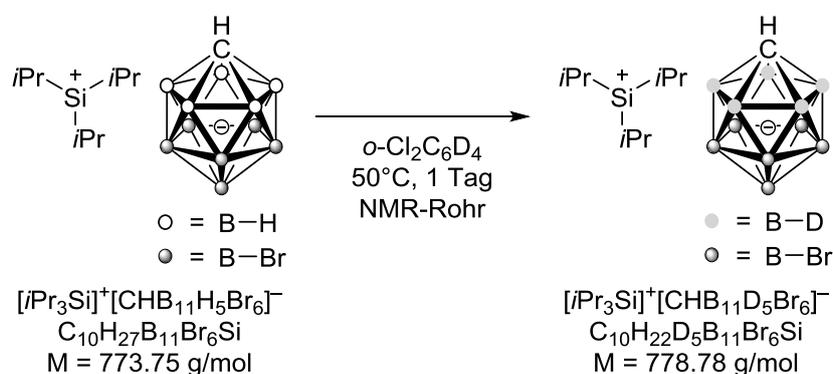
^{11}B -NMR (161 MHz, ClC_6D_5): $\delta/ppm = -19.8$ (d, $^1J_{H,B} = 132$ Hz, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -1.0 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 11.8$ ($\text{CH-}i\text{Pr}$), 17.0 ($\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 41.7 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 129.0 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$), 131.9 (br, $m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 132.3 (br, $m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 132.7 (br, $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 147.2 (br, $o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 156.1 ($p\text{-C}_{\text{Ar}}$), 201.6 (CHO).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.98/50.9$, 9.77/50.9.

3.13 Mechanistische Kontrollexperimente zur silyliumionvermittelten Aktivierung von Kohlenmonoxid

3.13.1 Silyliumionvermittelte Deuterierung von $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$



In einer Glovebox wurde eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) mit einer Lösung von Triisopropylsilan (7.5 mg, 0.047 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur wurde n -Pentan (~1 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Der Rückstand wurde in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.25 mL) aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine saubere Bildung von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet. Nach Heizen der Reaktionsmischung für 24 h bei 50°C wurde deuteriertes $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.08$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.57 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), 2.64 (br s, 1H, $[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$).

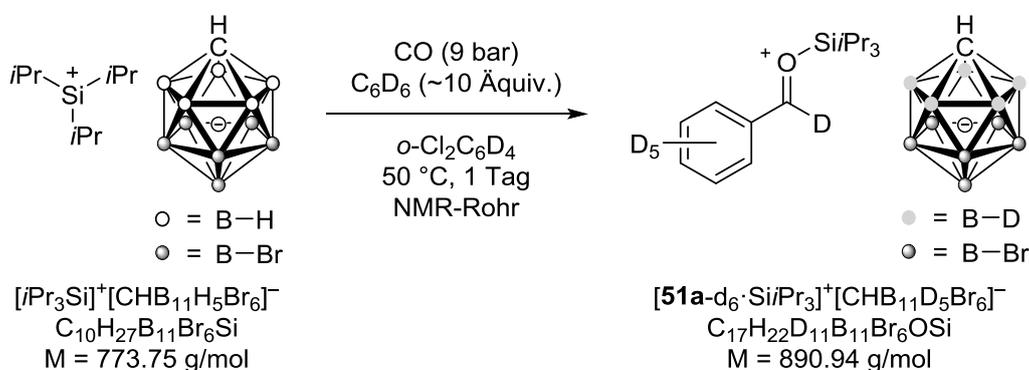
^2H -NMR (77 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = \sim 2.6$ (br s, $[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.8$ (br s, B(2–6)), -9.3 (s, B(7–11)), -1.3 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 16.4$ (CH-*i*Pr), 17.7 (CH_3 -*i*Pr), 41.2 ([$\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6$] $^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.08/103.8$.

3.13.2 Elektrophile Formylierung von Benzol durch silyliumionvermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid in deuterierten Lösungsmitteln



Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit C_6D_6 (20 mg, 0.24 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Für diese Reaktion wurde $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.25 mL) anstelle von $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ als Lösungsmittel verwendet. Die Reaktionsmischung wurde für 26 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Das Produkt wurde in 89% NMR-Ausbeute erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.01$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.4$ Hz, 18H, CH_3 -*i*Pr), 1.43 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.4$ Hz, 3H, CH-*i*Pr), 2.59 (br s, 1H, [$\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6$] $^-$).

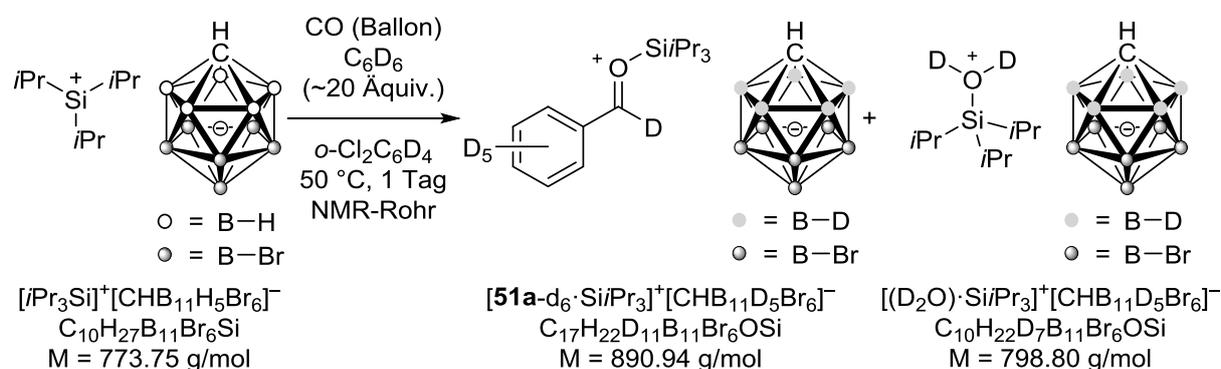
^2H -NMR (77 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = \sim 2.7$ (br s, [$\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6$] $^-$), 9.68 (br s, CDO). Die aromatischen Signale wurden nicht detektiert.

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.9$ (br s, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -0.9 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 11.9$ (CH-*i*Pr), 17.0 (CH_3 -*i*Pr), 41.7 ([$\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6$] $^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.01/51.0$.

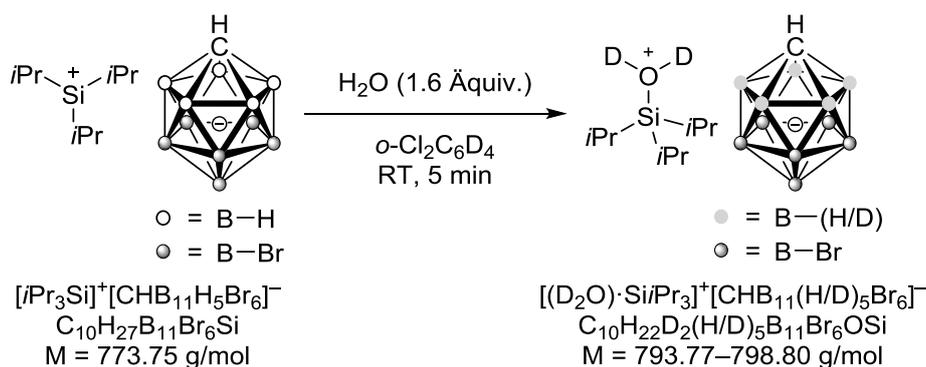
3.13.3 Elektrophile Formylierung von Benzol durch silyliumionvermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid bei Atmosphärendruck



In einer Glovebox wurde eine Suspension aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) mit einer Lösung von Triisopropylsilan (7.5 mg, 0.046 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol (~5 Tropfen) versetzt. Nach Rühren der Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur wurde *n*-Pentan (~1 mL) zugesetzt, der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Das frisch hergestellte Silyliumion wurde mit $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.50 mL) in ein NMR-Rohr mit Septum überführt und mit C_6D_6 (40 mg, 0.48 mmol, ~20 Äquiv.) versetzt. Das NMR-Rohr wurde außerhalb der Glovebox in flüssigem Stickstoff eingefroren, unter Vakuum gesetzt und mit einem mit Kohlenmonoxid befüllten Ballon verbunden. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h bei 50°C gelagert. NMR-spektroskopische Analyse der Produktmischung zeigte einen Umsatz von 75% und eine Ausbeute von 47%. Neben dem gewünschten Produkt $[\mathbf{51a-d}_6 \cdot \text{SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ sowie nicht umgesetztem Edukt $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ wurde das Wasseraddukt $[(\text{D}_2\text{O}) \cdot \text{SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ als Nebenprodukt identifiziert.

Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{iPr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$, $[\mathbf{51a-d}_6 \cdot \text{SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ und $[(\text{D}_2\text{O}) \cdot \text{SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$ stimmen mit den Angaben in 3.13.1, 3.13.2 und 3.13.4 überein.

3.13.4 Unabhängige Darstellung des Wasseraddukts $[(D_2O) \cdot SiPr_3]^+ [CHB_{11}D_5Br_6]^-$



In einer Glovebox wurde frisch hergestelltes $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (39 mg, 0.050 mmol, 1.0 Äquiv.) in einer Lösung aus H_2O (1.4 μL , 0.078 mmol, 1.6 Äquiv.) und $o\text{-Cl}_2C_6D_4$ (0.60 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch untersucht und zeigte die Bildung des Wasseraddukts $[(H_2O) \cdot SiPr_3]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$, welches sich langsam im Laufe von Tagen in $[(D_2O) \cdot SiPr_3]^+[CHB_{11}(H/D)_5Br_6]^-$ umwandelte.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[(D_2O) \cdot SiPr_3]^+[CHB_{11}(H/D)_5Br_6]^-$ (CCDC 1829472) wurden nach wenigen Tagen durch Lagerung der NMR-Probe bei Raumtemperatur erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/ppm = 0.89$ (d, $^3J_{CH-iPr, CH_3-iPr} = 7.4$ Hz, 18H, $CH_3\text{-}iPr$), 1.02–1.08 (m, 3H, $CH\text{-}iPr$), ~2.0–3.0 (m, ~4H, $[CHB_{11}(H/D)_5Br_6]^-$).

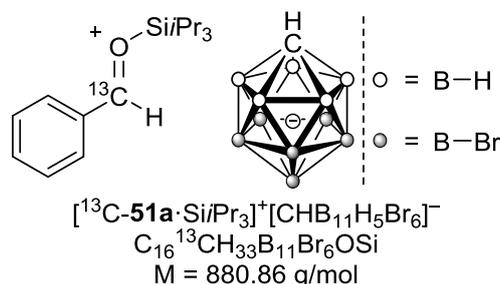
2H -NMR (77 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/ppm = \sim 2.6$ (br s, $[CHB_{11}(H/D)_5Br_6]^-$), 8.22 (s, D_2O).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/ppm = -20.1$ (br s, B(2–6)), -9.4 (s, B(7–11)), -1.5 (s, B(12)).

$^{13}C\{^1H\}$ -DEPT-NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/ppm = 11.7$ ($CH\text{-}iPr$), 16.5 ($CH_3\text{-}iPr$), 42.6 ($[CHB_{11}(H/D)_5Br_6]^-$).

$^1H/^{29}Si$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/ppm = 0.89/54.9$.

3.13.5 Elektrophile Formylierung von Benzol durch silyliumionvermittelte Aktivierung von ^{13}C -markiertem Kohlenmonoxid

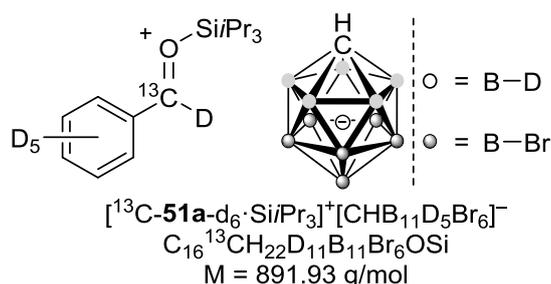


Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit Benzol (20 mg, 0.26 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Für diese Reaktion wurde ^{13}C -markiertes CO-Gas (9 bar) verwendet. Die Reaktionsmischung wurde für 26 h bei 50°C gelagert. Das Produkt wurde in 89% NMR-Ausbeute erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[\text{}^{13}\text{C}\text{-51a}\cdot\text{SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$:

^1H -NMR (500 MHz, *o*-Cl₂C₆H₄): $\delta/\text{ppm} = 9.68$ (d, $^1J_{\text{H,C}} = 185 \text{ Hz}$, 1H, ^{13}CHO).

3.13.6 Elektrophile Formylierung von Benzol durch silyliumionvermittelte Aktivierung von ^{13}C -markiertem Kohlenmonoxid in deuterierten Lösungsmitteln



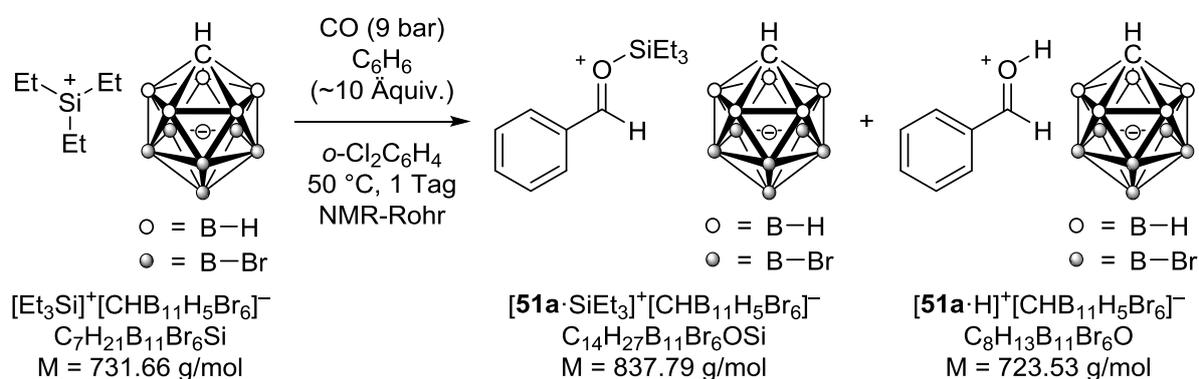
Das Silylcarboxoniumion wurde gemäß AAV 13 mit C₆D₆ (20 mg, 0.26 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat hergestellt. Für diese Reaktion wurde ^{13}C -markiertes CO-Gas (9 bar) und *o*-Cl₂C₆D₄ (0.25 mL) anstelle von *o*-Cl₂C₆H₄ verwendet. Die Reaktionsmischung wurde für 47 h bei 50°C gelagert. Das Produkt wurde in 84% NMR-Ausbeute erhalten.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[^{13}\text{C}\text{-51a-d}_6\text{-SiPr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{D}_5\text{Br}_6]^-$:

^2H -NMR (77 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 6.68$ (d, $^1J_{\text{B,C}} = 29$ Hz, ^{13}CDO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 202.4$ (t, $^1J_{\text{B,C}} = 29$ Hz, ^{13}CDO).

3.13.7 Elektrophile Formylierung von Benzol durch $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -vermittelte Aktivierung von Kohlenmonoxid



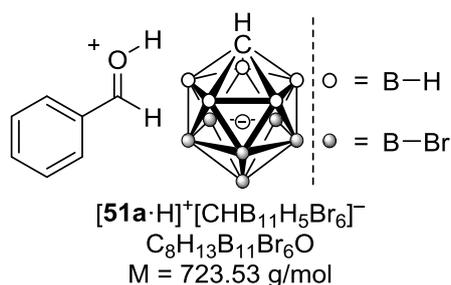
Die Reaktion wurde gemäß AAV 13 mit Benzol (20 mg, 0.24 mmol, ~10 Äquiv.) als Substrat durchgeführt. Für diese Transformation wurde Et_3SiH (5.5 mg, 0.047 mmol, 2.0 Äquiv.) anstelle von $i\text{Pr}_3\text{SiH}$ verwendet, um das Silyliumcarborat $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ statt $[i\text{Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zu erzeugen. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h bei 50°C gelagert. NMR-Spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte die Bildung von Silylcarboxoniumion **[51a·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** und protonierten Benzaldehyd **[51a·H]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** (Verhältnis ~68:32).

Die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten von **[51a·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** und **[51a·H]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** stimmen mit den Angaben in **3.13.11** und **3.13.8** überein.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **[51a·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** (CCDC 1829471) wurden durch Überschichten der Reaktionsmischung mit *n*-Pentan und Lagerung bei 7°C erhalten.

Die Reaktion wurde auch mit Toluol als Substrat durchgeführt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **[51b·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻** (CCDC 1829470) wurden durch Überschichten der Reaktionsmischung mit *n*-Pentan und Lagerung bei 7°C erhalten.

3.13.8 Darstellung von protoniertem Benzaldehyd



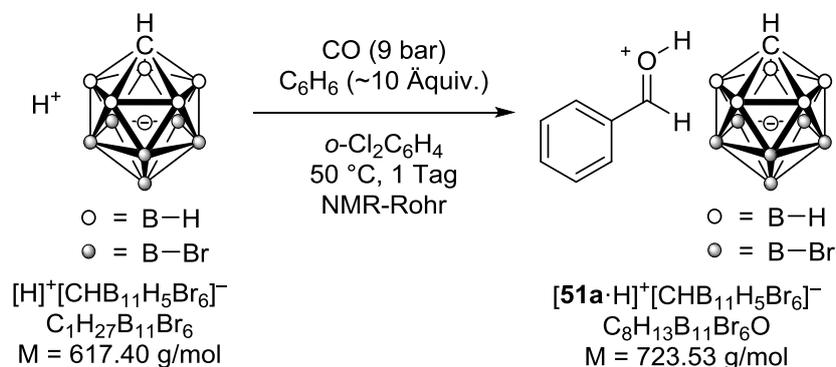
Eine Suspension von protoniertem Benzol $[C_6H_6 \cdot H]^+ [CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (33 mg, 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ (0.50 mL) wurde mit Benzaldehyd (4.8 μL , 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. n -Pentan (~ 1 mL) wurde zugesetzt und der Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Nach Zugabe von $o\text{-Cl}_2C_6D_4$ (0.80 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine saubere Bildung von $[51a \cdot H]^+ [CHB_{11}H_5Br_6]^-$ beobachtet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/\text{ppm} = 2.0\text{--}3.4$ (br m, 6H, $[CHB_{11}H_5Br_6]^-$), 7.31 (dd, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.8$ Hz, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.7$ Hz, 2H, $m\text{-H}_{Ar}$), 7.63 (t, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-H}_{Ar}$), 7.93 (d, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.7$ Hz, 2H, $o\text{-H}_{Ar}$), 9.86 (s, 1H, $CHOH$), 11.83 (br s, 1H, $CHOH$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.8$ (d, $^1J_{H,B} = 141$ Hz, B(2–6)), -9.4 (s, B(7–11)), -1.1 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/\text{ppm} = 42.0$ ($[CHB_{11}H_5Br_6]^-$), 130.2 ($m\text{-C}_{Ar}$)[#], 135.8 (br, $o\text{-C}_{Ar}$), 142.9 ($p\text{-C}_{Ar}$), 202.4 ($CHOH$). Das Signal von $i\text{-C}_{Ar}$ wurde nicht detektiert. (# = Bestimmt mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}\text{-HSQC-NMR}$ (500/126 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$) wegen überlappender Signale.)

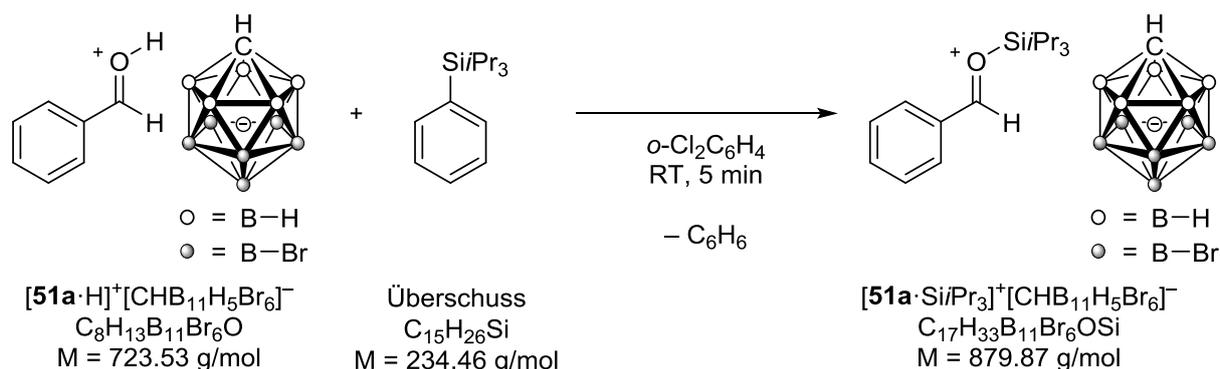
3.13.9 Elektrophile Formylierung von Benzol durch Aktivierung von Kohlenmonoxid mittels REEDS Säure



Eine Suspension aus REEDS Säure $[H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (7.0 mg, 0.012 mmol, 1.0 Äquiv.) und Benzol (9.0 mg, 0.12 mmol, 10 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ (0.25 mL) wurde in ein druckbeständiges NMR-Rohr überführt und unter Kohlenmonoxiddruck (9 bar) gesetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 50°C gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde die Bildung von $[51a \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ beobachtet.

Die charakteristischen NMR-spektroskopischen Daten von $[51a \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ stimmen mit den Angaben in 3.13.8 überein.

3.13.10 Reaktion von protoniertem Benzaldehyd mit PhSi/Pr₃

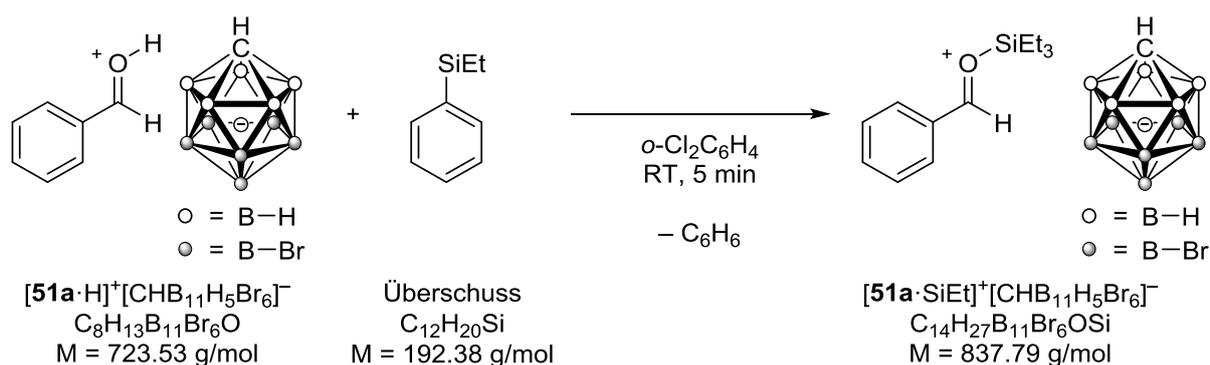


Eine Suspension aus protoniertem Benzol $[C_6H_6 \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (33 mg, 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2C_6H_4$ (0.50 mL) wurde mit Benzaldehyd (4.8 μL , 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. *n*-Pentan (~1 mL) wurde zugesetzt und der Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan (3 \times ~0.5 mL) ge-

waschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Nach Zugabe von $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.80 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Der protonierte Benzaldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde mit $\text{PhSi}i\text{Pr}_3$ (~30 mg, ~0.13 mmol, ~2.7 Äquiv.)^[205] versetzt. Nach Rühren für 10 min bei Raumtemperatur wurde n -Pentan (~1 mL) zugesetzt und der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Der Feststoff wurde in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine saubere Bildung von $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet.

Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si}i\text{Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ stimmen mit den Angaben in 3.12.1 überein.

3.13.11 Reaktion von protoniertem Benzaldehyd mit PhSiEt_3



Eine Suspension aus protoniertem Benzol $[\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (33 mg, 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.50 mL) wurde mit Benzaldehyd (4.8 μL , 0.047 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. n -Pentan (~1 mL) wurde zugesetzt und der Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Nach Zugabe von $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.80 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Der protonierte Benzaldehyd $[\mathbf{51a}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde mit PhSiEt_3 (~30 mg, ~0.16 mmol, ~3.4 Äquiv.)^[205] versetzt. Nach Rühren für 10 min bei Raumtemperatur wurde n -Pentan (~1 mL) zugesetzt und der Feststoff auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Der Feststoff wurde in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) aufgenommen und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde eine saubere Bildung von $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet.

[205] Mit äquimolaren Mengen an PhSiR_3 wurde ein unvollständiger Umsatz beobachtet.

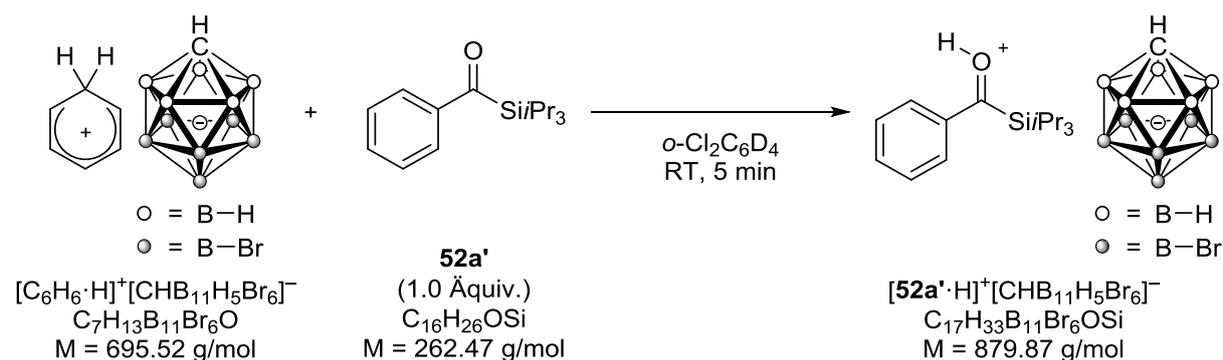
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.94\text{--}1.03$ (m, 15H, $\text{CH}_3\text{-Et}$, $\text{CH}_2\text{-Et}$), $\sim 2.1\text{--}3.4$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.33 (br s, 2H, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 7.73 (t, $^3J_{m\text{-H}_{\text{Ar}},p\text{-H}_{\text{Ar}}} = 7.3$ Hz, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.08 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.55 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 9.72 (s, 1H, CHO).

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.8$ (d, $^1J_{\text{H,B}} = 139$ Hz), -9.2 (s), -1.0 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 4.3$ ($\text{CH}_2\text{-Et}$), 5.9 ($\text{CH}_3\text{-Et}$), 41.8 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 130.7 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$), 131.1 ($m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 146.9 ($p\text{-C}_{\text{Ar}}$), 202.9 (CHO). Die Signale von $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ wurden nicht detektiert.

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.94\text{--}1.03/58.7$.

3.13.12 Darstellung von protoniertem Acylsilan $[\mathbf{52a}'\text{-H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$

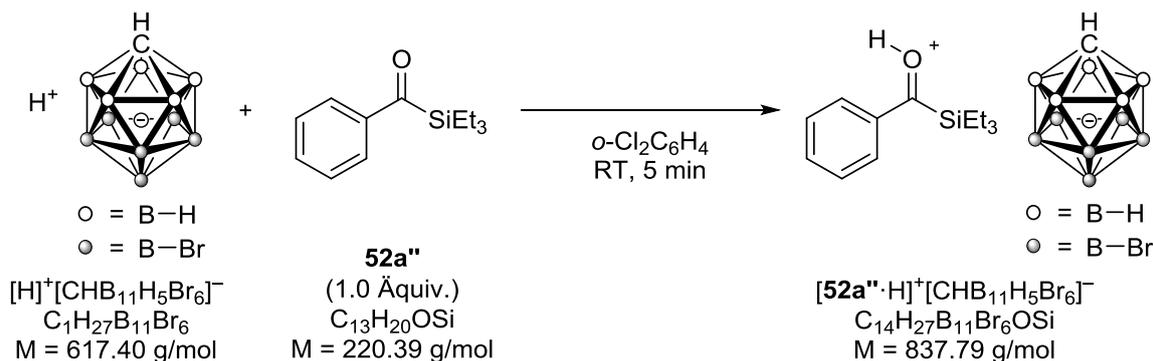


Eine Suspension aus protoniertem Benzol $[\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (14 mg, 0.020 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.50 mL) wurde mit einer Lösung von Acylsilan **52a'** (5.3 mg, 0.020 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 5 min bei Raumtemperatur gerührt und direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene protonierte Acylsilan $[\mathbf{52a}'\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zersetzte sich bei Raumtemperatur unter Bildung verschiedener Siliciumverbindungen. Eine Umlagerung von $[\mathbf{52a}'\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zu $[\mathbf{51a}\cdot\text{Si/Pr}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde nicht beobachtet. Aufgrund der geringen Stabilität des Produktes wurde kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.95$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}$), 1.33 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3\text{-}i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 3H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), $\sim 2.0\text{--}3.2$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.47 (dd, $^3J_{o\text{-H}_{\text{Ar}}, m\text{-H}_{\text{Ar}}}$ = 7.5 Hz, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 7.73 (t, $^3J_{m\text{-H}_{\text{Ar}}, p\text{-H}_{\text{Ar}}}$ = 7.3 Hz, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.08 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 8.55 (br s, 1H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 9.72 (s, 1H, CHO).

${}^1\text{H}/{}^29\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.95/12.0$.

3.13.13 Darstellung von protoniertem Acylsilan $[\mathbf{52a''}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



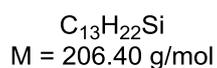
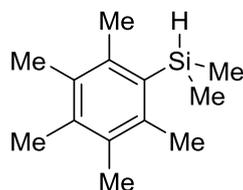
Eine Suspension aus REED'scher Säure $[\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (16 mg, 0.026 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.40 mL) wurde mit einer Lösung von Acylsilan $\mathbf{52a''}$ (5.7 mg, 0.026 mmol, 1.0 Äquiv.) in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.10 mL) versetzt und für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. *n*-Pentan (~1 mL) wurde zugesetzt und der Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit *n*-Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz in der Vakuumschleuße der Glovebox getrocknet. Nach Zugabe von $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) wurde die Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene protonierte Acylsilan $[\mathbf{52a''}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zersetzte sich bei Raumtemperatur unter Bildung verschiedener Siliciumverbindungen. Eine Umlagerung von $[\mathbf{52a''}\cdot\text{H}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ zu $[\mathbf{51a}\cdot\text{SiEt}_3]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde nicht beobachtet. Aufgrund der geringen Stabilität des Produktes wurde kein ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

${}^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.86\text{--}0.95$ (m, 15H, $\text{CH}_3\text{-Et}$, $\text{CH}_2\text{-Et}$), $\sim 2.1\text{--}3.3$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.47–7.50 (m, 2H, *m*-H_{Ar}), 7.76 (tt, ${}^3J_{m\text{-H}_{Ar},p\text{-H}_{Ar}} = 7.5$ Hz, ${}^4J_{o\text{-H}_{Ar},p\text{-H}_{Ar}} = 1.1$ Hz, 1H, *p*-H_{Ar}), 8.13 (d, ${}^3J_{o\text{-H}_{Ar},m\text{-H}_{Ar}} = 7.5$ Hz, 2H, *o*-H_{Ar}), 11.0 (br s, 1H, COH).

${}^1\text{H}/{}^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.86\text{--}0.95/16.9$.

3.14 Darstellung von Hydrosilanen für Substituentenaustauschreaktionen

3.14.1 Dimethyl(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)silan ($\text{Me}_2(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{SiH}$)



Eine auf -78°C gekühlte Lösung aus Pentamethylphenylbromid (1.14 g, 5.02 mmol, 1.00 Äquiv.) und TMEDA (1.14 mL, 878 mg, 7.55 mmol, 1.51 Äquiv.) in THF (100 mL) wurde tropfenweise mit *n*-BuLi (2.68 M in Hexanfraktion, 2.80 mL, 7.50 mmol, 1.50 Äquiv.) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei dieser Temperatur wurde Chlor(dimethyl)silan (1.67 mL, 1.42 g, 15.0 mmol, 3.00 Äquiv.) zugegeben und das Kältebad entfernt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend für 1 h bei 50°C gerührt. Nach Zugabe von H_2O (~ 30 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether ($\sim 3 \times 30$ mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 \times 23 cm, Cyclohexan, 150 mL, 20 mL, #28–33) lieferte das Hydrosilan $\text{Me}_2(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{SiH}$ (528 mg, 51%) als weißen Feststoff.

$R_f = 0.67$ (Cyclohexan; Kieselgel).

Smp.: 51°C .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.43$ (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 4.1$ Hz, 6H, SiCH_3), 2.04 (s, 6H, *m*- CH_3), 2.08 (s, 3H, *p*- CH_3), 2.36 (s, 6H, *o*- CH_3), 5.07 (sept, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 4.0$ Hz, 1H, SiH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -1.3$ (SiCH_3), 16.5 (*m*- CH_3), 16.9 (*p*- CH_3), 21.8 (*o*- CH_3), 132.3 (*m*- C_{Ar}), 132.7 (*i*- C_{Ar}), 136.2 (*p*- C_{Ar}), 139.5 (*o*- C_{Ar}).

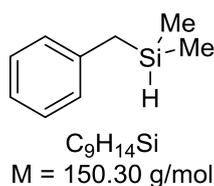
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -25.8$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3003, 2905, 2176, 1738, 1557, 1448, 1389, 1276, 1257, 1242, 1223, 1089, 1061, 1007, 948, 895, 831, 816, 763, 728, 694, 648.$

HRMS (EI) für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Si}^+$ [M^+]:

ber.	206.1485
gef.	206.1480

3.14.2 Benzyl(dimethyl)silan (Me_2BnSiH)



Thermisch aktivierte Magnesiumspäne (401 mg, 16.5 mmol, 1.83 Äquiv.) wurden in THF (5 mL) suspendiert und mit zwei Tropfen 1,2-Dibromethan sowie Chlor(dimethyl)silane (1.00 mL, 852 mg, 9.00 mmol, 1.00 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und tropfenweise über einen Zeitraum von 4 h mit einer einer Lösung aus Benzylbromid (1.39 mL, 2.00 g, 11.7 mmol, 1.30 Äquiv.) in THF (35 mL) versetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (~20 mL) beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (~3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Drucken entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Kugelrohrdestillation (RT, 10^{-3} mbar) lieferte das Hydrosilan Me_2BnSiH (680 mg, 50%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.63$ (Cyclohexan; Kieselgel).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -0.06$ (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_3} = 3.6$ Hz, 6H, SiCH_3), 1.97 (d, $^3J_{\text{SiH},\text{SiCH}_2} = 3.2$ Hz, 2H, SiCH_2Ph), 4.12 (m_c, 1H, SiH), 6.95–6.96 (m, 2H, *o*- H_{Ar}), 7.01 (t, $^3J_{m\text{-H}_{\text{Ar}},p\text{-H}_{\text{Ar}}} = 7.4$ Hz, 1H, *p*- H_{Ar}), 7.13–7.16 (m, 2H, *m*- H_{Ar}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -4.7$ (SiCH_3), 24.3 (SiCH_2Ph), 124.7 (*p*- C_{Ar}), 128.5 (*o*- C_{Ar}), 128.7 (*m*- C_{Ar}), 140.1 (*i*- C_{Ar}).

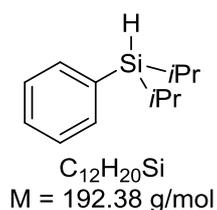
$^{29}\text{Si-DEPT-NMR}$ (99 MHz, C_6D_6 , optimiert für $J = 200$ Hz): $\delta/\text{ppm} = -12.3.$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3081, 3061, 3024, 2958, 2895, 2113, 1600, 1493, 1452, 1409, 1249, 1206, 1155, 1056, 1031, 879, 836, 817, 781, 770, 839, 696, 619.

HRMS (EI) für C₉H₁₄Si⁺ [M⁺]:

ber.	150.0859
gef.	150.0852

3.14.3 Diisopropyl(phenyl)silan (*i*Pr₂PhSiH)



Eine auf 0°C gekühlte Lösung von Chlor(diisopropyl)silan (1.38 mL, 1.20 g, 7.98 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et₂O (32 mL) wurde tropfenweise mit Phenyllithium (~1.9 M in *n*-Bu₂O, 6.3 mL, ~12 mmol, ~1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und mit H₂O (~20 mL) versetzt. Nach Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (~3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 23 cm, Cyclohexan, 200 mL, 20 mL, #15–21) lieferte das Hydrosilan *i*Pr₂PhSiH (1.08 g, 70%) als farbloses Öl.

R_f = 0.75 (Cyclohexan; Kieselgel).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.00 (d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.1 Hz, 6H, CH₃-*i*Pr), 1.07 (d, ³J_{CH-*i*Pr, CH₃-*i*Pr} = 7.0 Hz, 6H, CH₃-*i*Pr), 1.09–1.19 (m, 2H, CH-*i*Pr), 4.21 (t, ³J_{SiH, CH-*i*Pr} = 3.0 Hz, 1H, SiH), 7.18–7.21 (m, 3H, *m*-H_{Ar}, *p*-H_{Ar}), 7.48–7.52 (m, 2H, *o*-H_{Ar}).

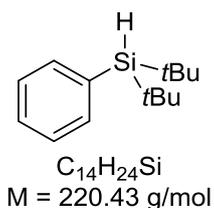
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 11.0 (CH-*i*Pr), 18.7 (CH₃-*i*Pr), 18.9 (CH₃-*i*Pr), 128.1 (*p*-C_{Ar}), 129.5 (*m*-C_{Ar}), 134.2 (*i*-C_{Ar}), 135.8 (*o*-C_{Ar}).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, C₆D₆, optimiert für J = 200 Hz): δ/ppm = 5.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3069, 2940, 2890, 2863, 2099, 1461, 1428, 1383, 1365, 1238, 1111, 1065, 998, 918, 879, 800, 781, 732, 699, 657, 607.

HRMS (EI) für C₁₂H₂₀Si⁺ [M⁺]:
ber. 192.1329
gef. 192.1320

3.14.4 Di-*tert*-butyl(phenyl)silan (tBu₂PhSiH)



Eine auf 0°C gekühlte Lösung von Di-*tert*-butyl(chlor)silan (1.62 mL, 1.43 g, 8.01 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et₂O (32 mL) wurde tropfenweise mit Phenyllithium (~1.9 M in *n*-Bu₂O, 6.3 mL, ~12 mmol, ~1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und mit H₂O (~20 mL) versetzt. Nach Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (~3 × 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (4 × 23 cm, Cyclohexan, 200 mL, 20 mL, #12–18) lieferte das Hydrosilan tBu₂PhSiH (1.32 g, 75%) als farbloses Öl.

R_f = 0.80 (Cyclohexan; Kieselgel).

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.07 (s, 18H, CH₃-tBu), 4.07 (s, 1H, SiH), 7.17–7.20 (m, 3H, *m*-H_{Ar}, *p*-H_{Ar}), 7.59–7.61 (m, 2H, *o*-H_{Ar}).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 19.1 (C_q-tBu), 29.1 (CH₃-tBu), 128.0 (*p*-C_{Ar}), 129.4 (*m*-C_{Ar}), 135.6 (*i*-C_{Ar}), 136.1 (*o*-C_{Ar}).

²⁹Si-DEPT-NMR (99 MHz, C₆D₆, optimiert für *J* = 200 Hz): δ/ppm = 13.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3069, 2959, 2938, 2890, 2856, 2097, 1738, 1468, 1427, 1388, 1363, 1217, 1107, 1066, 1012, 935, 800, 734, 700, 619.

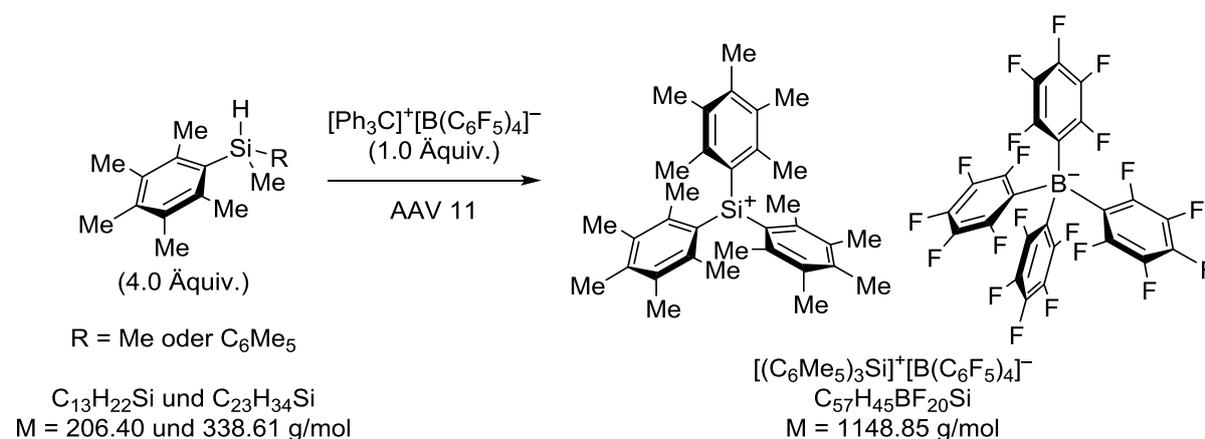
HRMS (EI) für $C_{14}H_{24}Si^+$ [M^+]:

ber. 220.1642

gef. 220.1648

3.15 Darstellung von Silyliumionen durch Substituentenaustauschreaktionen

3.15.1 Darstellung von $[(C_6Me_5)_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$



Gemäß AAV 11 wurde $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (23 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äquiv.) mit $Me(C_6Me_5)_2SiH$ (34 mg, 0.10 mmol, 4.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionszeit betrug 60 min. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[(C_6Me_5)_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

$[(C_6Me_5)_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ wurde auch durch Umsetzung von $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (23 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äquiv.) mit $Me_2(C_6Me_5)SiH$ (21 mg, 0.10 mmol, 4.0 Äquiv.) erhalten. Die Reaktionszeit betrug 60 min. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass das Produkt mit geringen Mengen unbekannter Verbindungen verunreinigt war.

1H -NMR (500 MHz, $o\text{-}Cl_2C_6D_4$): $\delta/ppm = 1.99$ (s, 18H, $m\text{-}CH_3$), 2.07 (s, 9H, $p\text{-}CH_3$), 2.37 (s, 18H, $o\text{-}CH_3$).

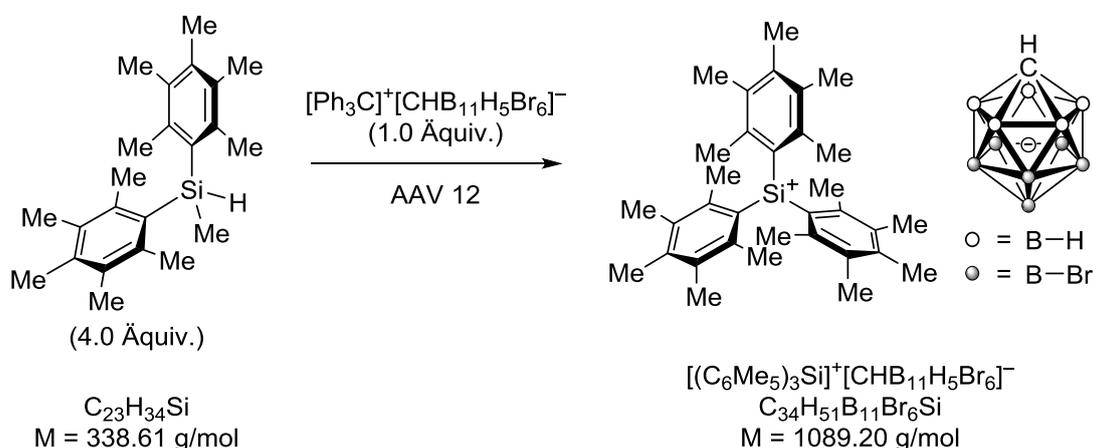
$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (161 MHz, $o\text{-}Cl_2C_6D_4$): $\delta/ppm = -16.1$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 15.7$ ($m\text{-CH}_3$), 17.4 ($p\text{-CH}_3$), 24.3 ($o\text{-CH}_3$), 134.2 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$), 135.9 ($m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 138.3 ($o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 146.1 ($p\text{-C}_{\text{Ar}}$) ppm. Die Signale des Gegenanions $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurden nicht detektiert.

^{19}F -NMR (471 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -166.2$ ($m\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -162.4 ($p\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$), -131.8 ($o\text{-F-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$) ppm.

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 3$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.99/217.0$, $2.37/217.0$.

3.15.2 Darstellung von $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit $\text{Me}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{SiH}$ (32 mg, 0.095 mmol, 4.1 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

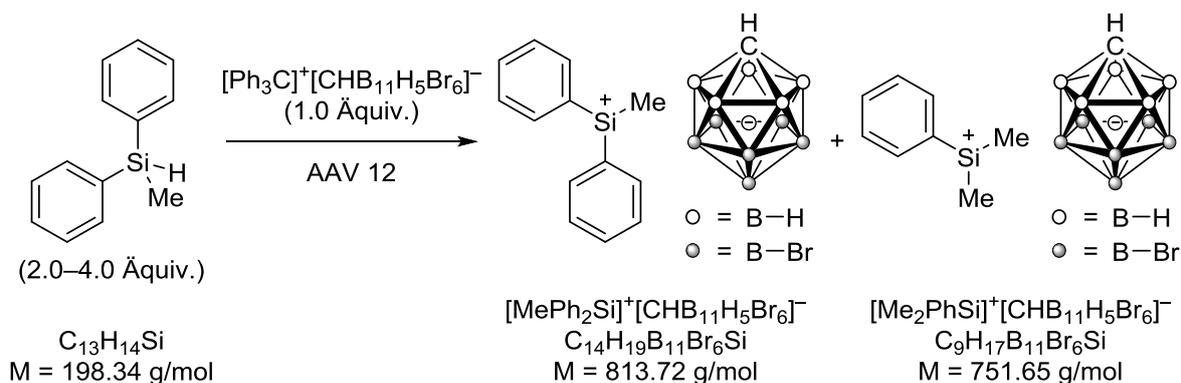
^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.96$ (s, 18H, $m\text{-CH}_3$), 2.02 (s, 9H, $p\text{-CH}_3$), $\sim 2.1\text{--}3.2$ (br m, 24H, $o\text{-CH}_3$, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -19.7$ (d, $^1J_{\text{H,B}} = 145$ Hz, B(2–6)), -9.1 (s, B(7–11)), -0.8 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 16.0$ ($m\text{-CH}_3$), 17.6 ($p\text{-CH}_3$), 24.8 ($o\text{-CH}_3$), 41.4 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 134.2 ($i\text{-C}_{\text{Ar}}$), 135.9 ($m\text{-C}_{\text{Ar}}$), 138.4 ($o\text{-C}_{\text{Ar}}$), 146.0 ($p\text{-C}_{\text{Ar}}$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 3$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.96/216.8$, $2.37/216.8$.

3.15.3 Darstellung von $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit MePh_2SiH (19 mg, 0.096 mmol, 4.2 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte die Bildung von $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ mit geringeren Mengen an $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Verhältnis $\sim 79:21$). Beinahe idente NMR-Spektren wurden erhalten, wenn die Reaktion länger gerührt (7 d), erhitzt (50°C) oder weniger Hydrosilan (2.0 Äquiv.) verwendet wurde. In keinen der durchgeführten Reaktionen wurden geringe Mengen an $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ detektiert.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (CCDC 1818582) wurden aus einer Lösung in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ durch Dampfdiffusion mit n -Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.51$ (s, 3H, SiCH_3), $\sim 1.7\text{--}3.2$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.35 (dd, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.7$ Hz, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.4$ Hz, 4H, $m\text{-H}_{Ar}$), 7.47 (t, $^3J_{m\text{-H}_{Ar}, p\text{-H}_{Ar}} = 7.5$ Hz, 2H, $p\text{-H}_{Ar}$), 7.64 (d, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.6$ Hz, 4H, $o\text{-H}_{Ar}$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.8$ (br s, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -1.4 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -0.6$ (SiCH_3), 41.3 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 126.0 ($i\text{-C}_{Ar}$), 129.5 ($m\text{-C}_{Ar}$), 134.5 ($p\text{-C}_{Ar}$), 135.6 ($o\text{-C}_{Ar}$).

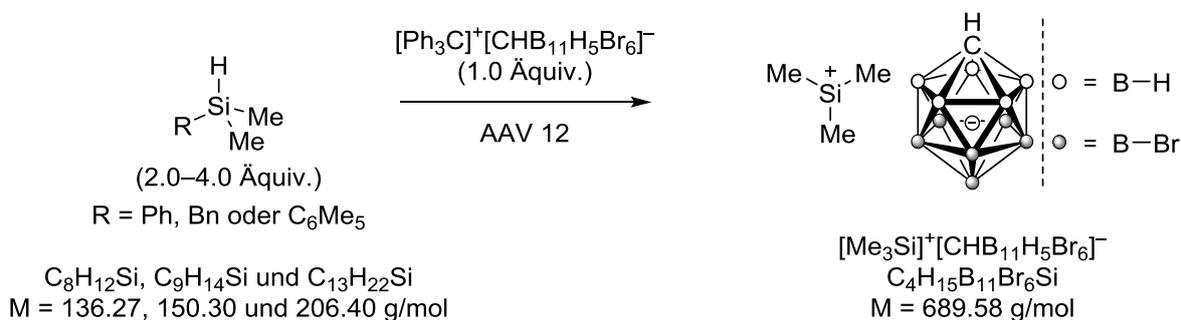
$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 3$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.51/57.4$, $7.64/57.4$.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$:

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.20$ (s, 3H, SiCH_3).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 3$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.20/76.0$.

3.15.4 Darstellung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (50 mg, 0.058 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Me_2PhSiH (16 oder 32 mg, 0.12 oder 0.23 mmol, 2.0 oder 4.0 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (CCDC 1818576) wurden durch Lösen in $o\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und Dampfdiffusion mit n -Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

$[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde auch durch Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Me_2BnSiH (7.0 mg, 0.047 mmol, 2.0 Äquiv.) erhalten. Die Reaktion wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

$[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde auch durch Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit $\text{Me}_2(\text{C}_6\text{Me}_5)\text{SiH}$ (19 mg, 0.092 mmol, 4.0 Äquiv.) erhalten. Die Reaktion wurde für 72 h bei 50°C gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte, dass das Produkt mit geringen Mengen an $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ verunreinigt war.

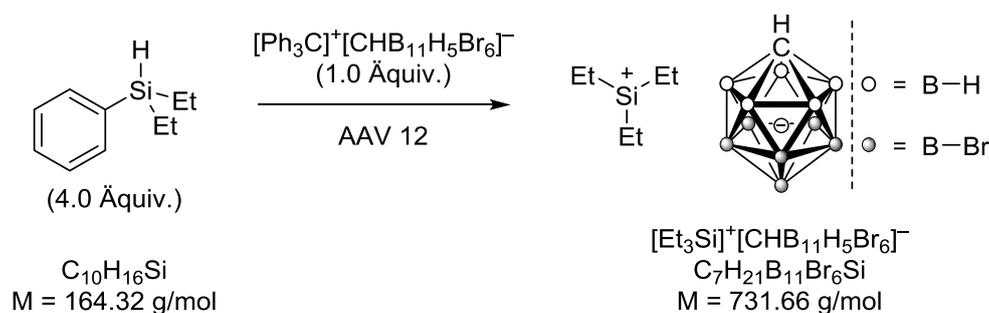
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\sigma\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.83$ (s, 9H, SiCH_3), $\sim 1.9\text{--}3.4$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, $\sigma\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.0$ (d, $^1J_{\text{H,B}} = 143$ Hz, B(2–6)), -9.3 (s, B(7–11)), -1.4 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-DEPT-NMR}$ (126 MHz, $\sigma\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 3.3$ (SiCH_3), 41.0 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si-HMQC-NMR}$ (500/99 MHz, $\sigma\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.83/93.4$ ppm.

3.15.5 Darstellung von $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (50 mg, 0.058 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Et_2PhSiH (38 mg, 0.23 mmol, 4.0 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 7 d bei Raumtemperatur gerührt. NMR-Spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$. Wurde die Reaktion hingegen mit weniger Hydrosilan (2.0 Äquiv.) unter verkürzter Reaktionszeit (18 h) durchgeführt, war die Detektion geringer Mengen eines weiteren Silyliumions möglich, das als $[\text{Et}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ identifiziert wurde (Verhältnis $\sim 90:10$).

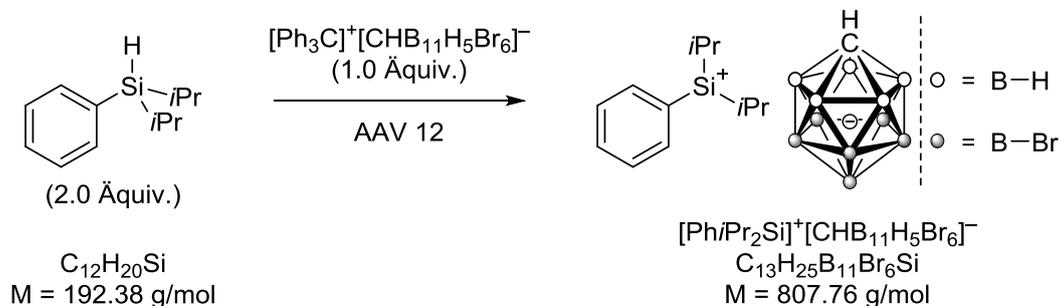
Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ stimmen mit den Angaben in 3.11.1 überein.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[\text{Et}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\sigma\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.06$ (t, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et}, \text{CH}_3\text{-Et}} = 7.9$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 1.53 (q, $^3J_{\text{CH}_2\text{-Et}, \text{CH}_3\text{-Et}} = 7.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 7.33 (dd, $^3J_{\text{o-H}_{Ar}/\text{p-H}_{Ar}, \text{m-H}_{Ar}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{o-H}_{Ar}/\text{p-H}_{Ar}, \text{m-H}_{Ar}} = 7.4$ Hz, 2H, m-H_{Ar}), 7.44 (t, $^3J_{\text{m-H}_{Ar}, \text{p-H}_{Ar}} = 7.6$ Hz, 1H, p-H_{Ar}), 7.51 (d, $^3J_{\text{o-H}_{Ar}, \text{m-H}_{Ar}} = 7.4$ Hz, 2H, o-H_{Ar}).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.06/76.0$, $1.53/76.0$, $7.51/76.0$.

3.15.6 Darstellung von $[\text{iPr}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit iPr_2PhSiH (9.0 mg, 0.46 mmol, 2.0 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[\text{iPr}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

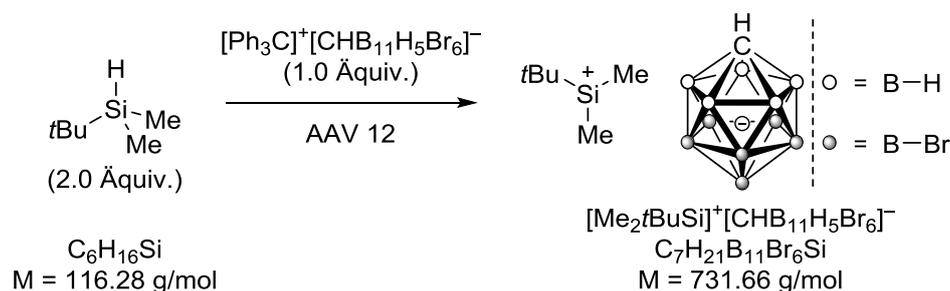
Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{iPr}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (CCDC 1818581) wurden aus einer Lösung in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ durch Dampfdiffusion mit n -Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 1.16$ (d, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 12H, CH_3-iPr), 1.18 (sept, $^3J_{\text{CH-}i\text{Pr}, \text{CH}_3-i\text{Pr}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH-}i\text{Pr}$), $\sim 1.6\text{--}3.1$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 7.38 (dd, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.6$ Hz, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}/p\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-H}_{Ar}$), 7.46 (t, $^3J_{m\text{-H}_{Ar}, p\text{-H}_{Ar}} = 7.4$ Hz, 1H, $p\text{-H}_{Ar}$), 7.59 (d, $^3J_{o\text{-H}_{Ar}, m\text{-H}_{Ar}} = 7.6$ Hz, 2H, $o\text{-H}_{Ar}$).

^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.8$ (br s, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -1.4 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 15.9$ (CH- $i\text{Pr}$), 17.4 (CH_3-iPr), 41.0 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$), 123.9 ($i\text{-C}_{Ar}$), 129.3 ($m\text{-C}_{Ar}$), 134.2 ($p\text{-C}_{Ar}$), 135.8 ($o\text{-C}_{Ar}$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 1.16/76.0$, $1.18/76.0$, $7.59/76.0$.

3.15.7 Darstellung von $[\text{Me}_2\text{tBuSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ 

Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (20 mg, 0.023 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Me_2tBuSiH (5.4 mg, 0.046 mmol, 2.0 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine saubere Bildung von $[\text{Me}_2\text{tBuSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$.

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.83$ (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-tBu}$), 0.88 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Me}$), $\sim 1.9\text{--}3.5$ (br m, 6H, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

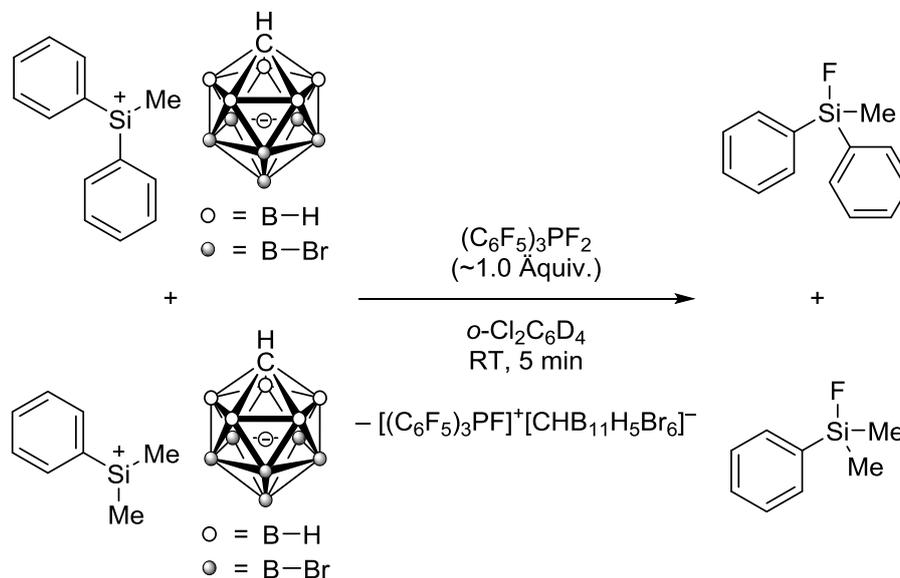
^{11}B -NMR (161 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -20.5$ (br s, B(2–6)), -9.2 (s, B(7–11)), -1.2 (s, B(12)).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = -0.9$ ($\text{CH}_3\text{-Me}$), 22.4 ($\text{C}_q\text{-tBu}$), 24.5 ($\text{CH}_3\text{-tBu}$), 41.5 ($[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.83/98.2$, $0.88/98.2$.

3.16 Mechanistische Kontrollexperimente zu Substituentenaustauschreaktionen von Silyliumionen

3.16.1 Charakterisierung von Silyliumionen durch Abfangexperimente mit $(C_6F_5)_3PF_2$



Eine Mischung aus $[MePh_2Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ und $[Me_2PhSi]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ (0.023 mmol; Verhältnis ~79:21; siehe Kapitel 3.15.3) in $o\text{-Cl}_2C_6D_4$ (0.60 mL) wurde mit $(C_6F_5)_3PF_2$ (~13 mg, ~0.023 mmol, ~1.0 Äquiv.) versetzt, wobei sofort eine Farbänderung von hellgelb zu farblos zu beobachten war. Eine Analyse mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS zeigte die Bildung von $MePh_2SiF$ und Me_2PhSiF als Hauptprodukte der Reaktionsmischung.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $MePh_2SiF$:

$^1H\text{-NMR}$ (500 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.65$ (d, $^3J_{SiCH_3,F} = 7.2$ Hz, 3H, $SiCH_3$).

$^1H/^{29}Si\text{-HMQC-NMR}$ (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.65/8.2$.

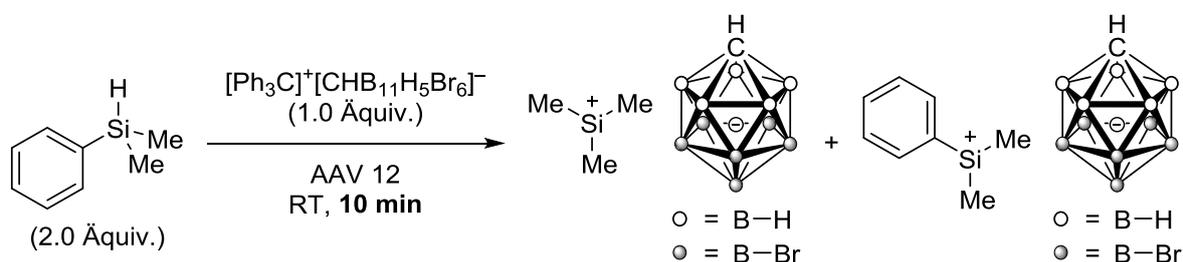
Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von Me_2PhSiF :

$^1H\text{-NMR}$ (500 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.40$ (d, $^3J_{SiCH_3,F} = 7.2$ Hz, 6H, $SiCH_3$).

$^1H/^{29}Si\text{-HMQC-NMR}$ (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2C_6D_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.40/20.5$.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit jenen der unabhängig hergestellten Fluorsilane $MePh_2SiF$ and Me_2PhSiF überein.^[194]

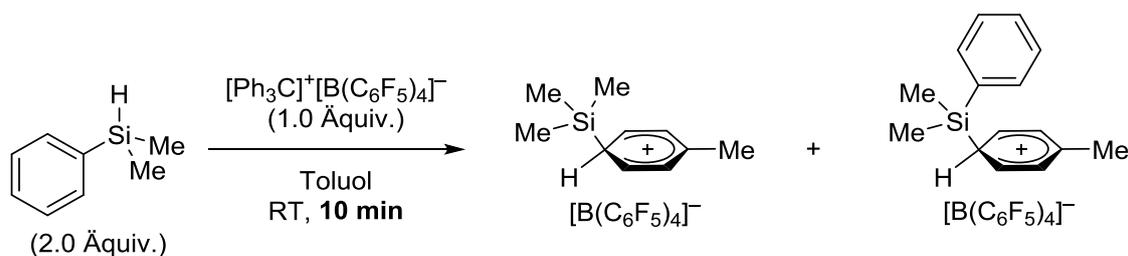
3.16.2 Einfluss des Carboratgegenions auf die Selektivität der Bildung von gegenanionstabilisierten $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$



Gemäß AAV 12 wurde $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (50 mg, 0.058 mmol, 1.0 Äquiv.) mit Me_2PhSiH (16 mg, 0.12 mmol, 2.0 Äquiv.) umgesetzt und die Reaktionsmischung für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte einen vollständigen Umsatz des Tritylsalzes und die Bildung von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als Hauptprodukt mit geringen Mengen an $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (Verhältnis ~84:16).

Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ stimmen mit den Angaben in 3.15.4 und 3.15.3 überein.

3.16.3 Einfluss des Boratgegenions auf die Selektivität der Bildung von toluolstabilisierten $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$



In einer Glovebox wurde eine Lösung aus $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (23 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol- d_8 (~10 Tropfen) mit einer Lösung von Me_2PhSiH (6.8 mg, 0.050 mmol, 2.0 Äquiv.) in Toluol- d_8 (~10 Tropfen) versetzt, wobei sich eine zweiphasige Reaktionsmischung bildete. Nach Rühren für 10 min wurde die obere Phase entfernt und die untere, ölige Phase mit Toluol- d_8 ($3 \times \sim 10$ Tropfen) gewaschen und in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) aufgenommen. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte einen vollständigen Umsatz des Tritylsalzes und die Bildung von $[(\text{Aren})\cdot\text{SiMe}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[(\text{Aren})\cdot\text{SiMe}_2\text{Ph}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Verhältnis ~51:49).

Die Mischung aus Silyliumionen zersetzte sich bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur. Es wurde daher kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[(\text{Aren})\cdot\text{SiMe}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$:

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.25$ (s, 9H, SiCH_3).

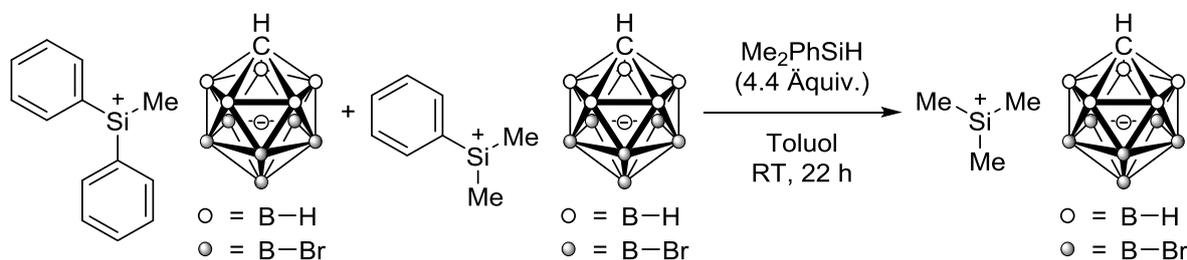
$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.25/90.0$.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten von $[(\text{Aren})\cdot\text{SiMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$:

^1H -NMR (500 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$): $\delta/\text{ppm} = 0.58$ (s, 3H, SiCH_3), 7.03 (d, $^3J_{o\text{-H}_{\text{Ar}},m\text{-H}_{\text{Ar}}} = 6.9$ Hz, 2H, $o\text{-H}_{\text{Ar}}$), 7.19–7.22 (m, 2H, $m\text{-H}_{\text{Ar}}$), 7.38 (t, $^3J_{m\text{-H}_{\text{Ar}},p\text{-H}_{\text{Ar}}} = 7.3$ Hz, 1H, $p\text{-H}_{\text{Ar}}$).

$^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR (500/99 MHz, $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$, optimiert für $J = 7$ Hz): $\delta/\text{ppm} = 0.58/69.9$, 7.03/69.9.

3.16.4 Hinweis auf kinetische Inhibierung in der Substituentenaustauschreaktion mit MePh_2SiH



Die analog zu Kapitel 3.15.3 hergestellten Silyliumionen $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ und $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurden mit einer Lösung aus Me_2PhSiH (14 mg, 0.10 mmol, 4.4 Äquiv.) in Toluol (5 Tropfen) versetzt. Dabei entfärbte sich die blassgelbe Suspension nach 10 min vollständig. Die Reaktionsmischung wurde noch 22 h bei Raumtemperatur gerührt und mit n -Pentan (~ 1 mL) versetzt. Der weiße Feststoff wurde auf einer feinporigen Fritte isoliert, mit n -Pentan ($3 \times \sim 0.5$ mL) gewaschen und kurz (~ 1 min) in der Vakuumschleufe der Glovebox getrocknet. Nach Lösen in $o\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.60 mL) wurde die Probe direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ als einziges Silyliumion detektiert.

Die NMR-spektroskopischen Daten von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ stimmen mit den Angaben in **3.15.4** überein.

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

A1.1 Dibenzosilol 11hb

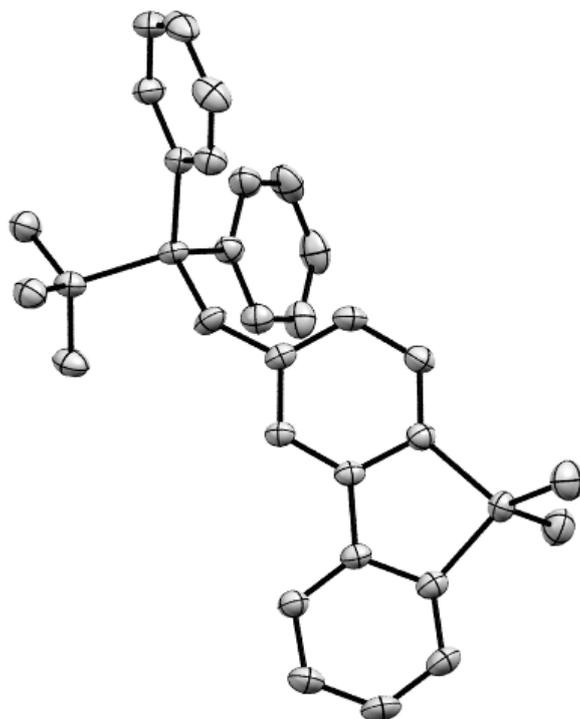


Abbildung A1: Molekülstruktur von Dibenzosilol **11hb** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1062904
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₂ O Si ₂
Formula weight	464.74
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 13.28939(17) Å b = 14.73905(16) Å c = 13.43496(13) Å α = 90° β = 98.1360(11)° γ = 90°
Volume	2605.06(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.185 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.376 mm ⁻¹
F(000)	992
Crystal size	0.28 x 0.14 x 0.09 mm ³

Theta range for data collection	4.38 to 67.47°
Index ranges	-15<=h<=14, -12<=k<=17, -16<=l<=16
Reflections collected	9459
Independent reflections	4686 [R(int) = 0.0225]
Completeness to theta = 67.47°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8862 and 0.6993
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4686 / 0 / 303
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0919
R indices (all data)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0975
Largest diff. peak and hole	0.318 and -0.367 e.Å ⁻³

A1.2 Dibenzosilol 11kb

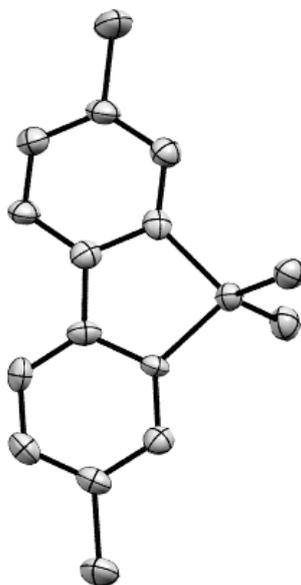


Abbildung A2: Molekülstruktur von Dibenzosilol **11kb** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1062905
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Si
Formula weight	279.23
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pca2 ₁
Unit cell dimensions	a = 15.6561(7) Å b = 9.7292(5) Å c = 8.7415(4) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	1331.51(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.393 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.022 mm ⁻¹
F(000)	576
Crystal size	0.20 x 0.19 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	4.54 to 67.47°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -11 ≤ k ≤ 11, -5 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	3815
Independent reflections	1686 [R(int) = 0.0613]
Completeness to theta = 67.47°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5613 and 0.4333
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	1686 / 1 / 156
Goodness-of-fit on F^2	1.151
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1579
R indices (all data)	R1 = 0.0610, wR2 = 0.1696
Absolute structure parameter	0.04(5)
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.647 e.Å ⁻³

A1.3 Dibenzosilol 111b

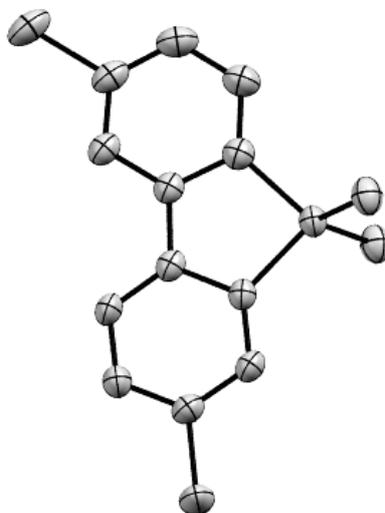


Abbildung A3: Molekülstruktur von Dibenzosilol **111b** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1062906
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Si
Formula weight	279.23
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 10.6142(5) Å b = 7.0768(4) Å c = 17.7081(9) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	1330.13(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.394 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.027 mm ⁻¹
F(000)	576
Crystal size	0.30 x 0.16 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	4.86 to 67.46°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 5, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	7057
Independent reflections	1303 [R(int) = 0.0825]
Completeness to theta = 67.46°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8242 and 0.3139
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1303 / 0 / 101
Goodness-of-fit on F ²	1.105

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]

R1 = 0.0527, wR2 = 0.1460

R indices (all data)

R1 = 0.0551, wR2 = 0.1519

Largest diff. peak and hole

0.458 and -0.367 e.Å⁻³

A1.4 Indolobenzosilol 35cc

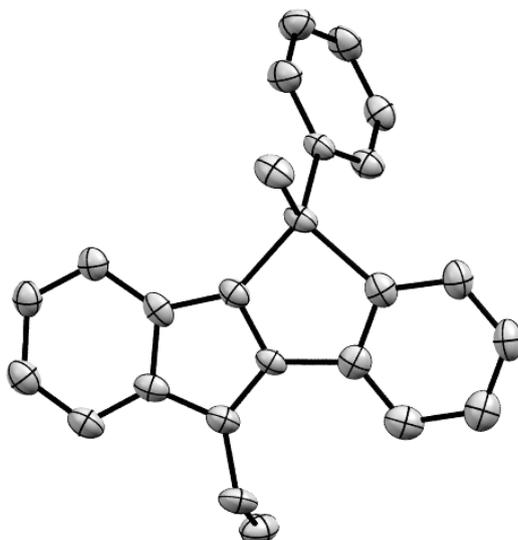


Abbildung A4: Molekülstruktur von Indolobenzosilol **35cc** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	unpublished
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₁ N Si
Formula weight	339.50
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.03838(18) Å b = 8.74304(11) Å c = 16.2286(3) Å α = 90° β = 99.0944(14)° γ = 90°
Volume	1826.73(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.234 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.144 mm ⁻¹
F(000)	720
Crystal size	0.19 x 0.18 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	4.05 to 67.49°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	6810
Independent reflections	3279 [R(int) = 0.0198]
Completeness to theta = 67.49°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8874 and 0.8162
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3279 / 0 / 228

Goodness-of-fit on F^2	1.074
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1615
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1646
Largest diff. peak and hole	1.837 and -0.600 e.Å ⁻³

A1.5 Indolobenzosilol 35gc

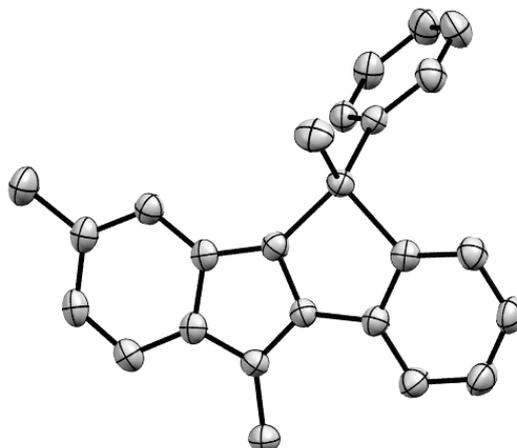


Abbildung A5: Molekülstruktur von Indolobenzosilol **35gc** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1509334
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₁ N Si
Formula weight	339.50
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 10.12742(19) Å b = 12.0530(3) Å c = 15.6363(4) Å α = 90° β = 98.3709(19)° γ = 90°
Volume	1888.32(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.194 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.107 mm ⁻¹
F(000)	720
Crystal size	0.24 x 0.15 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	4.41 to 67.49°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	11597
Independent reflections	3406 [R(int) = 0.0628]
Completeness to theta = 67.49°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9467 and 0.7748
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3406 / 0 / 228
Goodness-of-fit on F ²	1.070
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1336
R indices (all data)	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1417
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.363 e.Å ⁻³

A1.6 Indolonaphthosilol 35tc

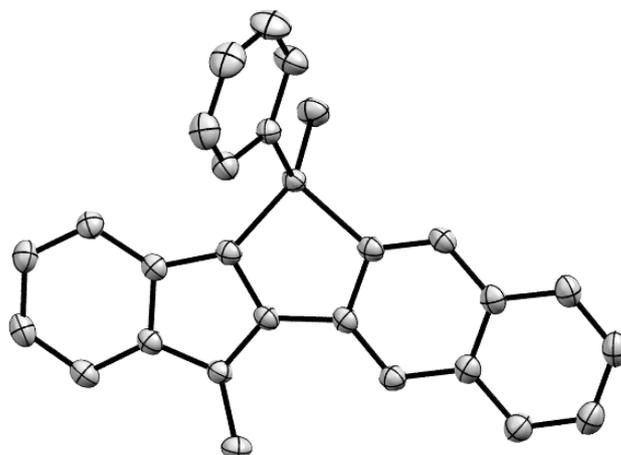


Abbildung A6: Molekülstruktur von Indolonaphthosilol **35tc** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1509346
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₁ N Si
Formula weight	375.53
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 8.30541(6) Å b = 24.67353(18) Å c = 38.1106(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	7809.77(10) Å ³
Z	16
Density (calculated)	1.278 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.126 mm ⁻¹
F(000)	3168
Crystal size	0.16 x 0.10 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	3.58 to 67.50°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -28 ≤ k ≤ 29, -45 ≤ l ≤ 34
Reflections collected	51726
Independent reflections	7024 [R(int) = 0.0288]
Completeness to theta = 67.50°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9366 and 0.8369
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7024 / 0 / 508
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0848
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0884
Largest diff. peak and hole	0.277 and -0.251 e.Å ⁻³

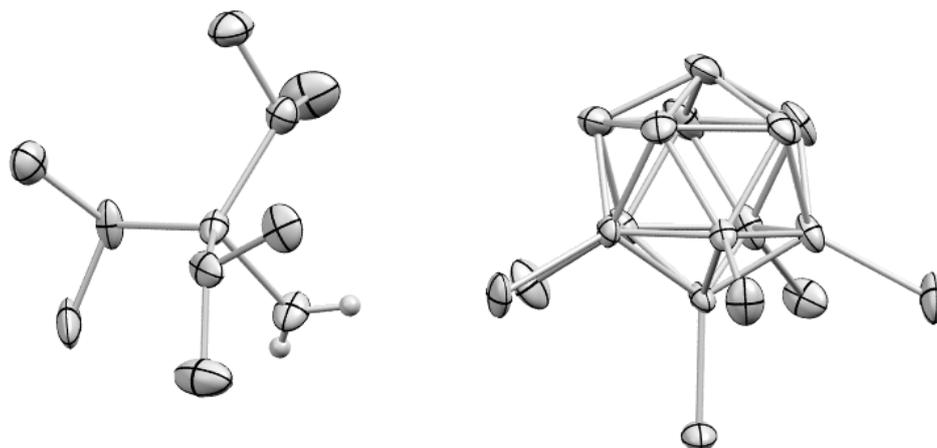
A1.7 [(H₂O)·SiPr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻

Abbildung A7: Molekülstruktur von [(H₂O)·SiPr₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome bis auf jene von H₂O der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1829472
Empirical formula	C ₁₀ H ₂₉ B ₁₁ Br ₆ O Si
Formula weight	791.79
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 25.9507(3) Å b = 7.97460(10) Å c = 27.2390(3) Å α = 90° β = 110.0100(10)° γ = 90°
Volume	5296.72(11) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.986 Mg/m ³
Absorption coefficient	11.395 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal size	0.21 x 0.12 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	3.45 to 67.49°
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 30, -7 ≤ k ≤ 9, -27 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	16268
Independent reflections	4782 [R(int) = 0.0344]
Completeness to theta = 67.49°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.3697 and 0.1972
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4782 / 7 / 332
Goodness-of-fit on F ²	1.098
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0861
R indices (all data)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0867

Largest diff. peak and hole

0.960 and -0.947 e.Å⁻³

A1.8 [(Benzaldehyd)·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ [51a·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻

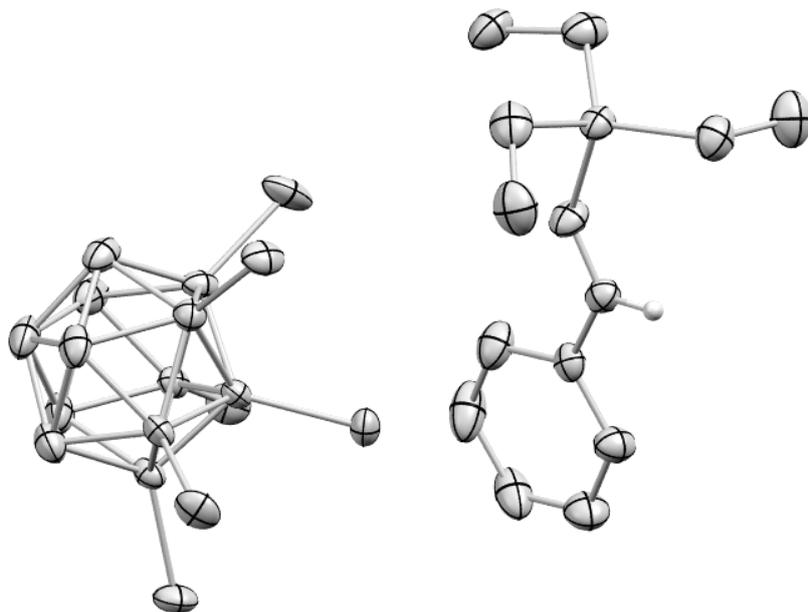


Abbildung A8: Molekülstruktur von [51a·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome bis auf jene des Aldehydprotons der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1829471
Empirical formula	C ₁₄ H ₂₇ B ₁₁ Br ₆ O Si
Formula weight	837.82
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 14.02428(15) Å b = 11.37152(14) Å c = 18.7124(2) Å α = 90° β = 100.7439(10)° γ = 90°
Volume	2931.89(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.898 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.342 mm ⁻¹
F(000)	1592
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	3.63 to 67.48°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	11193
Independent reflections	5281 [R(int) = 0.0250]
Completeness to theta = 67.48°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4431 and 0.2315

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5281 / 0 / 319
Goodness-of-fit on F^2	1.079
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0858
R indices (all data)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0874
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.750 e. \AA^{-3}

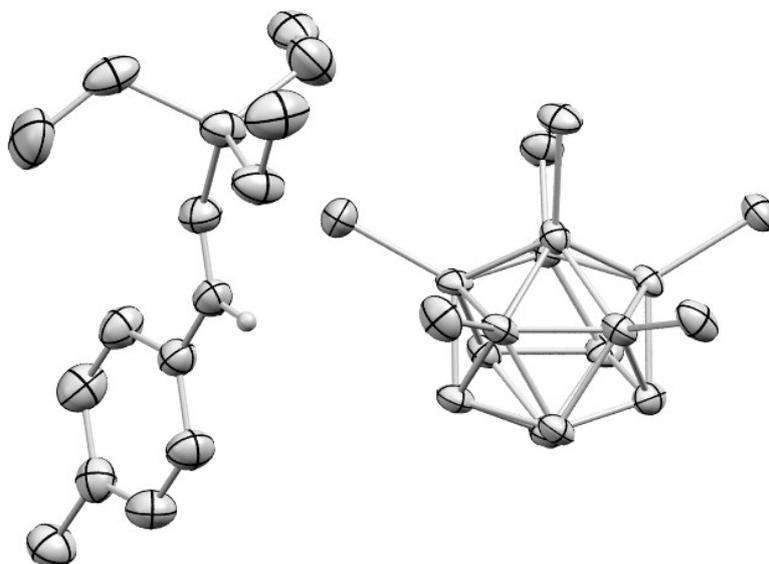
A1.9 [(*p*-Me-Benzaldehyd)·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ [51b·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻


Abbildung A9: Molekülstruktur von [51b·SiEt₃]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ein Molekül *o*-Cl₂C₆H₄ und alle Wasserstoffatome bis auf jene des Aldehydprotons der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1829470
Empirical formula	C ₂₁ H ₃₃ B ₁₁ Br ₆ Cl ₂ O Si
Formula weight	998.83
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 12.9052(3) Å b = 14.0036(3) Å c = 20.3019(5) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	3668.94(14) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.808 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.694 mm ⁻¹
F(000)	1920
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	3.83 to 67.48°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	13860
Independent reflections	6256 [R(int) = 0.0413]
Completeness to theta = 67.48°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4626 and 0.2473
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6256 / 2 / 397

Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0991
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.1041
Absolute structure parameter	-0.03(3)
Largest diff. peak and hole	1.003 and -0.811 e.Å ⁻³

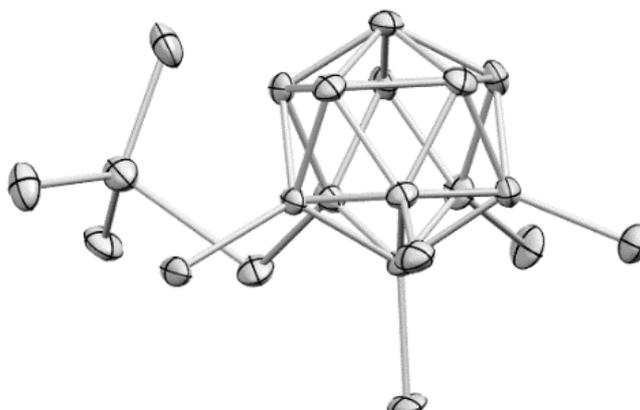
A1.10 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ 

Abbildung A10: Molekülstruktur von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1818576
Empirical formula	C ₄ H ₁₅ B ₁₁ Br ₆ Si
Formula weight	689.62
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 7.6280(5) Å b = 10.6903(8) Å c = 12.8641(7) Å α = 83.210(6)° β = 88.683(5)° γ = 73.760(7)°
Volume	1000.03(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.290 Mg/m ³
Absorption coefficient	14.919 mm ⁻¹
F(000)	636
Crystal size	0.16 x 0.15 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	3.46 to 67.50°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -12 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	6364
Independent reflections	3603 [R(int) = 0.1375]
Completeness to theta = 67.50°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.4008 and 0.2057
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3603 / 218 / 220
Goodness-of-fit on F ²	1.122
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1000, wR2 = 0.2298
R indices (all data)	R1 = 0.1348, wR2 = 0.2554
Largest diff. peak and hole	2.524 and -2.535 e.Å ⁻³

A1.11 [Me₂PhSi]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻

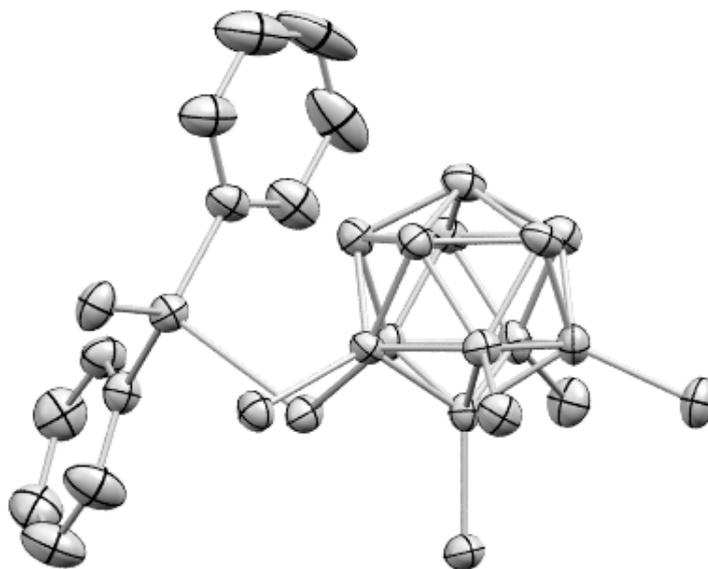


Abbildung A11: Molekülstruktur von [Me₂PhSi]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1818582
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₉ B ₁₁ Br ₆ Si
Formula weight	813.75
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 18.5845(4) Å b = 14.7047(2) Å c = 19.6730(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	5376.25(17) Å ³
Z	8
Density (calculated)	2.011 Mg/m ³
Absorption coefficient	11.234 mm ⁻¹
F(000)	3056
Crystal size	0.32 x 0.17 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	4.44 to 67.48°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	36966
Independent reflections	4839 [R(int) = 0.0863]
Completeness to theta = 67.48°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.3458 and 0.1231
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	4839 / 0 / 313
Goodness-of-fit on F^2	1.084
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0808
R indices (all data)	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0881
Largest diff. peak and hole	1.670 and -0.891 e.Å ⁻³

A1.12 [*i*Pr₂PhSi]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻

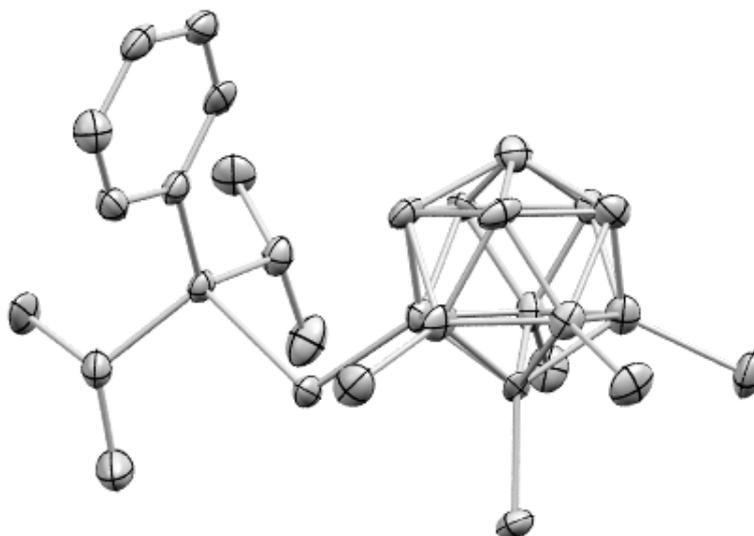


Abbildung A12: Molekülstruktur von [*i*Pr₂PhSi]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome und ein Molekül *o*-Cl₂C₆H₄ der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Cambridge structural data centre number	CCDC-1818581
Empirical formula	C19 H29 B11 Br6 Cl2 Si
Formula weight	954.78
Temperature	150.00(10) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 10.26054(14) Å b = 38.4104(6) Å c = 8.64061(13) Å α = 90° β = 100.5518(14)° γ = 90°
Volume	3347.77(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.894 Mg/m ³
Absorption coefficient	10.566 mm ⁻¹
F(000)	1824
Crystal size	0.41 x 0.29 x 0.23 mm ³
Theta range for data collection	4.53 to 67.49°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 9, -46 ≤ k ≤ 45, -9 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	6169
Independent reflections	3859 [R(int) = 0.0309]
Completeness to theta = 67.49°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.1949 and 0.0988
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3859 / 8 / 374

Goodness-of-fit on F^2	1.098
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1337
R indices (all data)	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1345
Absolute structure parameter	0.07(5)
Largest diff. peak and hole	1.029 and -1.757 e.Å ⁻³

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Δ	Rückflusstemperatur
Λ	Wellenlänge
Σ	Summe
Å	Ångström
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
Ar ^F	Bis-3,5-trifluormethylphenyl
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
cod	Cycloocta-1,3,5,7-tetraen
COSY	Korrelationsspektroskopie
d	Dublett oder Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

EI	elektronische Ionisation
<i>EI</i>	Elektrophil
ERETIC2	electronic reference to access in vivo concentrations 2
ESI	electron spray ionization
Et	Ethyl
EXSY	exchange spectroscopy
Fa.	Firma
FG	funktionelle Gruppe
FLP	frustriertes LEWIS-Paar
g	Gramm
gef.	gefunden
GLC	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSCQ	heteronuclear single quantum coherence
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
i	iso
<i>i</i>	ipso
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kat.	katalytisch
k.R.	keine Reaktion
Lit.	Literatur
M	Molekülmasse

M	molar
m	Multipllett
m _c	zentrosymmetrisches Multipllett
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
NBE	Norbornen
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	nuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
Nr.	Nummer
o	ortho
p	para
PG	Schutzgruppe (protective group)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Quartett
quant.	quantitativ
quint.	Quintett
R	organischer Rest oder wie definiert
R _f	Retardierungsfaktor
rs	Regioselektivität
RT	Raumtemperatur

s	Singulett
<i>Si</i>	Silylgruppe
sept	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
S _E Ar	elektrophile aromatische Substitution
S _H Ar	homolytische aromatische Substitution
S _N 1	nukleophile Substitution erster Ordnung
t	Triplett
<i>t (tert)</i>	tertiär
t _R	Retentionszeit
TBDPS	<i>tert</i> -butyldiphenylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
Tf	Trifluormethansulfonyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
vgl.	vergleiche
vs.	versus
wässr.	Wässrig
WCA	schwach koordinierendes Anion (weakly coordinating anion)

A3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725; b) C. Friedel, J. M. Crafts, *Bull. Soc. Fr.* **1877**, 27, 530.
- [2] a) C. C. Price, *Org. React.* **1946**, 3, 1–82; b) N. O. Colloway, *Chem. Rev.* **1935**, 17, 327–392.
- [3] a) G. A. Olah, *Friedel–Crafts and Related Reactions*, Wiley-Interscience Publishers, New York, **1963**; b) M. Bandini in *Catalytic Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations* (Hrsg.: M. Bandini, A. Umani-Ronchi), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 1–16.
- [4] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, Burlington, **2005**, S.178.
- [5] Einen geschichtlicher Überblick zur Verwendung von LEWIS-Säuren in FRIEDEL–CRAFTS-artigen Reaktionen bietet: G. A. Olah, *Friedel–Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience Publishers, New York, **1973**, S. 1–24.
- [6] C. Friedel, J. M. Crafts, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1863**, 127, 28–32.
- [7] Aktuelle Übersichtsartikel zur FRIEDEL–CRAFTS-artigen C–H-Silylierung: S. Bähr, M. Oestreich, *Pure Appl. Chem.* **2018**, 90, 723–731; b) S. Bähr, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 52–59; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 52–59.
- [8] Die Begriffe σ -Komplex und WHELAND-Komplex werden in dieser Arbeit sinngleich verwendet.
- [9] Gasphasenanalyse der elektrophilen aromatischen Substitution mit $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ und $[\text{Me}_3\text{C}]^+$: a) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1314–1316; b) F. Cace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 84, 17–32.
- [10] Auf die jeweiligen π -Komplexe wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Für die Beschreibung des π -Komplexes $[(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot\text{CMe}_3]^+$ siehe: D. Heidrich, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3343–3346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3208–3210.
- [11] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6776–6784.
- [12] P. v. R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1558–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1471–1473.
- [13] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 485–496.
- [14] Gasphasenanalyse der Protodesilylierung und Protodealkylierung: F. Cacace, M. E. Crestoni, G. de Pretis, S. Fornarini, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 3099–3107.

- [15] a) J. Belzner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1244–1280; b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332; c) P. P. Gaspar, *Science* **2002**, *297*, 785–786.
- [16] Übersichtsartikel zur Chemie von Silyliumionen in der Gasphase: H. Schwarz in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 445–510.
- [17] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [18] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Protodesilylierung ist die Protonierung des aromatischen Silans: a) R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4804–4806; b) I. Szele, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2733–2737.
- [19] G. A. Olah, T. Bach, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3770–3771.
- [20] In dieser Arbeit werden ausschließlich die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung diskutiert. Einen Überblick über unterschiedliche Konzepte zur Silylierung nicht aktivierter C–H-Bindungen liefern: a) C. Cheng, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975; b) R. Sharma, R. Kumar, I. Kumar, B. Singh, U. Sharma, *Synthesis* **2015**, 3645–3668; c) Z. Xu, W.-S. Huang, J. Zhang, L.-W. Xu, *Synthesis* **2015**, 3645–3668; d) Y. Yang, C. Wang, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 1226–1279; für eine übergangsmetallfreie C–H-Silylierung siehe: e) A. A. Toutov, W.-B. Liu, K. N. Betz, A. Fedorov, B. M. Stoltz, R. H. Grubbs, *Nature* **2015**, *518*, 80–84; diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: f) W.-B. Liu, D. P. Schuhman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867–6879; g) S. Banerjee, Y. F. Yang, I. D. Jenkis, Y. Liang, A. A. Toutov, W.-B. Liu, D. P. Schuhman, R. H. Grubbs, B. M. Stoltz, E. H. Krenske, K. N. Houk, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6880–6887.
- [21] Die Autoren berichteten bereits in ihrer Schlüsselarbeit über die Bildung von höher siedenden Nebenprodukten. Mehrfach alkyliertes Benzol ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.
- [22] Für eine noch ältere Präzedenz, die aber vermutlich über einen anderen Mechanismus abläuft, siehe: A. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 307–314.
- [23] LEWIS-Säure-vermittelte Substituentenaustauschreaktionen des Silans sind vermutlich auch verantwortlich für die geringe Ausbeute der Reaktion (siehe auch Kapitel 5).

- [24] Die elektrophile Silylierung von Ferrocen mit Aminochlorsilanen war bereits zuvor von SOLLOT und PETERSON, JR. gezeigt worden: G. P. Sollott, W. R. Petersen, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *89*, 5054–5056.
- [25] G. A. Olah, T. Bach, G. K. S. Prakash, *New. J. Chem.* **1991**, *115*, 571–574.
- [26] U. Frick, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 929–930.
- [27] Silyltriflate werden durch Protonierung von Hydrosilanen mit Trifluormethansulfonsäure erhalten: E. J. Corey, H. Cho, C. Rückner, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3455–3458.
- [28] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1–26.
- [29] Für ein spezielles Beispiel zur elektrophilen C–H-Silylierung von Anthracen mit $\text{PcSi}(\text{AlCl}_4)_2$ (Pc = Phthalocyanin) bei 200°C, siehe: C. Ungurenaşu, *Rev. Roum. Chim.* **1998**, *43*, 1087–1089.
- [30] Folgende Übersichtsartikel geben einen geschichtlichen Überblick über die Isolierung von Silyliumionen: a) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Res.* **2007**, *75*, 95–110; b) V. Y. Lee, A. Sekiguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 410–419; c) T. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 115–215; d) T. A. Kochina, D. V. Vrazhnov, I. S. Ignateyev, E. N. Sinotova, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *696*, 1331–1340; e) J. B. Lambert, Y. Thao, S. M. Zhang, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 370–79; f). Lit. [15b]; g) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191–1201.
- [31] a) K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, *297*, 825–827; siehe auch: b) J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, W. C. Tse, B. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5001–5008.
- [32] Folgende Übersichtsartikel geben einen geschichtlichen Überblick über Carbeniumionen: a) G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5943–5957; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405; die Reaktion wurde bereits zuvor von EABORN publiziert, jedoch wurde die Bildung von Silylperchloraten nur indirekt durch Abfangexperimente nachgewiesen: C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2517.
- [33] a) U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 783–784; b) U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *302*, 185–198.
- [34] a) G. A. Olah, D. H. O'Brian, C. Y. Lui, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 701–706; b) G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4942–4943.
- [35] a) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3237–3238; b) frühere Versuche mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Cl}]^-$: J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2430–2433.

- [36] Der Halogen–Wasserstoff-Austausch zwischen Alkylhalogeniden und Alkanen in Gegenwart von AlCl_3 war bereits bekannt gewesen. Die COREY-Reaktion ist daher auch unter der BARTLETT–CONDON–SCHNEIDER-Reaktion bekannt: B. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1531–1539.
- [37] Sogar Silber(I)–Bromid reagiert mit Silyliumionen unter Bildung von Silylbromiden (Lit. [15b]).
- [38] Aktuelle Übersichtsartikel zu schwach koordinierenden Anionen: a) M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178–14221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024; b) T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.
- [39] Das Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurde erstmals zur Darstellung eines kationischen Zirconocenkomplexes eingesetzt: J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8570–8571.
- [40] J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 383–384; b) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, *13*, 2430–2443.
- [41] Zuvor hatten KIRA und SAKURAI den Einsatz von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl) mit $\text{C}(\text{sp}^3)$ –F-Bindungen im COREY-Hydridtransfer untersucht und festgestellt, dass das gebildete Silyliumion durch Fluoridabstraktion des Anions zum Fluorsilan abreagiert: M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.
- [42] In Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen von Carbeniumionen im ^{13}C -NMR-Spektrum, ist die ^{29}Si -NMR-Tieffeldverschiebung ein allgemein akzeptiertes Kriterium zur Bestimmung des Silyliumionencharakters von kationischen Siliciumverbindungen: G. A. Olah, L. D. Field, *Organometallics* **1982**, *1*, 1485–1487.
- [43] G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, J. Bausch, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7737–7742.
- [44] J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917–1918.
- [45] LAMBERTS Annahme eines „silyl cations with no coordination to anion and distant coordination to solvent“ wurde von mehreren Seiten scharf kritisiert: a) Ref [12]; b) L. Olsson, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 433–443; c) L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983; d) G. A. Olah, G. Rasul, X.-y. Li, H. A. Buchholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983–985; f) C. A. Reed, Z. Xie, *Science* **1994**, *263*, 985–986.

- [46] Übersichtsartikel zum Einsatz von Carboraten in der Silyliumionenchemie: a) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128; b) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677; c) Ref [15b].
- [47] In der Literatur wird häufig der irreführende Begriff „Carboran“ für das einfach negative geladene Anion verwendet. In dieser Arbeit wird durchwegs der Begriff „Carborat“ verwendet, um Missverständnissen vorzubeugen.
- [48] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402–404; b) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelínek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 384–386; c) Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, C. A. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 3933–3941.
- [49] Zum besseren Vergleich müsste man die durch Festkörper-NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten von [(Toluol)·SiEt₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ heranziehen. Obschon diese in Lit. [40b] veröffentlicht wurden ($\delta(^{29}\text{Si}) = 94.3$ ppm), widerlegten verschiedene Arbeitsgruppen dieses Ergebnis. LAMBERT hatte durch lösungsmittelfreie Reaktionsführung das hydrosilanstabilisierte Silyliumion [Et₃Si–H–SiEt₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ isoliert. Ein Entfernen des stabilisierenden Donors (Lösungsmittel oder Hydrosilan) führte zu einer Zersetzung des Silyliumborats: a) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; b) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481; siehe auch: c) T. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3123–3126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3033–3036.
- [50] Weitere in der Silyliumionenchemie verwendete Carboratanionen sind: a) [CHB₁₁Me₅X₆]⁻ (X = Cl, Br): D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; b) [CRB₁₁F₁₁]⁻ (R = H, Me, Et): S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225; c) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6462–6465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6346–6349.
- [51] Für kationische, tetrakoordinierte Siliciumverbindungen gibt es keine von der IUPAC empfohlene Bezeichnung. In dieser Arbeit werden solche Verbindungen, insbesondere wenn der vierte Ligand am Siliciumatom ein nur schwach koordinierender ist (aromatisches Lösungsmittel oder WCA), der Einfachheit halber als „Silyliumionen“ bezeichnet, obschon dieser Begriff dreifach koordinierten, einfach positiv geladenen Siliciumverbindungen vorbehalten ist: T. Damhus, R. M. Hartshorn, N. G. Connelly, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2005**.

- [52] Ein weiteres, für Silyliumionen bisweilen verwendetes Gegenanion ist das dianionische *closo*-Boranat $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$, welches eine mit *closo*-Carboraten vergleichbare Stabilität aufweist. Der Nachteil dieses Anions besteht jedoch in der geringen Löslichkeit seiner Salze in vielen aromatischen Lösungsmitteln: M. Kessler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5223–5230.
- [53] Eine aktuelle Übersicht zur katalytischen C–H-Arylierung von nicht aktivierten C–H-Bindungen durch silyliumionenvermittelte C–F-Bindungsaktivierung bietet: H. F. T. Klare, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6999–7002.
- [54] Die Zersetzung des Boratanions erfolgt unter Bildung von $B(C_6F_5)_3$: C. Douvris, O. V. Ozerov, *Science* **2008**, *321*, 1188–1190 (siehe auch Kapitel 5).
- [55] Diesen Schluss lassen sowohl die in Lit. [53] vorgestellten Reaktionen zu, als auch die Ergebnisse der hier vorliegenden Doktorarbeit (siehe Kapitel 4.3).
- [56] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119–1152.
- [57] Eine Übersicht verschiedenster mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierter, kationischer Intermediate mit Carboratgegenanion findet sich in Lit. [46a].
- [58] a) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14192–14193; b) S. Furukawa, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9329–9336.
- [59] Gegen die Beteiligung eines arenstabilisierten Silyliumions spricht das Verwenden von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel in dieser Reaktion, in dem eine rasche Zersetzung bei Raumtemperatur unter Bildung von Chlorsilanen beobachtet worden war: M. Arshadi, D. Johnels, U. Edlund, C.-H. Ottoson, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5120–5131.
- [60] In Abwesenheit einer Base sind Nebenreaktionen infolge von Substituentenaustauschreaktionen am Siliciumatom zu erwarten. Diese für Silyliumionen typische Reaktionen werden ausführlich in Kapitel 5 diskutiert. Siehe auch: S. Bähr, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5613–5622.
- [61] Es ist nicht eindeutig klar, ob die vierte Phenylgruppe in Ph_4Si aus Benzol stammt. Es ist heute allgemein bekannt und akzeptiert, dass $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ Substituentenaustauschreaktionen zwischen Hydrosilanen vermittelt (siehe Kapitel 5). Dieser Reaktionspfad würde ebenso die Bildung von Tetraphenylsilan aus Triphenylsilan erklären.
- [62] Weitere verwandte Arbeiten dieser Gruppe: a) H. Arai, T. Kurihara, K. Mochida, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6649–6652; b) H. Arai, Y. Yano, K. Nakabayashi, S. Yamaguchi, M. Yamamura, K. Mochida, T. Kawashima, *J. Org.*

- Chem.* **2016**, *81*, 6314–6319; c) H. Arii, K. Nakabayashi, K. Mochida, T. Kawashima, *Molecules* **2016**, *21*, 999–1005.
- [63] Auch MÜLLER berichtete über die Deprotonierung von [(Toluol)·Si/Pr₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ mit Trimesitylphosphin: M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.
- [64] In dieser Arbeit werden nur Sila-FRIEDEL–CRAFTS-Reaktionen vorgestellt. Ein vollständiger Überblick zur elektrophilen Si–H-Bindungsaktivierung von Hydrosilanen findet sich in: M. C. Lipke, A. L. Libermann-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2394.
- [65] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
- [66] Eine Übersicht der Si–H- und H–H-Bindungsaktivierung mit B(C₆F₅)₃ findet sich in: a) M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220; b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5324–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218.
- [67] D. J. Pars, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000; c) K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512; d) A. Y. Houghton, J. Huirmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tounonen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.
- [68] Eine noch ältere Präzedenz ist die Reduktion von Indol zu Indolin mit Überschuss an Hydrosilan in Gegenwart von B(C₆F₅)₃. Diese Reaktion könnte auch über eine FRIEDEL–CRAFTS-Silylierung ablaufen: M. Tan, Y. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4912–4915.
- [69] L. D. Curless, E. R. Clark, J. J. Dunsford, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5270–5272.
- [70] Ausgewählte Übersichtsartikel zu frustrierten LEWIS-Paaren (FLPs): a) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; e) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016; f) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; g) D. W. Stephan, G. Erker, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2625–2641; h) J. Paradies, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624–3629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552–3557.
- [71] Die Reaktionen mit Pyrrol- und Indolderivaten lieferten keine verbesserten Ergebnisse (Lit. [69]).

- [72] Y. Han, S. Zhang, J. He, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7399–7407.
- [73] Die Reduktion von Indolen zu Indolinen mit Hydrosilanen in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ wurde zuvor auch von ZHANG berichtet: Siehe Lit. [68].
- [74] a) A. F. G. Maier, S. Tussing, T. Schneider, U. Flörke, Z.-W. Qu, S. Grimme, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12407–12411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12219–12223; b) M. Kojima, M. Kanai, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12412–12415; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12224–12227; für einen Übersichtsartikel, siehe: c) Q. Yin, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7824–7826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7716–7718.
- [75] L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2014**, *33*, 7241–7246.
- [76] Y. Ma, B. Wang, L. Zhang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3663–3666.
- [77] Q. Yin, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3256–3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3204–3207.
- [78] S. G. Weber, D. Zahner, F. Rominger, B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11325–11327.
- [79] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807–1808.
- [80] H. Salem, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Weiner, D. Milstein, *Organometallics* **2008**, *27*, 2293–2299.
- [81] K. Yonekura, Y. Iketani, M. Sekine, T. Tani, F. Matsui, D. Kamakura, T. Tsuchimoto, *Organometallics* **2017**, *36*, 3234–3249.
- [82] Weitere Beispiele katalytischer C3-Silylierungen von Indolen, die über einen S_EAr -Mechanismus ablaufen könnten: a) Y. Sunada, H. Soejima, H. Nagashima, *Organometallics* **2014**, *33*, 5936–5939; b) J.-i. Ito, S. Hosokawa, H. B. Khalid, H. Nishiyama, *Organometallics* **2015**, *34*, 1377–1383.
- [83] Q.-A. Chen, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7868–7871.
- [84] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [85] Aromatische Hydrosilane reagieren mit stärkeren Säuren unter Dephenylierung (Protodesilylierung): a) $Me_2PhSiH + HOTf \rightarrow HMe_2SiOTf + PhH$: A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1–C4; b) $iPr_2PhSiH + [(C_6H_6) \cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^- \rightarrow [H/iPr_2Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^- + 2 PhH$: Q. Wu, TU Berlin, unveröffentlichte Ergebnisse (siehe auch Kapitel 6).
- [86] H. F. T. Klare, M. Oestreich, J.-i. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312–3315.
- [87] Für Übersichtsartikel zur Aktivierung von Diwasserstoff an [NiFe]-Hydrogenasen, siehe: a) W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*,

- 4081–4148; b) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274; c) P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414–4435.
- [88] Y. Ohki, Y. Takikawa, H. Sadohara, C. Kesenheimer, B. Engendahl, E. Kapatina, K. Tatsumi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1625–1635.
- [89] Ähnliche M–S-Komplexe (M = Rh, Ir) wurden bereits zuvor zur Diwasserstoffaktivierung eingesetzt: a) Y. Ohki, M. Sakamoto, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11610–1611; b) für eine theoretische Studie, siehe: J. Tao, S. Li, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 857–863.
- [90] Die Aktivierung von Hydrosilanen an Übergangsmetall–Schwefel-Komplexen war bereits zuvor von ANDERSEN und BERGMAN sowie STRADIOTTO dokumentiert worden: a) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. A. Andersen, R. G. Bergman, M. G. Kubinec, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4543–4544; b) Z. K. Sweeney, J. L. Polse, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1999**, *18*, 5502–5510; c) K. D. Hesp, R. McDonald, M. J. Ferguson, M. Stradiotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16394–16406.
- [91] a) G. J. Kubas, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 79–101; b) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.
- [92] Dieses Konzept wurde auf die Aktivierung von einer Reihe weiterer Element–H-Bindungen angewandt: a) R₂B–H: T. Stahl, K. Mütter, Y. Ohki, K. Tatsumi, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10978–10981; b) R₂Al–H: F. Forster, T. Metsänen, E. Irran, P. Hrobárik, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16334–16342; c) R₃Sn–H: F. Forster, V. M. Rendón López, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1259–1262.
- [93] T. Stahl, P. Hrobárik, C. D. F. Königs, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Kemper, M. Kaupp, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4324–4334.
- [94] Für eine anschauliche Darstellung der Bindungsverhältnisse in hyperkoordinierten Siliciumverbindungen, siehe: S. E. Denmark, G. L. Beuter, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [95] Einen Gesamtüberblick über kooperative Katalyse an Metall–Schwefelbindungen liefert: L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269.
- [96] C. D. F. Königs, M. F. Müller, N. Aiguabella, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506–1508.
- [97] Eine ausführliche Optimierung dieser Reaktion sowie erste Untersuchungen zur Substratbreite finden sich in: L. Omann, Masterarbeit, TU Berlin, **2014**.

- [98] Übersichtsartikel zur elektronischen Struktur von Silolen: a) S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3693–3702; b) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2005**, 2–7.
- [99] Aktuelle Übersicht zur Verwendung von Silolen in der Optoelektronik und Sensorik: M. Shimizu in *Main Group Strategies towards Functional Hybrid Materials* (Hrsg.: T. Baumgartner, F. Jaekle), Wiley, Chichester, **2018**, S.163–196.
- [100] Für einen Übersichtsartikel zu Kreuzkupplungsreaktionen in der Chemie von Silolen zum Aufbau π -konjugierter Polymere, siehe: S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 223–228.
- [101] L. Omann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10414–10418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10276–10279.
- [102] Ein Übersichtsartikel zur Darstellung von Silolen, Benzo[*b*]silolen und Dibenzo[*b,d*]silolen: J. Kobayashi, T. Kawashima, in *Science of Synthesis Knowledge Updates, Vol. 2014/1* (Hrsg.: M. Oestreich), Thieme, Stuttgart, **2014**, S. 351–369.
- [103] M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9906–9910; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9760–9764.
- [104] Y. Yabusaki, N. Ohshima, H. Kondo, T. Kusamoto, Y. Yamanoi, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5581–5585.
- [105] Y. Liang, S. Zhang, Z. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9204–9207.
- [106] a) Iridiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition: T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Org. Lett.* **2007**, 9, 133–136; b) rhodiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition: R. Shintani, C. Takagi, T. Ito, M. Naito, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 1636–1640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1616–1620.
- [107] a) D. Leifert, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, 17, 386–389; b) L. Xu, S. Zhang, P. Li, *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 459–463; c) C. Yang, J. Wang, J. Li, W. Ma, K. An, W. He, C. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3049–3054.
- [108] a) T. Ureshino, T. Yoshida, Y. Kuninobu, K. Takai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14324–14326; b) diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: b) M. Murai, R. Okada, S. Asako, K. Takai, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10861–10870. Für weitere Arbeiten, siehe: c) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, S. Guo, C. Jiang, H. Guo, W. He, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 6427–6431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6319–6323; d) M. Murai, R. Okada, A. Nishiyama, K. Takai, *Org. Lett.* **2016**, 18, 4380–4383; e) K. Mitsudo, S. Tanaka, R. Isobuchi, T. Inada, H. Mandai, T. Korenaga, A. Wakamiya, Y. Murata, S. Suga, *Org. Lett.* **2017**, 19, 2564–2567; für eine platinkatalysierte Variante, siehe: f) M. Murata, M. Takizawa, H. Sasaki, Y. Kohari, H. Sakagami, T. Namikoshi, S. Watanabe, *Chem. Lett.* **2016**, 857–859.

- [109] Für asymmetrische Varianten, siehe: a) Y. Kuninobu, K. Yamauchi, N. Tamura, T. Seiki, K. Takai, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1560–1562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1520–1522; diese Arbeit wurde mechanistisch untersucht: b) M. Murai, Y. Takeuchi, K. Yamauchi, Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6048–6058; c) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Y. Yue, W. He, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7022–7025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6918–6921; d) M. Murai, K. Matsumoto, Y. Takeuchi, K. Takai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3102–3105.
- [110] SHIMIZU berichtete über die katalytische Synthese eines 2,8-Dimethoxydibenzosilols mit anschließender nickelkatalysierter C(sp²)-C(sp²)-Kreuzkupplung (vgl. Lit. [103]). Für eine verwandte C(sp²)-C(sp)-Kupplung desselben Kupplungspartners, siehe: M. Tobisu, T. Takahira, A. Ohtsuki, N. Chatani, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 680–683.
- [111] NISHIHARA berichtete über Beispiele von symmetrisch substituierten Di(methoxycarbonyl)dibenzosilolen und Tetramethoxydibenzosilolen, die aus den jeweiligen 2,2'-Diiodbiphenylen zugänglich gemacht wurden (vgl. Lit. [104]). Diese könnten auch als Bausteine für Polymere dienen.
- [112] Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine mechanistischen Experimente zur Bestätigung einzelner Reaktionsschritte unternommen, da unabhängige Synthesen von WHELAND-Komplex **XXIX** nicht erfolgreich waren (siehe auch Kapitel 5).
- [113] Es wurde eine Lösungsmittelstudie mit CH₂Cl₂ (RT), Benzol (75°C), Toluol (90°C), ClC₆H₅ (90°C) und *o*-Cl₂C₆H₄ (90°C) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden unter den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Bedingungen erhalten.
- [114] Für die Darstellung von Rutheniumthiolatkomplexen [27]⁺[BAr^F₄]⁻ mit unterschiedlichen Phosphinliganden, siehe: a) [27a]⁺[BAr^F₄]⁻ (R₃P = Et₃P): Lit. [88]; b) [27b]⁺[BAr^F₄]⁻ (R₃P = *i*Pr₃P): J. Hermeke, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9250–9254; c) [27c]⁺[BAr^F₄]⁻ (R₃P = (4-FC₆H₄)₃P): Lit. [92a].
- [115] R. Ruzziconi, S. Spizzichino, A. Mazzanti, L. Lunazzi, M. Schlosser, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4463–4471.
- [116] Für nickelkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Dibenzosilolen, die an beiden Phenylringen mit Chlorsubstituenten funktionalisiert sind: a) M. Shimizu, H. Tatsumi, K. Mochida, K. Oda, T. Hiyama, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1238–1247; b) Y.-Q. Mo, X.-Y. Deng, X. Jiang, Q.-H. Cui, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, *47*, 3286–3295.
- [117] L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.

- [118] Für eine grundlegende Studie zu den photophysikalischen Eigenschaften von Indolobenzosilolen, siehe: (a) M. Shimizu, K. Mochida, T. Hiyama, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11265–11274. (b) M. Shimizu, K. Mochida, Y. Asai, A. Yamatani, R. Kaki, T. Hiyama, N. Nagai, H. Yamagishi, H. Furutani *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4337–4342.
- [119] Xi berichtete über die Synthese ähnlicher Indolobenzosilole, bei welchen sich das Siliciumatom an der C2-Position des Indolkerns befindet: W. Hao, W. Geng, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2605–2612.
- [120] OHMURA und SUGINOME berichteten über die Synthese eines Dihydrosilols, das durch Oxidation auch in dasselbe Silolmotiv umgewandelt werden kann: K. Masuda, T. Ohmura, M. Suginome, *Organometallics* **2011**, *30*, 1322–1325.
- [121] a) Lit. [103]; b) K. Mochida, M. Shimizu, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8350–8351.
- [122] a) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5773–5777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5667–5671; b) Q.-W. Zhang, K. An, W. He, *Synlett* **2015**, 1145–1152.
- [123] Übersichtsartikel zu C2-selektiven C–H-Arylierungsmethoden von Indolen: a) T. C. Boorman, I. Larrosa in *Progress in Heterocyclic Chemistry Vol. 22* (Hrsg: G. Gribble, J. A. Joule), Elsevier, Heidelberg, **2011**, S. 1–20. b) N. Lebrasseur, I. Larrosa in *Advances in Heterocyclic Chemistry Vol. 105* (Hrsg.: A. Katritzky), Elsevier, Heidelberg, **2012**, S. 309–351.
- [124] Die Reaktion wurde in folgenden Lösungsmitteln durchgeführt: CH₂Cl₂, Toluol, Mesitylen, ClC₆H₅, o-Cl₂C₆H₄, FC₆H₅ und o-F₂C₆H₄. Bei gleichen Konzentrationen wurden keine Unterschiede festgestellt. Unter Berücksichtigung der Gesichtspunkte Inertheit, Lösungsvermögen von Indolen, Siedepunkt sowie Preis des Lösungsmittels fiel die Wahl auf ClC₆H₅.
- [125] D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149.
- [126] Wir versuchten auch [27a]⁺₂[B₁₂Cl₁₂]²⁻ sowie [27c]⁺₂[B₁₂Cl₁₂]²⁻ herzustellen. Diese Synthesen waren jedoch nicht erfolgreich. Ursache dafür ist die geringe Löslichkeit von [Na]⁺₂[B₁₂Cl₁₂]²⁻ in herkömmlichen, nicht koordinierenden organischen Lösungsmitteln.
- [127] T. Stahl, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1248–1251.
- [128] Die Darstellung von Rutheniumhydridkomplexen findet sich in Lit. [60].
- [129] Für Arbeiten zu dimeren Rutheniumthiolatkomplexen, siehe: a) Lit. [127]; b) S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 925–928.
- [130] a) N. Lebrasseur, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2926–2927; siehe auch: b) S. Islam, I. Larrosa, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15093–15096.

- [131] L. Omann, Z.-W. Qu, E. Irran, H. F. T. Klare, S. Grimme, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8433–8437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8301–8305.
- [132] Die Erzeugung von Carbeniumionen und Phenylkationen durch silyliumionvermittelte Defluorierung von Alkyl- und Arylfluoriden wurde jüngst für FRIEDEL-CRAFTS-artige C(sp²)-C(sp²)- sowie C(sp²)-C(sp³)-Bindungsknüpfungen angewandt. Diese Arbeiten von SIEGEL und NELSEN werden in dieser Arbeit nicht diskutiert. Ein Übersicht findet sich in Lit. [53].
- [133] a) V. Y. Lee, A. Sekiguchi in *Organosilicon Compounds Vol. 1* (Hrsg.: V. Y. Lee), Academic Press, Oxford, **2017**, S. 197–230; b) Lit. [53]; c) A. Schulz, A. Villiger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4602–4604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4526–4528; d) H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9176–9184.
- [134] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984.
- [135] Die Deprotonierung von **XXX** könnte entweder über einen vier- oder fünfgliedrigen Übergangszustand ablaufen. Im Falle einer direkten Deprotonierung durchläuft die von den Autoren postulierte, formale 1,3-H-Wanderung einen viergliedrigen Übergangszustand. Alternativ wäre es denkbar, dass eine vorgelagerte Wanderung des Protons von der *ipso*- in die *ortho*-Position eintritt. Eine anschließende Deprotonierung ginge dann mit einem fünfgliedrigen Übergangszustand einher (siehe auch Kapitel 4.7).
- [136] M. Konno, M. Chiba, K. Nemoto, T. Hattori, *Chem. Lett.* **2012**, 913–914.
- [137] L. Gattermann, J. A. Koch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 1622–1624.
- [138] Übersichtsartikel zur GATTERMANN-KOCH-Reaktion: a) N. N. Crouse, *Org. React.* **1949**, *5*, 290–300; b) G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 671–686.
- [139] a) G. A. Olah, F. Pelizza, S. Kobayashi, J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 296–297; b) G. A. Olah, K. Laali, O. Farooq, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1483–1486.
- [140] a) B. L. Booth, T. A. El-Fekky, G. F. M. Noori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 181–186; b) D. S. Sood, S. C. Sherman, A. V. Iretskii, J. C. Kevin, D. A. Schiraldi, M. G. White, *J. Catal.* **2001**, *199*, 149–153.
- [141] Mechanistische Untersuchungen zur GATTERMANN-KOCH-Reaktion: a) M. Tanaka, J. Iyoda, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2677–2680; b) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2106–2111; c) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3846–3850; d) M. Tanaka, M. Fujiwara, H. Ando, Y. Souma, *Chem. Commun.* **1996**, 159–160; e) M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Xu, Y. Souma, H. Ando, K. K. Laali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5100–5105.

- [142] a) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805–827; b) N. Hartz, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1277–1285.
- [143] P. J. F. de Rege, J. A. Gladysz, I. T. Horváth, *Science* **1997**, *276*, 776–779; dieser spektroskopische Beleg zugunsten des Formylkations wurde als “gewichtig, aber nicht gänzlich überzeugend“ bewertet: b) T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 623–624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 603–604; theoretische Untersuchung der Protonierung von CO in supersaurem Milieu: c) S. Raugei, M. L. Klein, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8212–8219.
- [144] a) W. Koch, M. C. Holthausen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *127*, 183–190; b) M. C. Holthausen, D. Schröder, W. Zummack, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2389–2399.
- [145] Auch in der verwandten CO-Aktivierung durch elektronenarme Borverbindungen wurden ausschließlich C-gebundene Isomere nachgewiesen: a) A. B. Burg, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780–787; b) M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15385–15398; c) A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1814–1818; d) M. Sajid, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1136–1139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1118–1121; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330; f) L. D. Curless, E. R. Clark, J. Cid, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10903–10906; g) Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6217–6222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109–6114; h) H. Wang, L. Wu, Z. Lin, Z. Xie, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8844–8849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8708–8713; für repräsentative Beispiele zur CO-Aktivierung borbasierter FLP-Systeme, siehe: i) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13559–13568; j) R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4974–4977; k) M. Sajid, A. Lawzer, W. Dong, C. Rosorius, W. Sander, B. Schirmer, S. Grimme, C. G. Daniluc, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18567–18574.
- [146] Ein solches CURTIN-HAMMETT-Szenario wurde bereits von PIERS, MARON und EISENSTEIN in der Aktivierung von CO durch ein Scandociniumkation beobachtet: a) A. Berkefeld, W. E. Piers, M. Parvez, L. Castro, L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10843–10851; b) ein weiteres Beispiel eines O-gebundenen CO-Liganden in einem Metallkomplex stellt $\text{Cp}^*_2\text{Yb}(\text{OC})_2$ dar: L.

- Maron, L. P. Perrin, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5614–5615.
- [147] Für eine CO-Spaltung durch pyridinylsubstituierte Hydrosilane in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$, siehe: M. Devillard, B. de Bruin, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13628–13632.
- [148] Beispiele silylierter Oxoniumionen: a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; b) G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 119–123; c) G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1297–1301; d) Lit. [134]; e) P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 2768–2771.
- [149] Sogar in Abwesenheit von C_6D_6 und CO kam es in einer Lösung von $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$ und $o\text{-}Cl_2C_6D_4$ zu Deuteriumaustausch und damit zur Bildung von $[iPr_3Si]^+[CHB_{11}D_5Br_6]^-$ (siehe Experimenteller Teil).
- [150] $[(H_2O)\cdot SiPr_3]^+$ wird auch als protoniertes Silanol bezeichnet. Für die Charakterisierung ähnlicher Verbindungen, siehe: Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2519–2520.
- [151] a) $AlCl_3$ -vermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion mit Chlorbenzol (9% Ausbeute): Y. G. Noskov, E. S. Petrov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *64*, 359–363; b) HF/BF_3 -vermittelte GATTERMANN–KOCH-Reaktion mit Chlorbenzol (31% Ausbeute): J. A. Willemse, B. C. B. Bezuidenhout, C. W. Holzappel, *Synthesis* **2006**, 2543–2550.
- [152] Die Reaktion von Diphenylketen mit $[(Aren)\cdot SiEt_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ führt ausschließlich zur C-Silylierung: G. K. S. Prakash, C. Bae, G. Rasul, G. A. Olah, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6251–6254.
- [153] Zu diesem Ergebnis kam auch MÜLLER in der silyliumionvermittelten Aktivierung von CO_2 (Lit. [134]; vgl. Schema 4.2). Eine endergonische Adduktbildung wurde auch in der Reaktion von isoelektronischen und isolobalen Boranen mit CO gefunden (Lit. [145b,145k,147]) sowie bei der Reaktion von Boreniumionen mit CO (Lit. [145f]). Für Kristallstrukturen von Boran–CO-Addukten, siehe: Lit. [145b–e].
- [154] Eine Kristallstruktur von Benzaldehyd wurde bislang noch nicht veröffentlicht, aber die C=O-Bindungslänge von verwandten 4-Phenylbenzaldehyd liegt bei 1.187(6) Å: P. D. Vaz, M. Nolasco, N. Fonseca, A. M. Amado, A. M. Amorim da Costa, V. Félix, M. G. B. Drew, B. J. Goodfellow, P. J. A. Ribeiro-Claro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3027–3034.
- [155] M. T. Reetz, M. Hüllmann, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2405–2408.

- [156] Protonierte Aldehyde: a) D. Stuart, S. D. Wetmore, M. Gerken, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16598–16602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16380–16384; b) I.-C. Hwang, S. W. Heo, N. J. Singh, J. W. Lee, Y. Chun, S. B. Baek, K. S. Jin, M. Ree, H. C. Lee, S. B. Kim, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *114*, 7216–7221; c) S. W. Heo, I.-C. Hwang, Y. Chun, J. W. Lee, N. J. Singh, S. B. Kim, K. S. Kim, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2055–2061; protonierte Ketone: d) D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869–13876; protoniertes CO: e) E. S. Stoyanov, S. E. Malykhin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 4871–4880.
- [157] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101–104.
- [158] Für protoniertes Benzol $[(C_6H_6)\cdot H]^+[CHB_{11}H_5Br_6]^-$, siehe: a) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314–6315; b) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; c) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796–1804.
- [159] Die quantenchemischen Rechnungen wurden von DR. ZHENG-WANG QU sowie PROF. DR. STEFAN GRIMME (Universität Bonn) durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es werden lediglich die Ergebnisse präsentiert. Die DFT-Rechnungen wurden auf dem PW6B95-D3/def2-QZVP+COSMO-RS(Benzol)//TPSS-D3/def2-TZVP+COSMO(Benzol)-Theorielevel gerechnet.
- [160] a) Lit. [141e]; massenspektrometrische Analysen zur FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung weisen auch auf einen ähnlichen Mechanismus hin: b) M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1719–1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1589–1591; M. Aschi, M. Attinà, F. Cacace, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12832–12839.
- [161] L. Omann, B. Pudasaini, E. Irran, H. F. T. Klare, M.-H. Baik, M. Oestreich, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5600–5607.
- [162] Für weitere Darstellungsmöglichkeiten von Silyliumionen, siehe: a) Allylabgangsgruppenstrategie: Lit. [31]; b) Ringöffnungsprotonolyse: M. J. MacLachlan, S. C. Bourke, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2126–2127; c) Protonierung eines Silylens: A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, M. Schmidtman, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9381–9386; d) Cyclohexadienylabgangsgruppenstrategie: A. Simonneau, T. Biberger, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 3927–3929; e) Protonierung von Hydrosilanen: Lit. [83]; siehe auch Kapitel 6.

- [163] Für Substituentenaustauschreaktionen an Hydrosilanen katalysiert durch LEWIS-Säuren, siehe: a) J. L. Speier, R. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6395–6396; b) M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326; c) A. Feigl, I. Chiorescu, K. Deller, S. U. H. Heidsieck, M. R. Buchner, V. Karttunen, A. Bockholt, A. Genest, N. Rösch, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12526–12536; d) R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819; e) R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, *33*, 3223–3226; f) J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6946–6950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6842–6846; g) Y. Ma, L. Zhang, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12434–12437.
- [164] Für Substituentenaustauschreaktionen an Silyliumionen, siehe: a) C. Eaborn, P. D. Lickiss, S. T. Najim, W. A. Stańczyk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *19*, 1461–1462; b) N. Choi, P. D. Lickiss, M. McPartlin, P. C. Masangane, G. L. Veneziani, *Chem. Commun.* **2005**, 6023–6025; c) N. Lühmann, H. Hirao, S. Shaik, T. Müller, *Organometallics* **2011**, *30*, 4087–4096; d) K. Mütter, P. Hrobárik, V. Hrobáriková, M. Kaupp, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16579–16594; e) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481; f) Lit. [163e]; g) L. Albers, S. Rathjen, J. Baumgartner, C. Marschner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6886–6892.
- [165] a) A. Schäfer, M. Reißmann, A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12845–12848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12636–12638; b) A. Schäfer, M. Reißmann, S. Jung, A. Schäfer, W. Saak, E. Brendler, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 4713–4722.
- [166] Diese Silyliumionen waren bereits zuvor durch die Allylabgangsgruppenstrategie zugänglich gemacht worden. Dabei wird (Allyl)SiMe₃ mit [Et₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ umgesetzt (vgl. Lit. [31]).
- [167] Zur Synthese und kristallographischen Charakterisierung verwandter Trimethylsilyliumionen, siehe: a) [Me₃Si]⁺[CRB₁₁F₁₁]⁻ (R = H, Et): Lit. [50c]; b) [(Aren)·SiMe₃]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻: M. F. Ibad, P. Langer, A. Schulz, A. Villiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 21016–21027.
- [168] Sämtliche Versuche zur Kristallisation aus *o*-Cl₂C₆H₄/*n*-Hexan waren nicht erfolgreich.
- [169] Für die beiden unterschiedlichen Bromatome im ikosaedrischen [CHB₁₁H₅Br₆]⁻ werden in der Literatur häufig die Begriffe „pentagonaler Gürtel“ (B₆–B₁₁) und „antipodal“ (B₁₂) verwendet. Im Folgenden wird der Einfachheit halber der Begriff „äquatorial“ für die Positionen B₆–B₁₁ verwendet.

- [170] Die erzeugten Silyliumionen wurden mit $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ zu den entsprechenden Fluorsilanen umgesetzt. Das ermöglicht die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und GLC-MS-Analyse (siehe Experimenteller Teil). Für die Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$, siehe: C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [171] In dieser Reaktion wurden auch geringe Mengen an Triarylsilyliumion $[(\text{C}_6\text{Me}_5)_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ detektiert (vgl. Lit. [165]).
- [172] Die quantenchemischen Rechnungen wurden von DR. BIMAL PUDASAINI sowie PROF. DR. MU-HYUN BAIK (KAIST - Korea Advanced Institut of Science and Technology) durchgeführt und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es werden lediglich die Ergebnisse präsentiert. Die DFT-Rechnungen wurden auf dem M06//cc-pVTZ(-f)//6-31G**-Theorielevel gerechnet.
- [173] Der Mechanismus von intermolekularen Substituentenaustauschreaktionen an verwandten ferrocenstabilisierten Silyliumionen war bereits quantenchemisch analysiert worden (vgl. Lit. [164d]). Die berechneten Übergangszustände sind jedoch sehr hoch. Für den Mechanismus einer intramolekularen Substituentenaustauschreaktion an einem starren Naphthalin-1,8-diyl-Gerüst, siehe: [Lit. 164c].
- [174] a) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769; b) Lit. [49a].
- [175] R. Meyer, K. Werner, T. Müller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1163–1171.
- [176] In den mittels DFT-Analyse optimierten Strukturen sind die Si–Br-Bindungslängen für beide Isomere von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ am kürzesten. Im antipodalen Isomer **G''** wurde eine Bindungslänge von 2.464 Å ermittelt. Dieser Wert ist um 0.032 Å geringer als jener im nächstgrößeren $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A''**). Für das äquatoriale Isomer **G'** wurde hingegen eine Bindungslänge von 2.444 Å berechnet. Im äquatorialen $[\text{Me}_2\text{PhSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**A'**) ist dieser Wert um 0.012 Å größer. Die mittels DFT-Analyse optimierten Strukturen stimmen gut mit den durch Röntgenkristallstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**G'**; Si–Br-Bindungslänge: 2.435 Å) und $[\text{MePh}_2\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ (**H'**; Si–Br-Bindungslänge: 2.448 Å) überein.
- [177] Obwohl die vorliegenden DFT-Rechnungen die Bildung geringer Mengen von $[\text{Ph}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ vorhersagen, wurde dieses Silyliumion nicht in den $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ -HMQC-NMR-Spektren detektiert.
- [178] Diese Ergebnisse sind Bestandteil folgender Veröffentlichung: Q. Wu, Z.-Q. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9317–9320; b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.

- [179] a) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4858–4867; b) D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755–756; c) D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841–876.
- [180] Für die Darstellung eines diethyletherstabilisierten Silyliumions, siehe: Lit. [83].
- [181] SIEGEL nutzte diese Strategie in der silyliumioninitiierten FRIEDEL–CRAFTS-artigen Arylierung von Aromaten. Dabei wird $\text{Mes}_2\text{Me}_2\text{Si}$ zur Deprotonierung eines intermediären WHELAND-Komplexes eingesetzt, wodurch vermutlich das Silyliumion $[\text{Mes}_2\text{MeSi}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ erzeugt wird. Dieses wurde jedoch nicht unabhängig hergestellt und charakterisiert: O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, 332, 574–577.
- [182] Für die Protodesilylierung von Allylsilanen mit *p*-Toluolsulfonsäure, siehe: T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 835–838.
- [183] Für die Protodesilylierung von Allylsilanen mit Trifluormethansulfonsäure, siehe: a) G. A. Olah, A. Husain, B. G. B. Gupta, G. F. Salem, S. C. Narang, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5212–5214; siehe auch: b) G. A. Olah, A. Husain, B. P. Singh, *Synthesis* **1983**, 892–895.
- [184] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 509–510.
- [185] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [186] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1795–1818.
- [187] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–24.
- [188] a) C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3162–3165; b) A. Saednya, H. Hart, *Synthesis* **1996**, 1455–1458; c) J. J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1248–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1178–1180.
- [189] a) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, 24, 4760–4773; b) J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2559–2565.
- [190] Die Acylsilane **52a'** und **52a''** wurden in Analogie zu folgendem Protokoll hergestellt: C.-J. Yu, R. Li, P. Gu, *Tetrahedron* **2016**, 57, 3568–3570.
- [191] T. Mita, H. Tanaka, K. Michigami, Y. Sato, *Synlett* **2014**, 25, 1291–1294.
- [192] J. E. Anderson, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1729–1737.
- [193] H. R. Wiltse, A. N. Johnson, R. J. Durand, W. Brennessel, R. M. Chin, *Organometallics* **2016**, 35, 1079–1085.
- [194] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, 15, 2478–2482.

- [195] Letztere Vorgehensweise wurde angewandt, wenn ein großer Überschuss an $[\text{Na}]^+[\text{WCA}]^-$ eingesetzt wurde.
- [196] Ölfreies Natriumhydrid wurde durch mehrfaches Waschen der öligen Suspension mit getrocknetem *n*-Pentan und getrocknetem Et_2O auf einer Schutzgasfritte unter Stickstoffatmosphäre erhalten. Nach Trocknen im Vakuum wurde das Natriumhydrid in einer Glovebox gelagert.
- [197] Das Kieselgel muss mit dem triethylaminhaltigen Lösungsmittelgemisch behandelt werden, bevor das Rohprodukt aufgetragen wird, da sich das Produkt anderenfalls zersetzt (Protodesilylierung).
- [198] Mit grobkörnigerem Kieselgel wurden die Produkte in nicht zufriedenstellender Reinheit isoliert.
- [199] Für diesen Versuch wurde Trifluormethansulfonsäure ($\geq 99\%$, ReagentPlus®) in einer Glasampulle von der Fa. *Sigma-Aldrich* bezogen und in der Glovebox geöffnet.
- [200] W. Liu, L.-Y. Han, R.-K. Liu, L.-G. Xu, Y.-L. Bi, *Chinese Chem. Lett.* **2014**, *25*, 1240–1243.
- [201] U. Pindur, M.-H. Kim, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6427–6438.
- [202] R. J. Buck, M. Park, Z. Wang, D. R. Prudhomme, C. J. Rizzo, *Org. Synth.* **2000**, *77*, 153.
- [203] S. Badigenchala, V. Rajeshkumara, G. Sekar, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 2297–2305.
- [204] S. L. Buchwald, J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158–1174.
- [205] Mit äquimolaren Mengen an PhSiR_3 wurde ein unvollständiger Umsatz beobachtet.