

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Sterisch anspruchsvolle Reste mit Trimethylsilylgruppen

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Lilian Sophie Szych, geb. am 06.11.1995 in Hannover

Rostock, 25.07.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2016 bis Juli 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Ronald Wustrack

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 25.07.2016

.....

Lilian Szych

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Prof. Axel Schulz** für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas sowie des Laborarbeitsplatzes und für das in mich gesetzte Vertrauen. Zudem möchte ich mich bei ihm dafür bedanken, dass er sich die Zeit genommen hat, um mir die Berechnungen zum Kegelwinkel genauer zu erläutern und diese auf den in dieser Arbeit hergestellten Rest anzuwenden.

Meinem Betreuer, Herrn **Dr. Ronald Wustrack**, möchte ich für die Aufnahme im Labor und die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Die hilfreichen Gespräche, Hinweise und Diskussionen haben mir fachlich sehr geholfen. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Aufnahme der Raman-Spektren bedanken.

Bei Herrn Dr. **Jörg Harloff**, Frau M.Sc. **Anne Rölke** und Herrn Dr. **Jonas Bresien** möchte ich mich für fachliche Tipps und Anregungen sowie für die Einführung in die Benutzung einiger Computerprogramme bedanken.

Bei Herrn Dr. **Alexander Villinger** und Frau **Isabel Schicht** möchte ich mich für die Aufnahme und Berechnung der Röntgenkristallstrukturanalysen bedanken. Ebenfalls danke ich der gesamten analytischen Abteilung des Hauses: Bei Herrn Dr. **Dirk Michalik** und Frau **Heike Borgwaldt** bedanke ich mich für die Anfertigung der NMR-Spektren, bei Frau **Petra Duncker** und Frau **Kerstin Bohn** für die Durchführung der Elementaranalysen, bei Frau **Sigrun Roßmeisl** für die Massenspektrometrie.

Frau **Regina Brosin** und Kerstin Bohn möchte ich für die wichtigen Arbeiten im Hintergrund, die netten Gespräche und das ein oder andere Gebäckstück danken.

Mein persönlicher Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Großeltern, die mich und meine Liebe zur Chemie immer in vielfacher Form gefördert und unterstützt haben, sogar, als ich vor zehn Jahren mit meinem neuen Pipettierset den Rotkohlsaft aus dem Weihnachtssessen gezogen habe.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gebührt mein Dank für die ideelle und finanzielle Förderung meines Studiums.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von sterisch anspruchsvollen Resten mit Trimethylsilylgruppen zur kinetischen Stabilisierung von Phosphor-Stickstoff-Ringsystemen. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamins (Bbp-NH₂), welches in weiteren Reaktionen zum viergliedrigen Phosphor-Stickstoff-Ringsystem umgesetzt werden kann. Über die Synthese von Bbp-Br ausgehend von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen konnten Bbp-N₃ und Bbp-NH₂ synthetisiert werden.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen wurde zudem der Kegelwinkel des Bbp-Restes berechnet, um eine Einschätzung seines sterischen Anspruchs zu ermöglichen.

Summary

This thesis reports on the synthesis and characterization of sterically demanding substituents bearing trimethylsilyl groups for the kinetic stabilization of phosphorus-nitrogen ring systems. The work focuses on the synthesis of 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamine (Bbp-NH₂), which can be converted to the four-membered phosphorus-nitrogen ring system in further reaction steps. Bbp-NH₂ could be synthesized starting from 1-bromo-2,6-bis(dibromomethyl)benzene *via* Bbp-Br and Bbp-N₃.

The cone angle of the Bbp moiety was determined with the help of DFT calculations, which allows an estimation of the steric demand of the group.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	IX
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Allgemeines	2
2.2 Vergleich des Terphenyl- und Hypersilyl-Restes	3
2.3 Eigenschaften des Bbp-Restes	5
2.4 Biradikale und Biradikaloide	6
3 Ergebnisse und Diskussion	8
3.1 Berechnung des Kegelwinkels des Bbp-Restes	8
3.2 Synthese des Tbt-Restes	12
3.2.1 Synthese von 1,3,5-Tris(dibrommethyl)benzen	13
3.2.2 Synthese des Trianions des Mesitylen	14
3.2.3 Synthese von 1,3,5-Tris[(trimethylsilyl)methyl]benzen	15
3.3 Synthese des Bbp-Restes	18
3.3.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen	19
3.3.2 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br)	22
3.3.3 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N ₃)	24
3.3.4 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂)	31
3.4 Synthese des Bbt-Restes	35
3.4.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)-4-tribrommethylbenzen	35
4 Zusammenfassung und Ausblick	37
5 Anhang	39
5.1 Arbeitstechnik	39
5.2 Analysenmethoden	40
5.3 Darstellung der Verbindungen	41
5.3.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen	41

5.3.2 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br).....	42
5.3.3 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N ₃)	43
5.3.4 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂)	45
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	47
5.5 Ausgewählte Winkel und Bindungsabstände in den vermessenen Strukturen.....	48
5.5.1 Bbp-N ₃	48
5.5.2 Bbp-NH ₂	49
6 Literaturverzeichnis.....	50

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
AiBN	Azobis(isobutyronitril)	<i>m</i>	<i>meta, medium</i> (IR), Multiplett (NMR)
Äq.	Äquivalente	MHz	Megahertz
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NBS	N-Bromsuccinimid
ber.	berechnet	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
theo.	theoretisch	<i>t</i>-BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
Bbp	1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
Tbt	2,4,6-Tris- [bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl	<i>p</i>	para
Bbt	Bis[(trimethylsilyl)methyl]-5- tris[(trimethylsilyl)methyl]-phenyl	ppm	<i>parts per million</i>
br.s	breites Singulett (NMR)	<i>s</i>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)	Tab.	Tabelle
EA	Elementaranalyse	THF	Tetrahydrofuran
gef.	gefunden	TMS-Cl	Trimethylchlorsilan
IR	Infrarot	<i>w</i>	<i>weak</i> (IR)

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorie	$1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

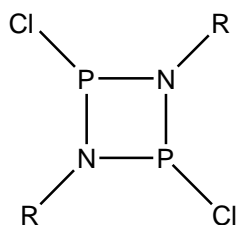
1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein neuer sterisch anspruchsvoller Rest mit Trimethylsilylgruppen synthetisiert und charakterisiert werden. Der so hergestellte Rest soll zur Synthese und zur kinetischen Stabilisierung von Stickstoff-Phosphor-Vierringsystemen dienen, welche als Ausgangsstoffe zur Synthese eines neuen Biradikaloids dienen darstellen.

2 Einleitung

2.1 Allgemeines

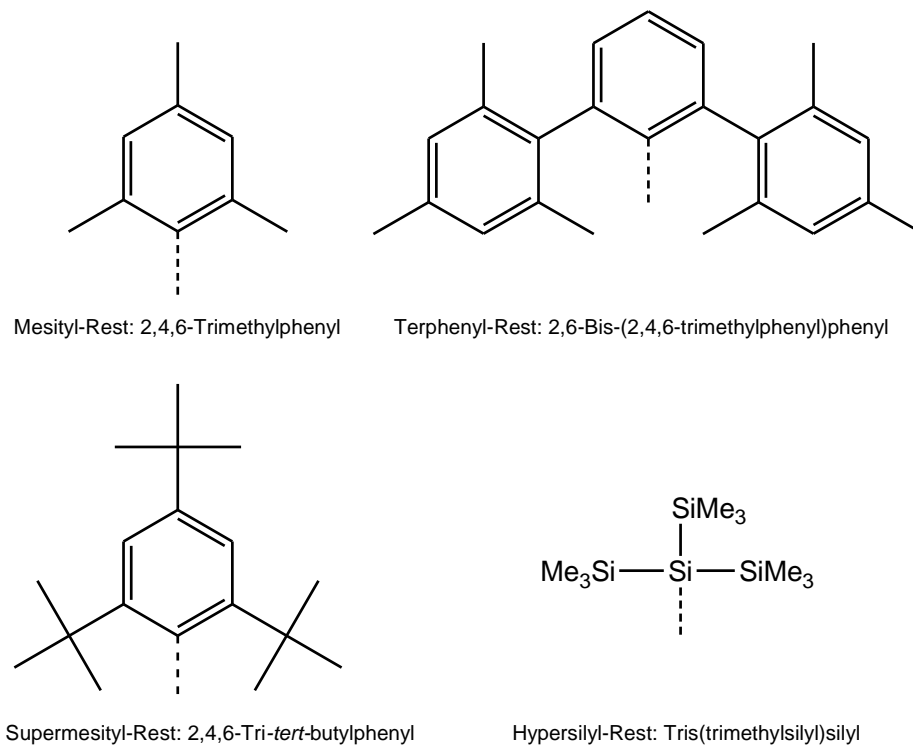
Im Jahre 1984 gelang Michaelis und Schroeter die Synthese von *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan, $[\text{ClP}(\mu\text{-NPh})_2]$. Die Verbindung wurde synthetisiert, indem eine salzsaure Lösung von Anilin mit Phosphortrichlorid versetzt und unter Rückfluss ca. 48 h lang gekocht wurde ^[1]. Seitdem wurden zahlreiche chlosubstituierte *cyclo*-1,3-Diphosphor-2,4-diazane $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$ (R = Alkyl, Aryl) (1,3-Dichloro-*cyclo*-diphosphadiazane) mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen Resten hergestellt.



Schema 1: $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]$; (R = Alkyl, Aryl).

Das Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst ist dabei für die Synthese von Makrocyclen und den Einsatz als Ligand für Komplexe in der Katalyse interessant. ^[2,3] Zudem ist eine Reduktion des 8π -Elektronen-Heterocyclus zum 6π -Heterocyclus möglich. Produkte dieser Reaktion sind *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazabiradikaloide, auf die in Kapitel 2.4 weiter eingegangen wird. ^[4]

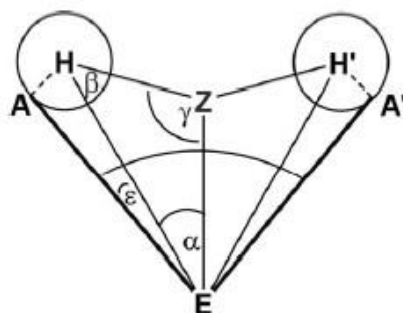
Seit einigen Jahren wird im Arbeitskreis von Schulz der Fokus unter anderem auf die Synthese und Erforschung von *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diazabiradikaloiden gelegt. Die Synthese dieser Biradikaloide erfordert sterisch anspruchsvolle Reste zur kinetischen Stabilisierung der Systeme, da die Verbindungen zur Di- und Polymerisierung neigen. Eine Reihe sterisch anspruchsvoller Reste (Hypersilyl-, Mesityl-, Terphenyl-, Supermesityl-Rest; dargestellt in Schema 2) werden bereits verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein weiterer sterisch anspruchsvoller Rest mit Trimethylsilylgruppen synthetisiert werden, welcher zur kinetischen Stabilisierung von Biradikaloiden verwendet werden kann.



Schema 2: Sterisch anspruchsvolle Reste: Mesityl-, Terphenyl-, Supermesityl- und Hypersilyl-Rest.

2.2 Vergleich des Terphenyl- und Hypersilyl-Restes

Zur kinetischen Stabilisierung von *cyclo*-1,3-Diphosphor-2,4-diazanen haben sich der Terphenyl-Rest^[5] und der Hypersilyl-Rest^[6] als geeignet erwiesen. Der sterische Anspruch eines Restes kann über seinen Kegelwinkel θ eingeordnet werden, der als größter Winkel zwischen den Substituenten A und A' mit dem Zentrum E definiert ist (Schema 3), wobei E der Mittelpunkt des Atoms E ist und A sowie A' zwei Punkte auf der van-der-Waals-Oberfläche der Substituenten A und A' sind.^[7]



Schema 3: Schematische Darstellung des Kegelwinkels $\theta = 2\alpha + 2\epsilon$, wobei Z ein an das Atom E gebundener Substituent mit den Wasserstoffatomen H ist.^[7]

Der Terphenyl-Rest weist bei einer C-N-Bindungslänge von 1,46 Å^[8] einen maximalen Kegelwinkel von $\theta = 232^\circ$ auf^[7], wohingegen der Kegelwinkel des Hypersilyl-Restes bei einer Si-N-Bindungslänge von 1,87 Å^[8] einen Kegelwinkel von $\theta = 213^\circ$ ^[7] aufweist. Damit hat der Terphenyl-Rest den größeren maximalen sterischen Anspruch. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass vom Terphenyl-Rest verschiedene Isomere vorliegen können. Daher kann auch die Situation auftreten, in welcher das Terphenyl-Isomer mit dem kleinsten Kegelwinkel energetisch bevorzugt wird. Der Kegelwinkel dieses Isomers beträgt lediglich 214° und ist damit dem Kegelwinkel des Hypersilyl-Rests sehr ähnlich.^[7]

Die sterisch anspruchsvollen Substituenten dienen nicht nur der kinetischen Stabilisierung des Systems, sondern erhöhen auch die Elektronendichte im Vierring-System. Das Terphenyl-substituierte Biradikaloid weist eine Ladungsdichte von $-0,41 e$ auf, während das Hypersilyl-substituierte Biradikaloid eine Ladungsdichte von $-1,22 e$ aufweist. Damit ist die Ladungsdichte im Hypersilyl-Biradikaloid größer, was eine erhöhte Reaktivität zur Folge hat.^[4]

Ein Nachteil der aromatischen kohlenstoffhaltigen Reste wie beispielsweise dem Terphenyl-Rest ist die vergleichsweise schlechte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln.

Einer der Nachteile des Hypersilyl-Restes ist, dass es zu Eliminierungs- und Umlagerungsreaktionen kommen kann. Dazu gehören die Eliminierung von Hyp-Cl oder TMS-Cl und die Trimethylsilylgruppenwanderung. Findet die Bindungsspaltung dabei an dem Silicium-Atom statt, welches an das Stickstoff-Atom des Vierrings gebunden ist, so hat das meistens eine Eliminierung des gesamten sterisch anspruchsvollen Restes zur Folge.

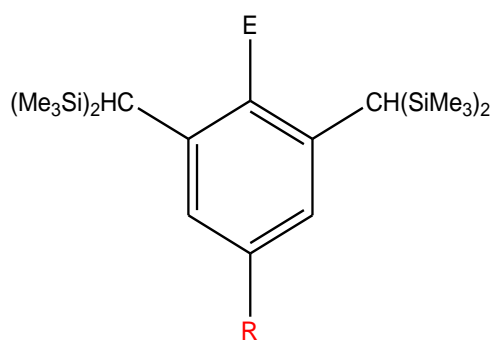
Im Arbeitskreis von Schulz wurde versucht, einen sterisch anspruchsvollen, siliciumhaltigen Rest ohne Si-Si-Bindungen herzustellen, um die Eliminierungsreaktionen, welche auf die Spaltung der Si-Si-Bindung zurückzuführen sind, zu mindern. Walker befasste sich im Zuge ihrer Bachelorarbeit 2016 mit der Einführung der Triphenylsilylgruppe als sterisch anspruchsvollen Rest am *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan. Es gelang die Synthese und Isolierung des $[\text{CIP}(\mu\text{-NSiPh}_3)]_2$, allerdings konnten weder Biradikaloid noch überbrückte Verbindung/Käfigverbindung hergestellt werden.^[9] Ein großes Problem bei der Synthese der Verbindung war nach wie vor die Abspaltung von Triphenylchlorsilan, sodass der Vierring nur in schlechten Ausbeuten erhalten werden konnte.

2.3 Eigenschaften des Bbp-Restes

Der Rest, welcher das Syntheseziel dieser Arbeit ist, soll die Vorteile des Hypersilyl-Restes und des Terphenyl-Restes vereinen. Ideal wäre es dazu, eine Verbindung mit Silicium-Kohlenstoff-Bindung zwischen Trimethylsilylgruppe und Phenylring herzustellen. Die Synthese derartiger Verbindungen wurde 2007 von Storozhenko *et al.* publiziert. Jedoch gelang es nur eingeschränkt, einen Phenyl-Rest mit Trimethylsilylgruppe zu synthetisieren, der in *ortho*-Position eine Aminogruppe aufwies. Diese Aminogruppe ist Voraussetzung für die Synthese der Vierring-Verbindung.^[10]

Daher wurde der Fokus auf die Synthese eines Restes gelegt, welcher keine Bindung eines Silicium-Atoms direkt an die Kohlenstoffatome des Phenylrings aufweist. Die Forschungsgruppe um Tokitoh und Sasamori setzt zur Stabilisierung von Disilanen schon seit einiger Zeit verschiedene sterisch anspruchsvolle Reste ein, deren gemeinsame Grundstruktur ein mit Bis- oder Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen substituierter Phenylring ist.^[11,12]

Als Beispiele sind der Bbt-Rest (1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl), der Tbt-Rest (2,4,6-Tris-[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl-Rest) und der Bbp-Rest (1,3-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-5-tris[(trimethylsilyl)methyl]-phenyl) anzuführen, die Strukturen der Reste sind in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Schematische Darstellung des Bbp-, Tbt- und Bbt-Restes. E = beliebiger Substituent. Bbp: R = H; Tbt: R = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, Bbt: R = $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$.

Im Bbp-, Tbt- und im Bbt-Rest gibt es keine Si-Si-Bindungen, wodurch eine Umlagerungs- oder Abspaltungsreaktion, wie vom Hypersilyl-Rest bekannt, unwahrscheinlicher ist. Zudem weisen alle diese Reste den Vorteil auf, dass ihre sterische Abschirmung sich von der des Terphenyl-Restes in der Hinsicht unterscheidet, dass die Trimethylsilylgruppen eher eine

Kugeloberfläche abdecken, und damit den Substituenten E umhüllen, während der schützende Effekt des Terphenyl-Restes eher planaren Charakter hat.

2.4 Biradikale und Biradikaloide

Biradikale (auch: Diradikale) sind Moleküle, die eine gerade Anzahl an Elektronen aufweisen und dabei über zwei ungepaarte (ggf. delokalisierte) Elektronen in zwei entarteten, nicht bindenden Orbitalen verfügen.^[13,14] In Biradikalen sind zwei unterschiedliche elektronische Zustände möglich: Der Singulett- und der Triplett-Zustand. Zur Bestimmung des Grundzustandes der Biradikale kann die Hund'sche Regel verwendet werden, nach der ein maximaler Spin (größte Spinmultiplizität S) der energetisch günstigste Zustand ist.^[15] Dementsprechend ergibt sich, dass der energetisch günstigere Triplettzustand ($S = 1$) und nicht der Singulettzustand ($S = 0$) der Grundzustand eines Biradikals ist. Es wird angenommen, dass in Biradikalen die Distanz zwischen den ungepaarten Elektronen so groß ist, dass (nahezu) keine Wechselwirkungen stattfinden können.^[16]

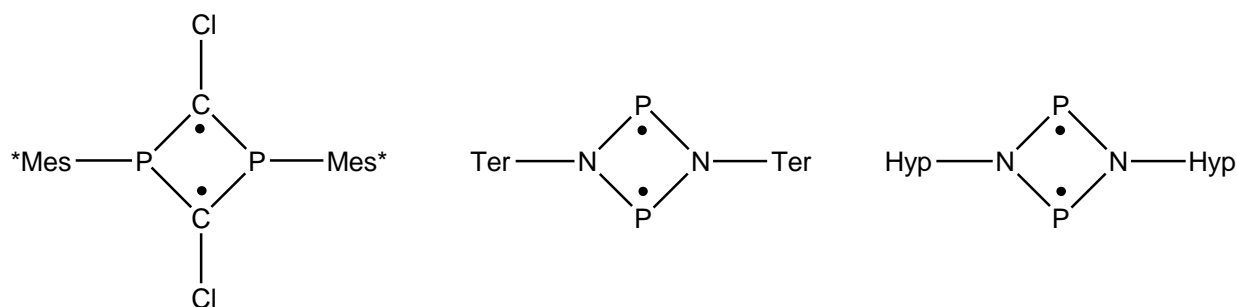
Im Unterschied zu Biradikalen wird bei Biradikaloiden eine Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen angenommen.^[16] Durch diese Wechselwirkungen kann es dazu kommen, dass der Singulett-Zustand der energetisch günstigere ist.

Bei Biradikalen handelt es sich um oftmals sehr kurzlebige Spezies, die beispielsweise durch sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert werden können. Diese Stabilisierung hat meistens auch eine Reduzierung des Biradikalcharakters bei zunehmendem Biradikaloidcharakter zur Folge.^[17]

Die Synthese und Isolierung des ersten Singulett-Biradikaloids $[\text{CIP}(\mu\text{-CMes}^*)]_2$, dargestellt in Schema 5, gelang 1995 Niecke *et al.*; die Arbeitsgruppe beschäftigte sich ausführlich mit der Reaktivität des Biradikaloids in Hinsicht auf Ringöffnungsreaktionen, Reduktionen und Oxidationen sowie mit der Reaktion mit kleineren Molekülen.^[18-20]

Im Jahre 2011 gelang es im Arbeitskreis Schulz erstmals, ein PN-Biradikaloid in Form eines neutralen, 6π -Elektronen-Heterocyclus zu synthetisieren und zu isolieren, zur Stabilisierung des Systems diente der Terphenyl-Rest. Durch den Einsatz milder Reduktionsmittel gelang die Reduktion des $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})]_2$ -Systems zum Biradikaloid, welches in Schema 5 dargestellt ist.^[4] Im Jahre 2013 gelang die Synthese einer analogen Verbindung $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$, in welcher Arsen im Vierring die Phosphoratome ersetzt.^[21] Bei der Synthese unter

Verwendung des Hypersilyl-Restes konnte das Biradikaloid lediglich als Intermediat beobachtet werden und es wurde eine überbrückte Verbindung ohne Biradikaloid-Charakter isoliert.^[4] Das durch einen Hypersilyl-Rest stabilisierte Biradikaloid konnte erst 2014 isoliert werden, zur Reduktion des $[\text{ClP}(\mu\text{-NHyp})]_2$ -Systems wurde, wie schon bei der Reduktion der Terphenyl-stabilisierten Verbindung, aktiviertes Magnesium verwendet.^[22] Im Vergleich zu dem Terphenyl-stabilisierten Biradikaloid weist das Hypersilyl-stabilisierte eine deutlich höhere Reaktivität auf. Das ist zum einen auf die schlechtere sterische Abschirmung und zum anderen auf die größere Elektronendichte im Ringsystem zurückzuführen.



Schema 5: Verschiedene Biradikale (von links nach rechts): $[\text{CIP}(\mu\text{-CMes}^*)]_2$, Niecke *et al.* 1995 ^[18]; $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$, Schulz *et al.* 2011 ^[4]; $[\text{P}(\mu\text{-NHyp})]_2$, Schulz *et al.* 2014 ^[22].

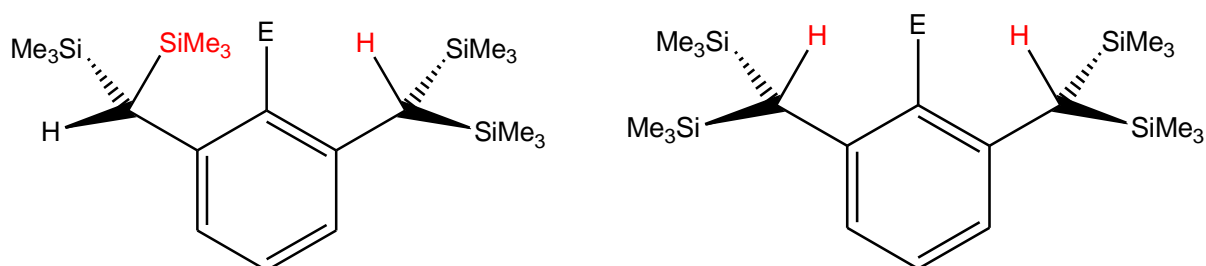
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Berechnung des Kegelwinkels des Bbp-Restes

Um den sterischen Schutz des Bbp-Rest im Vergleich zu den bisher verwendeten Resten einordnen zu können, sollte der Kegelwinkel dieses Restes berechnet werden. Der Bbp-, Tbt- und der Bbt-Rest haben nahezu gleiche Kegelwinkel, da der zusätzliche Substituent in *para*-Position zum Substituenten E am Phenylring den Kegelwinkel des Moleküls nicht relevant beeinflusst. Der Kegelwinkel wird vor allem durch die Substituenten in *ortho*-Position sowie von der Ausrichtung der Trimethylsilylgruppen in Bezug auf den Substituenten E beeinflusst.

Zur Berechnung wurde die Methode nach Schulz verwendet.^[7] Dabei wurden die Berechnungen mit dem Gaussian 09 Paket von Molekülorbitalen durchgeführt. Die Optimierung der Strukturen erfolgte mittels des DFT-Ansatzes, Als Basissatz/Methode wurde das M062X/aug-cc-pvdz Level verwendet. Für Brom und Iod wurde dabei ein Pseudopotential verwendet (Brom: [ECP10MDF 4 10]; Iod: [ECP28MDF 4 28]).

Betrachtet man die Ausrichtungen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen des Bbp-Restes zueinander und zu dem Ringsystem, so wird deutlich, dass es drei mögliche, für die Betrachtung des sterischen Anspruchs relevante Isomere gibt: Isomer 1, bei dem jeweils ein H-Atom in Richtung des Substituenten E weist und eines von diesem weg gedreht ist, Isomer 2, wo die H-Atome der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen beide in Richtung des Substituenten E weisen, sowie ein Isomer, wo beide H-Atome von dem Substituenten E weg gedreht sind (Isomer 3).



Schema 6: Isomer 1 (links) und Isomer 2 (rechts) schematisch dargestellt, die rot markierten Atome/Atomgruppen sind in Richtung des Substituenten E ausgerichtet.

Für Isomer 1 und Isomer 2 wurden nach erfolgter Rechnung die jeweils maximalen Kegelwinkel für die Fluor-, Chlor-, Brom- und Iod-substituierten Isomere bestimmt.

Tabelle 1: Strukturdaten der optimierten R-E Verbindungen (R= Bbp-Rest) und die berechneten Kegelwinkel θ (Bindungslängen in Å, Winkel (\sphericalangle) in $^{\circ}$) sowie der berechnete Elektronentransfer (Ladung in e).

E	R	Z-E	Z-H	\sphericalangle EZH	θ (max)	$Q_{CT} = q_E$
F	Isomer 1	1,36	3,67	22,48	344	-0,372
Cl	Isomer 1	1,76	4,12	33,02	300	-0,007
Br	Isomer 1	1,92	4,27	36,61	285	0,065
I	Isomer 1	2,13	4,70	41,51	266	0,146
F	Isomer 2	1,36	2,58	62,08	230	-0,373
Cl	Isomer 2	1,76	3,84	59,72	225	-0,016
Br	Isomer 2	1,93	3,91	61,85	215	0,053
I	Isomer 2	2,14	4,98	66,01	205	0,126

Aus den Daten in der Tabelle wurde für jedes Isomer eine Ausgleichsfunktion des Typs $y = ax^2 + bx + c$ erstellt, welche die Bestimmung des Kegelwinkels θ [$^{\circ}$] in Abhängigkeit von der Bindungslänge E-Z [Å] ermöglicht, wobei E ein beliebiger Substituent ist.

Für das Isomer 1 ergibt sich folgende Gleichung: $y = 22,21 x^2 - 178,66 x + 545,86$.

Für das Isomer 2 ergibt sich folgende Gleichung: $y = -44,541 x^2 + 122,63 x + 145,8$.

Bei der Bindung E-Z in dem angestrebten *cyclo*-1,3-Diphosphor-2,4-diazan mit Bbp-Rest handelt es sich um eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung, welche eine Länge von 1,46 Å aufweist.^[8] Damit ergibt sich als sterischer Anspruch des Restes aus den jeweils berechneten Funktionen ein Kegelwinkel von 334 $^{\circ}$ im Falle des Isomers 1 und ein Kegelwinkel von 230 $^{\circ}$ im Falle des Isomers 2.

Die berechneten Werte zur energetischen Einordnung der Isomere zeigen, dass diese sich energetisch gesehen relativ ähnlich sind. Während bei den Fluor-Isomeren den Rechnungen zufolge das Isomer 1 energetisch günstiger ist, ist bei den Chlor-, Brom- und Iod-Isomeren jeweils das Isomer 2 energetisch günstiger. Das kann damit zusammenhängen, dass mit abnehmender Bindungslänge Z-E die am Kohlenstoff gebundenen H-Atome der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen dem Substituenten E sehr nahekommen, und es daher zu zunehmender Pauli-Abstoßung zwischen dem Atom E und dem H-Atom kommt. Die H-Atome der Trimethylsilylgruppen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen sind weiter von dem Substituenten E entfernt, daher kann bei kleinen Z-E-Bindungslängen das Isomer 2 energetisch günstiger sein als das Isomer 1. Der sichtbare Trend, dass mit zunehmender Z-E-

Bindungslänge das Isomer 2 energetisch günstiger liegt, stützt diese These. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass diese Berechnungen für einen einatomigen Halogen-Substituenten gemacht wurden. Durch den sterischen Anspruch des Phosphor-Stickstoff-Vierrings kann es zu weiteren sterischen und elektronischen Effekten kommen, welche dafür sorgen könnten, dass das Isomer 2 mit dem geringsten sterischen Anspruch energetisch bevorzugt wird. Welches Isomer letzten Endes (im Festkörper) bevorzugt wird, können die Einkristallröntgenstrukturanalysen zeigen.

Table 2: Energien der Isomere 1 und 2, Energien in [au], Differenz der Energien in [kcal/mol].

	Energie Isomer 1	Energie Isomer 2	E(Iso 2) – E(Iso 1)
F	-2044,41362	-2044,41224	-0,868585
Cl	-2404,77892	-2404,78089	1,232546
Br	-2361,59813	-2361,60177	2,284126
I	-2240,19809	-2240,20518	4,448053

Das Isomer 3 wurde nicht berechnet, weil davon ausgegangen wird, dass dieses Isomer wegen der beiden zum Substituenten weisenden Trimethylsilylsubstituenten energetisch ungünstiger ist als Isomer 1 und Isomer 2. Dieses Isomer hätte sicherlich den größten sterischen Anspruch, aber es wird mit großer Wahrscheinlichkeit dazu kommen, dass die energetisch günstigeren Anordnungen eingenommen werden. Daher ist der Kegelwinkel des Isomers 3 höchstwahrscheinlich nicht repräsentativ für die reale Bindungssituation im Molekül und damit für den sterischen Anspruch des Restes.

Vergleicht man den berechneten Kegelwinkel $\theta = 230^\circ$ des Isomers 2 mit den berechneten Kegelwinkeln für den Hypersilyl-Rest und den Terphenyl-Rest, so wird deutlich, dass der Rest vom maximalen Kegelwinkel her einen vergleichbaren sterischen Anspruch wie der Terphenyl-Rest aufweist.

Sterische Effekte können einen Einfluss auf die elektronische Konfiguration haben, andererseits kann die elektronische Situation auch einen Einfluss auf die sterische Anordnung haben. Die von Schulz berechneten Werte für den Ladungstransfer verschiedener sterisch anspruchsvoller Reste haben ergeben, dass sterisch anspruchsvolle Reste mit einer Si-E-Bindung einen signifikant höheren Ladungstransfer aufweisen, als sterisch anspruchsvolle Reste mit C-E-Bindung. Die berechneten Werte für den Ladungstransfer des Bbp-Restes zeigen, dass der Ladungstransfer dieses Restes mit denen des Mesityl-Restes, des 2,4,6-Tri-

tert-butylphenyl-Restes (Supermesityl, Mes*), des 2,4,6-Triisopropylphenyl-Restes (Tripp) und denen des 2,6-Diisopropylphenyl-Restes (Dipp) nahezu übereinstimmen.

Diese Übereinstimmungen verdeutlichen wiederum, dass der erhoffte elektronenschiebende Effekt der Trimethylsilylgruppen vergleichsweise gering ist, und daher auch die Aktivierung des Vierrings durch Ladungstransfer des Bbp-Restes eher mit der des Terphenyl-Restes als mit der des Hypersilyl-Restes vergleichbar sein wird.

Insgesamt zeigen die Berechnungen, dass es sich bei dem Bbp-Rest um einen sterisch anspruchsvollen Rest mit großem Kegelwinkel handelt. Ein Vergleich von sterischem Anspruch und Ladungstransfer mit anderen sterisch anspruchsvollen Resten zeigt, dass der Bbp -Rest in der Lage sein sollte, ein Biradikaloid zu stabilisieren.

3.2 Synthese des Tbt-Restes

Zunächst wurde versucht, den Tbt-Rest herzustellen, da von diesem bereits die Synthese des Azids und des Amins von Tokitoh *et al.* publiziert wurden.^[23] Tokitoh *et al.* gehen dabei von dem jeweils zweifach an der Seitenkette halogenierten Mesitylen aus. Laut Sasamori ist es schwierig, die Chlorierung von Mesitylen nach der Vorschrift von Tokitoh *et al.*^[24] auf der Stufe des an der Methylgruppe zweifach chlorierten Produktes zu stoppen (persönliche Mitteilung).

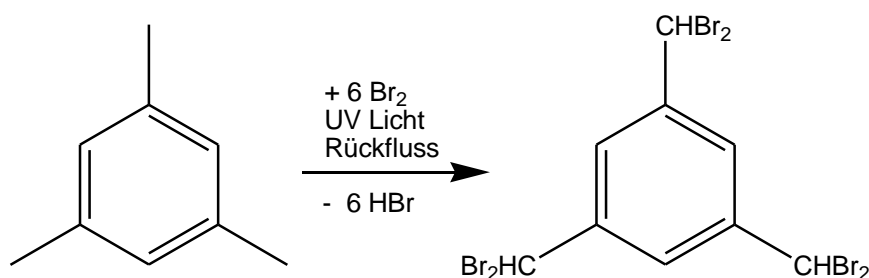
Daher wurde zunächst versucht, Mesitylen an jeder Methylgruppe zweifach zu bromieren. Die Umsetzung des bromierten Produktes mit TMS-Cl und Magnesium sollte als Produkt das mit je zwei Trimethylsilylgruppen substituierte Mesitylen, also den Tbt-Rest ergeben. Durch eine Bromierung am Ring sollte anschließend das Tbt-Br synthetisiert werden, welches nachfolgend gemäß der Vorschrift von Tokitoh *et al.* zum Azid und dann zum Amin umgesetzt werden sollte.^[23] Die Synthese des Amins ausgehend vom Azid wird auch bei der Synthese des Ter-NH₂ im Arbeitskreis Schulz genutzt und liefert gute Ausbeuten.

Weil die Bromierung von Mesitylen, wie nachfolgend genauer erläutert, das gewünschte Produkt nicht in der gewünschten Ausbeute und Reinheit lieferte, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, um den Tbt-Rest herzustellen.

Durch die Synthese des Trianions des Mesitylens nach einer Vorschrift von R. B. Bates *et al.*^[25] und anschließendes Versetzen mit TMS-Cl wäre es möglich, das einfach silylierte Mesitylen zu synthetisieren. Eine anschließende Umsetzung des einfach silylierten Produktes mit *n*-BuLi, TMEDA und TMS-Cl würde den Tbt-Rest liefern, welcher nach der oben geschilderten Syntheseroute zum Tbt-NH₂ umgesetzt werden könnte.

3.2.1 Synthese von 1,3,5-Tris(dibrommethyl)benzen

Die Synthese von 1,3,5-Tris(dibrommethyl)benzen erfolgte nach einer Vorschrift von Shao *et al.* und ist in Schema 7 dargestellt.^[26] Brom (9,65 ml; 0,189 mol) wurde über einen Zeitraum von sechs Stunden zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen) (4,155 ml; 0,03 mol) in Tetrachlorkohlenstoff (150 ml) getropft und unter Rückfluss und UV- Bestrahlung (Photochemical reactors Ltd., Quecksilber-Lampe, 125 W) erhitzt.



Schema 7: Schematische Darstellung der Synthese von 1,3,5-Tri(dibrommethyl)benzen.

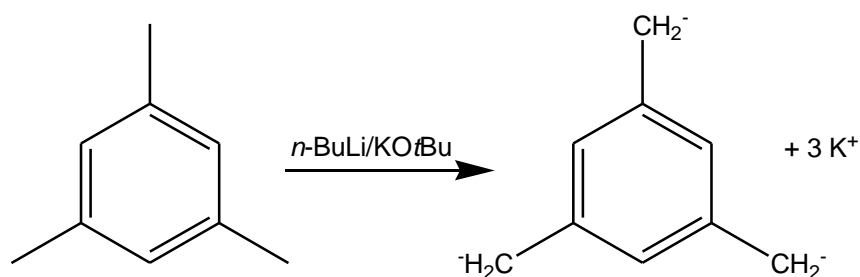
Bei der Reaktion handelt es sich um eine radikalische Substitution, das UV-Licht dient der Bildung von Bromradikalen. Als Lösungsmittel für die Reaktion wurde Tetrachlorkohlenstoff verwendet, da dieses Lösungsmittel unpolar und sehr unreaktiv ist und daher selbst nicht mit den Bromradikalen reagieren sollte.

Zu Beginn der Reaktion konnte eine schnelle Entfärbung der Lösung direkt nach Zugabe des Broms beobachtet werden, die Geschwindigkeit der Entfärbung der Lösung nahm mit zunehmender Menge an zugegebenem Brom ab. Nach der Zugabe der kompletten Menge an Brom lag eine bräunliche Lösung vor. Das Lösungsmittel mit dem überschüssigen, nicht reagierten Brom wurde abdestilliert. Nach Waschen des gelblichen, kristallinen Rückstandes resultierte ein weißer Feststoff. Das ¹H-NMR-Spektrum des Produktes in Methylenchlorid zeigte, dass das gewünschte, zweifach bromierte Produkt vorlag. Für die Signale der aromatischen Protonen ist laut Spektren-Inkrementberechnung mit ChemDraw eine chemische Verschiebung von 6,91 ppm zu erwarten, für die Methinprotonen eine chemische Verschiebung von 6,66 ppm. Das Spektrum weist Signale in diesen Bereichen auf, deren Intensitäten ungefähr der zu erwartenden Intensitätsverteilung entsprechen. Allerdings zeigte das Spektrum des Produktes auch zahlreiche andere Produkte. Nicht erklärt werden konnten die Signale mit einer chemischen Verschiebung von ca. 7 ppm bis 9 ppm. Vermutlich handelt es sich um Nebenprodukte der Radikalreaktion, denkbar sind Zersetzungsprodukte des Mesitylens.

Das Produkt verfärbte sich an Licht schnell gelb, diese gelbe Färbung konnte durch Umkristallisation aus Chloroform entfernt werden. Die weiter oben geschilderten, nicht definierten Reaktionsprodukte konnten durch Umkristallisation allerdings nicht entfernt werden, zudem änderte das Umkristallisieren die Produktzusammensetzung nicht. Nach dem Umkristallisieren wurden 1,282 g Feststoff erhalten.

3.2.2 Synthese des Trianions des Mesitylen

Die Synthese des Trianions erfolgte nach einer Vorschrift von Bates *et al.*, die Variante a) entspricht dabei exakt der publizierten Vorschrift, während Variante b) leichte Modifikationen aufweist. ^[25]



Schema 8: Schematische Darstellung der Synthese des Trianions des Mesitylens nach Variante. Abhängig von Variante a) und b) unterscheidet sich die Reihenfolge der Zugabe der Edukte.

Bei der Mischung aus Kalium-*tert*-butanolat und $n\text{-BuLi}$ handelt es sich um eine so genannte Lochmann-Schlosser-Base, eine „Superbase“. Diese ist in der Lage, Methylgruppen zu deprotonieren.

Variante a)

Zur Synthese des Trianions des Mesitylens wurde zunächst eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (5,4 g; 48 mmol) in Hexan (50 ml) hergestellt, zu dieser wurde $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ (2,45 M; 19,6 ml; 48 mmol) gegeben. Es bildete sich eine leuchtend gelbe Lösung. Zu dieser Lösung wurde zügig Mesitylen (1,39 ml; 10 mmol) getropft und die Suspension wird ca. 18 h unter Rückfluss gekocht. Während des Rückflusskochens nahm die Lösung langsam eine orange bis schmutzig-rote Farbe an. Das entstehende Produkt ist weitgehend unlöslich in Hexan und fiel daher als Niederschlag an. Dieses Produkt des Mesitylens wurde nicht isoliert, sondern direkt weiterverwendet.

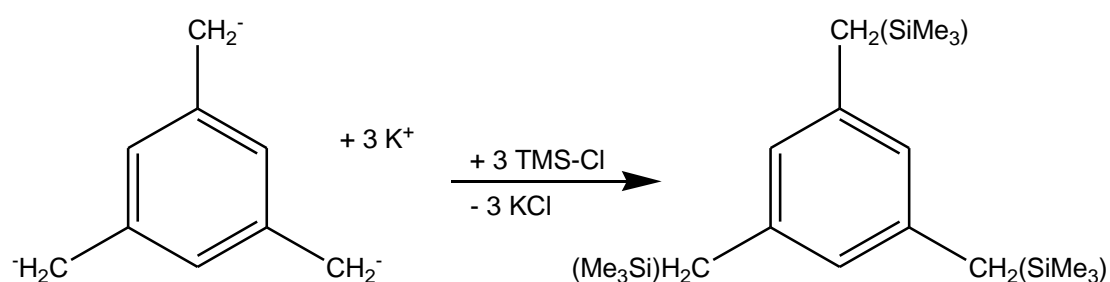
Variante b)

Zur Synthese des Trianions des Mesitylens wurde zunächst eine Lösung aus Kalium-*tert*-butanolat (5,4 g; 48 mmol) und Mesitylen (1,39 ml; 10 mmol) in Hexan (50 ml) hergestellt, zu dieser wurde *n*-Butyllithium zugegeben. Es bildete sich bei der Zugabe des *n*-Butyllithiums eine leuchtend gelbe Suspension, die Gelbfärbung intensivierte sich mit zunehmender Zugabe. Die Suspension wurde ca. 18 h unter Rückfluss gekocht. Während des Rückflusskochens nahm die Lösung, wie auch bei Variante a) eine schmutzig-rote Farbe an, die Weiterverwendung erfolgte analog.

3.2.3 Synthese von 1,3,5-Tris[(trimethylsilyl)methyl]benzen

Variante a)

Die Synthese von 1,3,5-Tris[(trimethylsilyl)methyl]benzen wurde nach einer Vorschrift von Bates *et al.* durchgeführt, diese ist in Schema 9 dargestellt.^[25] Die Silylierung des Trianions des Mesitylens ist in der Publikation nicht beschrieben, die Durchführung erfolgt analog zu der beschriebenen Silylierung der Xylol-Derivate.



Schema 9: Schematische Darstellung der Synthese von 1,3,5-Tri[(dimethylsilyl)methyl]benzen.

Zur Synthese von 1,3,5-Tris[(trimethylsilyl)methyl]benzen wurde das Produkt aus 3.2.2, welches als Suspension mit Hexan vorlag, mit TMS-Cl versetzt. Nach der Zugabe des TMS-Cl zu der Suspension bekam die Lösung einen leicht milchigen Grauton, die tieforange bis tiefrote Farbe verschwand jedoch nicht.

Nach vollständiger Zugabe des TMS-Cl wurde die Suspension unter Rückfluss etwa 5 h gekocht, um eine vollständige Reaktion zu begünstigen. Anschließend wurde die Suspension

im Scheidetrichter mehrmals mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Im Anschluss wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und anschließend im Hochvakuum noch zwei Stunden lang getrocknet. Das Produkt fiel als gelbliches Öl an. Die Gesamtausbeute betrug ca. 1,7 ml bzw. 1,5 g. Das **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** des Produktes zeigte, dass es sich dabei um eine Mischung aus zweifach- und dreifach silyliertem Produkt handelte. Auch eine kleine Menge der nur einfach silylierten Verbindung konnte im Spektrum identifiziert werden.

Die weitere Reinigung, um zweifach- und dreifach silyliertes Produkt zu trennen, erfolgte destillativ mit einem Heißluftföhn über einen Krümmer, wobei zunächst das bis $50\text{ }^\circ\text{C}$ siedende Produkt abgetrennt wurde und anschließend der bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ siedende Rest. Es verblieb eine kleine Menge eines gelblichen, schlackeähnlichen Rückstandes.

Die leichter siedende Fraktion war nahezu farblos und merklich weniger viskos als die schwerer siedende Fraktion. Die schwerer siedende Fraktion wies eine leicht gelbe Färbung auf, welche jedoch sichtbar weniger intensiv als die Farbe des ungereinigten Produktes war. Ein kleiner Teil der schwerer siedenden Fraktion fiel als Feststoff aus, der sich bei leichtem Erwärmen löste und beim Abkühlen des Kolbens erneut ausfiel.

Jedoch zeigte das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der gereinigten Phasen, dass die zweifach und dreifach silylierten Verbindungen durch die gewählte Trennmethode nur unzureichend zu trennen waren.

Variante b)

Zur Synthese von 1,3,5-Tris[(trimethylsilyl)methyl]benzen wurden 3 ml des Trianions des Mesitylens, welches in einer Suspension mit Hexan vorliegt, in THF (10 ml) gegeben. Ziel der Verwendung des polaren Lösungsmittels THF war es, das in Hexan schwerlösliche Anion in Lösung zu bringen, damit die Reaktion mit dem TMS-Cl leichter und schneller stattfinden kann. Die entstandene Suspension wurde unter Rühren mit TMS-Cl versetzt. Kurz nach der Zugabe des TMS-Cl war eine Entfärbung der Lösung zu beobachten, der Feststoff in der Suspension löste sich nicht vollständig. Nach der Aufarbeitung wurde ein leicht gelbliches Öl erhalten.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigte, dass die Produktzusammensetzung durch den veränderten Versuchsablauf in b) nicht variiert werden konnte. Vermutlich kann durch den Einsatz von

THF die Gesamtausbeute verbessert werden, aber nicht die Zusammensetzung des Produktes. Diese These wurde aus Zeitgründen jedoch nicht überprüft.

Die Produktverteilung der Silylierungsreaktion jeweils nach Syntheseweg a) und b) ist abhängig von dem Verhältnis zwischen Di- und Trianion. Weil vermutlich keine vollständige Deprotonierung des Mesitylens erreicht werden konnte lag ein Teil des Mesitylens nach der Reaktion nur als Dianion vor, welches bei der Zugabe von TMS-Cl zu der jeweiligen Lösung zur entsprechenden Dimethylsilyl-Verbindung reagiert ist.

Ein möglicher Grund für die Entfärbung der Lösung bei der Variante b) können konzentrationsabhängige Effekte sein: Bei diesem Versuchsansatz wurde lediglich mit einer kleinen Menge an Trianion gearbeitet, daher kann es sein, dass die Entfärbung auch bei dem großen Ansatz stattgefunden hat, allerdings nicht komplett und diese daher nicht zu beobachten war.

3.3 Synthese des Bbp-Restes

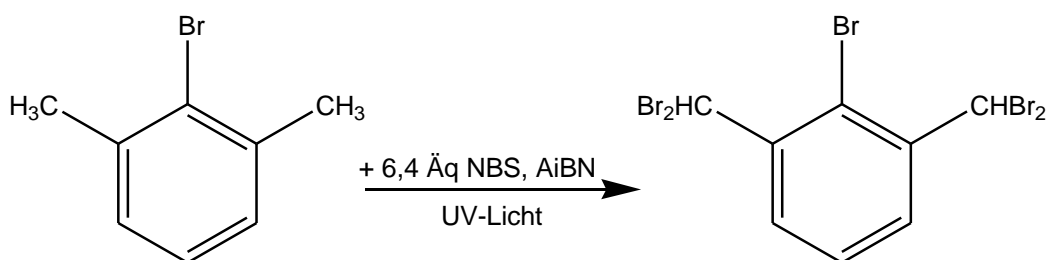
Da bereits die jeweils erste Stufe auf dem Syntheseweg zum Tbt-NH₂ nur schlechte Ausbeuten lieferte, wurde nach einer Alternative gesucht. Diese bot sich mit der Arbeit von Maraka *et al.* an: Die Forscher publizierten eine selektive, doppelte Bromierung einer Methylgruppe durch den Einfluss des Bromid-Substituenten in 2-Position.^[27] Auf dieser Basis sollte nun Bbp-NH₂ ausgehend von 2-Brom-*m*-xylol synthetisiert werden. Nach Mataka ^[27] sollten dabei die beiden Methylgruppen in ortho-Position zum Brom nur zweifach bromiert werden.

Das bromierte Produkt sollte anschließend mit Magnesium und TMS-Cl umgesetzt werden, um das Bbp-Br herzustellen. Dieser Syntheseweg ist ein Vorteil gegenüber der Synthese ausgehend vom *m*-Xylol, weil der Ring bereits in 2-Position bromiert ist. Eine selektive Bromierung des Rings in 2-Position ausgehend von einem an den Seitenketten bromierten Xylol wäre aufgrund der Einflüsse der Substituenten am Phenylring schwer umsetzbar. Das synthetisierte Bbp-Br sollte anschließend mit Butyllithium und Tosylazid umgesetzt werden, um das entsprechende Azid zu generieren. Dieses Vorgehen ist von der Synthese des Tbt-N₃ bekannt. ^[23] Auch das Terphenyliodid wird analog zum Terphenylazid umgesetzt. Aus dem Azid sollte, ebenfalls analog zur Synthese des Bbp-NH₂, durch Reduktion das Amin gewonnen werden.

3.3.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen

Varinate a)

Die Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen wurde nach einer Vorschrift von Mataka *et al.* durchgeführt, diese ist in Schema 10 dargestellt.^[27]



Schema 10: Schematische Darstellung der Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen.

In eine Suspension von 2-Brom-*m*-xylol (6,69 ml; 9,25 g; 0,05 mol) und 6,4 Äquivalenten N-Bromsuccinimid (0,32 mol; 56,96 g) in Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) wurden ca. 10 mg AiBN als Radikalstarter gegeben. Die Lösung wurde für 22 h unter UV-Bestrahlung gerührt. (Philips, Type HP 3151/A, 220 V, 50 Hz, 75 W). Während der Bestrahlung färbte sich die Suspension leicht orange. Bei der Reaktion handelt es sich um eine radikalische Substitution, bei der freie Bromradikale zu einer selektiven Bromierung der Seitenkette („SSS-Regel: Sonnenlicht, Siedehitze, Seitenkette“) führen. Die leicht orangefarbene Farbe der Reaktionslösung nach der Reaktion rührt vermutlich von der Rekombination von Bromradikalen und geringfügiger Bildung von Brom her. Weil nach sechs Stunden Reaktionszeit im NMR-Spektrum noch keine Produktsignale erkennbar waren, wurde ab diesem Zeitpunkt wie in der von Toyoshima *et al.* publizierten Synthesevorschrift die Lösung unter Rückflussbedingungen gekocht.^[28] Nach Beendigung der Reaktion war die Suspension intensiv orange gefärbt. Das Succinimid wurde abfiltriert und das Produkt aufgereinigt. Das Ausschütteln der Lösung mit verdünnter Natriumhydrogensulfid-Lösung bis zur sichtbaren Entfärbung der Lösung diente dabei der Entfernung von Bromresten im Reaktionsgemisch. Nach dem Ausschütteln hatte die organische Phase eine leicht gelbliche Farbe. Das Produkt fiel in Form von gelben Kristallen nach Trocknung der organischen Phase und Abkondensieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer an.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des Produktes in Methylenchlorid zeigt fünf große Signale. Bei dem Triplet mit einer chemischen Verschiebung von 5,32 ppm handelt es sich um das Lösungsmittelsignal, auf welches das Spektrum kalibriert wurde. Bei dem Triplet mit einer chemischen Verschiebung von 7,55 ppm handelt es sich um das H-Atom in *para*-Stellung zum Bromsubstituenten am Phenylring. Dieses Signal weist eine Intensität von eins auf und wurde zur Kalibrierung der anderen Signale verwendet. Das Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 7,17 ppm ist den H-Atomen der CHBr_2 -Gruppen in *meta*-Position zuzuordnen, die Intensität des Signals entspricht mit 1,80 in guter Näherung der erwarteten Intensität von 2. Das Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 8,06 ppm ist den beiden *ortho*-ständigen H-Atomen zuzuordnen, das Signal weist eine Intensität von 1,94 auf, was gut mit dem erwarteten Wert von 2 übereinstimmt. Die gefundenen $^1\text{H-NMR-Signale}$ stimmen insgesamt in guter Näherung mit den in der Literatur angegebenen überein.^[27]

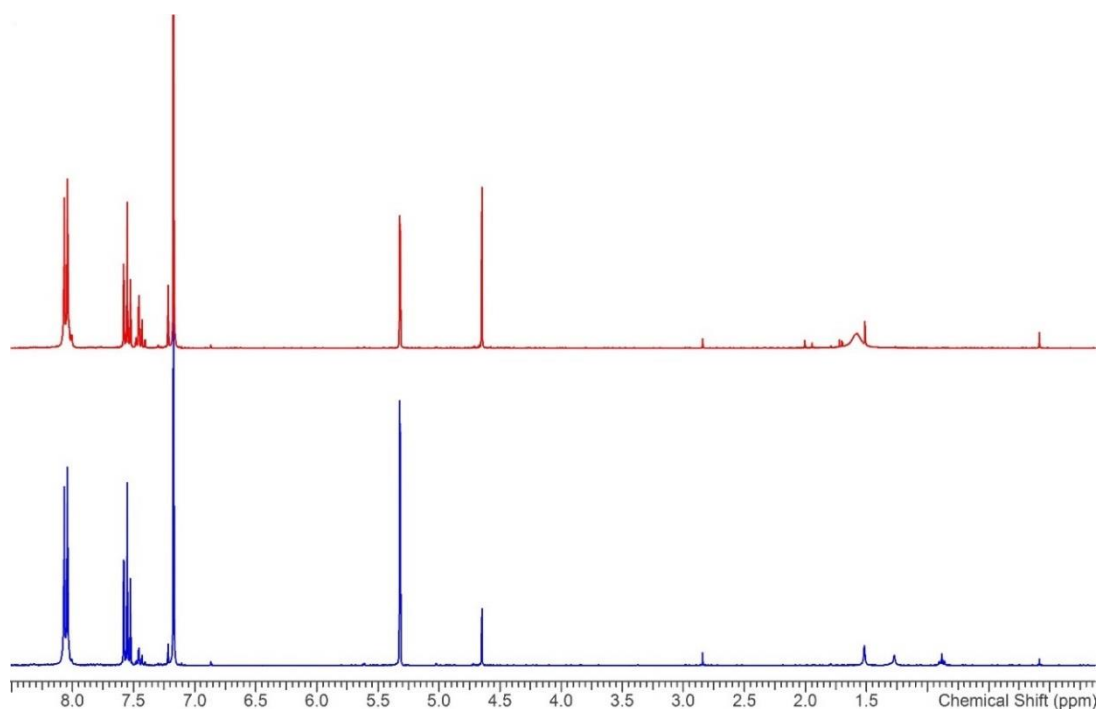


Abbildung 1: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 2-Brom-1,3-bis(dibromomethyl)benzen, hergestellt nach Variante a). Rot: vor dem Umkristallisieren aus Heptan, Blau: nach dem Umkristallisieren aus Heptan.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des durch Umkristallisation aus Heptan gereinigten Produktes (blau in Abb. 1) zeigte noch eine nicht zu vernachlässigende Menge an einfach bromiertem Produkt, welchem das Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 4,65 ppm zuzuordnen ist. Vergleicht man das Singulett des einfach bromierten Produktes mit dem des zweifach bromierten Produktes, so kann anhand des Intensitätsverhältnisses ein Anteil von

max. 5 % an einfach bromiertem Produkt abgeleitet werden. Das Spektrum des nicht umkristallisierten Rohproduktes (rot in Abb. 1) zeigte noch einen Anteil von maximal 20 % einfach bromierter Verbindung. Die Ausbeute lag mit 57 % nach dem Umkristallisieren im Bereich der Literaturausbeute, welche nach der Vorschrift von Mataka *et al.* 61 % beträgt.^[27]

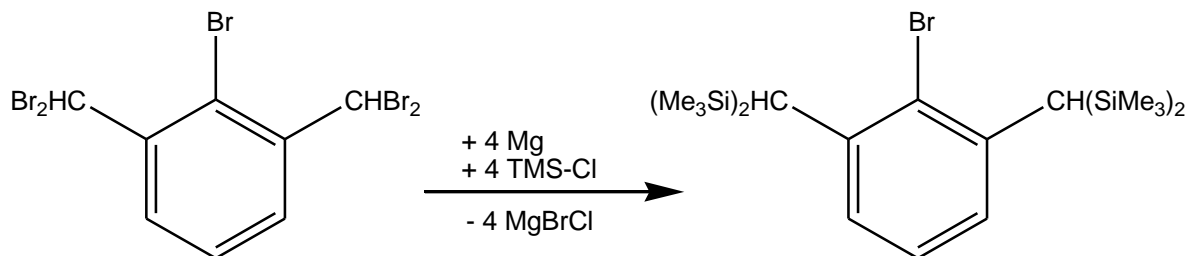
Variante b)

Die Synthese und Aufarbeitung von 2-Brom-1,3-bis(dibrommethyl)benzen nach Variante b) erfolgte analog zur Variante a), statt Tetrachlorkohlenstoff wurde Benzen als Lösungsmittel verwendet und sofort unter Rückfluss erhitzt. Beim Ausschütteln mit Hydrogensulfit-Lösung verschwand jedoch nicht die orange Farbe der Lösung, daher ist fraglich, ob der Schritt des Ausschüttelns bei einer erneuten Synthese ausgelassen werden kann. Zum Entfernen der rötlichen Färbung wurde das Produkt in der Siedehitze in Heptan gelöst und der beim Erkalten entstehende Rückstand getrocknet.

Das **¹H-NMR-Spektrum** des Produktes, hergestellt nach Variante b), wies die gleichen Produktsignale auf wie bei der Synthese nach Variante a). Das nicht umkristallisierte Produkt enthielt noch ca. 20 % einfach bromiertes Produkt, was mit der Ausbeute bei Synthese a) vergleichbar ist. Die Gesamtausbeute vor dem Umkristallisieren betrug ca. 40 %, was weniger als bei Variante a) ist. Die Gründe für die verminderte Ausbeute bleiben unklar, ggf. kann weiteres Produkt durch Eindampfen der Heptan-Lösung gewonnen werden. Ausbeuteverluste können auch durch das Ausschütteln bedingt sein. Angesichts des Beschaffungsproblems und des Preises von Tetrachlorkohlenstoff ist vermutlich trotzdem die Synthese unter der Verwendung von Benzen vorzuziehen, eine Alternative wäre die Rückgewinnung zur verwendeten Tetrachlorkohlenstoffs nach der Reaktion zur Wiederverwendung.

3.3.2 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br)

Die Synthese des Bbp-Br erfolgte nach einer Synthesevorschrift von Tokitoh *et al.* und ist in Schema 11 dargestellt.^[12]



Schema 11: Schematische Darstellung der Synthese von Bbp-Br.

Zu einer Suspension aus THF (28 ml), Magnesiumspänen (1,67g; 69,6 mmol) und TMS-Cl (34,8 ml; 270 mmol) wurde bei 50 °C langsam unter Rühren eine Lösung von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (6,975 g; 13,93 mmol) in THF (100 ml) gegeben. Bereits während der Zugabe der Lösung konnte eine sichtbare Veränderung der Oberfläche der Magnesiumspäne beobachtet werden, zudem begann die Lösung teilweise zu sieden. Die Mischung wurde zwei Stunden lang unter Rühren auf 70 °C (Sieden) erwärmt. Anschließend wurde das Produkt in Eiswasser gegossen. Die grün-braune organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase wurde so lange jeweils mit wenig Ether extrahiert, bis die Etherphasen nach dem Ausschütteln nicht mehr sichtbar gelb waren. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen. Der bräunlich bis grünliche Niederschlag wurde aus Ethanol umkristallisiert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Produkt fiel in Form beiger, sehr feiner Kristalle an, die Ausbeute lag bei 40 %. Die Literatursausbeute liegt bei 55 %.^[12]

Bei der Reaktion handelt es sich um eine Grignard-Reaktion: Aus Trimethylchlorosilan und den Magnesiumspänen bildet sich die entsprechende Grignard-Verbindung Me₃Si-Mg-Cl. Durch die Reaktion mit 2-Brom-1,3-bis(dibrommethyl)benzen entsteht dann das Bbp-Br, dabei werden insgesamt vier Bromatome an den Seitenketten durch Trimethylsilylgruppen substituiert.

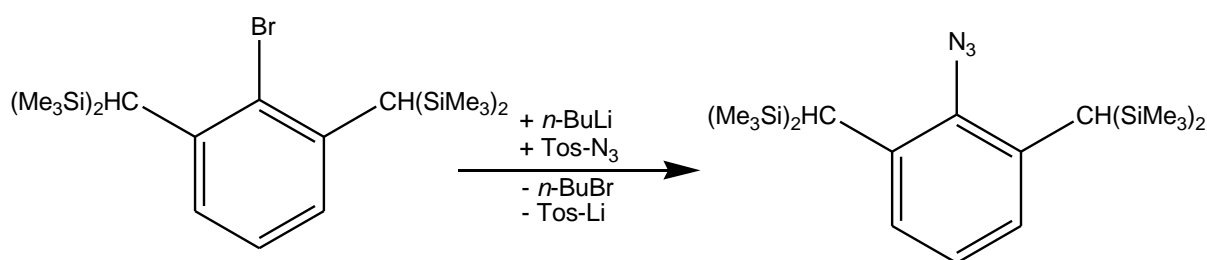
Die Lage der Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes in CDCl₃ stimmt gut mit den Angaben in der Literaturvorschrift überein.^[12] Die Lage und Intensitätsverhältnisse der Protonensignale deuten darauf hin, dass das umkristallisierte Produkt in sehr reiner Form vorliegt. Das ¹³C-NMR-Spektrum mit sechs Signalen, welche chemische Verschiebungen im

erwarteten Bereich aufweisen, deutet ebenfalls auf eine hohe Reinheit des Produktes hin. Im **$^{29}\text{Si-INEPT-Spektrum}$** tritt, wie erwartet, nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1,8-3,3 ppm auf. Dabei handelt es sich um ein Multiplett. In den $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen treten zwei 2J Kopplungen auf, wodurch die charakteristische Zehnfachaufspaltung der Trimethylsilylgruppen von der Kopplung mit dem CH-Proton überlagert wird. Daher entsteht ein Multiplett, von welchem die Kopplungskonstanten nicht genau angegeben werden können.

3.3.3 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N₃)

Variante a)

Die Synthese des Bbp-N₃ erfolgte analog zur Synthese von Ter-N₃ nach einer Vorschrift von Schulz *et al.* und ist in Schema 12 dargestellt.^[5] Zur Synthese wurde Bbp-Br (2,11 mmol; 1 g) in THF (20 ml) gelöst. Zu der auf 0 °C temperierten Lösung wurde *n*-BuLi (2,11 mmol; 0,86 ml; 2,45 M) zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde lang bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wobei sich zunächst eine gelbe Lösung bildete, deren Farbe sich zusehends einem Branton annäherte. Nach einer Stunde wurde zu der Reaktionsmischung bei gleichbleibender Temperatur langsam Tosylazid zugegeben (2,11 mmol; 0,42 g). Die Lösung wurde zwei Stunden lang gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bereits während der Zugabe des Tosylazids konnte eine teilweise Entfärbung der Lösung beobachtet werden, nach den zwei Stunden hatte die Suspension einen hellen Gelbton.



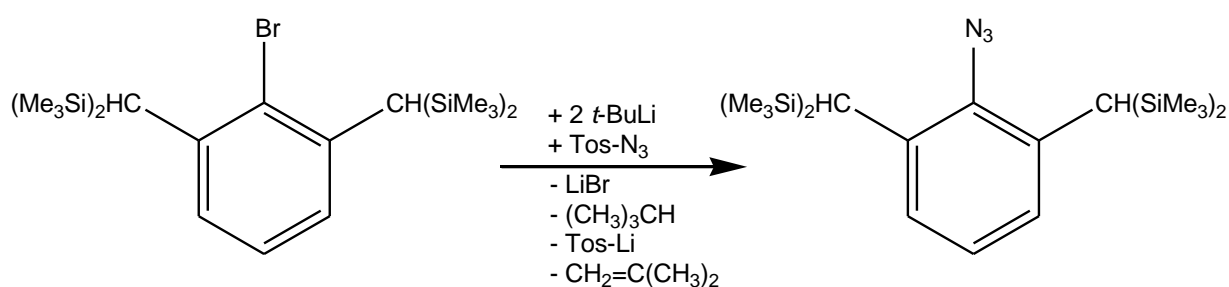
Schema 12: Schematische Darstellung der Synthese von Bbp-N₃ nach Variante a).

Zur Aufarbeitung des Produktes, bei welcher analog zur Aufarbeitung des Ter-N₃ verfahren wurde, wurde die gelbliche Suspension zweimal mit Natronlauge ausgeschüttelt, um Reste von Tosylazid zu entfernen. Die wässrigen Phasen wurden vereinigt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurden diese über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das Produkt fiel in Form feiner, gelblicher Kristalle an. Diese wurden mit wenig Ether versetzt und bei -40 °C in den Gefrierschrank gestellt, um vermessungsfähige Kristalle zu erhalten. Nach einem Tag waren in dem Kolben sichtbare, farblose Kristalle mit einer Größe von ca. 2 mm angefallen. Das ¹H-NMR-Spektrum eines Kristalls zeigte jedoch, dass es sich bei dem Kristall um Bbp-Br, also um Edukt, handelte, die Lage und Intensität der Signale entsprach den für das Bbp-Br gefundenen. Das IR-Spektrum bestätigte dieses Ergebnis, es war nur eine sehr kleine Azid-Bande zu beobachten, welche vermutlich auf Verunreinigungen in Form von nicht reagiertem Tosylazid zurückzuführen ist.

Die Tatsache, dass nur Ausgangsstoff zurückgewonnen wurde, ist darauf zurückzuführen, dass *n*-Buli nicht reaktiv genug ist für den Metall-Halogen austausch, welcher hätte stattfinden sollen.

Variante b)

Weil die Synthese des Bbp-N₃ mit *n*-BuLi nach Variante a) nicht erfolgreich war, wurde die Synthese mit dem reaktiveren *t*-BuLi versucht. Die Synthese des Bbp-N₃ nach Variante b) fand analog zu einer Synthesevorschrift für Tbt-N₃ von Tokitoh *et al.* statt und ist in Schema 13 dargestellt. [23]



Schema 13: Schematische Darstellung der Synthese von Bbp-N₃ nach Variante b).

Zur Synthese des Bbp-N₃ wurde Bbp-Br (2,72 mmol; 1,29 g) in THF (20 ml) gelöst. Zu der auf -78°C temperierten Lösung wurde *t*-BuLi (2,72 mmol; 3,2 ml; 1,7 M) gegeben. Die Lösung wurde eine halbe Stunde lang bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wobei sich zunächst eine gelbe Lösung bildete, deren Farbe sich zusehends einem Branton annäherte. Nach halbstündigem Rühren wurde zu der Reaktionsmischung bei gleichbleibender Temperatur langsam Tosylazid gegeben (2,72 mmol; 0,54 g). Die Lösung wurde erneut eine halbe Stunde lang gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bereits während der Zugabe des Tosylazids konnte eine teilweise Entfärbung der Lösung beobachtet werden, nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur hatte die Lösung einen hellen Gelbton. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Niederschlag mit Hexan versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren wurde die Suspension filtriert. Das Hexan wurde im Vakuum abgezogen und wenig eines gelblichen Feststoffs erhalten.

Bei der Reaktion handelt es sich um einen zweifachen Metall-(Pseudo-)Halogen-Tausch, die Triebkraft ist im ersten Schritt (Lithierung des Bbp-Restes) die Eliminierung von Lithiumbromid. Im zweiten Schritt (Austausch von Lithium gegen Azid) handelt es sich ebenfalls um einen Metall-Halogen austausch, da die Azid-Gruppe als Pseudohalogenid

angesehen werden kann. Triebkraft des zweiten Schrittes ist das Ausfallen von Lithiumtosylat. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen gelblichen Feststoffes zeigte das Vorhandensein eines neuen Produktes, allerdings zeigte es auch die Anwesenheit von Tosylat und Edukt. Aufgrund der geringen Ausbeute wurde der Feststoff, welcher beim Filtrieren als Rückstand erhalten wurde, mit 20 ml Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers im Vakuum fielen 0,818 g eines weißen Feststoffes an, das entspricht 1,88 mmol Bbp- N_3 und damit einer Ausbeute von ca. 70 %. Allerdings zeigten Löslichkeitsversuche in Ether, dass sich noch etwas Lithiumbromid in dem erhaltenen weißen Feststoff befindet, weshalb die reale Ausbeute an Bbp- N_3 geringfügig kleiner gewesen sein wird. Das noch im Produkt enthaltene Lithiumbromid kann dadurch entfernt werden, dass der Niederschlag in sehr wenig Hexan gelöst wird und dem feinen Rückstand an Lithiumbromid Zeit gegeben wird, sich am Boden des Gefäßes abzusetzen. Durch Dekantieren gelingt eine fast vollständige Entfernung des Lithiumbromids, wie die Elementaranalyse zeigt. Wird das gereinigte, in Hexan gelöste Bbp- N_3 über Nacht offen in einem Kolben stehen gelassen, sodass das Hexan verdampft, entstehen feine, farblose, nadelförmige Kristalle, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.

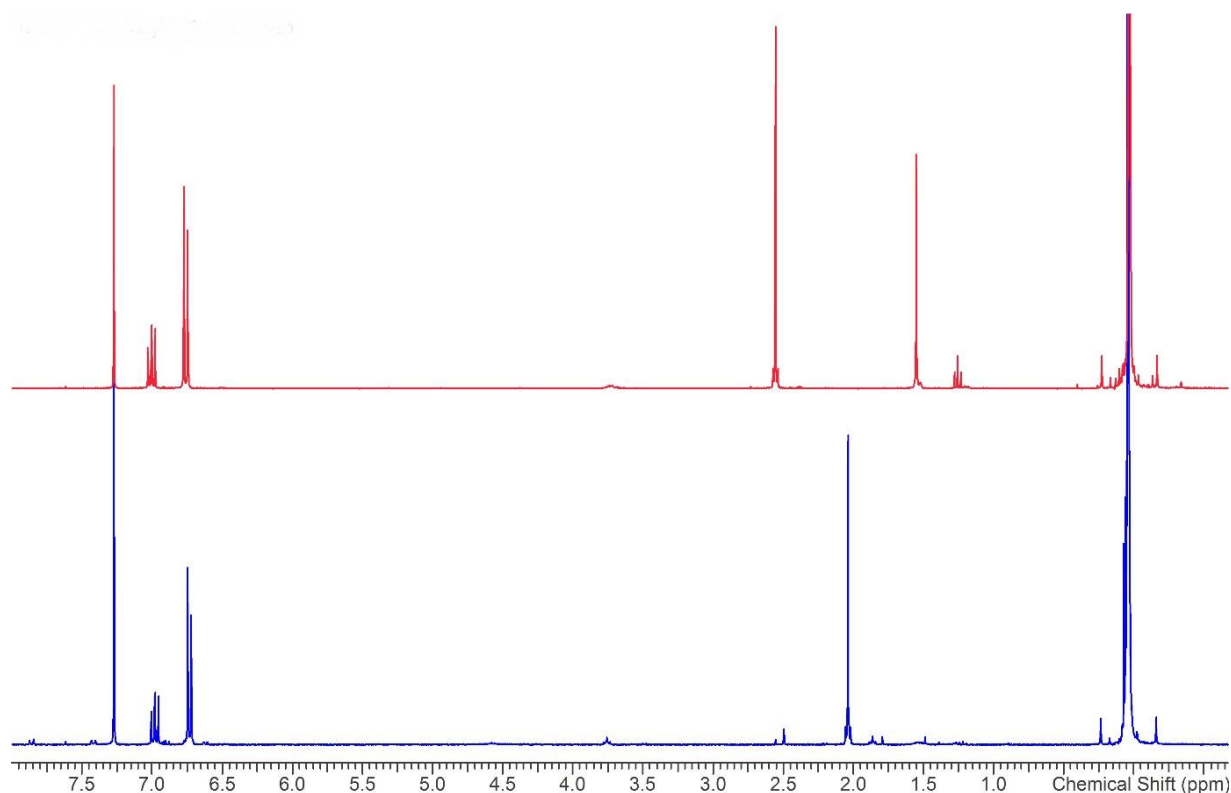


Abbildung 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Bbp-Br (rot) und Bbp- N_3 (blau).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abb. 2) zeigt, dass es sich bei dem Produkt hauptsächlich um das Bbp- N_3 handelt. Das Signal des $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Protons weist eine chemische Verschiebung von 2,04 ppm auf. Im Edukt, also im Bbp-Br, weist das Signal dieses Protons eine chemische Verschiebung von 2,55 ppm auf. Die weiter hochfeldverschobene Lage des Azid-Protonensignals ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, dass das Bbp- N_3 eine höhere Elektronenladung am Substituenten-Kohlenstoffatom des betrachteten H-Atoms aufweist als das entsprechende Kohlenstoffatom im Bbp-Br. DFT-Berechnungen zu der Elektronendichte an beiden relevanten C-Atomen zeigen, dass bezüglich der Ladungsdichte kein Unterschied zwischen dem Bbp-Br und dem Bbp- N_3 vorliegt. Es konnte kein monokausaler Erklärungsansatz für die Verschiebung des Signals im Bbp- N_3 -Spektrum gefunden werden. Denkbar sind auch Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen und den freien Elektronen der Azid-Gruppe.

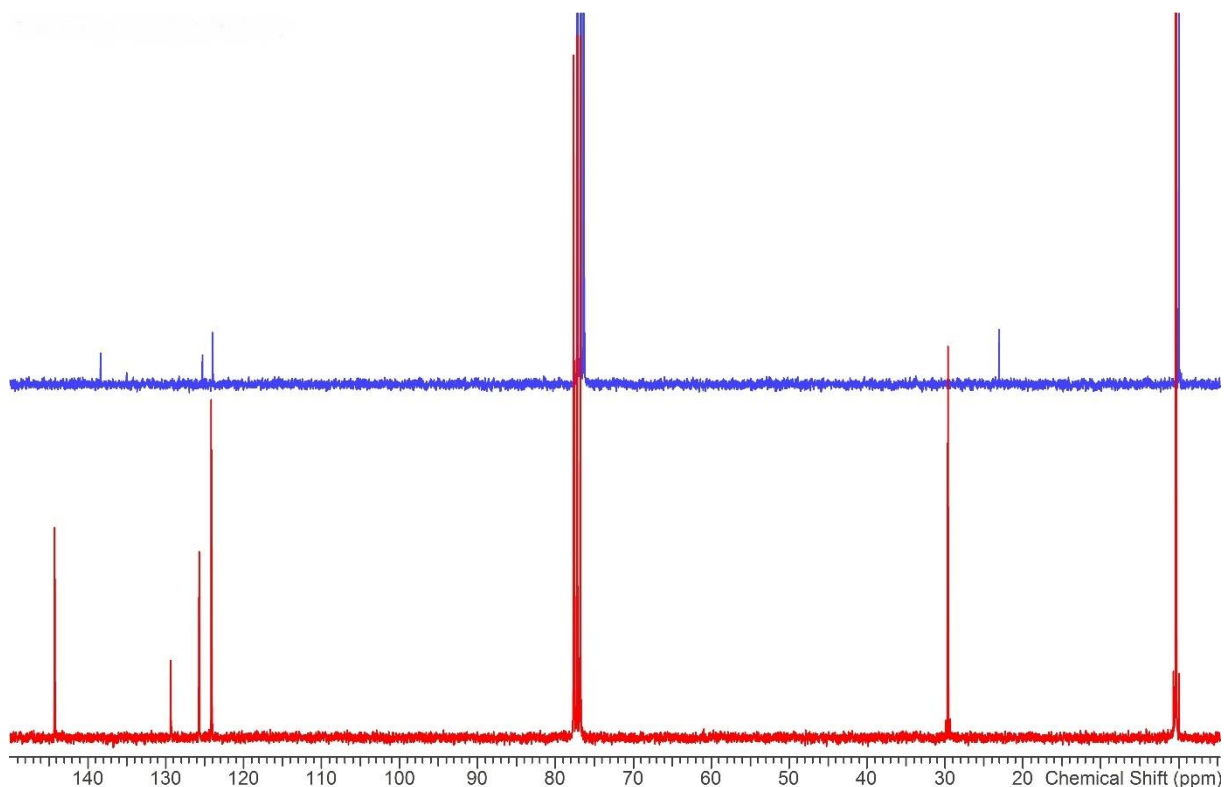


Abbildung 3: $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ von Bbp-Br (rot) und Bbp- N_3 (blau).

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (Abb. 3) des Bbp- N_3 zeigt, dass das $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Signal des Bbp- N_3 im Vergleich zum Signal des entsprechenden C-Atoms des Bbp-Br ebenfalls hochfeldverschoben ist, wie es auch schon bei dem an dieses C-Atom substituierten H-Atom der Fall ist.

Im **IR-Spektrum** des Bbp-N₃ ist deutlich eine Bande bei 2123 cm⁻¹ zu sehen, welche als Azidgruppe identifiziert werden konnte.^[29] Die symmetrische und antisymmetrische C-H-Valenzschwingungen im Bereich von 2952 cm⁻¹ und 2897 cm⁻¹ sind ebenfalls gut zu erkennen. Im Bereich von 1600-1500 cm⁻¹ sind zwei Banden zu erkennen, bei denen es sich um die aromatischen C=C-Gerüstschwingungen handeln könnte. Unter 1500 cm⁻¹, im sog. Fingerprint-Bereich des Spektrums, sind viele Signale zu beobachten, welche teilweise den Deformations- und Gerüstschwingungen der bereits aufgeführten Bindungen zuzuordnen sind.

Im **Raman-Spektrum** des Bbp-N₃ konnten die aromatischen und aliphatischen C-H-Schwingungen bei 2899 cm⁻¹ und 2954 cm⁻¹ identifiziert werden. Im restlichen Bereich des Spektrums konnten weitere Schwingungsbanden von C-H- und C-C-(Doppel-)Bindungen identifiziert werden, die Azid-Bande konnte jedoch keinem konkreten Signal zugeordnet werden.

Die **Elementaranalyse** des Bbp-N₃ zeigt gute Übereinstimmungen von theoretisch berechneten und praktisch gemessenen Werten, welche in der Tabelle 3 zu finden sind. Weil das Bbp-N₃ Silicium enthält, was bei der Elementaranalyse durch die Umsetzung zu Siliciumcarbid die Messergebnisse verfälschen könnte, wurden drei verschiedene Messungen gemacht: Bei der ersten Messung wurde reine Probesubstanz gemessen, bei Messung zwei wurde Blei(II,IV)-oxid (Pb₃O₄) zugefügt und bei der dritten Messung wurde Wolfram(VI)-oxid (WO₃) zugefügt. Die Zusätze sollten der Bildung von Siliciumcarbid vorbeugen. Die Messwerte zeigen, dass die Messung mit reiner Probesubstanz die Werte liefert, welche am besten mit den berechneten übereinstimmen.

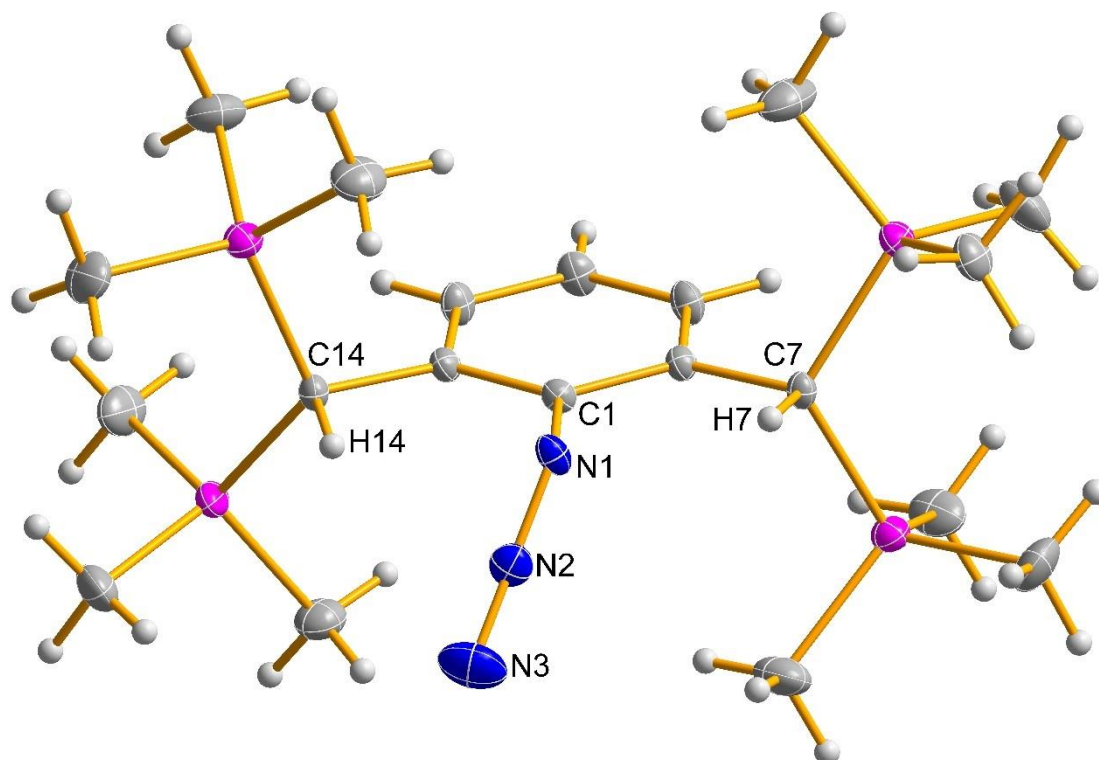
Tabelle 3: Daten der Elementaranalyse von Bbp-N₃.

	C	H	N
reine Probesubstanz	55,147	9,337	9,357
Probesubstanz + Pb ₃ O ₄	55,667	9,026	9,286
Probesubstanz + WO ₃	54,861	8,896	9,071
Werte ber.	55,11	9,48	9,64

Die isolierten Kristalle konnten für eine **Einkristallstrukturanalyse** verwendet werden. Das Bbp-N₃ kristallisiert in einer monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Analyse zeigte, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um einen Mischkristall von Bbp-N₃ mit 1 % an Bbp-Br handelt. Bei dem Bbp-Br handelt es sich um eine Verunreinigung, welche durch das Kristallisieren nicht vollständig beseitigt werden

konnte. Durch erneutes (Um-)Kristallisieren könnte der Rest an Bbp-Br eventuell entfernt werden.

Die Ausrichtung der H-Atome der Substituenten am Phenylring entspricht von der Ausrichtung der Wasserstoffatome H1 und H2 dem Isomer 2, von welchem weiter oben der Kegelwinkel berechnet wurde (Kapitel 3.1).



Schema 14: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Bbp-N₃. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. blau = Stickstoff, hellgrau = Wasserstoff, dunkelgrau = Kohlenstoff, rosa = Silicium. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-N1: 1,450 (18); N1-N2: 1,235 (2); N2-N3: 1,137 (2).

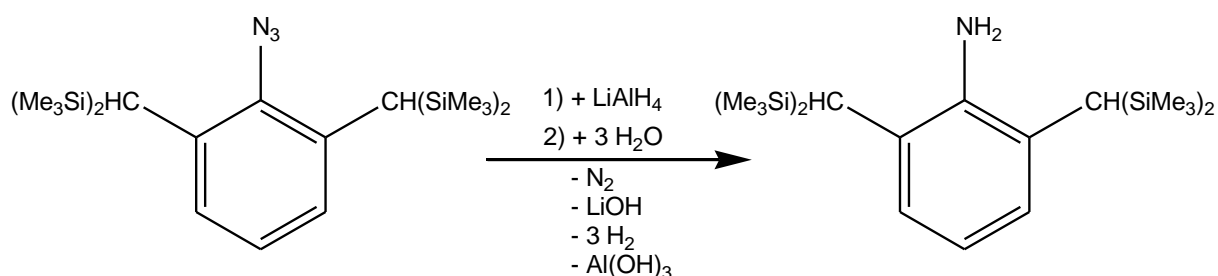
Die Bindungslänge zwischen den Atomen C1 und N1 beträgt 1,45 Å, das entspricht der erwarteten Bindungslänge einer Stickstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung von 1,46 Å.^[8] Die Bindungslänge zwischen den Atomen N1 und N2 beträgt 1,235 Å, die Bindungslänge zwischen N2 und N3 beträgt 1,137 Å. Vergleicht man diese Werte mit den Werten für eine Stickstoff-Stickstoff-Zweifachbindung von 1,20 Å und für eine Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung von 1,08 Å^[8], so liegt die Bindung zwischen N1 und N2 im Bereich einer Doppelbindung und die N2-N3-Bindung zwischen einer Zweifach- und einer Dreifachbindung. Beim Betrachten der Resonanzstrukturen des Azids wird ersichtlich, dass

zwischen N2 und N3 Zweifach- und Dreifachbindungen vorliegen und zwischen N1 und N2 Einfach- und Zweifachbindungen. Welche der Strukturen letzten Endes bevorzugt vorliegt, hängt von den elektronischen und sterischen Verhältnissen im Molekül ab.

Es erfolgte zudem die **massenspektrometrische Untersuchung** des Bbp-N₃. Die Ionisation der Probe fand mittels Elektronenstoßionisation (EI) statt, dabei entstehen positiv geladene, hochenergetische Radikalkationen. Diese fragmentieren zur Stabilisierung oftmals weiter zu Kationen, Radikalen und Neutralteilchen oder verbleiben als sog. Molekülkation M^{+•}. Der höchste Peak wird als Basispeak definiert und seine Intensität auf 100% gesetzt, die Intensitäten der restlichen Signale werden relativ zum Basispeak angegeben. Für die relative molare Masse des Bbp-N₃ wurde ein Wert von $M(\text{Bbp-N}_3) = 435,24 \text{ g/mol}$ berechnet. Bei der relativen molaren Masse handelt es sich um die Summe der molaren Massen der einzelnen Elemente, welche als Mittelwert der jeweils natürlich vorkommenden Isotope gewichtet nach ihrem prozentualen Anteil berechnet werden. Das verwendete Spektrometer besitzt eine Einheitsauflösung, das bedeutet, dass nur ganzzahlige Massenzahlen unterschieden werden können. Als Molekülion M^{+•} trat in dem Massenspektrum ein Peak mit dem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) von 435 auf, was der berechneten molaren Masse des Bbp-N₃ entspricht. Zusätzliche große Peaks von weiteren Molekülfragmenten finden sich bei $m/z = 407, 392, 377, 334, 246, 230, 230, 73, 45$. Im Folgenden werden die häufigsten Molekülfragmente den wahrscheinlichsten Fragmentierungsmustern zugeordnet: Das Fragment mit $m/z = 407$ resultiert vermutlich aus der Abspaltung eines Stickstoffmoleküls vom Molekülion. Das Fragment mit $m/z = 392$ resultiert aus der Abspaltung einer CH₃-Gruppe und eines Stickstoffmoleküls. Der Peak mit $m/z = 334$ resultiert aus der Abspaltung eines Stickstoffmoleküls und einer Trimethylsilylgruppe vom Molekülion. Das Fragment mit $m/z = 246$ ist bei der Abspaltung von einer Trimethylsilylgruppe, einem Stickstoffmolekül und einer CH₃-Gruppe vom Molekülion entstanden. Bei dem Fragment mit $m/z = 73$ handelt es sich um eine Trimethylsilylgruppe.

3.3.4 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH₂)

Die Synthese erfolgte analog zur Synthese des Ter-NH₂ und ist in Schema 15 dargestellt.^[5]



Schema 15: Synthese von Bbp-NH₂.

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (9,72 mmol; 0,37 g) in Diethylether (40 ml) wurde unter ständigem Rühren über einen Zeitraum von ca. 15 min bei -60 °C eine Lösung von Bbp-N₃ (1,84 mmol; 0,8 g) in Diethylether (20 ml) getropft. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde tropfenweise mit Natronlauge (0,1 M) versetzt, um restliches LiAlH₄ zu entfernen. Dabei waren eine heftige Reaktion mit Gasbildung sowie das Entstehen eines weißen Niederschlags zu beobachten. Als keine Gasentwicklung mehr stattfand, wurde die organische Phase abgetrennt und nochmals mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden drei Mal mit etwas Diethylether ausgeschüttelt, zur Erleichterung der Phasentrennung wurde noch ein wenig dest. Wasser zugegeben. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt fiel in Form eines farblosen bis gelblichen Niederschlags an. Dieser wurde mit wenig Hexan versetzt und in einem offenen Kolben stehen gelassen, bis erste, kleine Kristalle in der Lösung ausfielen. Dann wurde der Kolben mit einem Stopfen verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen befanden sich klare, farblose Kristalle in einem Rest Lösung. Die Kristalle wurden vorsichtig vom Rest der Lösung getrennt und an der Luft getrocknet. Die erhaltene Menge an Bbp-NH₂ betrug 0,53 g, bzw. 1,3 mmol, damit liegt die Ausbeute bei ca. 70 %. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Reduktion des Bbp-N₃ zum Amin, die Triebkraft ist die Bildung von Stickstoff im Zuge der Reaktion.

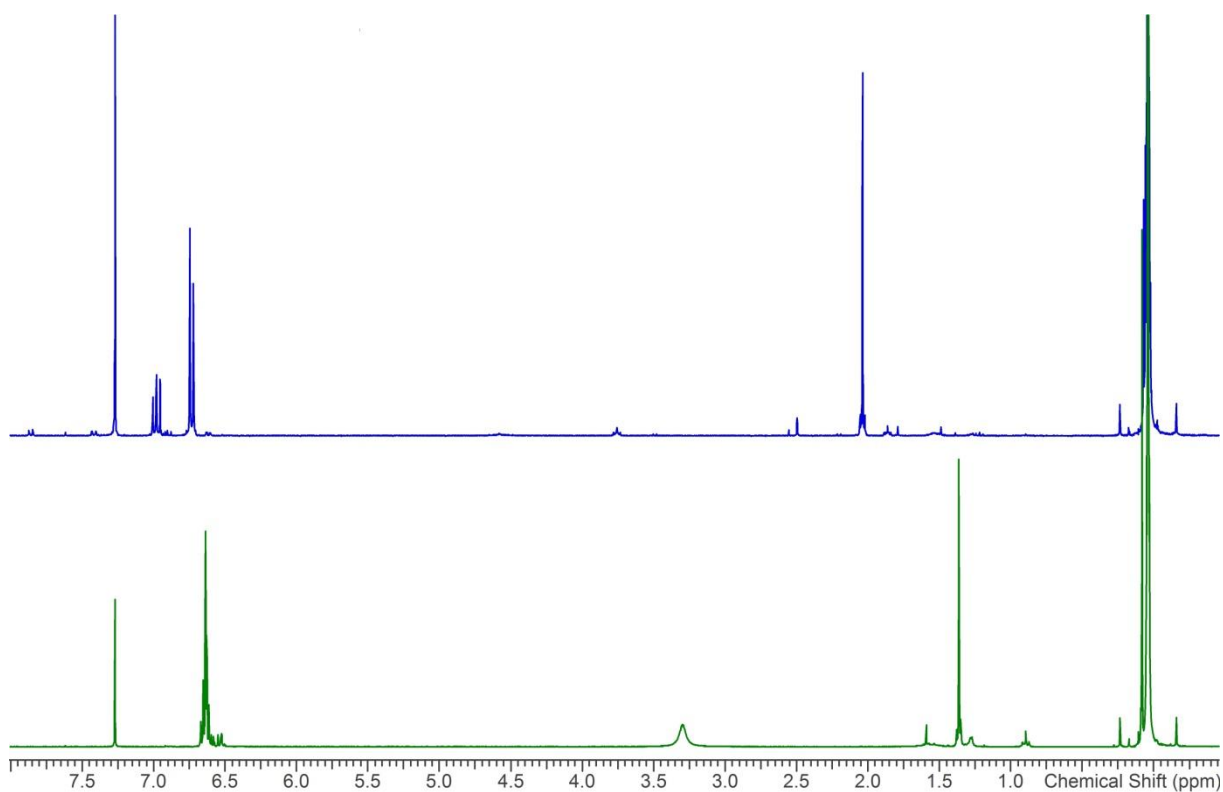


Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektren von Bbp- N_3 (blau) und Bbp- NH_2 (grün).

Im **^1H -NMR-Spektrum** des Bbp- NH_2 , dargestellt in Abb. 5, treten die Signale der aromatischen Protonen nicht mehr als klar unterscheidbares Triplet und Dublett auf, sondern in Form eines Multipletts. Das Signal der aromatischen Protonen wurde zur Auswertung des Spektrums auf drei kalibriert. Bei einer chemischen Verschiebung von 3,29 ppm ist ein breites Singulett zu sehen, welches eine Intensität von ungefähr zwei aufweist. Dieses Singulett ist der Amin-Gruppe zuzuordnen. Die Peakverbreiterung ist ein Resultat der Kopplung der Protonen mit dem ^{14}N -Atom der Amin-Gruppe.

Das Proton der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe, welches an den Kohlenstoff gebunden ist, weist eine weiter hochfeldverschobene Lage auf als das gleiche Proton des Bbp- N_3 . Diese Verschiebung ist auf eine stärkere elektronische Abschirmung zurückzuführen, vermutlich ein Resultat des +M-Effektes der Amin-Gruppe.

Das **^{13}C -NMR-Spektrum** des Bbp- NH_2 zeigte, dass das Signal der C-Atome der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe weiter hochfeldverschoben war, als das Signal der analogen C-Atome im Bbp- N_3 . Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Bbp- NH_2 waren insgesamt sechs Signale zu finden, deren Intensität und Lage den Erwartungen entsprechen.

Das **IR-Spektrum** von Bbp-NH₂ zeigt zwei N-H-Schwingungen bei 3429 cm⁻¹ und 3358 cm⁻¹ und C-H-Schwingungen im Bereich von 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹. Im Fingerprint-Bereich sind weitere Schwingungen der bereits genannten Bindungen zu sehen, wie auch aromatische Gerüstschwingungen.

Im **Raman-Spektrum** des Bbp-NH₂ konnten die aromatischen CH-Schwingungen bei 3073 cm⁻¹ identifiziert werden und die C-H-Schwingungen bei 2893 cm⁻¹ und 2951 cm⁻¹. Die N-H-Schwingungen konnten bei 3355 cm⁻¹ beobachtet werden. Im restlichen Teil des Spektrums finden sich teils gut ausgeprägte, weitere Schwingungen der bereits genannten Bindungen.

Die **Elementaranalyse** des Bbp-NH₂, zu finden in Tabelle 4, zeigte eine relativ gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Da es sich um eine aus Zeitgründen nicht umkristallisierte Probe handelte, können die Werte vermutlich durch Umkristallisieren verbessert werden.

Tabelle 4: Daten der Elementaranalyse von Bbp-N₃.

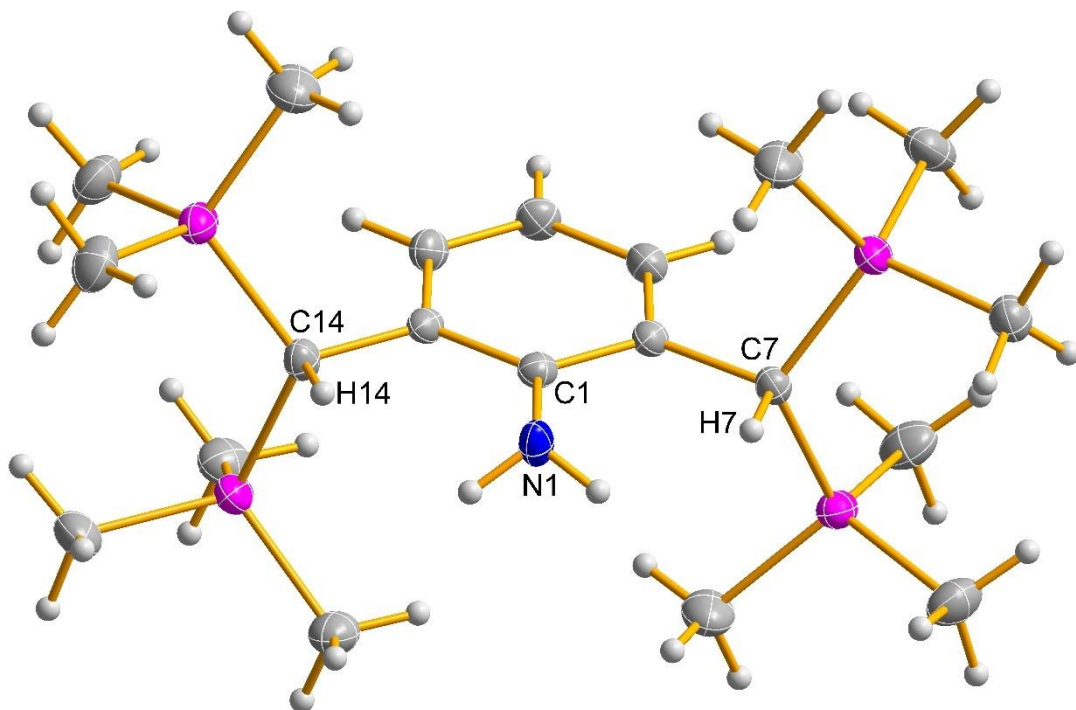
	C	H	N
reine Probesubstanz	57,523	9,758	3,284
reine Probesubstanz	57,397	10,447	2,984
Werte ber.	58,60	10,57	3,42

Es erfolgte zudem die **massenspektrometrische Untersuchung** des Bbp-NH₂. Die Ionisation der Probe fand, wie schon beim Bbp-N₃, mittels EI statt. Als Molekülion M^{+•} trat in dem Massenspektrum ein Peak mit dem Masse/Ladungsverhältnis (m/z) von 409 auf, was der berechneten molaren Masse des Bbp-N₃ entspricht. Zusätzliche große Peaks von weiteren Molekülfragmenten finden sich bei m/z = 394, 378, 248, 232, 73, 59 und 45.

Das Molekülfragment mit m/z = 394 ist wahrscheinlich aus der Fragmentierung des Molekülions M^{+•} zu einem Fragment X⁺ und einem Methylradikal CH₃[•] entstanden. Im Folgenden werden die häufigsten Molekülfragmente den wahrscheinlichsten Fragmentierungsmustern zugeordnet: Das Fragment mit m/z = 378 resultiert aus einer Abspaltung einer Methylgruppe und der Aminogruppe vom Molekülion. Das Fragment mit m/z = 248 resultiert vermutlich aus der Abspaltung von zwei Trimethylsilylgruppen und einer Methylgruppe vom Molekülion. Das Fragment mit m/z = 232 resultiert aus der Abspaltung zweier Trimethylsilylgruppen, einer Methylgruppe und der Amin-Gruppe. Bei dem Fragment

mit $m/z = 73$ handelt es sich um eine Trimethylsilylgruppe, dieser Peak ist der Basispeak. Demnach sind Trimethylsilylgruppen die häufigsten Fragmentierungsprodukte, was im Einklang mit den bereits ausgewerteten Fragmentierungsmustern steht.

Die isolierten Kristalle konnten für eine **Einkristallstrukturanalyse** verwendet werden. Das Bbp-NH₂ kristallisiert in einer triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle aus. Die Röntgenstruktur, dargestellt in Schema 16, zeigt, dass auch das Bbp-NH₂ in Form des Isomers 2 vorliegt, also die H-Atome am Kohlenstoffsubstituenten am Phenylring dem Amin-Substituenten zugewandt sind. Die gemessenen Bindungslängen entsprechen den erwarteten.



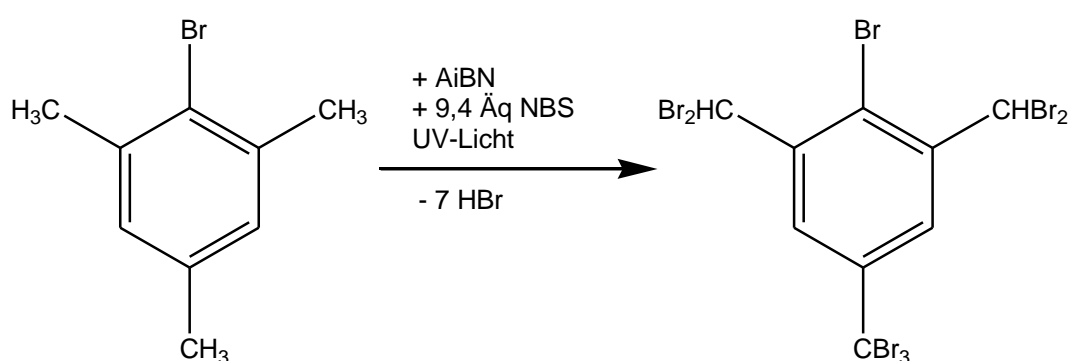
Schema 16: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Bbp-NH₂. Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit. blau = Stickstoff, hellgrau = Wasserstoff, dunkelgrau = Kohlenstoff, rosa = Silicium. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-N1: 1,417 (2); C7-H7: 1,000; C14-H14: 1,000.

3.4 Synthese des Bbt-Restes

Der Bbt-Rest weist im Unterschied zu dem Tbt-Rest in *para*-Position eine Tris(trimethylsilyl)methylgruppe auf. Da dies die Löslichkeit der mit diesem Rest ausgestatteten Verbindungen gegenüber Verbindungen mit dem Bbp-Rest erhöhen sollte, wäre dieser Rest eine interessante Alternative. Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit auch versucht werden, diesen Rest zu synthetisieren. Gemäß der Publikation von Mataka *et al.* wäre aufgrund des Bromsubstituenten am Brommesitylen eine selektive, zweifache Bromierung der *ortho*-Methylgruppen zu erwarten, bei einer gleichzeitigen Dreifachbromierung der Methylgruppe in *para*-Stellung zum Bromsubstituenten.^[27] Aus der so generierten Verbindung sollte analog zur Synthese des Bbp-Restes durch Umsetzen mit TMS-Cl und Magnesium das Bbt-Br generiert werden, welches analog zum Bbp-Rest zum Amin umgesetzt werden könnte.

3.4.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)-4-tribrommethylbenzen

Die Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)-4-tribrommethylbenzen erfolgte analog zur Synthese des 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen nach einer Vorschrift von Mataka *et al.* und ist in Schema 17 dargestellt.^[27] Die Äquivalente an NBS, die zugegeben wurden, würden eine komplette Bromierung der drei Methylgruppen ermöglichen. Dieser Überschuss wurde auch bei der Synthese des 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen angewendet.



Schema 17: Schematische Darstellung der Synthese von 2-Brom-1,3-bis(dibrommethyl)-5-tribrommethylbenzen.

Zu einer Suspension von NBS (0,48 mol; 85,44 g) und AIBN (25 mg) in Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) wurde 2-Brommesitylen gegeben (0,05 mol; 9,95 g; 7,65 ml). Die Lösung wurde unter UV-Bestrahlung (Philips, Type HP 3151/A, 220 V, 50 Hz, 75 W)

und Rückfluss 40 h lang gekocht. Nach der Reaktionszeit wurde ein NMR-Spektrum angefertigt. Dieses zeigte, dass eine unvollständige Umsetzung des 2-Brommesitylens stattgefunden hatte, es lagen Produkte mit sowohl einfach, als auch zweifach und dreifach bromierten Methylgruppen vor. Weil sich das Spektrum im Vergleich zu einem Spektrum nach 20 h Reaktionszeit nicht signifikant unterschied, und zudem erneut die undefinierten Signale mit einer chemischen Verschiebung von 7-9 ppm auftraten, die bereits bei der Bromierung von Mesitylen (3.2.1) zu beobachten waren, wurde von einer Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus Zeitgründen vorerst abgesehen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, einen neuen sterisch anspruchsvollen Rest an einem Amin zu synthetisieren, welches in Folgereaktionen zu einem PN-Vieringsystem umgesetzt werden kann. Hergestellt wurde nach verschiedenen Syntheseversuchen letzten Endes der 1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenyl -Rest.

Die Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen ausgehend von 2-Brom-*m*-xylole erfolgte nach einer Vorschrift von Mataka *et al.* [27], das gewünschte Produkt konnte in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

Die anschließende Einführung der Trimethylsilylgruppen, also die Synthese des Bbp-Br, erfolgte nach der Vorschrift von Tokitoh *et al.* [12] und lieferte das gewünschte Produkt in der gewünschten Reinheit.

Zur Synthese des Bbp-N₃ wurden zwei verschiedene Synthesewege ausprobiert: Im ersten Ansatz wurde *n*-BuLi für den Metall-Halogenat-Austausch eingesetzt, diese Reaktion lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt. Daher wurde im nächsten Syntheseversuch analog zur von Tokitoh *et al.* [23] publizierten Synthese von Tbt-N₃ die stärkere Base *t*-BuLi eingesetzt. Die Reaktion unter der Verwendung von *t*-BuLi lieferte in guten Ausbeuten das gewünschte Produkt, welches durch Extraktion des bei der Reaktion anfallenden Feststoffes mit Ether gewonnen werden konnte. Aus Hexan fiel das Produkt als nadelförmige Kristalle an, die vollständig charakterisiert werden konnten.

Die Synthese des Bbp-NH₂ wurde analog zur Synthese des Ter-NH₂ nach Schulz *et al.* [5] durchgeführt, das gewünschte Produkt konnte in guter Reinheit und Ausbeute gewonnen werden. Die Gewinnung von Kristallen aus Hexan gelang problemlos. Das Bbp-NH₂ konnte vollständig charakterisiert werden.

Im nächsten Syntheseschritt soll das Bbp-NH₂ zu der Phosphor-Stickstoff-Vierringverbindung, [CIP(μ-NBbp)]₂, umgesetzt werden. Dafür gibt es verschiedene Methoden, die bereits von der Synthese des [CIP(μ-NTer)]₂ und des [CIP(μ-NHyp)]₂ bekannt sind.

Der anschließende Reduktionsversuch der Vierringverbindung zum Biradikaloid wird zeigen, ob sich der Bbp-Rest zur kinetischen Stabilisierung eines Biradikaloids eignet. Abhängig von dem Erfolg dieser Reaktion kann dann die entsprechende Folgechemie geplant werden.

Generell können die in dieser Arbeit aufgeführten Reaktionen bezüglich Ausbeute und Selektivität verbessert werden. Da aus Zeitgründen viele Reaktionen nur wenige Male durchgeführt wurden, bestand nicht die Möglichkeit, die Synthesen zu verfeinern und zu optimieren. Zudem müssen die Synthesen auf ihre „Upscaling“-Eignung getestet werden, da für die kommenden Syntheseversuche ausgehend vom Bbp-NH₂ größere Mengen desselben benötigt werden.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen Hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 5).^[30] THF, Diethylether und Benzen (C₆H₆) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Me ₃ SiCl	Merck	destilliert, über CaH ₂
Brom	Aldrich	
d ₆ -Benzen	euriso-top	
d ₂ -CD ₂ Cl ₂	euriso-top	
<i>n</i> -BuLi (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich	
<i>t</i> -BuLi (1,7 M in <i>n</i> -Pentan)	Aldrich	
Mesitylen	Altbestände	über Na getrocknet
CCl ₄	Altbestände	destilliert
NBS	Merck	
2-Brom- <i>m</i> -xylol, 98%	Abcr	
Benzen	Altbestände	
LiAlH ₄ , 97 %	Abcr	

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-13*)^[31] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-13*)^[32] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[33] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹H-NMR: d₆-C₆H₆: 7,16 ppm, CD₂Cl₂: 5,32 ppm, CDCl₃: 7,24 ppm; ¹³C-NMR: d₆-C₆H₆: 128,39 ppm, CD₂Cl₂: 54,0 ppm, CDCl₃: 77,23 ppm;

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0,70 Linse verwendet. Zur Anregung wurden ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser) und ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde das Gerät vario MICRO cube der Firma Elementar.

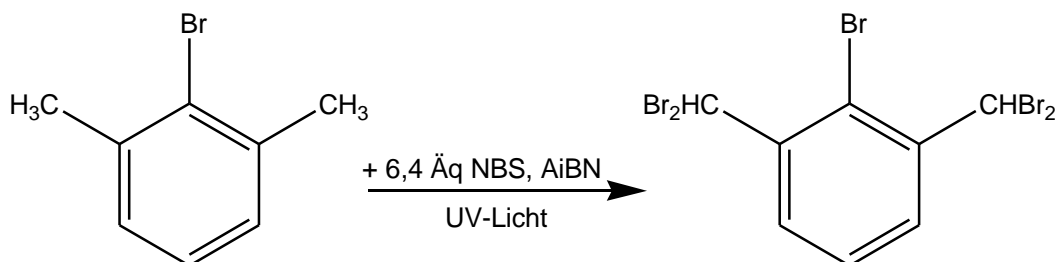
Massenspektrometrie

Verwendet wurde das Gerät Finnigan MAT 95-Xp von Thermo Electron.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen

Die Synthese von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen wird nach einer Vorschrift von Mataka *et al.* und Toyoshima *et al.* durchgeführt.^[27,28]



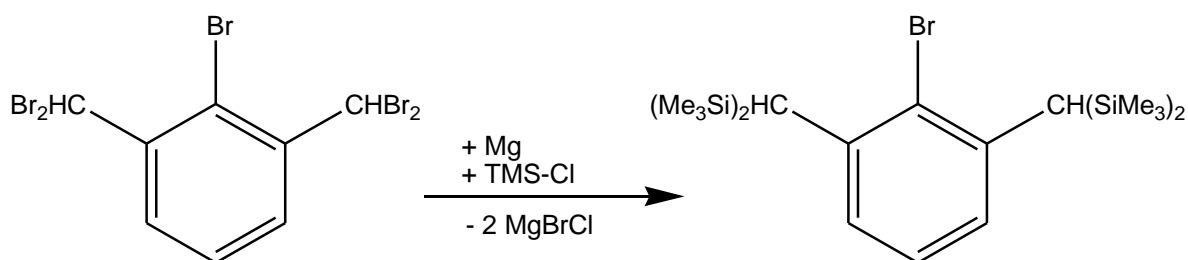
Zu einer Suspension von 2-Brom-*m*-xylol (6,69 ml; 9,25 g; 0,05 mol) und 6,4 Äquivalenten N-Bromsuccinimid (0,32 mol; 56,96 g) in Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) werden ca. 10 mg Azobis(isobutyronitril) gegeben. Die Lösung wird für 22 h unter UV-Bestrahlung (Philips, Type HP 3151/A, 220 V, 50 Hz, 75 W) und ständigem Rühren rückflusserhitzt. Nach Beendigung der Reaktionszeit ist die Suspension intensiv orange gefärbt. Das feste Succinimid wird abfiltriert und die Reaktionslösung mit verdünnter Natriumhydrogensulfidlösung ausgeschüttelt, sodass die Lösung eine gelbliche Farbe annimmt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das Produkt fällt in Form von gelben Kristallen an. Teilweise sind in dem Produkt noch dreifach bromierte Anteile enthalten, daher wird aus Heptan umkristallisiert, dabei ist beim Kristallisationsvorgang auf den sichtbaren Unterschied zwischen dreifach- und vierfach bromierter Spezies zu achten. Die Ausbeute an zweifach bromiertem Produkt liegt bei ca. 60 %.

¹H-NMR: (298,2 K, CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 7,17$ (s, 2H, CHBr₂); 7,55 (t, 1H, p-Phenyl-H); 8,06 (d, 2H, ortho-Phenyl-H).

Hinweis: Der Tetrachlorkohlenstoff kann auch durch Benzen als Lösungsmittel ersetzt werden, jedoch sind bei der Synthese unter der Verwendung von Benzen geringere Ausbeuten zu verzeichnen.

5.3.2 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br)

Die Synthese von Bbp-Br erfolgte nach einer Synthesevorschrift von Tokitoh *et al.*^[12]



Zu einer Lösung aus THF (28 ml), Magnesiumspänen (1,67 g; 69,6 mmol) und Trimethylchlorsilan (34,8 ml; 270 mmol) wird bei 50°C langsam unter Rühren eine Lösung aus THF (100 ml) und 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (6,975 g; 13,93 mmol) gegeben. Die Mischung wird auf 70 °C erwärmt und zwei Stunden lang gerührt. Danach wird das Produkt in Eiswasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Das so entstandene, braun-grünliche Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Die Ausbeute liegt bei ca. 35-40 % und kann durch Eindampfen des Ethanols, aus welchem umkristallisiert wurde, etwas verbessert werden.

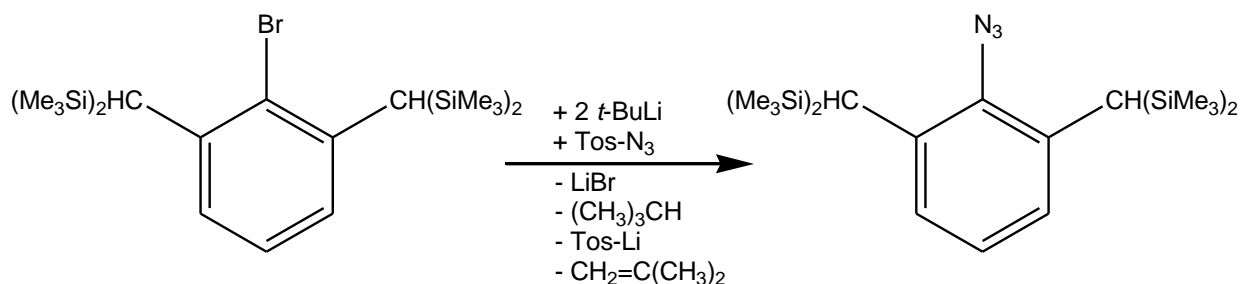
¹H-NMR: (298,2 K, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 0,02 (s, 36H, Si(CH₃)₃); 2,54 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6,75 (d, 2H, *ortho*-Phenyl-H); 6,99 (s, 1H, *para*-Phenyl-H).

¹³C-NMR: (298,2 K, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 0,12 (s, Si(CH₃)₃); 29,38 (s, CH(Si(CH₃)₃)₂); 123,90 (s, Phenyl-C); 125,46 (s, Phenyl-C); 129,11 (s, Phenyl-C); 144,02 (s, Phenyl-C).

²⁹Si-INEPT-NMR: (298,2 K, CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 1,8-3,3 (m, Si(CH₃)₃).

5.3.3 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N₃)

Die Synthese der Verbindung erfolgte analog zur Synthesevorschrift von Tokitoh *et al.* für das Tbt-N₃.^[23] Dazu wird Bbp-Br (2,72 mmol; 1,29 g) in THF (20 ml) gelöst. Zu der auf 0 °C temperierten Lösung wird *t*-BuLi (2,72 mmol; 3,2 ml; 1,7 M) gegeben. Die Lösung wird eine halbe Stunde lang bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wobei sich zunächst eine gelbe Lösung bildete, deren Farbe sich zusehends einem Braunton annähert. Nach der halben Stunde wird zu der Reaktionsmischung bei gleichbleibender Temperatur langsam Tosylazid gegeben (2,72 mmol; 0,54 g). Die Lösung wird erneut eine halbe Stunde lang gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bereits während der Zugabe des Tosylazids kann eine teilweise Entfärbung der Lösung beobachtet werden, nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur hat die Lösung einen hellen Gelbton.



Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Niederschlag mit Hexan versetzt. Nach einer halben Stunde Rühren wird die Suspension filtriert. Das Hexan wird im Vakuum abgezogen und wenig eines gelblichen Feststoffs erhalten. Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit des Bbp-N₃ wird der Feststoff, welcher beim Filtrieren als Rückstand anfällt, mit 20 ml Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers im Vakuum fallen 0,818 g eines weißen Feststoffes an, das entspricht einer Ausbeute von ca. 70 %.

¹H-NMR: (298,2 K, CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,04 (s, 36H, Si(CH₃)₃); 2,04 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 6,73 (d, 2H, *ortho*-Phenyl-H); 6,97 (s, 1H, *para*-Phenyl-H).

¹³C-NMR: (298,2 K, CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,23 (s, Si(CH₃)₃); 23,28 (s, CH(SiMe₃)₂); 124,23 (s, Phenyl-C); 125,50 (s, Phenyl-C); 135,27 (s, Phenyl-C); 138,60 (s, Phenyl-C).

EA: ber.: 55,11 % C; 9,48 % H; 9,64 % N; **gef.:** 55,15 % C; 9,36 % H; 9,34 % N.

MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 43 (13); 45 (54); 59 (24); **73 (100,00)**; 74 (58); 132 (21), 145 (10); 147 (15); 172 (14); 216 (24); 217 (9); 230 (44); 231 (22);

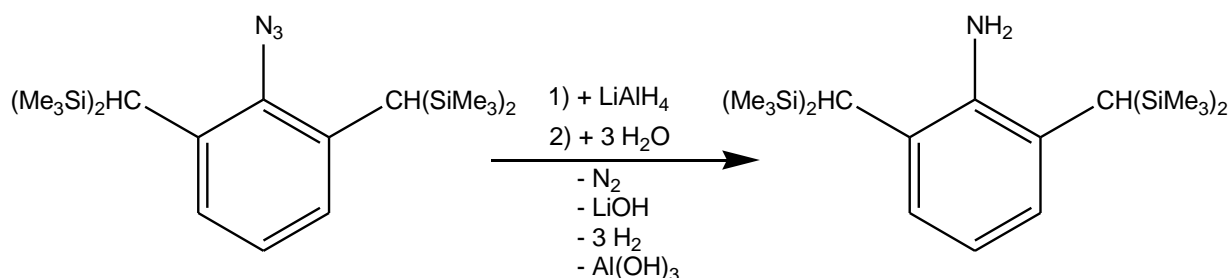
232 (29); 237 (13); 244 (21); 245 (16), 246 (56); 247 (40); 248 (1); 260 (20,21); 261 (12);
302 (9); 304 (47); 305 (18); 306 (12); 318 (50); 319 (31); 320 (18); 333 (10,44); 334 (54,04);
335 (52); 336 (17); 392 (39); 393 (17); 407 (52); 408 (31); 409 (14), **435 (2)**.

IR (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2952$ (m), 2897 (w), 2123 (s), 1591 (m), 1575 (m),
1456 (m), 1431 (m), 1375 (m), 1290 (s), 1247 (s), 1166 (s), 1086 (w), 1037 (m), 941 (m), 833 (s),
749 (s), 684 (s), 655 (s), 592 (s), 539 (s).

Raman: (784,05 nm, 5 Scans à 20 s, cm^{-1} , Intensität in $\text{cnt}\cdot 10^{-3}$): $\tilde{\nu} = 2954$ (0,5), 2890 (0,5),
1289 (1), 1231 (0,5), 687 (1), 630 (1), 590 (5,5), 452 (0,5), 336 (2), 237 (1,5), 199 (3), 126 (7),
73 (6,5).

5.3.4 Synthese von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH₂)

Die Synthese erfolgt analog zur Synthese des Ter-NH₂.^[5]



Zur einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (9,72 mmol; 0,37 g) in Diethylether (40 ml) wird unter ständigem Rühren über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten bei -60 °C eine Lösung von Bbp-N₃ (1,84 mmol; 0,8 g) in Diethylether (20 ml) getropft. Anschließend wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung wird tropfenweise(!) mit Natronlauge (0,1 M) versetzt, wobei eine Gasbildung (Achtung: heftige Reaktion mit restlichem LiAlH₄) und das Ausfallen eines weißen Niederschlags zu beobachten sind. Die organische Phase wird abgetrennt und nochmals mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden drei Mal mit etwas Diethylether ausgeschüttelt, zur Erleichterung der Phasentrennung kann etwas dest. Wasser zugegeben werden. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt fällt in Form eines farblosen bis gelblichen Niederschlags an. Der Niederschlag kann mit wenig Hexan versetzt werden, nach einiger Zeit fällt das Bbp-NH₂ in Form farbloser Kristalle an, die Ausbeute liegt bei ca. 70 %.

¹H-NMR: (298.2 K, CDCl₃, 300 MHz): δ = 0,04 (s, 36H, Si(CH₃)₃); 1,37 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂); 3,29 (br.s, 2H, NH₂); 6,45-6,65 (m, 3H, Phenyl-H).

¹³C-NMR: (298.2 K, CDCl₃, 250 MHz): δ = 0,34 (s, Si(CH₃)₃); 21,93 (s, CH(SiMe₃)₂); 117,94 (s, Phenyl-C); 124,20 (s, Phenyl-C); 128,23 (s, Phenyl-C); 139,61 (s, Phenyl-C).

EA: ber.: 58,6 % C; 10,57 % H; 3,42 % N; **gef.:** 58,52 % C; 9,79 % H; 3,28 % N.

MS (EI, größte Signale und relative Intensitäten): 45 (16); **73 (100,00)**; 74 (8); 216 (14); 218 (16); 230 (17); 232 (25); 233 (11); 304 (13); 378 (18); 394 (66); 395 (25); 396 (12); **409 (4)**; 410 (10).

IR (ATR-Messung, 32 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3429$ (w), 3358 (w), 2951 (m), 2897 (8m), 2854 (w), 2827 (w), 1620 (m), 1583 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1306 (w), 1246 (s), 1667 (m), 1119 (w), 1038 (w), 1020 (s), 985 (w), 937 (w), 901 (s), 831 (s), 771 (s), 748 (s), 683 (s), 654 (s).

Raman: (784,05 nm, 4 Scans à 20 s, cm^{-1} , Intensität in $\text{cnt}\cdot 10^{-3}$): $\tilde{\nu} = 3355$ (1,5), 3073 (2), 2951 (3), 2893 (5), 1582 (1), 1442 (1), 1308 (1), 1221 (3), 1166 (1), 831 (12), 778 (1,5), 719 (1,5), 628 (2), 646 (1), 593 (7), 336 (1,5), 231 (1,5), 169 (2), 92 (3).

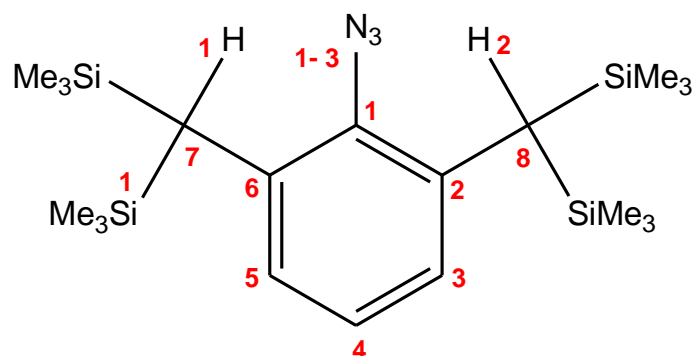
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 6: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen Bbp-N₃ und Bbp-NH₂.

	Bbp-N₃	Bbp-NH₂
chem. Formel	0,01(C ₂₀ H ₄₁ BrSi ₄)·0,99(C ₂₀ H ₄₁ N ₃ Si ₄)	C ₂₀ H ₄₃ NSi ₄
M [g/mol]	436,35	409,91
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15,4527 (6)	9,1282 (8)
<i>b</i> [Å]	7,0415 (2)	12,6553 (10)
<i>c</i> [Å]	25,1362 (11)	12,8592 (11)
α [°]	90	86,649 (2)
β [°]	95,610 (2)	71,391 (2)
γ [°]	90	70,322 (2)
<i>V</i> [Å ³]	2721,97 (18)	1323,61 (19)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [c/cm ³]	1,065	1,029
μ [mm ⁻¹]	0,25	0,23
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	123	123
gesammelte Reflexe	117822	26389
unabhängige Reflexe	9862	5892
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7319	4059
<i>R</i> _{int.}	0,080	0,051
<i>F</i> (000)	953	452
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0,050	0,040
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0,096	0,100
GooF	1,09	1,02
Parameter	260	246

5.5 Ausgewählte Winkel und Bindungsabstände in den vermessenen Strukturen

5.5.1 Bbp-N₃

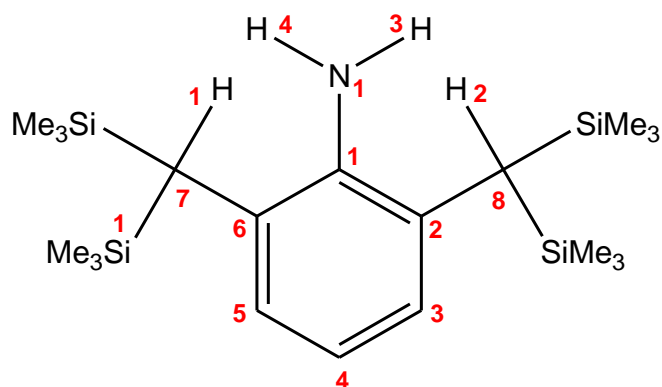


Schema 18: Nummerierungsschema des Bbp-N₃. Die Nummerierung der Stickstoffatome des Azids erfolgte ausgehend vom an das C1-Atom gebundene Stickstoff-Atom.

Tabelle 7: Ausgewählte Winkel [°] und Bindungsabstände [Å] von Bbp-N₃.

C1-C2	1,4030(16)	N2-N3	1,137(2)
C1-C6	1,4041(17)	C7-Si1	1,8931(13)
C2-C3	1,3978(17)	C2-C1-N1	116,50(11)
C6-C7	1,5108(17)	N1-N2-N3	172,97(15)
C7-H1	1,0000	C1-C2-C3	117,05(11)
C1-N1	1,4500(18)	N2-N1-C1	116,10(11)
N1-N2	1,235(2)	Si1-C7-H1	103,9

5.5.2 Bbp-NH₂



Schema 19: Nummerierungsschema des Bbp-NH₂.

Tabelle 8: Daten zu der Röntgenstrukturanalyse von Bbp-NH₂.

C1-C2	1,409(2)	N1-H4	0,86(3)
C1-C6	1,410(6)	C3-C4-C5	121,64(18)
C2-C3	1,397(3)	C2-C1-N1	119,91(16)
C6-C7	1,552(3)	C1-N1-H4	111,7(15)
C7-H1	1,0000	H3-N1-H4	105(2)
C1-N1	1,417(2)	C5-C6-C7	122,72(16)
Si1-C7	1,8851(19)	Si1-C7-H1	103,7

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490-497.
- [2] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650 – 664.
- [3] E. L. Doyle, L. Riera, D. S. Wright, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3279–3289.
- [4] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 8974-8978.
- [5] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 9962-9972.
- [6] R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2009**, 9304-9311.
- [7] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2183-2192.
- [8] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 1521-3765.
- [9] Svenja Walker, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2016**.
- [10] P. A. Storozhenko, Z. V. Belyakova, O. A. Starikova, V. M. Nosova, T. I. Shulyat'eva, A. S. Frenkel, M. V. Pecherskii; *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78 (5), 892–897.
- [11] H. Hamaki, N. Takeda, T. Yamasaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 44-54.
- [12] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4120–4123.
- [13] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 86-106.
- [14] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1972**, 11, 92-111.
- [15] James Huheey, Ellen Keiter, Richard Keiter; *Anorganische Chemie*, 5. vollständig überarbeitete Ausgabe **2014**, S. 36.
- [16] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7011-7088.
- [17] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1007-1043
- [18] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 640–642.

- [19] O. Schmidt, A. Fuchs, D. Gudat, M. Nieger, W. Hoffbauer, E. Niecke, W. W. 571 Schoeller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 949–952; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 995–998.
- [20] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3031–3034; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3216–3219.
- [21] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [22] A. Hinz, R. Kuzora, A. Rölke, A. Schulz, A. Villinger, R. Wustrack, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, im Druck, DOI: 10.1002/ejic.201600321.
- [23] H. Hamaki, N. Takeda, T. Yamasaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 44–54.
- [24] R. Okazaki, N. Tokitoh, Tsuyoshi Matsumoto in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry; Vol. 2*; Hrsg.: N. Auner, U. Klingebiel; Thieme, New York, **1996**, 260–269.
- [25] R. B. Bates, B. Hess Jr, C. A. Ogle, L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (17), 5052–5058.
- [26] J. Shao, Y. Qiao, H. Lin, H. Lin, *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *71*, 1736–1740.
- [27] S. Mataka, G. Liu, T. Sawada, M. Kurisu, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, *67*, 1113–1119.
- [28] T. Toyoshima, S. Yoshida, S. Watanabe, *Tetrahedron* **2013**, *69* (7), 1904–1911.
- [29] E. Lieber, C. N. Ramachandra Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* **1957**, *29* (6), 916–918.
- [30] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [31] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013 Progr. Solut. Cryst. Struct.*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013 Progr. Refinement Cryst. Struct.*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [33] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.