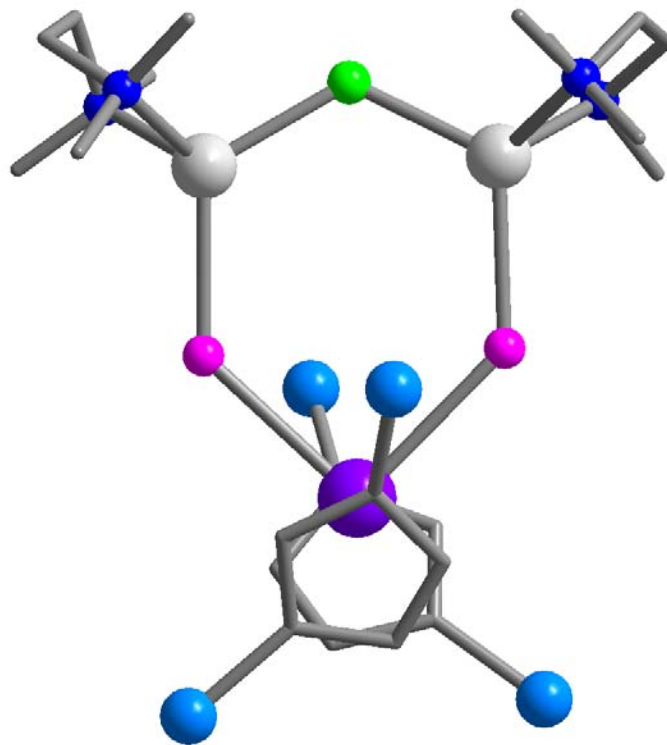


**Pentelide und Penteldiide
der Erdalkalimetalle und des Yttriums:
Synthese und Reaktivität**



Stefan Schneiderbauer

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Pentelide und Penteldiide
der Erdalkalimetalle und des Yttriums:
Synthese und Reaktivität**

Stefan Schneiderbauer

aus
Altötting

2002

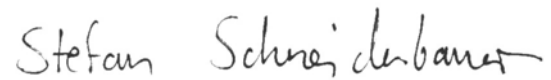
Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Matthias Westerhausen betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 19.4.2002



Stefan Schneiderbauer

Dissertation eingereicht am: 18.4.2002

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Th. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 17.5.2002

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1999 bis April 2002 am Department Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Westerhausen durchgeführt.

Ihm gilt mein ganz besondere Dank für das abwechslungsreiche Thema, seine (trotz Zeitmangels aufgrund der Tätigkeit als Prorektor) jederzeit erwiesene Hilfsbereitschaft (besonders bei kniffligen Röntgenstrukturanalysen und NMR-Daten), seine wertvollen Anregungen und die mir gewährte Forschungsfreiheit. Weiterhin möchte ich danken für die Schaffung eines unvergleichlichen Arbeitsklimas.

Weiterhin gilt mein Dank:

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth dafür, daß er mir das Diffraktometer zur Verfügung gestellt hat,

Herrn Z. Zhong für die gute Zusammenarbeit und die Durchführung der Katalyseexperimente,

Herrn K. Karaghiosoff für die Simulation zahlreicher NMR-Spektren,

den Herren Dr. J. Knizek, Dr. P. Mayer, Prof. Dr. A. Pfitzner, Dr. H. Piotrowski, Dr. K. Pollborn, M. Suter und Dr. M. Warchhold für die Messung zahlreicher Datensätze,

den Mitarbeitern der Analytikabteilung und der Haustechnik für die gute Zusammenarbeit,

meinen Laborkollegen, die ebenfalls ihren Anteil an dem unvergleichlichen Arbeitsklima hatten:

C. Birg und M. Krofta für die Erkenntnis, daß der Mensch durchaus nicht von Luft sondern auch von Rauch leben kann, N. Makropoulos, der seine Jobs nach der Marke des Dienstwagens aussucht, R. König, der mir schon mal den Sessel (langzeit) vorgewärmt hat, C. Gückel, der vielleicht als Model mehr Geld verdient hätte, T. Bollwein, in dem mehr steckt, als vielen Menschen heimlich ist, S. Weinrich, die bewiesen hat, daß Einkristalle nicht aufgrund von Gitterenergien und Entropieeffekten sondern wegen Senfgläsern wachsen, M. Oßberger, der weiß wie man Glasscherben aufkehrt, A. Kalisch, der sein Gehör nach Belieben an und abstellen kann, A. Kneifel, der eine gesunde Einstellung zur Arbeitszeit hat,

meinen Forschungspraktikanten F. Kopp und T. Schwarz sowie der Lehramtsstudentin S. Hiller dafür, daß sie nicht aufgegeben haben, obwohl nichts geklappt hat,

den Kollegen außerhalb des AK Westerhausen, v.a. W. Niedermayer und T. Blank, die mir gezeigt haben, daß Kochen auch etwas mit Chemie zu tun hat, M. Suter und M. Warchhold für die Engelsgeduld gegenüber einem „Greenhorn“ in der Röntgenstrukturanalyse, Armin Enzmann für manch netten Abend im Aufenthaltsraum,

den „Harten Liganden“ für die Erkenntnis, daß man trotz Fußball-Unkenntnis glauben kann, daß man der Chef auf dem Rasen ist,

der „Schweinsbratengang“ für unglaubliche Geschmackserlebnisse,

meinen Freunden: Micha, Martin und Maxi, Teta und Kiri, Niki und Mike, Ulli und Willi für Gespräche mal ohne Chemie,

meiner Familie: meinen Eltern, Alexandra, Simone, Renate, Hans, Claudia und Thorsten für den ständigen Rückhalt, den ein Doktorand so braucht,

und ganz besonders: meiner Freundin Anita, die mich während der ganzen Zeit geliebt und unterstützt hat.

Verzeichnis der Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung	Me	Methyl
ν	Wellenzahl	mg	Milligramm
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	ml	Milliliter
ber.	Berechnet	mmol	Millimol
Bp	(<i>rac</i> -Me ₂ Si(C ₅ H ₂ -2-SiMe ₃ -4-CMe ₃) ₂)	MS	Massenspektrometrie
br	Breit	nm	Nanometer
C ₆ D ₆	Hexadeuterobenzol	NMR	Kernresonanzspektroskopie
CL	Caprolacton	OCP	2-Phosphaethinolat
Cp	Cyclopentadienyl	Ph	Phenyl
Cp''	1,3-Bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienyl	pm	Picometer
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	ppm	Parts per million
d	Dublett	q	Quartett
DME	Dimethoxyethan	s	Singulett (NMR); stark (IR)
Et	Ethyl	sp	Septett
Et ₂ O	Diethylether	t	Triplett
h	Stunden	^t Bu	<i>Ter</i> tbutyl
Hz	Hertz	THF	Tetrahydrofuran
Ip	{Me ₂ Si{[C ₅ H ₂ -2,4-HCMe ₂] ₂ }	THF-d ₈	Octadeuterotetrahydrofuran
ⁱ Pr	<i>Is</i> opropyl	TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin
IR	Infrarotspektroskopie	TMS	Tetramethylsilan
J	Kopplungskonstante	Tol	Toluol
K	Kelvin	Tol-d ₈	Octadeuterotoluol
LL	L-Lactid	vw	Sehr schwach
L	Lösemittel	w	Schwach
m	Multiplett(NMR); mittel (IR)	Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
M	Metall		

1. Einleitung	1
2. Gang der Untersuchungen	5
2.1. Phosphandiide des Magnesiums	5
2.1.1. Einleitung	5
2.1.2. Synthese von neuartigen Mg_nP_m -Polyedern in Magnesium-tri-(isopropyl)silylphosphandiiden	7
2.1.3. Spektroskopische Charakterisierung	9
2.1.4. Molekülstrukturen von 4 , 5 , 6 und 7	10
2.2. <i>Phosphaethinolate</i> der Erdalkalimetalle	17
2.2.1. Einleitung	17
2.2.2. Synthese von Erdalkalimetall-bis(2- <i>phosphaethinolaten</i>)	20
2.2.3. Versuche zur Reaktivität	21
2.2.4. Spektroskopische Charakterisierung	25
2.2.5. Molekülstruktur von Tris(dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)calcium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 12	27
2.2.6. Molekülstruktur von dimerem Bis(1,2-Dimethoxyethan- <i>O</i>)-strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5,- <i>diphospha</i> -1,7-dioxaheptatrienid-4-olat 18	29
2.3. Diketonaderivate des Calciumamids	32
2.3.1. Einleitung	32
2.3.2. Synthese	32
2.3.3. Versuche zur Reaktivität	34
2.3.4. Spektroskopische Charakterisierung	36
2.3.5. Molekülstrukturen von 24 und 25	39
2.3.6. Katalytische Untersuchungen	44
2.4. Yttriumphosphanide	49
2.4.1. Einleitung	49

2.4.2. Molekülstruktur von Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} 33	50
2.4.3. Synthese der Edukte $\text{Cp}''_2\text{Y}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Li}(\text{thf})_2$ und $\text{KP}(\text{H})\text{SiR}_3$	53
2.4.4. Molekülstrukturen von 41 und 42	55
2.4.5. Synthese von Cyclopentadienyl-substituierten Yttriumphosphaniden des Typs $\text{Cp}''_2\text{YP}(\text{H})\text{SiR}_3(\text{thf})$ und $\text{Cp}''_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]_2\text{M}$ ($\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$)	58
2.4.6. Spektroskopische Charakterisierung	62
2.4.7. Molekülstrukturen von 45 , 46 und 51	73
2.4.8. Versuche zur Reaktivität	78
2.4.9. Molekülstruktur von (Benzonitril- <i>N</i>)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriumchlorid 53	82
2.4.10. Synthese von Cyclopentadienyl-substituierten Yttriumphosphaniden des Typs $\text{Cp}''_2\text{Y}(\text{PH}_2)_2\text{Li}$ und $\text{Cp}''_2\text{Y}(\text{PH}_2)_2\text{Li}_2\text{Cl}$	84
2.4.11. Spektroskopische Charakterisierung	86
2.4.12. Molekülstruktur von (Tetramethylethylendiamin- <i>N,N'</i>)lithium-1,3-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienid 57	88
2.4.13. Molekülstruktur von Bis(tetramethylethylendiamin- <i>N,N'</i>)dilithium- μ -chloro-bisphosphanido-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 56	89
3. Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen	93
3.1. Bis[methylmagnesium-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)(2-pyridyl-methyl)amid] 58 und Bis{(tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2-[(<i>tert</i> butyl)dimethylsilylamidomethyliden]-1-azacyclohexa-3,5-dien-1-id-amid} 59	93
3.2. Dimeres Barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarbahexaboranat 60	95
3.3. Chloro-(<i>N</i> -phtalyl)-aminoacetyl-bis[diphenylphosphino)ethyl]]phenylphosphan-palldium 61	98
3.4. Calcium-bis{[μ -(trimethylsilyl)amino]-(μ -ethyl)(diethyl)gallat} 62	100
4. Experimenteller Teil	103
4.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen	103
4.2. Versuche Kapitel 2.1.	105

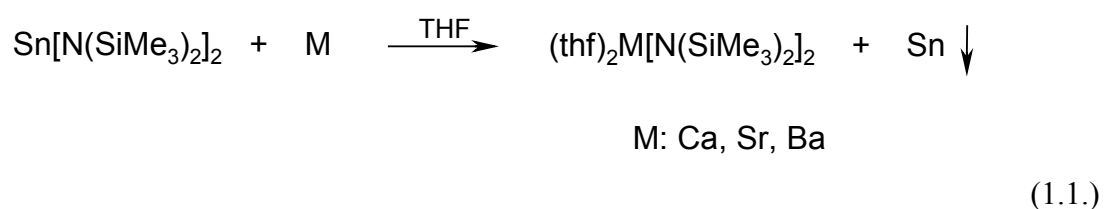
4.2.1.	Darstellung von Octamagnesium-hexakis[tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphandiid]-tetrakis[tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphanid] 4	105
4.2.2.	Darstellung von Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)-hexakis[magnesium-tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphandiid] 5	106
4.2.3.	Darstellung von Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)-tetrakis[magnesium-tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphandiid] 6	107
4.2.4.	Darstellung von Tetra(dimethoxyethan- <i>O</i>)-tetrakis[magnesium-tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphandiid] 7	108
4.3.	Versuche zu Kapitel 2.2.	109
4.3.1.	Darstellung von Tris(dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-calcium-bis(<i>O</i> -2- <i>phosphaethinolat</i>) 12	109
4.3.2.	Darstellung von Strontium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 13	109
4.3.3.	Darstellung von Barium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 14	110
4.3.4.	Darstellung von Magnesium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 15	110
4.3.5.	Umsetzung von Magnesium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 15 mit Chlor-bis(trimethylsilyl)methan	111
4.3.6.	Umsetzung von Tris(dimethoxyethan- <i>O,O'</i>)-calcium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 12 mit Chlordiphenylphosphan	111
4.3.7.	Umsetzung von Strontium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 13 mit Dichlorphenylphosphan	111
4.3.8.	Umsetzung von Barium-bis(2- <i>phosphaethinolat</i>) 14 mit Tri(<i>tert</i> butyl)silylbromid	112
4.4.	Versuche zu Kapitel 2.3.	112
4.4.1.	Darstellung von Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium[bis(trimethylsilyl)amid] 24	112
4.4.2.	Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] 25	113
4.4.3.	Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ - <i>R</i> -1-phenylethanolat][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-on-4-at]•0.5[HN(SiMe ₃) ₂] 26	114

4.4.4.	Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -2,6-di(<i>tert</i> butyl)phenolat][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] 27	115
4.4.5.	Umsetzung von Bis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] 25 mit Methanol	116
4.4.6.	Umsetzung von Bis[(tetrahydrofuran- <i>O</i>)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] 25 mit <i>Isopropanol</i>	116
4.5.	Versuche zu Kapitel 2.4.	117
4.5.1.	Darstellung von Bis {yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} 33	117
4.5.2.	Darstellung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)lithium-bis[μ -tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 46 und (Tetrahydrofuran - <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]-tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50	117
4.5.3.	Darstellung von (η^6 -Benzol)kalium-bis[μ -tri(<i>isopropyl</i>)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 51	119
4.5.4.	Darstellung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>tert</i> butyl)silylphosphanid 45 und (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)lithium-bis[μ -tri(<i>tert</i> butyl)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 49	120
4.5.5.	Darstellung von Kalium-bis[μ -tri(<i>tert</i> butyl)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 52	121
4.5.6.	Umsetzung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50 mit Benzonitril	121
4.5.7.	Umsetzung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50 mit (<i>Tert</i> butyl)nitril	122
4.5.8.	Umsetzung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50 mit Trimethylsilylphenylacethylen	122
4.5.9.	Umsetzung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50 mit Dimethylcarbonat	123
4.5.10.	Umsetzung von (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(<i>isopropylsilyl</i>)phosphanid 50 mit Diphenylbutadiin	123

4.5.11. Darstellung von Bis(tetramethylethyldiamin- <i>N,N'</i>)-dilithium- μ -chloro-bisphosphanido-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-yttriat 56	124
4.6. Kristallographischer Anhang	125
4.6.1. Zu Kapitel 2.1.	126
4.6.2. Zu Kapitel 2.2.	129
4.6.3. Zu Kapitel 2.3.	130
4.6.4. Zu Kapitel 2.4.	133
4.6.5. Zu Kapitel 3.	139
5. Zusammenfassung	144
6. Literaturverzeichnis	152
6.1. Literatur zu Kapitel 1.	152
6.2. Literatur zu Kapitel 2.1	153
6.3. Literatur zu Kapitel 2.2.	153
6.4. Literatur zu Kapitel 2.3.	154
6.5. Literatur zu Kapitel 2.4.	155
6.6. Literatur zu Kapitel 3.	157
6.7. Literatur zu Kapitel 4.	158

1. Einleitung

Amide der zweiten Gruppe sind eine seit Jahrzehnten bekannte Verbindungsklasse. Über die Synthese von Magnesiumamid $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ wurde zuerst 1913 berichtet, die Homologen der schwereren Erdalkalimetalle folgten in den folgenden beiden Jahrzehnten.^{1,2,3} 1963 gelang *Juza* und *Schumacher* die Synthese und Strukturbestimmung des Calcium- und des Strontiumamids.^{4,5} Die Kristallstruktur von Bariumamid konnte von *Jacobs* und *Hadenfeldt* 1975 gelöst werden.⁶ Alkyl- und silylsubstituierte Amide der Erdalkalimetalle waren bis vor Kurzem mit Ausnahme der Magnesiumverbindungen nahezu unbekannt.⁷ Alkyl- und Arylamide der schwereren Erdalkalimetalle wurden zwar publiziert, doch fehlt hier jegliche Charakterisierung.⁸ Auch NMR-Daten fehlen wegen der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit sowie deren Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die einzigen bis dato bekannten, strukturell charakterisierten Beispiele waren Calciumamide, die über Reaktion von $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ und Aminen zugänglich sind.^{9,10,11,12,13} Vom Magnesium konnten auch doppelt deprotonierte Imide dargestellt werden.^{14,15,16,17} Zur Erhöhung der Löslichkeit und damit der Reaktivität haben sich Trialkylsilylsubstituenten bewährt. Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] wurde 1963 von *Wannagat et al.* aus Dibutylmagnesium und Hexamethyldisilazan dargestellt.¹⁸ In den Neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts untersuchte *Westerhausen* die Bis(trialkylsilyl)amide der Erdalkalimetalle. Diese sind durch Transmetallierungsreaktion aus Bis([bis(trimethylsilyl)amino]stannylen) zugänglich (Gl. 1.1):¹⁹

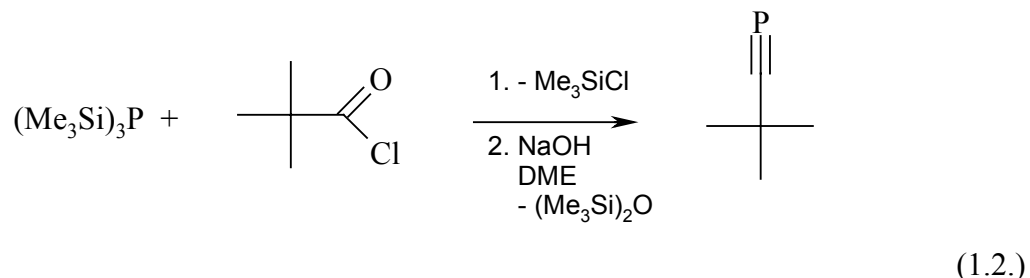


Dabei konnten die Strukturen von $(\text{thf})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, $(\text{thf})_2\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $(\text{thf})_2\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.^{19,20,21} Führt man die Reaktion in Toluol durch, so gelangt man zu den entsprechenden solvensfreien Amiden.¹⁹ Über Erdalkalimetallphosphanide ist noch weniger bekannt. Die erste Verbindung dieser Art war das Calciumphosphanid $\text{Ca}(\text{PH}_2)_2$ von *Legoux*.²² Aus den Bis(trialkylsilyl)amiden konnte *Westerhausen* durch Metallierungsreaktion die silylsubstituierten Phosphanide darstellen.²⁰ Diese sind ebenfalls Gegenstand weitgehender Untersuchungen.²³ Der Oligomerisierungsgrad hängt dabei analog zu den Amiden von der Art des Lösungsmittels ab. Verwendet man

Donoren wie THF als Lösungsmittel, so erhält man monomeres $(\text{thf})_2\text{Mg}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.²⁴ Mit Toluol gelangt man unter ansonsten analogen Bedingungen zu solvensfreiem, trimerem Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] $\{\text{Mg}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_3$.²⁵

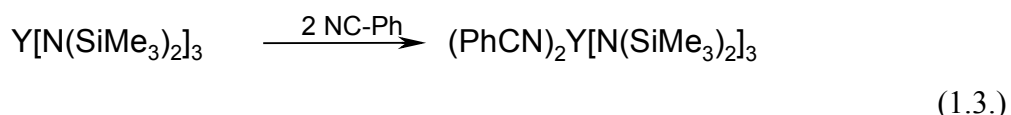
Monosilylierte Phosphane lassen sich zu Phosphandiide doppelt metallieren. Die Reaktion von Dibutylmagnesium mit Tri(*tert*butyl)silylphosphan führt zum Hexamer $(\text{MgPSi}^t\text{Bu}_3)_6$.²⁶

Erdalkalimetallcyanide sind seit dem Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt. Über das erste Cyanid wurde bereits 1910 berichtet.²⁷ Nitrile lassen sich allgemein leicht durch die *Kolbe-Nitrilsynthese* aus Kaliumcyanid und Alkylhalogeniden darstellen und sind eine bereits seit langem bekannte Verbindungsklasse.²⁸ Sie zeichnen sich durch ihre hohe Reaktivität aus, sind aber zum großen Teil luft- und wasserstabil. Anders ist die Situation bei den *Phosphanitrilen*. Die erste Kohlenstoff-Phosphordreifachbindung wurde mit *Phosphaacetylen* 1961 von *Gier et al.* publiziert.²⁹ Diese Verbindung ist äußerst labil und zersetzt sich oberhalb -124°C . 1981 konnten *Becker et al.* durch Einsatz eines silylsubstituierten Phosphanes erstmals eine Verbindung synthetisieren, die hohe Reaktivität besitzt und trotzdem destillierbar ist (Gl. 1.2.):³⁰

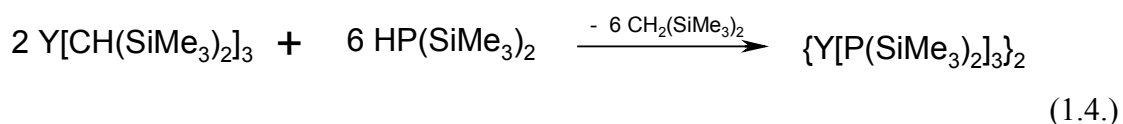


Alkalimetallsalze des Bis(trimethylsilyl)phosphans reagieren analog mit Dimethylcarbonat. Durch Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid gelangt man zum Lithium-2-*phosphaethinolat*.³¹ Entsprechende Erdalkalimetall-*phosphaethinolate* waren bisher nicht bekannt.

Reaktionen der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] mit Silylphosphanen, Fulvenen und Benzonitril führen glatt zu Phosphaniden, Fulveniden und Benzamidinen.^{32,33} Beim isoelektronischen Yttrium führen allerdings Umsetzungen des Tris[bis(trimethylsilyl)amids] mit Phosphanen und Fulvenen zu keiner Umsetzung. Ebenso erhält man bei der Reaktion von Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] mit Benzonitril nicht das gewünschte Benzamidinat, sondern lediglich das Benzonitriladdukt (Gl. 1.3.):



So musste für die Synthese des dimeren Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanides] eine andere Synthesestrategie entwickelt werden. Es stellte sich heraus, dass sich Bis(trimethylsilyl)phosphan durch das aus Yttrium-tris[2,5-di(*tert*butyl)phenolat] und Lithium-bis(trimethylsilyl)methanid zugängliche Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)methanid] metallieren lässt (Gl. 1.4.).³⁴



Allerdings konnten dabei keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Somit sind bislang keine Strukturdaten einer Yttriumverbindung mit σ -gebundenen Phosphanid-Substituenten bekannt.

Ziel dieser Arbeit war es nun, neuartige Magnesiumphosphandiide zu synthetisieren. Hauptpunkt sollte dabei die Untersuchung ihrer Festkörperstrukturen und ihrer spektroskopischen Eigenschaften sein.

Des weiteren sollte die Reaktivität von Erdalkalimetall-bis[bis(trialkylsilyl)phosphaniden] und -(trialkylsilyl)phosphandiiden gegenüber Dimethylcarbonat untersucht werden. Unser Interesse galt dem Vergleich mit den isoelektronischen Alkalimetallverbindungen und ihrer Reaktivität.

Darüber hinaus richtete sich unser Interesse auf Metallierungsreaktionen von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Tetramethylheptandion. Es sollte die Struktur der β -Diketonate und ihre Reaktivität gegenüber Alkoholen untersucht werden. Ebenso wollten wir aufklären, ob sie katalytische Aktivität bezüglich Polymerisationen von L-Lactid und ϵ -Caprolactam besitzen.

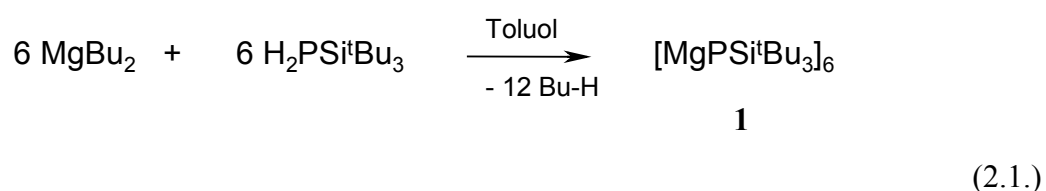
Das Hauptaugenmerk richtete sich schließlich auf die Synthese von Yttriumphosphaniden. Dabei sollten neue Synthesewege entwickelt werden. Unsere spezielle Aufmerksamkeit galt dabei den NMR-spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen und die Aufklärung der Molekülstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse.

2.1. Phosphandiide des Magnesiums

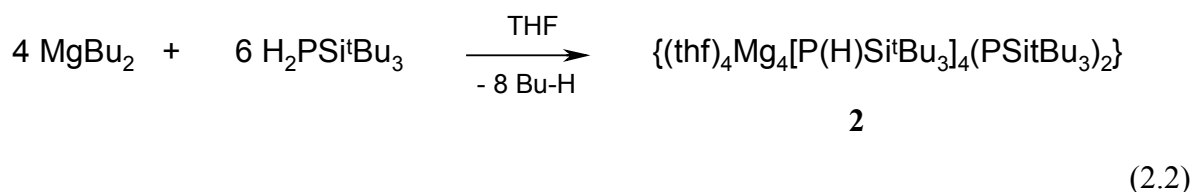
2.1.1. Einleitung

Penteldiide sind wegen ihrer strukturellen Vielfalt und ihres synthetischen Potentials von hohem Interesse. Die Verwendung von großen, sperrigen Resten verhindert die Polymerisation und erhöht damit die Löslichkeit. Beispiele sind $(\text{Cp}^*\text{AlNSi}^t\text{Pr}_3)_2$,¹ $[\text{SnPSi}^t\text{Pr}_3]_6$,² $[\text{SnPSi}^t\text{Bu}_3]_4$,³ $[\text{MgNPh}]_6$ ⁴ und $[\text{MgNC}_{10}\text{H}_7]_6$.⁵

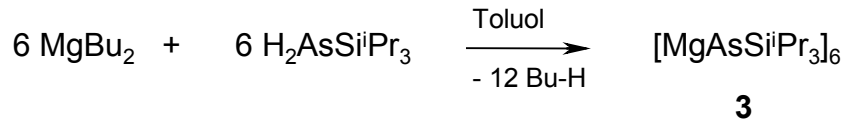
Vor allem die Tri(*tert*butyl)silyl- (= „Supersilyl“)⁶ und die Tri(*isopropyl*)silylgruppen sind in der Lage, die negative Ladung und das reaktive Zentrum abzuschirmen.⁷ Bei Trialkylsilyl-Pentelanelen führen Metallierungsreaktionen mit Dibutylmagnesium oder Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilylamiden)] zu Penteldiiden mit unterschiedlichen Oligomerisierungsgraden, je nach verwendetem Lösungsmittel. So erhält man durch die Umsetzung von Supersilylphosphan mit Dibutylmagnesium in Toluol hexameres, solvensfreies $[\text{MgPSi}^t\text{Bu}_3]_6$ **1** (Gl. 2.1.):⁸



Durch Variation des Lösungsmittels und der Stöchiometrie gelangt man zu $\{(\text{thf})_4\text{Mg}_4[\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3]_4[\text{PSi}^t\text{Bu}_3]_2\}$ **2** (Gl. 2.2):⁹

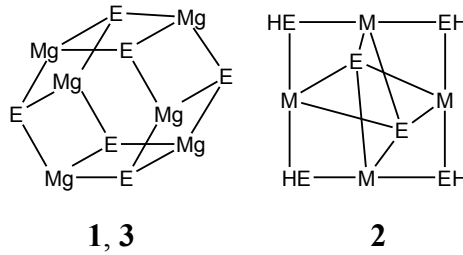


Analog zu Gl. 2.1. reagiert Tri(*isopropyl*)silylarsan mit Dibutylmagnesium in Toluol (Gl. 2.3.):¹⁰



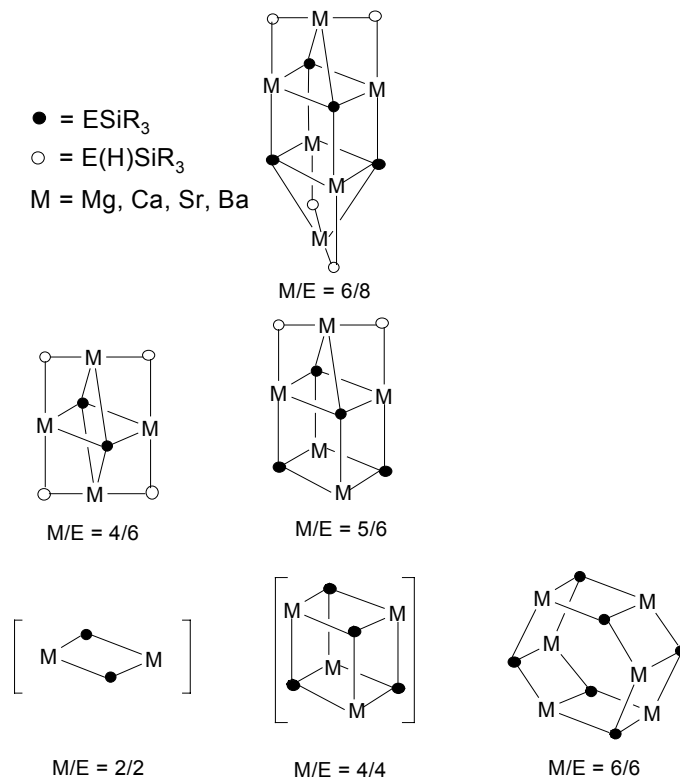
(2.3.)

Verbindung **1** und **3** haben den Aufbau eines verzerrt hexagonalen Prismas, während es sich bei **2** um ein an den Kanten vierfach überkapptes Oktaeder handelt.



Schema 1: Darstellung der Polyederstruktur von **1**, **2** und **3**, die Silylreste sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt

Durch Verwendung der schwereren Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba erhält man verschiedene weitere Polyederstrukturen, die in Schema 2 zusammengestellt sind:^{11,12}

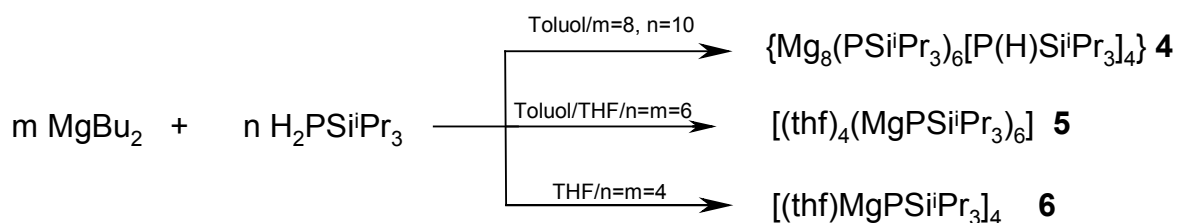


Schema 2: Topologischer Aufbau bisher bekannter Pentelide/Penteldiide der Erdalkalimetalle

Aufgabe war es nun, neuartige Polyederstrukturen aufzuklären, um Lücken in diesem Konzept zur Beschreibung der Käfigverbindungen zu schließen.

2.1.2. Synthese von neuartigen Mg_nP_m -Polyedern in Magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiiden

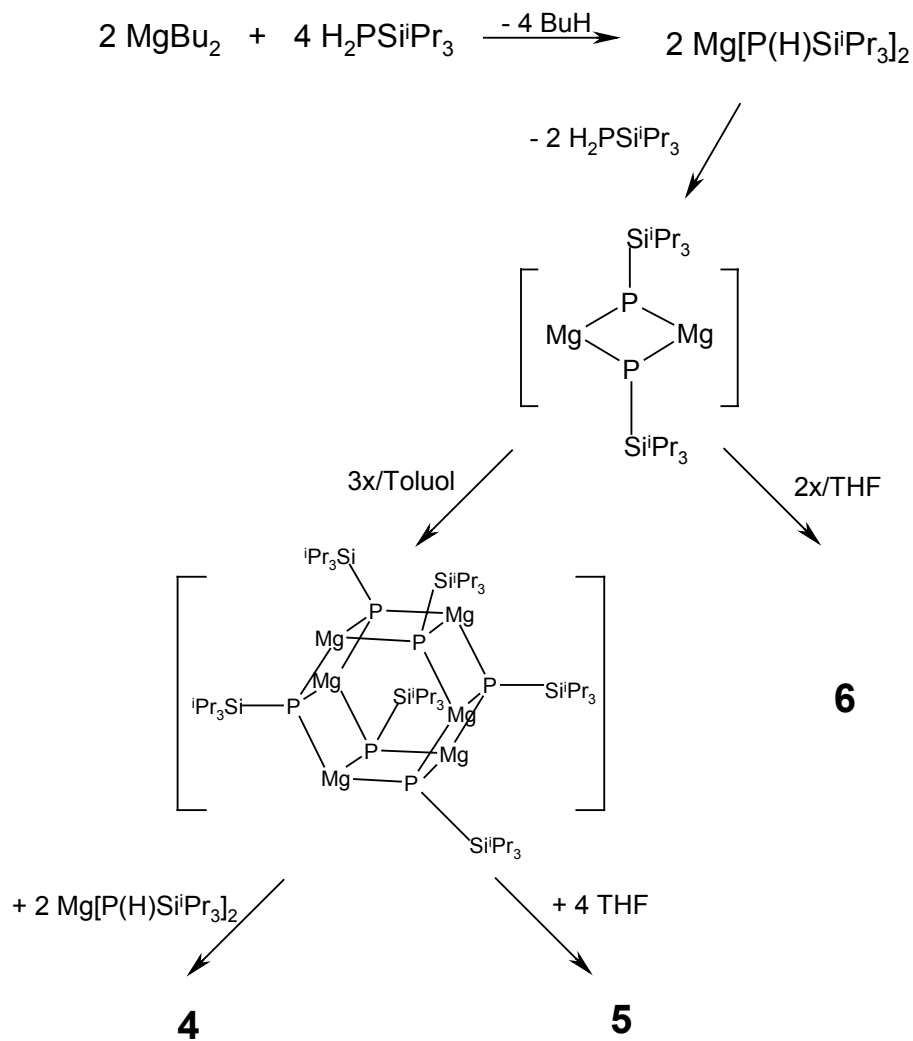
Analog zu oben genannten Synthesen läßt sich Tri(*isopropyl*)silylphosphan mit Dibutylmagnesium metallieren (Gl 2.4.):¹³



(2.4.)

Setzt man Dibutylmagnesium und Tri(*isopropyl*)silylphosphan im Verhältnis 8 : 10 in Toluol bei Raumtemperatur miteinander um, so fällt Octamagnesium-hexakis[tri(*isopropyl*)silylphosphandiid]-tetrakis[tri(*isopropyl*)silylphosphanid] **4** sofort als gelber Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren bei 80°C aus Toluol erhält man farblose Kristalle. **4** hat die Struktur eines hexagonalen Prismas, welches mit zwei Magnesium-bis(phosphanid)-Einheiten überkappt ist. Setzt man die Edukte jedoch im Verhältnis 1 : 1 in Toluol unter stöchiometrischer Zugabe von THF ein, so erhält man bei -30°C farblose Kristalle von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-hexakis[magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid] **5** in 81%iger Ausbeute. Zu einer ähnlichen Verbindung gelangt man, wenn man Dibutylmagnesium mit Supersilylphosphan in Toluol unter Zugabe von Benzotrinitril umsetzt. Dabei erhält man $[(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N})_4(\text{MgPSi}^i\text{Bu}_3)_6]$ **8**.¹⁴ Beide Verbindungen haben ein hexagonal-prismatisches Grundgerüst, welches an vier Ecken von Donormolekülen umgeben ist. Dieses Strukturgerüst scheint dann besonders stabil zu sein, wenn Donoratome im Überschuss vorhanden sind.

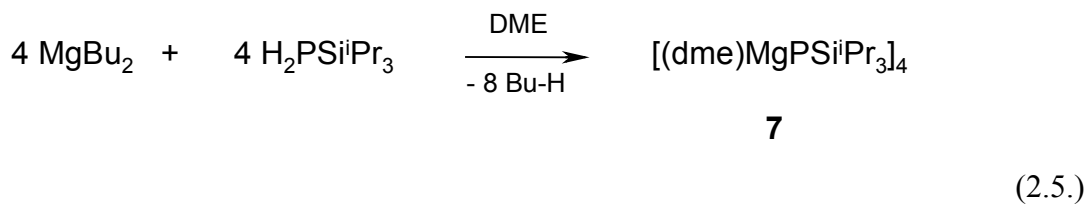
In donorhaltigen Lösungsmitteln wie THF erhält man bei der 1 : 1 Umsetzung Tetrakis-[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid] **6** in kristalliner Form mit einer Ausbeute von 53%. Das zentrale Strukturfragment in **6** ist ein verzerrter Würfel. Der Mechanismus der Reaktion läuft über stufenweise Metallierung des Phosphanes:



Schema 3: Bildungsmechanismus der Polyeder

Um die postulierte Zwischenstufe Mg_2P_2 abzufangen, wurde die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt, welches als mehrzähliger Ligand fungieren kann, in diesem Falle DME.

Die Umsetzung von Dibutylmagnesium mit Tri(*isopropyl*)silylphosphan in DME führt allerdings nicht zum Dimer, sondern zur zu **6** analogen tetrameren Verbindung **7** in einer Ausbeute von 64% (Gl 2.5.). Das zeigt, daß das Heterocubangerüst auch bei Anwesenheit von Chelatbasen begünstigt ist. Die Phosphoratome der dianionischen Liganden treten ausnahmslos vierfach koordiniert auf.



Bei Umsetzung mit anderen Chelatbildnern wie TMEDA oder Bipyridin konnte keine kristalline Verbindung isoliert werden.

Die Löslichkeit der verschiedenen Oligomere wird durch den Zusatz donorhaltiger Lösungsmittel deutlich erhöht. Während sich **4** nur in heißem Toluol löst, lösen sich **5**, **6** und **7** bereits hervorragend in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur. Diese Verbindungen sind thermisch außerordentlich belastbar. **4** zersetzt sich bei 297°C, während die Zersetzungspunkte der anderen Verbindungen erst oberhalb von 300°C liegen.

2.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopischen Daten von **4** bis **7** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist zu erwähnen, daß sich im ^1H -NMR-Spektrum von **4** nur breite Signale finden, was an der Schwerlöslichkeit der Verbindung liegen könnte. Die Phosphor-Wasserstoffkopplung läßt sich deshalb auch nicht bestimmen. Aus dem gleichen Grund konnten für **4** keine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden. Für **4** ergeben sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment für die Phosphanidgruppen eine Verschiebung von $\delta = -265$. Man erhält außerdem zwei weitere Signale bei $\delta = -267$ und $\delta = -331$, was für die Phosphandiidliganden auf unterschiedliche Koordinationszahlen schließen lässt.

Die NMR-Signale von **5**, **6** und **7** sind nahezu identisch. Daraus kann abgeleitet werden, daß die magnetische Umgebung sehr ähnlich sein muß. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man im zu erwartenden Bereich Signale bei $\delta = -331.6$ (**5**), -330.8 (**6**) und -327.1 (**7**). So liegen die Verschiebungen von **1** bei $\delta = -293.8$ und von **2** bei $\delta = -256.0$ und -262.9 .^{8,9} Es tritt jeweils nur eine Resonanz auf, was zu dem Schluß führt, daß alle vorhandenen Gruppen magnetisch äquivalent sind. Die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale liegen durchschnittlich bei $\delta = 24$. Die entsprechende Resonanz des Tri(*isopropyl*)silylphosphans liegt bei $\delta = 21.2$. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum beobachtet man Signale im Bereich von $\delta = 15.9$ bis 20.5 für die *Isopropylgruppen*. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen diese Gruppen bei $\delta = 1.16$ bis 1.21 für die CH- und bei $\delta = 1.37$ für die Methyl-Protonen. Die $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplungen haben Werte von ca. 7 Hz.

	4 (Tol-d ₈)	5 (Tol-d ₈)	6 (Tol-d ₈)	7 (C ₆ D ₆)
^1H	0.65 (m), 1.06 (m), 1.23 (m), 1.28 (m), 1.35 (m)	1.16 (sp, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, CH), 1.37 (d, 6H, Me), 1.51 (br, β -THF), 4.20 (br, α -THF)	1.21 (sp, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, CH), 1.37 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, Me), 1.51 (br, β -THF), 4.20 (br, α -THF)	1.17 (sp, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, CH), 1.38 (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, Me), 3.33/3.69 (DME)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	-	15.89 (m, CH), 20.58 (m, Me), 24.89 (m, β -THF), 69.97 (m, α -THF)	15.86 (m, CH), 20.52 (m, Me), 25.46 (m, β -THF), 67.77 (m, α -THF)	15.90 (s, CH), 20.60 (s, Me), 59.4/72.3 (DME)
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	-	24.13 (m)	23.37 (m)	-
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	-265.0, -266.8, -331.2	-331.6	-330.8	-327.1

Tabelle 1: NMR-Daten von **4**, **5**, **6** und **7**

Im IR-Spektrum von **4** ist eine P-H-Bande bei einer Wellenzahl von 2300 cm^{-1} erkennbar, eine Verschiebung um zwei reziproke Wellenzahlen verglichen mit dem Phosphan.¹⁵

2.1.3. Molekülstrukturen von **4**, **5**, **6** und **7**

4 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe C2/c. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 29 auf Seite 126 zusammengefasst. Eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen findet sich in Tabelle 2. Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome von **4** sind in

Abbildung 1 dargestellt. Das Molekül besitzt eine kristallographische C_2 -Achse, die durch die Atome Mg2 und Mg5 führt. Die über die Symmetrie erzeugten Atome sind durch nachgestellte Grossbuchstaben gekennzeichnet. Die zentrale Einheit ist ein verzerrtes hexagonales Mg_6P_6 -Prisma, analog zu **1**.⁸ Die endocyclischen Mg-P-Abstände haben einen Wert von 245.8 bis 255.9 pm. Die Abstände zwischen den beiden Mg_3P_3 -Ringen variieren zwischen 253.3 pm bei den vierfach koordinierten Phosphoratomen bis 291.2 pm bei den fünffach koordinierten Gruppen am Rand des Hexagons. Vergleichbare Bindungslängen liegen mit 248.6 bis 259.5 pm bei **1** und **8** vor.^{8,14} Wegen des geringeren sterischen Anspruchs der Tri(*isopropyl*)- verglichen mit der Tri(*tertbutyl*)silyl-Gruppe entstehen Koordinationslücken an den Metallzentren. Deswegen befinden sich zwei $Mg[P(H)Si^iPr_3]_2$ -Einheiten über zwei Mg_2P_2 -Ebenen. Die P1-Mg2-P1A- und P5-Mg5-P5A-Bindungswinkel haben einen Wert von 163.0° . Die Mg-P-Bindungen zu den Phosphanidliganden sind 254.8 bis 264.2 pm lang und liegen für Phosphanide im unteren Bereich. Die P-Si-Bindungslängen haben einen durchschnittlichen Wert von 223.9 pm und sind im üblichen Bereich.

Die Molekülstruktur steht mit dem gemessenen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum im Einklang: Man findet drei verschiedene Resonanzen, welche die drei verschiedenen P-Atome in der Röntgenstruktur widerspiegeln: Die Phosphanid-Liganden sowie vier- und fünffach koordinierte Phosphoratome der Phosphanid-Substituenten.

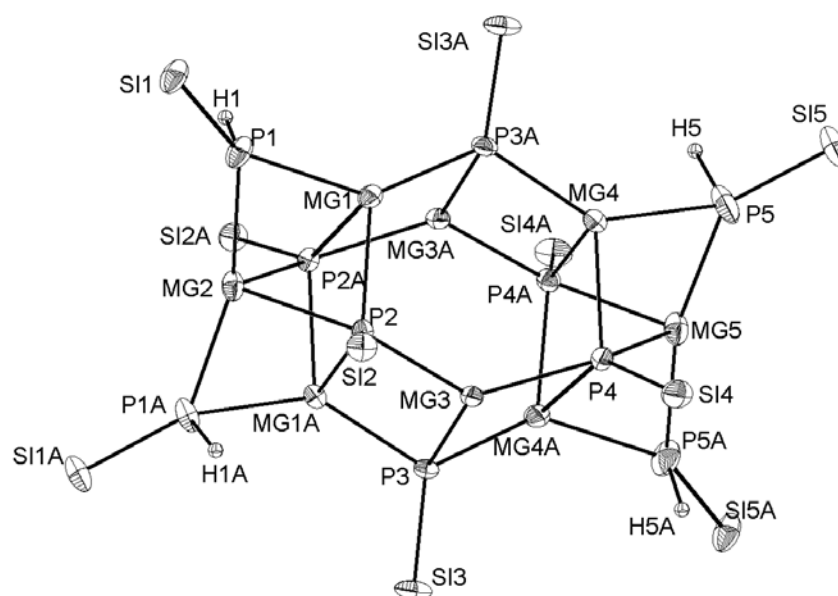


Abbildung 1: ORTEP-Darstellung von **4**; der Übersichtlichkeit halber wurden die *Isopropyl*gruppen nicht dargestellt; die Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

5 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 29 auf Seite 126 zusammengefasst. Eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen findet sich in Tabelle 2. Abbildung 2 zeigt die ORTEP-Darstellung von **5**. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Toluol-Lösungsmittel-Moleküle, die nicht an das Magnesium koordinieren. Die Struktur von **5** zeigt große Ähnlichkeit zu der von **4** und zu $(\text{Ph-C}\equiv\text{N})_4(\text{MgPSi}^t\text{Bu}_3)_6$ **8**, wobei hier die $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Si}^i\text{Pr}_3]_2$ - bzw. Benzonitril-Einheiten durch THF-Liganden ersetzt sind. Dadurch erniedrigt sich der sterische Druck auf das Metallzentrum, was sich in einer Angleichung der Mg-P-Abstände auf 248.7 bis 255.8 pm im Ring und 256.3 bis 260.2 pm zwischen den Ringen bemerkbar macht. Die durchschnittliche Phosphor-Silicium-Bindungslänge beträgt 220.8 pm, Mg-O 205.3 pm. Die Bindungswinkel P-Mg-P variieren zwischen 94.71° zwischen exocyclischen und 139.71° bei endocyclischen Einheiten. Analoges gilt für Mg-P-Mg, wo die Werte zwischen 77.44 und 125.39° liegen.

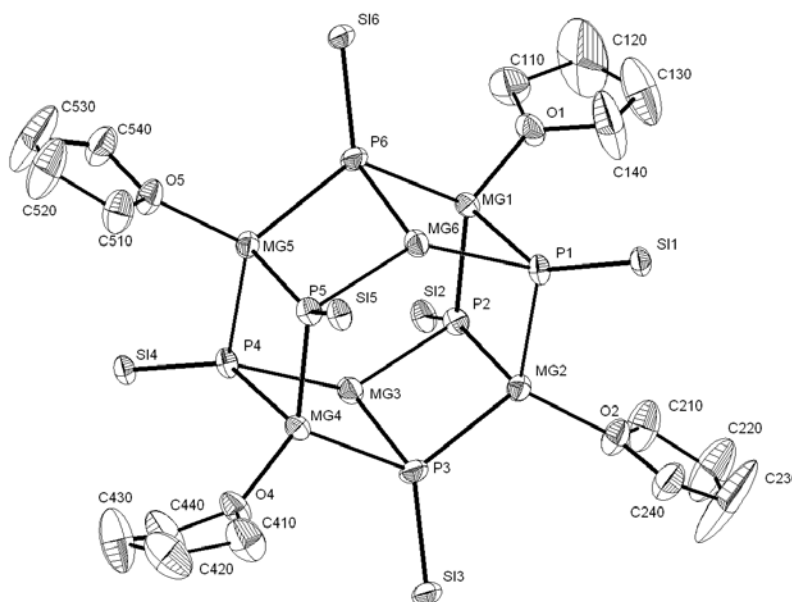


Abbildung 2: ORTEP-Darstellung von **5**; der Übersichtlichkeit halber wurden die *Isopropylgruppen* nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm		
	4	5
Mg-P (endocyclisch)	245.8(2)-255.9(2)	248.65(11)-257.47(14)
Mg-P(exocyclisch)	253.3(2)-291.2(2)	255.33(14)-260.16(14)
Mg-P(H)	254.8(2)-264.2(2)	-
Mg-O	-	204.6(2)-205.9(2)
P-Si	221.3(2)-225.5(2)	220.11(11)-221.59(10)
Bindungswinkel in°		
P-Mg-P	79.48(6)-163.03(12)	94.71(4)-139.71(4)
Mg-P-Mg	64.87(5)-135.89(6)	77.44(4)-125.39(4)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4** und **5**

Die Molekülstrukturen von **6** und **7** sind in den Abbildungen 3 und 4 dargestellt. Dabei sind die symmetriegenerierten Atome durch nachgestellte Großbuchstaben gekennzeichnet. **6** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$, **7** in $I4_1/a$. Die kristallographischen Daten von **6** und **7** sind in Tabelle 30 auf Seite 127, die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter von **7** in Tabelle 31 auf Seite 128 zusammengefasst. Eine Auflistung der wichtigsten Bindungslängen findet sich in Tabelle 3 auf Seite 16.

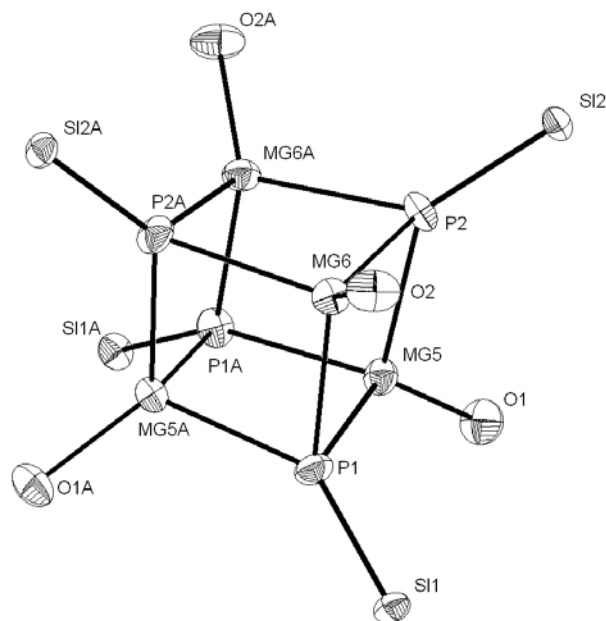


Abbildung 3: ORTEP-Darstellung von **6**; der Übersichtlichkeit halber wurden die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Die asymmetrische Einheit von **6** besteht aus einem Mg_2P_2 -, bei **7** aus einem MgP -Fragment. Die Strukturen lassen sich als leicht verzerrte Mg_4P_4 -Würfel beschreiben. Die Koordinationszahlen der Magnesium- bzw. Phosphoratome betragen jeweils vier. Jedes Magnesiumatom ist von drei Phosphor- und einem Sauerstoffatom, jedes Phosphoratom von drei Magnesium- und einem Siliciumatom umgeben. Die Mg-P-Bindungslängen haben Werte von 253.0 bis 255.2 pm bei **6** und von 253.0 bis 255.4 pm bei **7**. Man kann eine deutliche Angleichung der Bindungslängen aufgrund der höheren Symmetrie im Vergleich zu **4** und **5** erkennen.

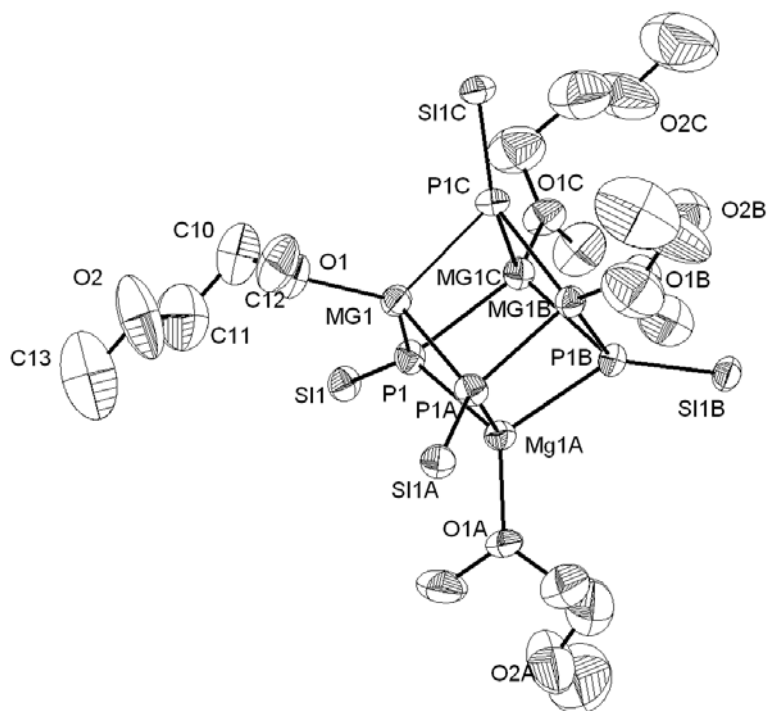


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung von **7**; der Übersichtlichkeit halber wurden die *Isopropylgruppen* nicht dargestellt; die Thermaellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Die P-Si-Abstände betragen hier 218.4 pm (**6**) und 218.8 pm (**7**). Dies bedeutet eine deutliche Verkürzung dieser Bindungen im Vergleich zu **4** und **5**. Die längsten Bindungen treten bei den Phosphanidliganden von **4** auf, da aufgrund der niedrigeren negativen Ladung am Phosphor eine Verringerung der elektrostatischen Anziehung zwischen P und Si stattfindet.

Die Bindungslängen zwischen den Metallzentren und den Sauerstoffatomen betragen durchschnittlich 203.2 pm (**6**) bzw. 203.4 pm (**7**).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **7** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

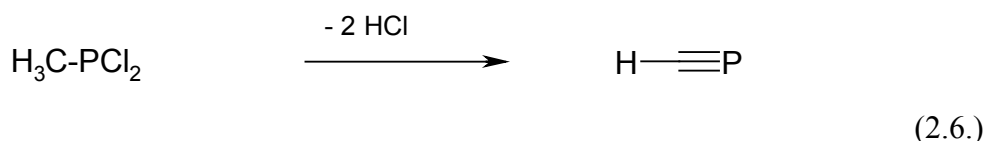
Bindungslängen in pm		
	6	7
Mg-P	253.0(4)-255.2(16)	253.0(4)-255.4(4)
Mg-O	202.9(9)-203.5(4)	203.4(6)
P-Si	218.4(13)	218.8(3)
Bindungswinkel in °		
P-Mg-P	97.70(2)-99.16(2)	97.80(11)- 98.51(11)
Mg-P-Mg	80.37(2)-81.53(2)	80.99(11)-81.51(11)

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 6 und 7

2.2. Phosphaethinolate der Erdalkalimetalle

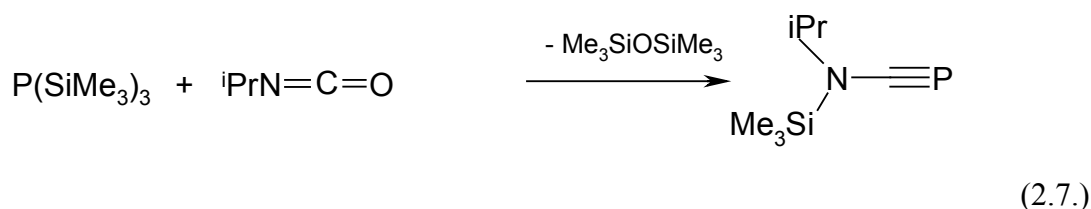
2.2.1. Einleitung

Phosphasubstituierte Acetylene sind seit einiger Zeit von Interesse. Die erste Verbindung dieser Art war das von *Gier et al.* erstmals 1961 publizierte *Phosphaacetylen*.¹ Dabei wurde PH_3 über Graphitelektroden geleitet. Neuere Synthesemethoden benutzen Flashpyrolyse von MePCl_2 bei $700\text{-}900^\circ$ (Gl. 2.6.):²

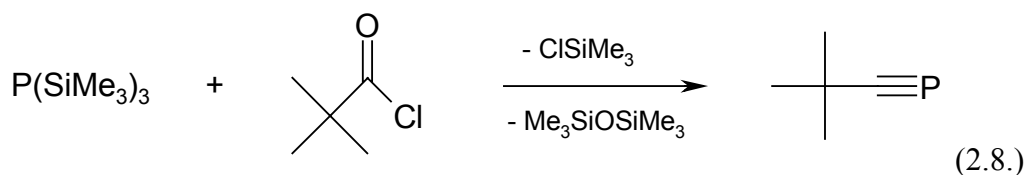


Phosphaacetylen ist allerdings nur bis -124°C stabil. Andere Beispiele für solche Verbindungen sind $\text{MeC}\equiv\text{P}$, $\text{EtC}\equiv\text{P}$ und $\text{PhCH}_2\text{C}\equiv\text{P}$, die durch Umlagerung aus PH_2 -substituierten Acetylenen entstehen.³

Durch Eliminierung von Hexamethyldisiloxan lässt sich 1-[(*Isopropyl*)trimethylsilyl]amino-2-phosphaethin aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Ameisensäure-(*isopropyl*)imid darstellen (Gl.2.7.):⁴

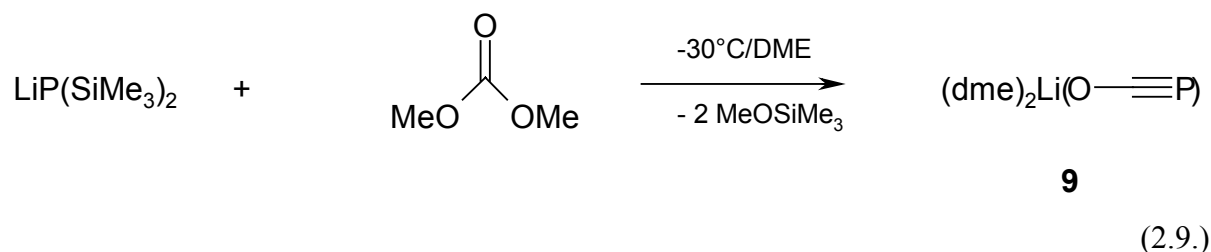


1981 konnten *Becker et al.* ebenfalls aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und *Tert*-butylcarbonsäurechlorid das bei Raumtemperatur stabile 1-*Tert*butyl-2-phosphaacetylen synthetisieren (Gl. 2.8.):⁵

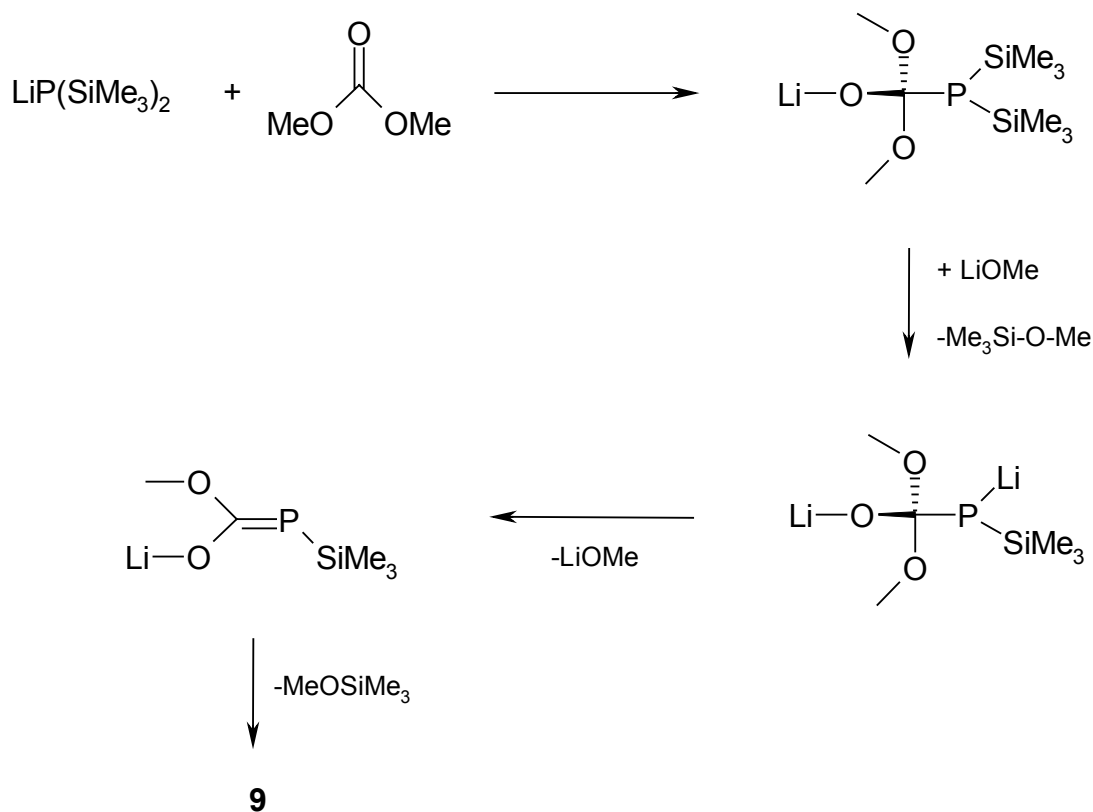


Über diesen Syntheseweg waren dann eine Vielzahl von *Phosphaacetylenen* zugänglich.²

In einer analogen Reaktion konnten *Becker et al.* 1992 das Etheraddukt von Lithium-2-phosphaethinolat **9** darstellen.⁶ Ausgehend von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und Dimethylcarbonat erhält man bei -30°C Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-2-phosphaethinolat **9** (Gl 2.9.):



Dabei wurde folgender Additions-Eliminierungs-Mechanismus vorgeschlagen:

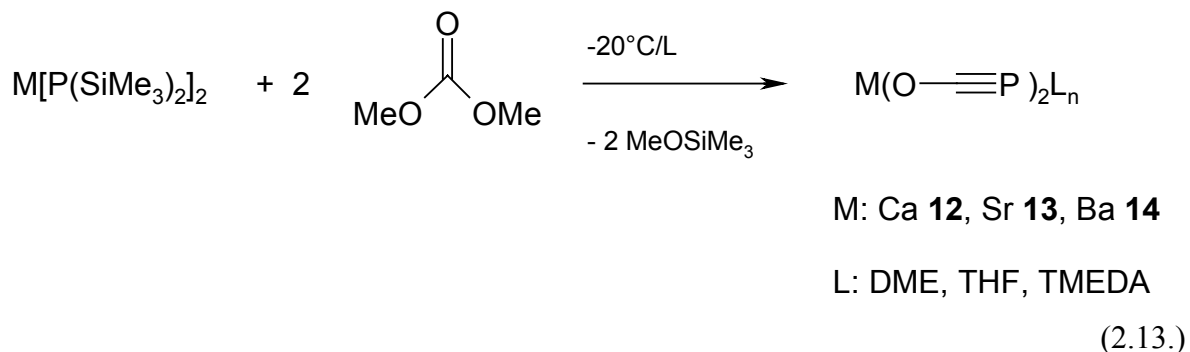


Schema 4: Mechanismus der Bildung von **9**

Zunächst greift das Phosphoratom am Carbonylkohlenstoffatom an. Durch Addition von Lithiummethanolat und anschließender Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether erhält man einen Dilithium-*phosphaortho*-kohlen säureester, der unter Eliminierung von

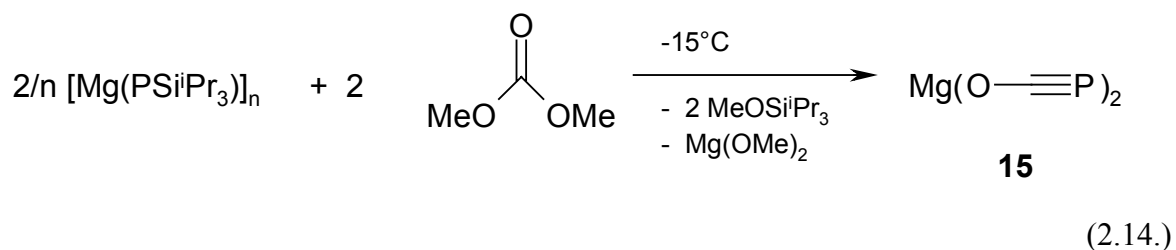
2.2.2. Synthese von Erdalkalimetall-bis(2-phosphaethinolaten)

Die Calcium-, Strontium- und Bariumphosphanide reagieren ähnlich wie die Phosphanide der Alkalimetalle nach Gleichung 2.13. :¹⁰

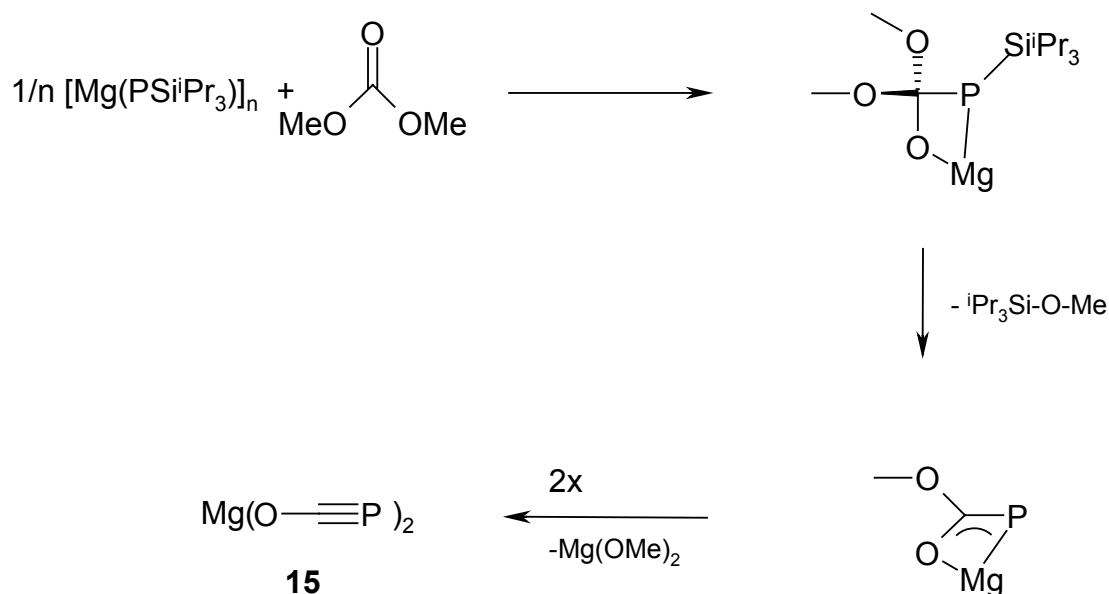


Die Reaktion lässt sich in verschiedenen Lösungsmitteln durchführen. So ist eine Umsetzung in THF, DME und TMEDA möglich. Wie bei den Alkalimetallverbindungen fällt hier zunächst ein Niederschlag aus, bei dem es sich um die Methanolate handelt.⁶ Ebenso wie bei den Alkalimetall-*phosphaethinolaten* tritt beim Auftauen bis 0°C eine Farbänderung zu Kaminrot bis Dunkelrot auf. Die entstandenen Verbindungen sind extrem empfindlich und zersetzen sich nach wenigen Tagen in etherischer Lösung und sofort beim Trocknen im Hochvakuum. Auch eine Temperaturerhöhung über 0°C führt innerhalb von zwei Tagen zur Zersetzung.

Die Darstellung von Magnesium-bis(2-phosphaethinolat) **15** erfolgt ausgehend von *in situ* dargestelltem Magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid (Gl. 2.14.):¹⁰



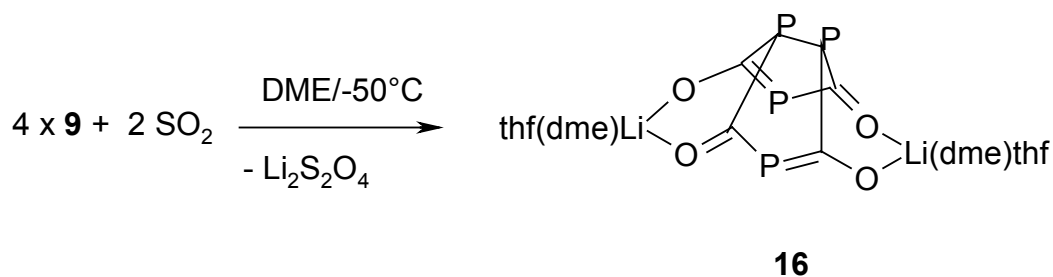
Die Reaktion lässt sich außer in den Donor-Lösemitteln auch in Toluol durchführen. Der Mechanismus sollte im Gegensatz zu den Phosphaniden leicht verändert verlaufen:

Schema 5: Mechanismus der Bildung von **15**

Es entstehen pro Äquivalent Magnesium-bis[2-*phosphaethinolat*] je zwei Äquivalente Methoxytri(*isopropyl*)silan und ein Äquivalent Magnesiumdimethanolat, was der Beobachtung entspricht, daß mehr Niederschlag als bei den anderen Reaktionen ausfällt.

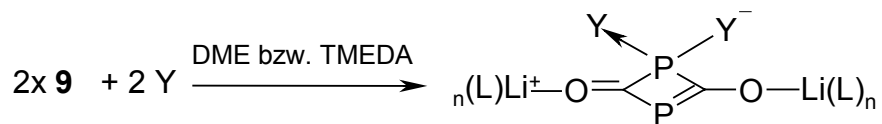
2.2.3. Versuche zur Reaktivität

Während die Chemie von Alkyl-C≡P-Verbindungen eingehend untersucht wurde,^{2,11,12,13} ist die Reaktivität von OC≡P-Anionen hingegen bis auf wenige Beispiele nicht sehr ausgiebig erforscht. Alkalimetall-*phosphaethinolate* können sowohl Metathese- als auch Redoxreaktionen eingehen. So reagiert **9** mit Schwefeldioxid zur Käfigverbindung **16** (Gl. 2.15.):¹⁴



(2.15.)

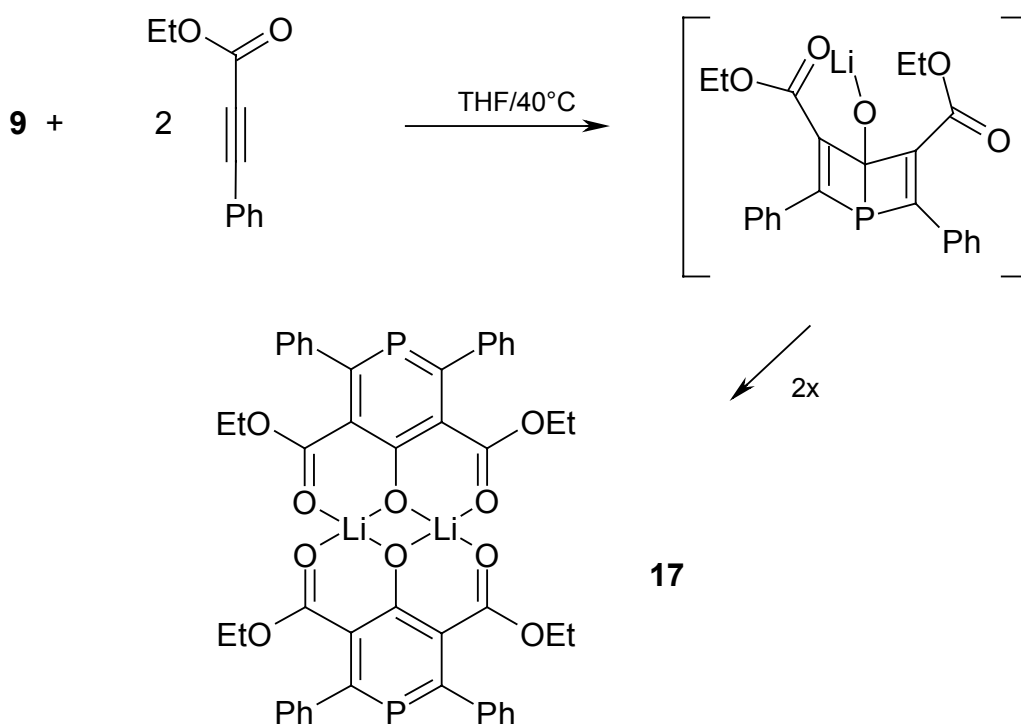
Mit Chalkogenen bilden sich *phosphasubstituierte Vierringe* (Gl. 2.16.):⁷



Y: S, Se, Te

(2.16.)

Mit polaren Ethinen lassen sich [2+2]-Cycloadditionen durchführen. So bildet sich aus Lithium-*phosphaethinolat* **9** mit Phenylacetylen-carbonsäureethylester das Phosphinin **17** (Gl. 2.17.):⁷

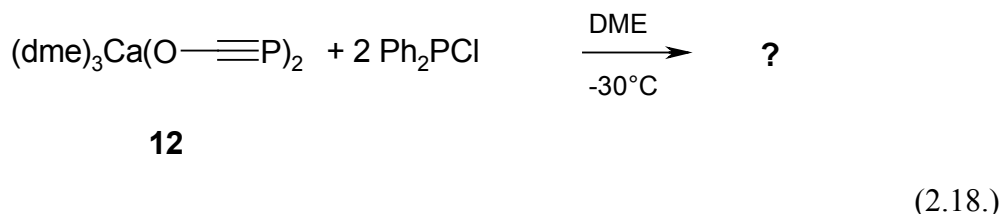


(2.17.)

Mit $(\eta^5\text{Cp}^*)(\text{CO})_2\text{FeBr}$ entsteht unter Lithiumbromidabspaltung rotes 1,3-Diferro-1,3-diphosphethan-2,4-dion.¹⁵

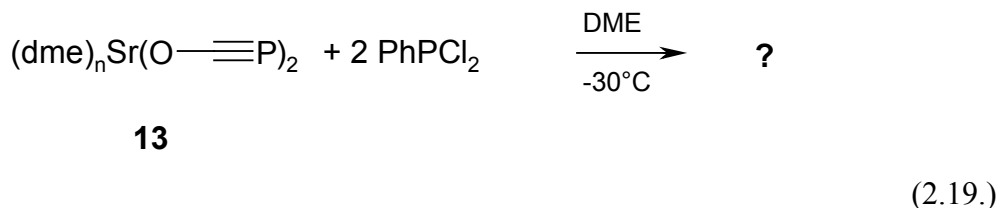
Es stellte sich die Frage, ob Erdalkalimetall-bis(2-*phosphaethinolate*) ein ähnliches Verhalten wie die Alkalimetallverbindungen zeigen.

Da die Ausgangsverbindungen nicht isoliert werden konnten, wurden sie *in situ* dargestellt. Umsetzung von **12** mit Diphenylchlorphosphan führt zu keiner isolierbaren Verbindung (Gl. 2.18.):



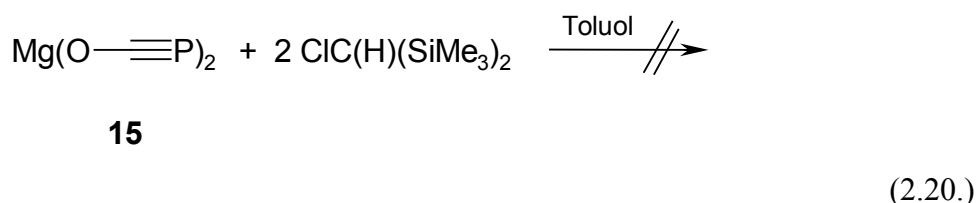
So kann zwar Farbänderung von Rot nach Orange und Auftreten eines farblosen Niederschlages festgestellt werden, NMR-spektroskopisch kann allerdings kein einheitliches Produkt beobachtet werden.

Setzt man **13** mit Phenyldichlorsilan um, so erhält man ein ähnliches Ergebnis (Gl. 2.19.):



Auch hier tritt eine Farbänderung auf, und es können ebenfalls nur Zersetzungsprodukte festgestellt werden.

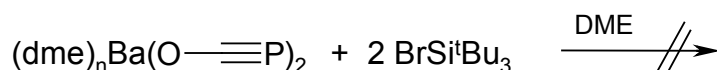
Umsetzung von **15** mit $\text{ClC}(\text{H})(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁶ führt auch bei Auftauen auf Raumtemperatur zu keiner Reaktion (Gl. 2.20.):



Nach Angaben von *Becker* führt die Umsetzung von Tri(*isopropyl*)silylchlorid mit Alkalimetall-OCP-Verbindungen zu nicht identifizierbaren Ölen.⁷ Deshalb musste für die Synthese von Tri(*isopropyl*)siloxy-2-*phosphaethin* **11** eine andere Strategie angewandt werden (siehe Gl. 2.10.).^{8,9} Die Tri(*tertbutyl*)silylgruppe¹⁷ ist sperriger als die

Tri(*isopropyl*)silylgruppe und sollte in der Lage sein, eine Polymerisation oder Oligomerisierung des OCP-Anionen-Fragmentes zu verhindern.

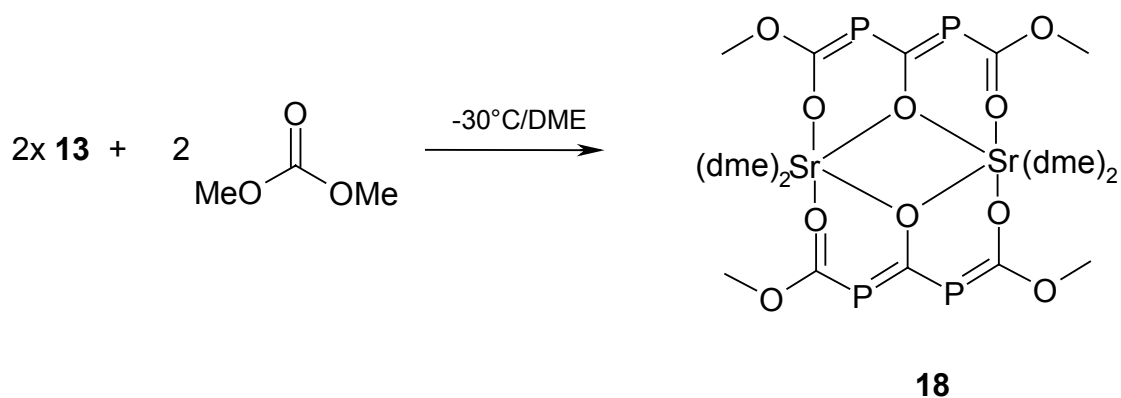
Allerdings führt die Umsetzung von Tri(*tertbutyl*)silylbromid¹⁸ mit **14** zu keiner Reaktion. Selbst nach Erhitzen konnte NMR-spektroskopisch immer noch Tri(*tertbutyl*)silylbromid detektiert werden, während sich **14** zersetzt (Gl. 2.21.):



14

(2.21.)

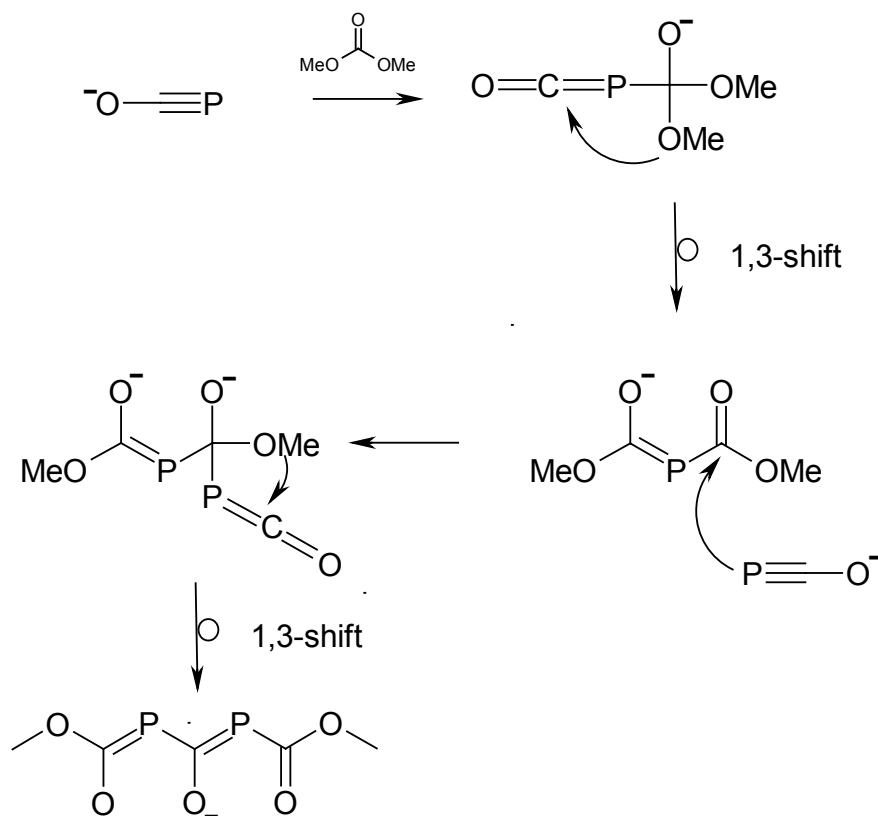
Lagert man die Lösung von Strontium-bis(-2-*phosphaethinolat*) **13** mehrere Wochen bei -30°C , so erhält man farblose Kristalle in sehr geringer Ausbeute. Nach Durchführung der Röntgenstrukturanalyse wurde allerdings festgestellt, daß es sich dabei nicht um **13**, sondern um ein Produkt aus einer Weiterreaktion mit Dimethylcarbonat handelt (Gl. 2.22.):



18

(2.22.)

Die Bildung von dimerem Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphospha-1,7-dioxaheptatrienid-4-olat **18** dürfte über einen nukleophilen Angriff ähnlich dem bei der Bildung von OCP⁻ ablaufen:



Schema 6: Mechanismus der Bildung des Anions von **18**

Zunächst wird Dimethylcarbonat nukleophil vom OCP-Anion angegriffen, wobei sich ein *Phosphaortho*-kohlen säurediemethylester-Derivat bildet. Das durch 1,3-Umlagerung der Methanolatgruppe entstehende Bis(methoxycarbonyl)phosphanid ist als Lithiumverbindung bereits bekannt.¹⁹ Erneuter OCP^- -Angriff führt zu einem Di-*phospha*ketendianion. Durch neuerliche 1,3-Methanolat-Wanderung bildet sich schließlich **18**. Auch bei der Bildung von **16** wurde bereits ein ähnlicher Mechanismus postuliert.⁷

2.2.4. Spektroskopische Charakterisierung

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen liegen bei $\delta = -362.3$ bis -373.3 . Bei Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-(2-*phospha*ethinolat) **9** liegt die Verschiebung im ähnlichen Bereich bei $\delta = -383$, bei 1-Tri(*isopropyl*)siloxy-2-*phospha*ethin **11** bei $\delta = -370$.^{7,8,9} Bei den Erdalkalimetallverbindungen ist keine Systematik im Verlauf der Verschiebungen erkennbar. So besitzt Strontium-bis(2-*phospha*ethinolat) **13** die größte Hochfeldverschiebung, während

die Verschiebung der Bariumverbindung **14** im tiefsten Feld liegt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen konnten nicht detektiert werden. Die NMR-Daten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$
12	-369.6
13	-373.2
14	-362.3
15	-371.3

Tabelle 4: ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **12**, **13**, **14** und **15**

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-*phosphaethinolat*) **12** ist in Abbildung 5 dargestellt.

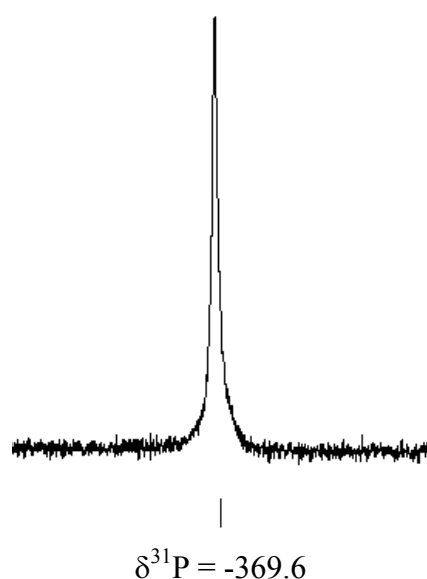


Abbildung 5: ^{31}P -NMR-Spektrum von **12**

IR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalyse konnten nicht aufgenommen werden, da sich die Verbindungen beim Trocknen im Hochvakuum zu nicht identifizierbaren Produkten zersetzen. Ebenso konnten aufgrund der äußerst niedrigen Ausbeute an Kristallen dem Dimeren Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphospha-1,7-dioxaheptatrienid-4-olat **18** keine Signale und Banden zugeordnet werden.

2.2.5. Molekülstruktur von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-phosphaethinolat)

12

Durch Einengen der DME-Lösung von **12** und Lagern bei -30°C erhält man farblose Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_1$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 32 auf Seite 129, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5 aufgelistet. Die Molekülstruktur von **12** ist in Abbildung 6 dargestellt.

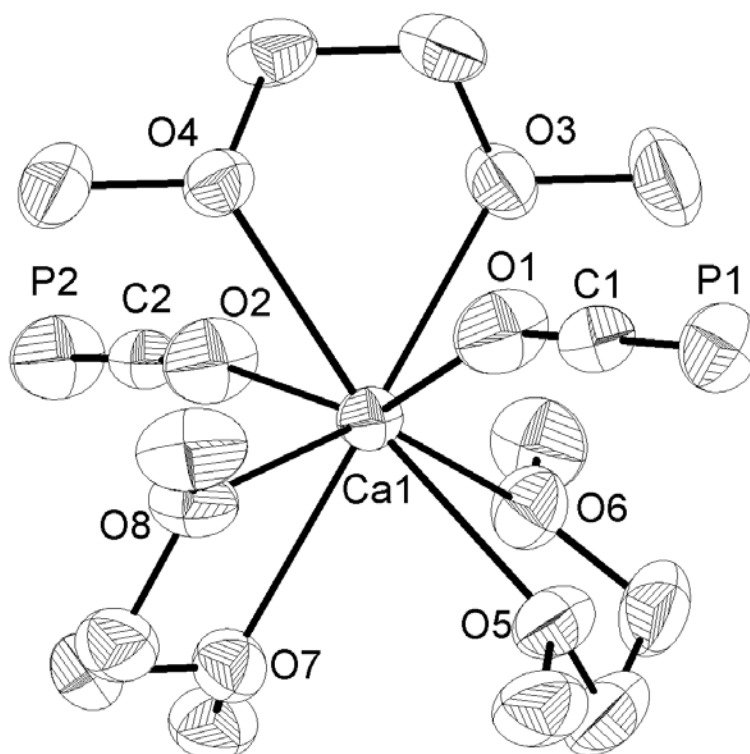


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung von **12**; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt; die Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Das Calciumatom ist von acht Sauerstoffatomen umgeben. Die Bindungslängen Ca1-O1 (235.8 pm) und Ca1-O2 (233.5 pm) sind kürzer als die Bindungsabstände des Calciums zu den Sauerstoffatomen der DME-Liganden (243.8 bis 255.4 pm). Dies liegt an der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Calciumkation und den OCP-Anionen. Das Koordinationspolyeder, welches das Calciumatom umgibt, lässt sich am besten als verzerrt quadratisches Antiprisma bezeichnen (siehe Abbildung 7):

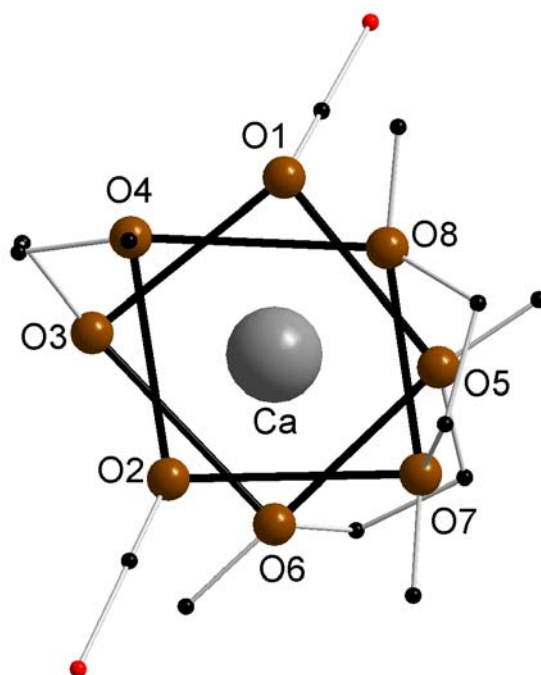
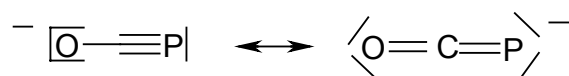


Abbildung 7: Darstellung des Kugelstabmodells von **12** als verzerrt quadratisches Antiprisma

Aufgrund dieser Symmetrie ist der Winkel O1-Ca1-O2 auf 142.73° gestaucht. Die Ca1-O1-C1- (154.6°) und Ca1-O2-C2-Einheiten (165.1°) sind ebenfalls gewinkelt. Dies findet man auch im ([18]-Krone-6)calcium-bis(triphenylsilyl)acetylid²⁰ und in den Erdalkalimetall-bis[pentacarbonyl(cyano)]metallaten(0) von Chrom, Molybdän und Wolfram.²¹ Die Gründe dafür sind vermutlich Packungseffekte, deren Ursachen wiederum in der ionischen Natur von **12** liegen. Bei Bis(dimethoxyethan-*O,O'*)lithium-(2-*phosphaethinolat*) **9** hat der Winkel Li1-O1-C1 einen Wert von 170.7° .⁶

Die OCP-Anionen sind mit Winkeln von 179.2° und 179.9° praktisch linear. Die Bindungslängen O1-C1 und O2-C2 betragen 120.7 und 119.9 pm. Die C-O-Bindungen von **9** und Kalium-2-*phosphaethinolat* **10** sind 119.8 bzw. 118.9 pm lang.^{6,7} Insgesamt liegen sie im Bereich von C-O-Doppelbindungen (119 bis 123 pm).²² Diese Tatsache und die für Kohlenstoff-Phosphordreifachbindungen eher langen C-P-Abstände von 157.5 pm (P=C: 167 pm, P≡C: 153 pm.)²³ sprechen für einen hohen Anteil einer ketenartigen Grenzstruktur:



Schema 7: Mesomere Grenzstrukturen des Anions von **12**

Im Vergleich dazu besitzt **9** eine C-P-Bindungslänge von 155.5 pm,⁶ (*Tertbutyl*)-2-*phosphaacetylen* von 154.2 pm^{24,25} und Di(*isopropyl*)amino-2-*phosphaacetylen* von 155.2 pm.^{26,27} Die längste C-P-Bindung in diesem Umfeld besitzt die Kaliumverbindung **10** mit 159.7 pm, weil die OCP-Anionen die Kaliumkationen verbrücken und so ein eindimensionaler Polymerkomplex aufgebaut wird.⁷

Bindungslängen in pm			
Ca1-O1	235.8(2)	O1-C1	120.7(3)
Ca1-O2	233.5(2)	O2-C2	119.9(3)
Ca-O(DME)	243.38(2)-	C1-P1	157.5(2)
	255.4(2)	C2-P2	157.5(2)
Bindungswinkel in °			
O1-Ca1-O2	147.73(7)	O1-C1-P1	179.2(2)
Ca1-O1-C1	154.6(2)	O2-C2-P2	179.9(3)
Ca1-O2-C2	165.1(2)		

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **12**

2.2.6. Molekülstruktur von dimerem Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O*)strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphasa-1,7-dioxaheptatrienid-4-olat **18**

Durch Einengen der DME-Lösung von **13** und Lagern bei –30°C erhält man farblose Kristalle von **18**. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 32 auf Seite 129 zusammengefasst. **18** kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe *Pbca*. Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Molekülstruktur von **18** ist in Abbildung 7 dargestellt. Die symmetriegenerten Atome sind durch nachgestellte Großbuchstaben gekennzeichnet.

Jedes der Strontiumatome ist von acht Sauerstoffatomen umgeben, der zentrale Sr₂O₂-Vierring ist streng planar. Die Struktur ist ähnlich der von **17**.⁷ Dort sind die Lithiumatome allerdings wegen des kleineren Ionenradius von fünf O-Atomen umgeben.

Die Bindungsabstände Sr-O variieren, je nach Art des Sauerstoffatoms. So haben die Bindungslängen zu den Keton-O-Atomen einen Wert von annähernd 249 pm für die endständigen Atome und 250.0 pm bzw. 254.4 pm für die verbrückenden O-Atome in der

Mitte. Zu den DME-Sauerstoffatomen betragen die Abstände 260.9 bis 268.9 pm. Der Unterschied von bis zu 19 pm liegt einerseits in der größeren elektrostatischen Wechselwirkung als auch am stärkeren Chelateffekt der dreizähligen Anionen im Vergleich zum zweizähligen Neutralliganden. Der Winkel Sr1-O5-Sr1A hat einen Wert von 108.5° . Die C3-O3- und C7-O7-Bindungen sind 122 bis 123 pm lang und liegen somit im Bereich delocalisierter Doppelbindungen von Carboxylaten (124 bis 125 pm).²² Bei **17** haben die entsprechenden C-O-Bindungen eine Länge von 121 pm.⁷ Die kurzen C-O-Bindungen und die P-C-Bindungslängen deuten auf eine Delokalisierung der negativen Ladung hin. Letztere haben Werte von ca. 179 bis 180 pm. Sie stehen zwischen einer P-C-Einfach- (187 pm) und einer Doppelbindung (167 pm).²³

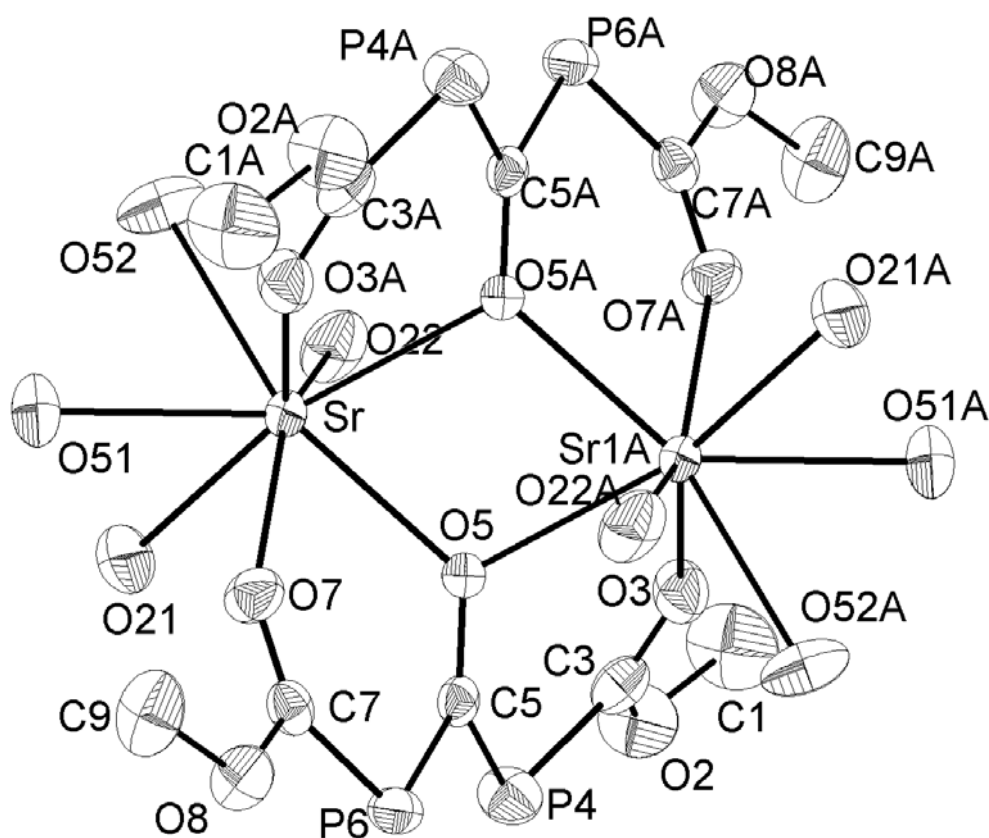


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von **18**; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome und die Kohlenstoffatome der DME-Liganden nicht dargestellt; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Thermal ellipsoide beträgt 50%

Die C-O-Bindung zum Brückensauerstoffatom O5 hat eine Länge von 129.5 pm und ist damit im Bereich von Enol-Einfachbindungen.²² Damit dürfte die zweite negative Ladung hauptsächlich an diesem Atom lokalisiert sein. Bei **17** liegt die entsprechende Bindungslänge

bei 129 pm. Die Bindungen C1-O2/C9-O8 und C3-O2/C7-O8 haben mit 142 bis 144 pm bzw. 136 pm charakteristische Längen für C-O-Bindungen mit sp^2 - bzw. sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.²² Das Anionengerüst ist leicht verzerrt wie die Torsionswinkel C3-O3-C5-O5 (34.1°), C3-O3-C7-O7 (56.7°) und C5-O5-C7-O7 (22.7°) zeigen.

Bindungslängen in pm			
Sr-O3	249.2(2)	C3-P4	180.0(3)
Sr-O3A	249.2(2)	P4-C5	178.9(3)
Sr-O5	250.0(2)	C5-O5	129.5(3)
Sr-O5A	254.1(2)	C5-P6	178.9(3)
Sr-O7	249.6(2)	P6-C7	179.0(3)
Sr-O(DME)	260.9(2)- 268.9(2)	C7-O7	121.9(3)
C1-O2	144.4(4)	C7-O8	136.6(3)
O2-C3	136.1(4)	O8-C9	142.3(4)
C3-O3	122.5(4)		
Bindungswinkel in °			
Sr-O3-C3	136.8(2)	O2-C3-P4	110.2(2)
Sr-O7-C7	137.9(2)	O8-C7-P6	108.9(2)
Sr-O5-C5	129.9(2)	C3-P4-C5	101.5(1)
Sr-O5-Sr1A	108.5(7)	C5-P6-C7	102.6(1)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **18**

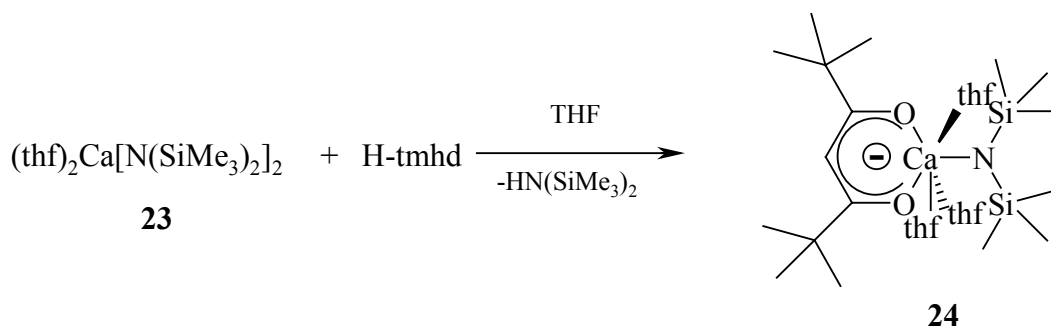
2.3. Diketonatderivate des Calciumamids

2.3.1. Einleitung

β -Diketonat-Komplexe der schwereren Erdalkalimetalle sind eine erst vor kurzem entdeckte Verbindungsklasse. Eine der ersten Verbindungen dieser Art war das wasserstabile $\text{Ba}_5(\text{tmhd})_9(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})$ von *Turnipseed*.^{1,2} Die Abkürzung „tmhd“ steht dabei für den Liganden 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion-4-at. In Methanol gelangt man zu monomerem $[\text{Ba}(\text{tmhd})_2(\text{MeOH})_3] \cdot \text{MeOH}$.³ Mit 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-propandion („H-hfpd“) erhält man $\text{Ca}_2(\text{hfpd})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ und $[\text{Ba}(\text{hfpd})_2(\text{H}_2\text{O})]_\infty$.⁴ In wasserfreiem Hexan entsteht aus $\text{Ca}(\text{OEt})_2 \cdot 4(\text{EtOH})$ und H-tmhd der vierkernigen Komplex $[\text{Ca}_4(\text{tmhd})_4(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_4]$ **19**.⁵ Ebenfalls aus $\text{Ca}(\text{OEt})_2 \cdot 4(\text{EtOH})$ zugänglich ist $[\text{Ca}_2(\text{tmhd})_2(\text{OAr}_n)_2(\text{EtOH})_2]$ **20**.⁶ Durch analoge Reaktionsführung und Zugabe von *Isopropoxyethanol* lässt sich $[\text{H}_2\text{Ba}_4(\text{tmhd})_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^i\text{Pr})_4]$ darstellen.⁷ Beim Arbeiten unter Wasser- und Sauerstoffausschluss gelangt man zu ROH-freien Diketonaten. Aus Barium oder Bariumdi(*isopropoxylat*) und H-tmhd erhält man $[\text{Ba}(\text{tmhd})_2]_2$ und durch Zugabe einer Lewisbase wie Ammoniak oder Diethylether Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ba}_2(\text{tmhd})_4\text{L}_2]$.^{7,8} Triglyme-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{tmhd})_2(\text{triglyme})]$ (M = Ca **21**, Ba) sind aus $\text{M}(\text{OEt})_2 \cdot 4(\text{EtOH})$ und H-tmhd in wasserfreiem n-Hexan zugänglich.⁹ Ebenso sind solvensfreie Komplexe wie $[\text{Ca}(\text{tmhd})_2]_3$ **22**,¹⁰ $[\text{Sr}(\text{tmhd})_2]_3 \cdot (\text{H-tmhd})$ ¹¹ und $[\text{Ba}(\text{tmhd})_2]_4$ isolierbar.^{11,12,13}

2.3.2. Synthese

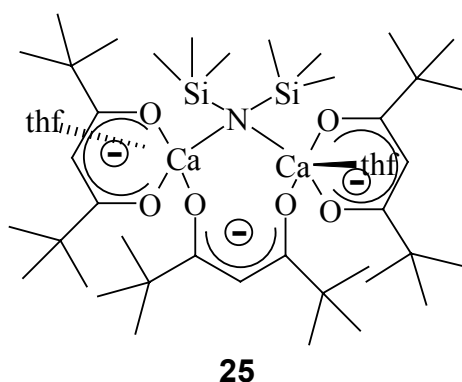
Gingen bisherige Syntheserouten immer von den Erdalkalimetallalkoholaten als Edukte für Diketonate aus, sollte das leicht aus $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und Calcium zugängliche $(\text{thf})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **23**¹⁴ aufgrund der größeren Basizität und der besseren Löslichkeit in gesättigten Kohlenwasserstoffen geeigneter für Metallierungsreaktionen sein. Bei einer äquimolaren Umsetzung von **23** und H-tmhd isoliert man nach Gleichung 2.23. den einkernigen Komplex Bis(tetrahydrofuran-O)-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium[bis(trimethylsilyl)amid] **24**:

**24**

(2.23.)

24 schmilzt bei Temperaturen über 4°C und bildet beim Trocknen im Hochvakuum ein braunes Harz.

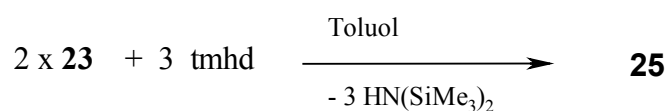
Setzt man bei der Synthese H-tmhd im geringen Überschuß ein, so erhält man farblose Kristalle, die bei Raumtemperatur nicht schmelzen. Durch Röntgenstrukturanalyse ist es gelungen, die Struktur dieser Verbindung aufzuklären:

**25**

Schema 8: Lewisformel von **25**

Dabei haben zwei Äquivalente von **23** mit drei tmhd-Liganden unter Entstehung von zwei Äquivalenten Hexamethyldisilazan reagiert.

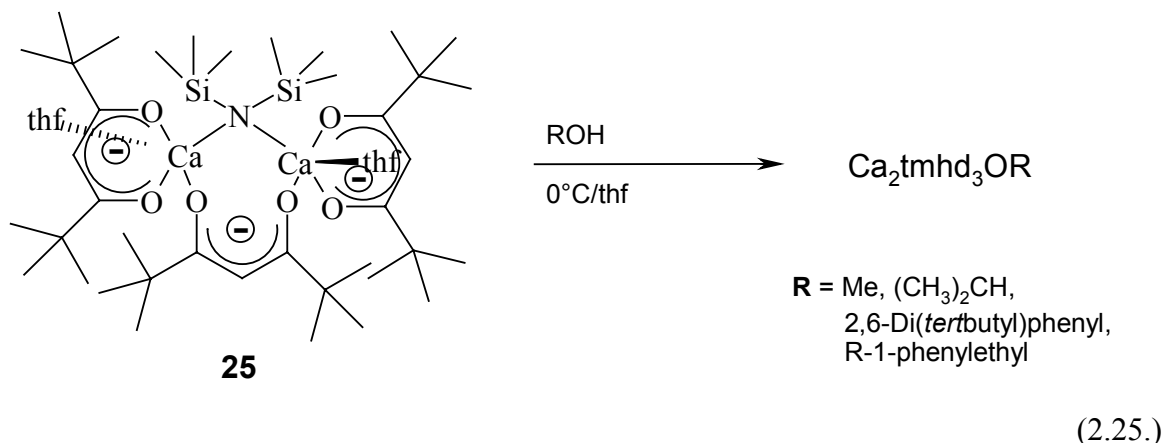
Durchführung der Reaktion in Toluol im Molverhältnis 2:3 führt zu Bis[(tetrahydrofuran-O)-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ-bis(trimethylsilyl)amid][μ-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25** in Ausbeuten von 80% (Gl. 2.24.):



(2.24.)

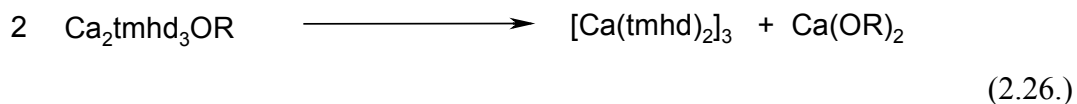
2.3.3. Versuche zur Reaktivität

Umsetzungen von **25** mit verschiedenen Alkoholen sollte zu den entsprechenden Alkoholaten führen. So wurden Metallierungsreaktionen mit Methanol, *Isopropanol*, 2,6-Di(*tert*butyl)phenol und R-1-Phenylethanol durchgeführt (Gl. 2.25):



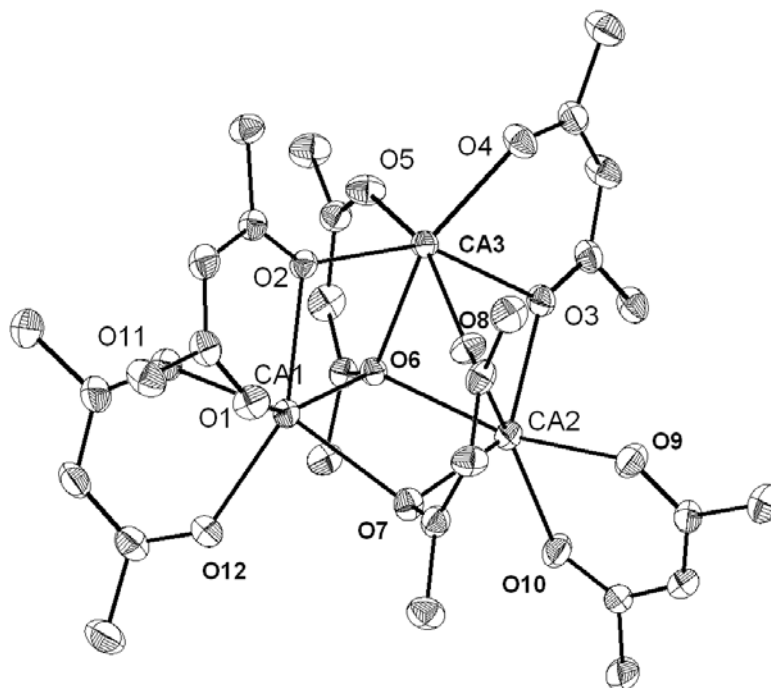
Gibt man zu Lösungen von **25** in THF bei Raumtemperatur jeweils die äquimolare Menge an einfachen, sterisch weniger anspruchsvollen Alkoholen wie Methanol und *Isopropanol*, so kann zunächst vollständige Umsetzung festgestellt werden. NMR-spektroskopisch können die Edukte nicht mehr detektiert werden. Kristallisiert man das Produkt allerdings aus Toluol aus, so kann man lediglich $[\text{Ca}(\text{tmhd})_2]_3$ **22**¹⁰ eindeutig als Produkt mittels Röntgenstrukturanalyse identifizieren. Ein Vergleich der gemessenen Zelldaten ist in Tabelle 7 dargestellt. Eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **22** findet sich in Abbildung 9.

Im Gleichgewicht zwischen Alkoholaten und β -Diketonaten kristallisiert bevorzugt das β -Diketonat aus, so daß das Alkoholat nach Gleichung 2.26. dismutiert.:

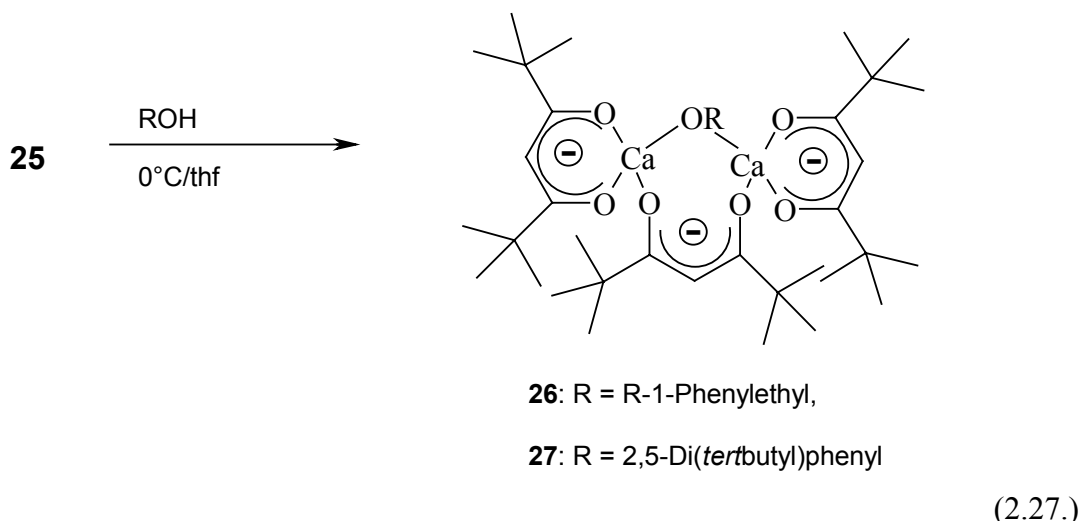


Allerdings konnte die Struktur der Alkoholate nicht aufgeklärt werden, da eine vollständige Abtrennung nicht gelingt.

	Lit.: ¹⁰	gemessen:
a [Å]	20.023	20.1477
b [Å]	19.638	19.7273
c [Å]	18.906	19.0017
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7434	7552
Z	4	4

Tabelle 7: Vergleich der gemessenen kristallographischen Daten von **22** mit den LiteraturwertenAbbildung 9: ORTEP-Darstellung von **22**; die Methylgruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt

Bei den größeren Alkoholen 2,6-Di(*tert*butyl)phenol und R-1-Phenylethanol folgt keine Dismutierung, die Alkoholate bleiben in der Form $\text{Ca}_2\text{tmhd}_3\text{OR}$ erhalten (Gl. 2.27.):



Bei **26** können noch 0.5 Äquivalente Hexamethyldisilazan als Addukt nachgewiesen werden. Die genaue Struktur der entstandenen Produkte konnte nicht mittels Röntgenbeugungsmethoden aufgeklärt werden, allerdings weisen NMR-spektroskopische Experimente und Elementaranalyse eindeutig daraufhin, daß die Strukturen analog zu der von **25** sind.

2.3.4. Spektroskopische Charakterisierung

Im ^1H -NMR-Spektrum von **24** erhält man ein Singulett bei $\delta = 0.19$ für die Methylprotonen der Silylgruppen. Die Verschiebung für die tmhd-Methylgruppen liegt bei $\delta = 1.13$. Für **19** liegt das Signal bei $\delta = 1.27$, für **20** bei $\delta = 1.09$. Die THF-Verschiebungen treten bei $\delta = 1.51$ und 3.57 auf. Das Proton des α -C-Atoms ergibt eine Resonanz bei $\delta = 5.64$ (**19**: $\delta = 5.88$, **20**: $\delta = 5.66$). Die jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale liegen bei $\delta = 5.42$ (SiMe_3), 25.40 (β -THF), 28.46 (CMe_3), 40.69 (CMe_3), 67.65 (α -THF), 89.00 (COCH) und 199.19 (CO). Die entsprechenden Signale von **19**, **20** und **21** liegen im selben Bereich.^{5,6,9} Das Signal im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = -15.72$, eine Hochfeldverschiebung von 1 ppm gegenüber **23**.

Für **25** erhält man im ^1H -NMR-Spektrum für die Trimethylsilylgruppen ein Singulett bei $\delta = 0.53$. Das entspricht einer Tieffeldverschiebung um 0.34 ppm gegenüber **20**. Auch die *tert*butylprotonen sind gegenüber **20** ins tiefe Feld verschoben, nämlich um 0.13 ppm auf

$\delta = 1.26$. Die Verschiebung der α -C-Protonen liegt bei $\delta = 5.89$. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale liegen ähnlich denen von **20**. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von **25** ist gegenüber **24** um 7.8 ppm ins tiefe Feld verschoben, was eine andere Umgebung des Amidliganden andeutet.

Die NMR-Daten von **24** und **25** sind in Tabelle 8 abgebildet.

	24(C₆D₆)	25(C₆D₆)
^1H	0.19 (s, 18H, SiMe ₃), 1.13 (s, 18H, CMe ₃), 1.51 (β -THF), 3.57 (α -THF), 5.68 (s, 1H, COCH)	0.53 (s, 18H, SiMe ₃), 1.26 (s, 54H, CMe ₃), 1.37 (β -THF), 3.63 (α -THF), 5.89 (s, 3H, COCH)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	5.42 (SiMe ₃), 25.4 (β -THF), 28.46 (CMe ₃), 40.69 (CMe ₃), 67.65 (α -THF), 89.00 (COCH), 199.29 (CO)	5.12 (SiMe ₃), 25.25 (β -THF), 28.63 (CMe ₃), 41.11 (CMe ₃), 68.09 (α -THF), 91.24 (COCH), 200.84 (CO)
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	-15.89	-7.98

Tabelle 8: NMR-Daten von **24** und **25**

Bei den NMR-Daten von **26** sind im Gegensatz zu bisher veröffentlichten Verbindungen zwei magnetisch nicht äquivalente tmhd-Liganden erkennbar. Die Signale bei $\delta = 1.09$ und 1.10 sind Singulets und weisen Integrale von 36 bzw. 18 Protonen auf. Dies entspricht gegenüber **25** einer Hochfeldverschiebung von 0.14 bzw. 0.13 ppm. Bei $\delta = 1.39$ beobachtet man ein Dublett für die Methylprotonen des Ethylrestes mit einer Kopplung von $^3J_{\text{H-H}} = 5.95$ Hz, die im üblichen Bereich für Wasserstoffkopplungen liegt.¹⁵ Die Signale für die THF-Liganden liegen bei $\delta = 1.76$ bzw. 3.72. Bei $\delta = 4.94$ erhält man ein Quartett für das Methinproton. Für die CH-Protonen der tmhd-Gruppen erhält man zwei verschiedene Signale bei $\delta = 5.53$ und 5.58. Dies entspricht gegenüber **26** einer Hochfeldverschiebung von 0.36 bzw. 0.31 ppm. Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum sind in Abbildung 10 dargestellt

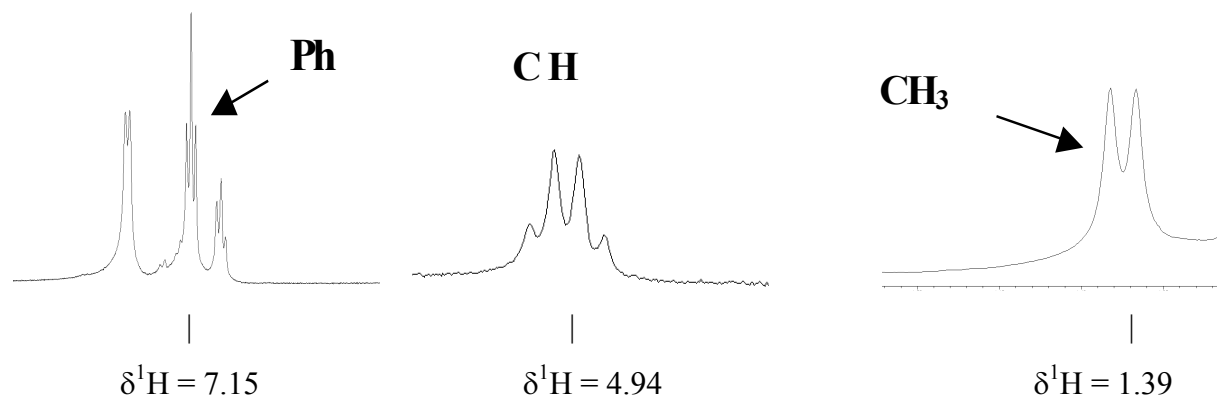


Abbildung 10: Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **26**; dargestellt sind die Signale für den R-1-Phenylethanolatliganden

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind analog zu denen von **25**. Man erhält auch hier Signale für zwei magnetisch unterschiedliche tmhd-Gruppen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **27** erhält man im Gegensatz zu **26** nur ein Singulett bei $\delta = 1.09$. Für die Protonen an den α -C-Atomen hingegen erhält man zwei Signale: Eines bei $\delta = 5.54$ mit einem Integral für zwei Protonen und eines bei $\delta = 6.06$ mit einem Integral für ein Proton. Für die Arylprotonen erhält man ein Triplett bei $\delta = 6.71$ für das *para*-H-Atom und ein Dublett bei $\delta = 7.09$ für die beiden *meta*-H-Atome. Die Kopplungskonstante beträgt $^3J_{\text{H-H}} = 2.1$ Hz. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale treten bei einer analogen Verschiebung auf wie die von **26**. Man erhält nur ein Signal für die Methylgruppen des tmhd-Liganden, jedoch je zwei Signale für die CO-Kohlenstoffatome.

Die NMR-Daten von **26** und **27** sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

	26(THF- <i>d</i> ₈)	27(THF- <i>d</i> ₈)
¹ H	0.03 (s, 9H, SiMe ₃), 1.09 (s, 36H, CMe ₃), 1.10 (s, 18H, CMe ₃), 1.76 (β-THF), 1.39 (d, 3H, ³ J = 5.95 Hz, Ph(CH)Me), 3.72 (α-THF), 4.94 (q, 1H, ³ J _{H-H} = 5.95 Hz, Ph(CH)Me), 5.53 (s, 2H, COCH), 5.58 (s, 1H, COCH), 7.04 (m, 1H, <i>p</i> -Ph), 7.15 (m, 2H, <i>m</i> -Ph), 7.31 (m, 2H, <i>o</i> -Ph)	1.09 (s, 54H, CMe ₃ -tmhd), 1.41 (s, 18H, CMe ₃ -Ph), 1.72 (β-THF), 3.72 (α-THF), 5.54 (s, 2H, COCH), 6.06 (s, 1H, COCH), 6.71 (t, 1H, ³ J _{H-H} = 2.1 Hz, <i>p</i> -H-Ph), 7.09 (d, 2H, ³ J _{H-H} = 2.1 Hz, <i>m</i> -H-Ph).
¹³ C{ ¹ H}	24.8 (β-THF), 25.5 (PhCH(Me)O), 28.3/28.4 (CMe ₃), 40.5/40.6 (CMe ₃), 67.3 (α-THF), 70.2 (PhCH(Me)O), 87.6/88.0 (COCH), 125.3/125.7/127.3/147.3 (Ph), 197.8/ 198.0 (CO, tmhd)	26.0 (β-THF), 28.3(CMe ₃ -tmhd), 29.7 (CMe ₃ -Ph), 34.2 (CMe ₃ -Ph), 40.5 (CMe ₃ -tmhd), 67.3 (α-THF), 87.7 (COCH), 119.6/ 124.4/ 137.1/ 152.7 (Ph), 194.5/198.1 (CO)
²⁹ Si{ ¹ H}	2.29	-

Tabelle 9: NMR-Daten von **26** und **27**

2.3.5. Molekülstrukturen von **24** und **25**

24 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe P2₁/n. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 33 auf Seite 130, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 34 auf Seite 130 aufgelistet.

24 besitzt ein Zentralatom mit einer verzerrt oktaedrischen Umgebung. In Abbildung 11 ist das Kugelstabmodell dargestellt. Das Calciumatom ist von drei THF- und zwei tmhd-Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom umgeben, wobei das Diketonat als Chelatligand auftritt. Aufgrund der verglichen mit (thf)₂Ca[N(SiMe₃)₂]₂ **23** höheren Koordinationszahl sind die Bindungslängen Ca-N und Ca-O (THF) größer.

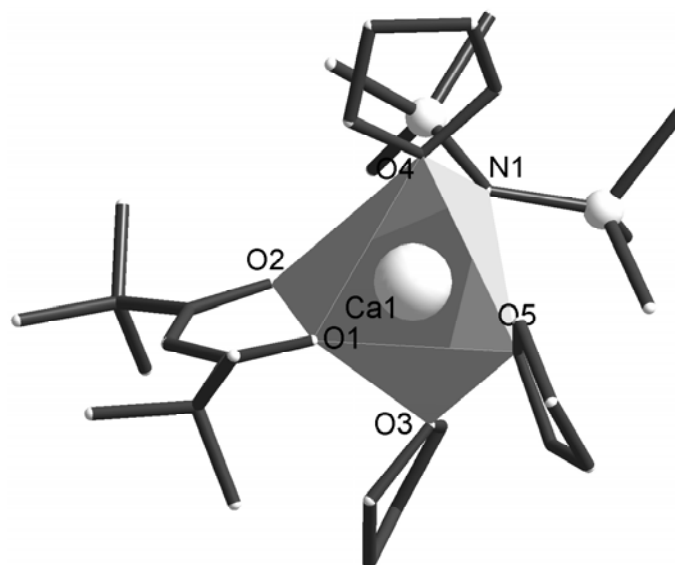


Abb. 11.: Darstellung des Kugelstabmodells von **24** als verzerrtes Oktaeder

Die Calcium-Sauerstoffabstände der Keton-Sauerstoffatome variieren zwischen 230.1 und 232.0 pm. Bei $[\text{Ca}(\text{tmhd})_2(\text{triglyme})]$ **21** liegen die Ca-O-Abstände bei 235-238 pm.⁹ Der Grund für die Bindungsverkürzung liegt in der stärkeren Anziehung durch den Amidliganden im Vergleich zum tmhd-Anion, wo die negative Ladung über den Ring delokalisiert ist und sich daher auf mehrere Atome verteilt. Die Ca-N-Bindung ist 237.7 pm lang. Die C-O-Bindungslängen des tmhd-Fragmentes betragen 126.1 bzw. 129.4 pm. Damit liegen sie im Bereich zwischen C-O-Einfach- und –Doppelbindungen.¹⁶ Bei **21** haben die entsprechenden Bindungen eine durchschnittliche Länge von 124 pm.⁹ Die Bindungsverlängerung ist auf die sterische Anspannung im Molekül durch die Verbrückung zurückzuführen. Die Bindungen C5-C6 bzw. C6-C7 sind 139.5 pm lang und im ähnlichen Bereich wie bei **21**. Damit sind sie um 14 pm kürzer als eine durchschnittliche C-C-Einfachbindung und um 6 pm länger als eine Doppelbindung.¹⁷ Dies spricht für die in Gleichung 2.23. angedeutete Bindungssituation. Dafür spricht auch, daß C6 mit einer Winkelsumme 359.8° planar von drei Atomen koordiniert ist. Die Bindungswinkel O-Ca-O variieren von 74.2° bei O1-Ca1-O2 bis 167.5° bei O3-Ca1-O4. Die Winkel Ca-O-C betragen 135.5 bzw 136.9°

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 10 aufgelistet.

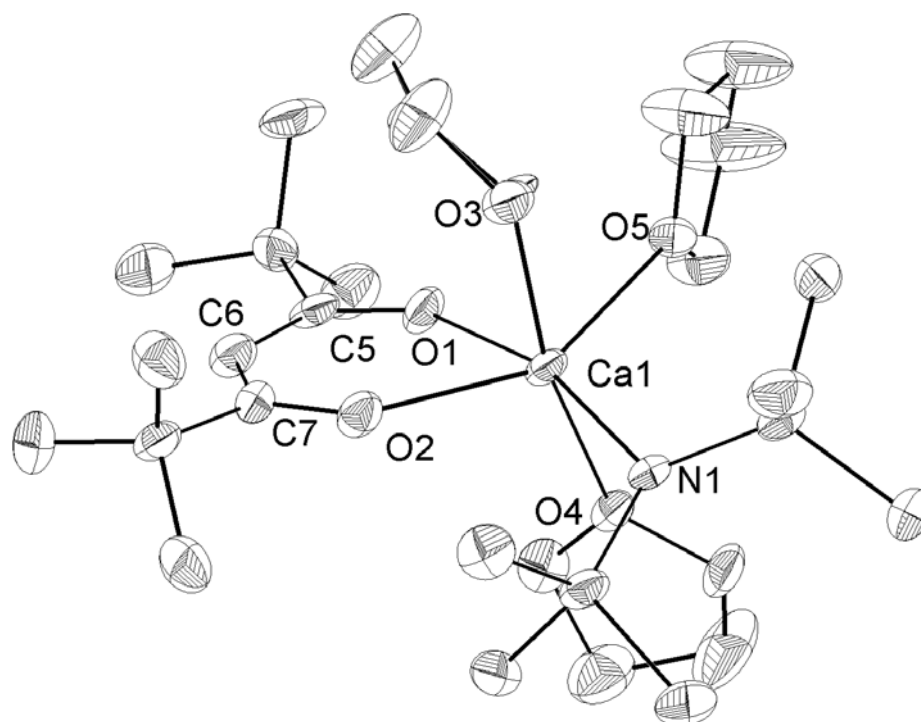


Abb. 12: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **24**; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm		
Ca(1)-O(1): 232.0(6)	Ca(1)-N(1): 237.7(6)	O(2)-C(7): 129.4(9)
Ca(1)-O(2): 230.1(6)	Si(1)-N(1): 166.9(7)	C(5)-C(6): 139.5(11)
Ca(1)-O(3): 243.5(6)	Si(3)-N(1): 172.3(6)	C(6)-C(7): 138.2(11)
Ca(1)-O(4): 239.8(6)	Si-C: 184.8(9)-189.3(9)	C _q -C _{Me} : 149.6(11)-
Ca(1)-O(5): 247.0(6)	O(1)-C(5): 126.1(10)	154.7(11)
Bindungswinkel in °		
O(1)-Ca(1)-O(2): 74.2(2)	Ca-O-C(tmhd): 135.5(5),	O-C-C (tmhd): 113.7(8)
O(1)-Ca(1)-N(1): 165.4(2)	137.0(6)	- 123.3(9)
O(2)-Ca(1)-N(1): 97.3(2)	Si1-N1-Si3: 122.0(4)	C5-C6-C7: 127.7(9)
C-Si-C: 103.5(4)-108.1(4)		

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24**

25 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 33 auf Seite 130, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 35 auf Seite 131 aufgelistet.

Bei **25** handelt es sich um ein Dimer, wobei die beiden Calciumatome über einen Amid- und einen tmhd-Liganden verknüpft sind. Man kann das Molekül als Einheit zweier verzerrter flächenverknüpfter Oktaeder betrachten, wie es in Abbildung 13 dargestellt ist:

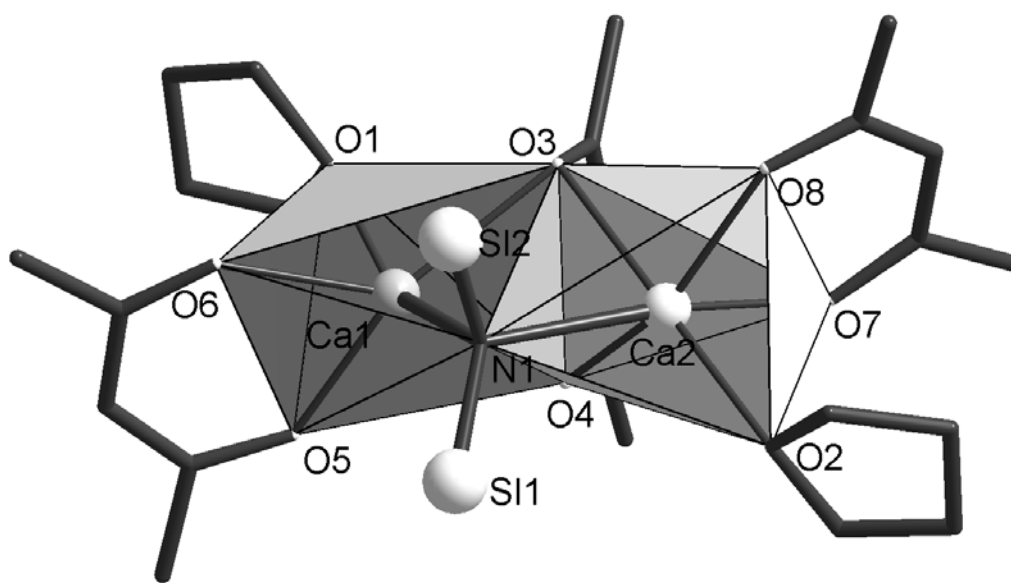


Abb. 13: Darstellung des Kugelstabmodells von **25** als flächenverknüpfte Oktaeder

Dabei liegen die beiden Calciumatome in den jeweiligen Zentren dieser Oktaeder und die Ebene O3-N1-O4 bildet die verknüpfende Fläche aus. Jedes Calciumatom ist von vier tmhd-Sauerstoffatomen und einem THF-Liganden sowie einem Stickstoffatom koordiniert. Die Ca–O-Bindungslängen betragen 225.9 bis 231.5 pm für die terminalen und 239.7 bzw. 248.1 pm für die verbrückenden tmhd-Einheiten. Vergleichbare Bindungslängen terminaler tmhd-Liganden von $[\text{Ca}_4(\text{tmhd})_4(\text{OEt})_4(\text{EtOH})_4]$ **19** liegen bei 226 bis 236 pm,⁵ bei $[\text{Ca}(\text{tmhd})(\text{OAr}_n)(\text{EtOH})_2]$ **20** sind die Bindungslängen bei verbrückenden Liganden 233 bis 240 pm lang.⁶ Die entsprechenden Abstände von **22** haben Werte von 224 bis 229 pm bei terminalen und 231 bis 245 pm bei verbrückenden Gruppen.¹⁰ Die O–Ca–O-Winkel zwischen Calcium und den Sauerstoffatomen eines einzelnen tmhd-Liganden sind für das verbrückende tmhd mit 66.0° um durchschnittlich 9° kleiner als für die endständigen. Die entsprechenden Winkel für die endständigen Liganden betragen 75.8° bzw. 76.3° . Die Ca–N-Bindungen sind 246.5 bzw. 251.2 pm lang und damit um 8.8. bzw. 13.5 pm länger als bei **24**. Verglichen mit **23** bedeutet dies eine Bindungsverlängerung um 17 bis 21 pm. Dies lässt sich durch die

sterische Spannung erklären, weil die sperrigen tmhd-Liganden das Stickstoffatom vom Metallzentrum wegdrängen. Der Winkel Ca1-N1-Ca2 hat einen Wert von 85.4° . Die ORTEP-Darstellung von **25** ist in Abbildung 14 abgebildet. Eine Aufzählung der wichtigsten Bindungslängen und –winkel findet sich in den Tabellen 11 und 12.

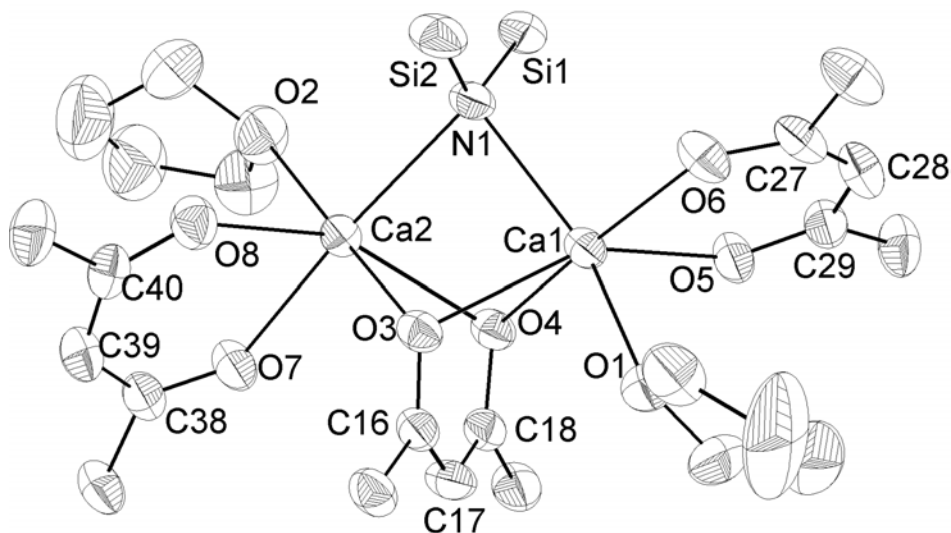


Abb. 14: ORTEP-Darstellung von **25**; die Wasserstoffatome und Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm		
Ca(1)-O(1): 243.7(2)	Ca(2)-O(2): 241.8(2)	Si(1)-N(1): 166.9(7)
Ca(1)-O(3): 248.06(18)	Ca(2)-O(3): 244.76(18)	Si(3)-N(1): 172.3(6)
Ca(1)-O(4): 239.8(6)	Ca(2)-O(4): 239.73(16)	Si-C: 184.8(9)-189.3(9)
Ca(1)-O(5): 226.36(18)	Ca(2)-O(7): 231.51(18)	C _q -C _{Me} : 150.0(6)-154.7(4)
Ca(1)-O(6): 229.19(19)	Ca(2)-O(8): 225.88(19)	C(16)-O(3): 127.3(3)
Ca(1)-N(1): 246.5(2)	Ca(2)-N(1): 251.2(2)	C(18)-O(4): 129.9(3)
C(29)-O(5): 127.3(3)	C(38)-O(7): 125.9(3)	C(16)-C(17): 141.4(4)
C(27)-O(6): 126.8(3)	C(40)-O(8): 126.3(3)	C(17)-C(18): 138.2(4)
C(28)-C(29): 138.8(4)	C(38)-C(39): 140.1(4)	
C(27)-C(28): 140.5(4)	C(39)-C(40): 140.0(4)	

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen von **25**

Bindungswinkel in °		
O5-Ca1-O6: 76.29(7)	Ca1-N-Ca2: 85.38(6)	O-C-C _{tmhd} : 113.7(8) -
O4-Ca1-O3: 66.02(6)	Si1-N1-Si3: 122.0(4)	123.3(9)
O8-Ca2-O7: 75.82(7)	C-Si-C: 103.5(4)- 108.1(4)	C-C-C6: 121.2(9), 123.0(8)
O4-Ca2-O3: 67.14(6)		C5-C6-C7: 127.7(9)

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel von **25**

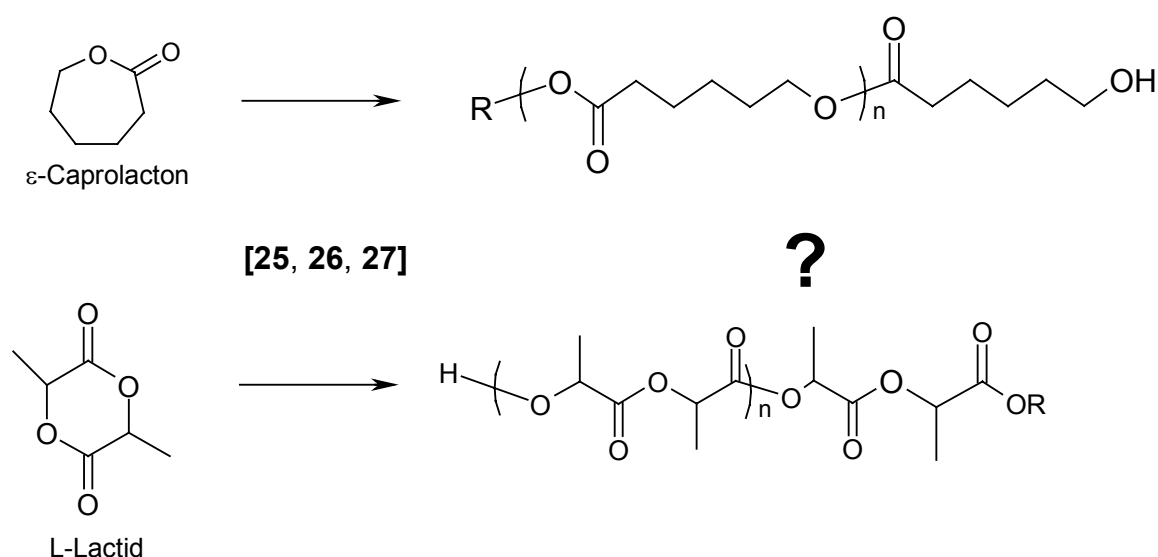
2.3.6. Katalytische Untersuchungen

Katalyse für ringöffnende Polymerisationen von Lactonen und Lactiden ist seit längerer Zeit von großem Interesse bei der Synthese von biologisch abbaubaren Polyestern,¹⁸ besonders für medizinische und pharmazeutische Anwendungen und in Bezug auf ihre Umweltverträglichkeit.^{19,20} Die Verwendung metallorganischer Verbindungen mit sperrigen Liganden bringt folgende Vorteile:

- Sperrige Liganden unterdrücken Nebenreaktionen, v.a. inter- und intramolekulare Veresterungen.²¹
- Die katalytische Aktivität kann durch Ligandenmodifizierungen gesteuert werden.²²
- Durch Katalyse kann Enantio- oder Diastereoselektivität in einer Weise induziert werden, so daß Polylactide mit steuerbarer Stereochemie aus racemischen und/oder Mesolactiden gebildet werden.^{23,24,25,26}

Calciumamide haben sich als besonders effektiv als Polymerisationsstarter bei cyclischen Estern in Anwesenheit von Alkoholen erwiesen. Dabei konnte festgestellt werden, daß es sich um eine „lebende“ Polymerisation handelt, d.h. die Polymerisation wird fortgesetzt, wenn man erneut Monomer zusetzt.^{27,28} Der besondere Vorteil dieser Verbindungen besteht v.a. in der toxischen Unbedenklichkeit, die sie für medizinische und pharmazeutische Anwendungen, z.B. als Knochenersatzstoffe, besonders interessant macht.

25, **26** und **27** wurden in Bezug auf ihre katalytische Aktivität bei Polymerisationen von L-Lactid und ϵ -Caprolacton in THF bei Raumtemperatur getestet.²⁹

Schema 9: Polymerisationsreaktionen mit **25**, **26** und **27**

Dabei zeigen die Verbindungen **25** und **26** gute katalytische Aktivität, während **27** sich als inaktiv herausstellte.

Bei **25** tritt sehr schnell Gelbildung aufgrund der Polymerisation ein. Die Polymere besitzen hohe Molekulargewichte und breite Molmassenverteilungen. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte am Ende des Polymers kein Amid als Rest **R** entdeckt werden, was mit bisherigen Untersuchungen mit $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_3$ und $(\text{thf})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2$ übereinstimmt.^{27,30} **25** ist also ein echter Katalysator. Ein hohes Monomer/Katalysator-Verhältnis führt bei Verwendung von **25** zu hohen Molmassen der Polymere. So erhält man bei einem Verhältnis M_0/I_0 (ϵ -Caprolacton) von 750 zu 1 ein Polymer mit M_n von 1.67×10^5 g/mol.

Bei **26** sind die Molmassen der entstandenen Polymere niedriger und vom Verhältnis Monomer/**26** abhängig. Am Ende der Polymerisate konnte die R-1-Phenylethanolatgruppe detektiert werden. Das beweist, daß **26** als eigentlicher Polymerisationsstarter fungiert, und nicht als echter Katalysator wirkt. Das NMR-Spektrum des entstandenen ϵ -Caprolacton-Polymers (ϵ -CL) ist in Abbildung 15 dargestellt.

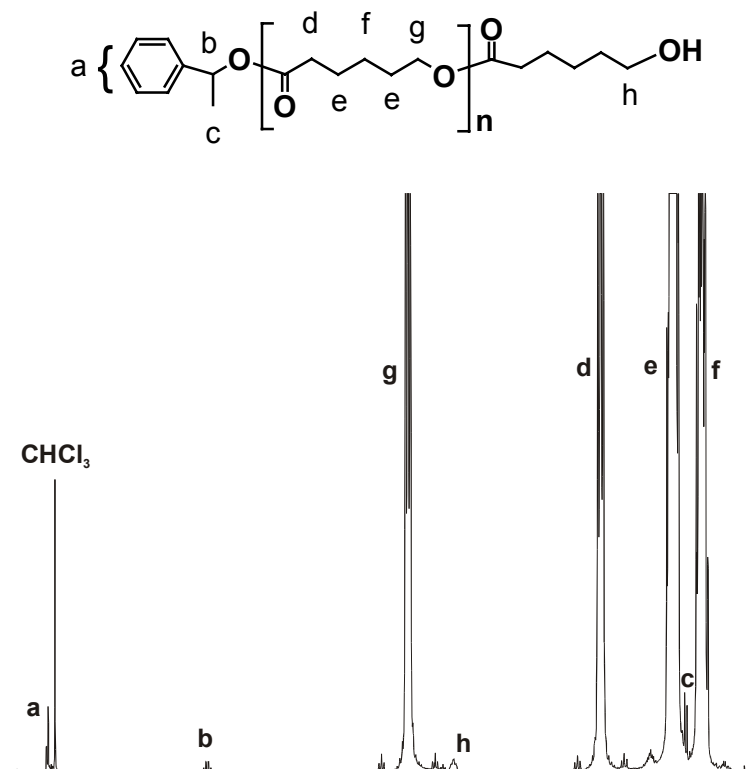


Abb. 15: ¹H NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Poly-ε-CL initiiert durch **26**

Der Grad der Polymerisation (DP) steht in linearem Verhältnis zur Monomeren-Konversion (Abbildung 16):

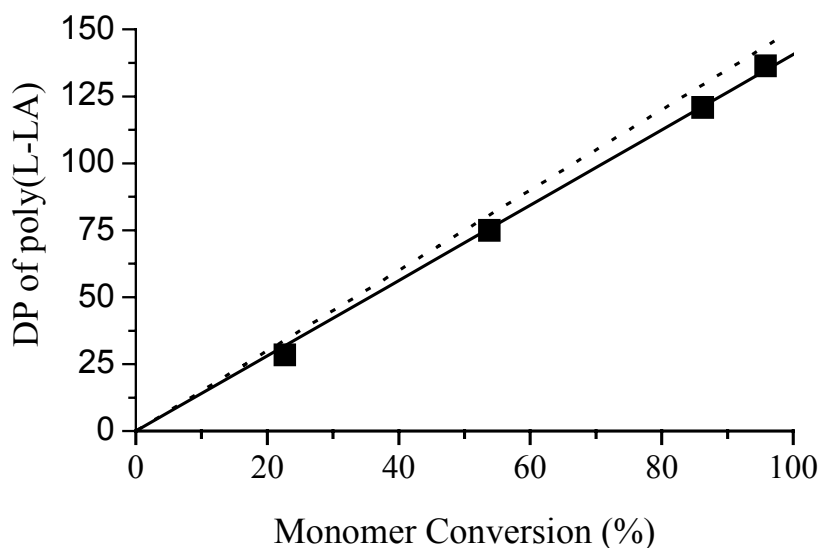


Abb. 16: DP von Poly(L-LA) gegen Monomer-Konversion mit **26** in THF bei Raumtemperatur. $[M]_0 = 1.5$ mol/L, $[M]_0/[I]_0 = 150/1$ (mol/mol). Gepunktete Linie: Theoretische Werte. (■) Daten ermittelt durch ¹H-NMR Endgruppen-Analyse

Die kinetischen Messungen zeigen, daß die Vermehrung von der Polymerisationszeit in erster Ordnung abhängt, mit einer Steigung von 0.146 (ϵ -CL) und 0.0285 min^{-1} (L-LA). Dies deutet auf eine konstante Anzahl von aktiven Spezies und auf keine vorhandene Terminierungsreaktion hin. Somit kann von lebender Polymerisation ausgegangen werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 17 dargestellt.

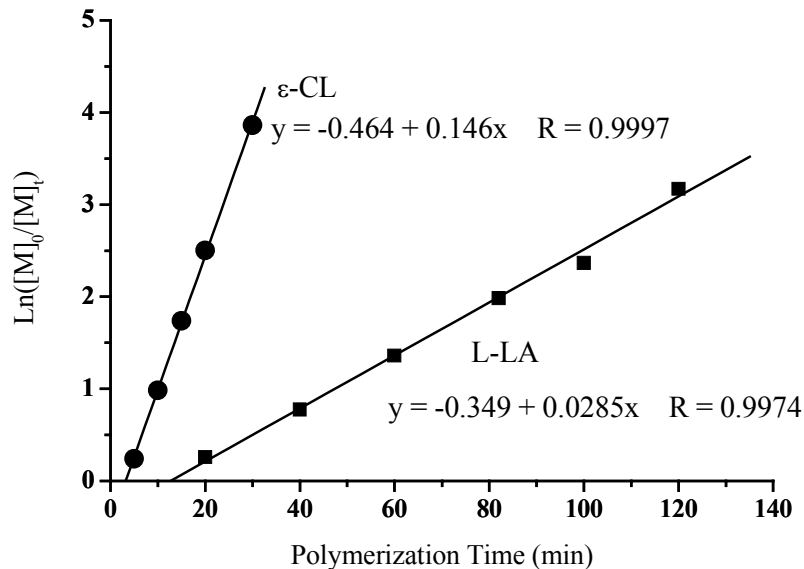


Abbildung 17: Kinetische Messungen für ϵ -CL- und L-LA-Polymerisation initiiert durch **26** in THF bei Raumtemperatur. $[M]_0 = 1.5 \text{ mol/L}$, $[M]_0/[I]_0 = 150/1 \text{ mol/mol}$

Bestätigt wird dies durch eine Copolymerisation von ϵ -CL und L-LA. Nach zwanzigminütiger Polymerisation erhält man Poly- ϵ -CL mit M_n von 7500 g/mol und $PDI = 1.21$. Durch Zugabe von L-LA und 2.5-stündiger Konversion erhält man ein ϵ -CL/L-LA-Coblockpolymer mit M_n von 17500 g/mol. Das Triplett im $^1\text{H-NMR}$ bei $\delta = 3.63$ für Homo-poly- ϵ -CL ist komplett verschwunden, stattdessen tritt bei $\delta = 4.34$ ein Quartett für die Methinprotonen von ϵ -CL/L-LA auf.

Die Ergebnisse der Katalyse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Monomer	Katalysator	[M] ₀ /[I] ₀ (mol/mol)	Zeit (min)	Konv. ^a (%)	M _n × 10 ⁻⁴		PDI (GPC) ^c
					(Theorie)	(GPC) ^c	
ε-CL	25	150/1	1	100	1.7	3.9	3.17
ε-CL	25	750/1	5	100	8.6	16.7	1.80
L-LA	25	150/1	30	92	2.0	3.0	2.13
ε-CL	26	150/1	30	98	1.7	1.5	1.13
L-LA	26	150/1	120	96	2.1	1.8	1.14
L-LA	26	75/1	120	94	1.0	0.86	1.19

Tabelle 13: Ergebnisse der Polymerisationen von L-Lactid und ε-Caprolacton

^a Abgeschätzt aus den ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃) der Rohpolymerisate

^b Berechnet anhand folgender Formel: M_n, Theorie = M_w, Monomer × [M]₀/[I]₀ × Konversion

^c Bestimmt durch GPC-Analyse

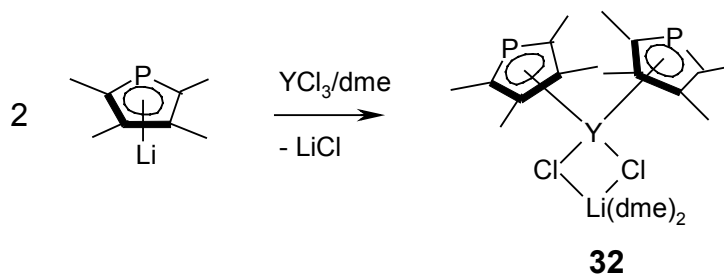
Der Grund für die katalytische Inaktivität von **27** liegt in der niedrigeren Nucleophilie der Phenolatgruppe verglichen mit Ethanolaten. Dazu kommt noch der größere sterische Anspruch des 2,6-Di(*tert*butyl)phenolates, der den Zugang zum Metall wesentlich erschwert. Analoges gilt für Lanthanid-tris[2,6-di(*tert*butyl)phenolate], die schlechte katalytische Eigenschaften zeigen, während Reaktionen dieser Phenolate mit einem anderen Alkohol dagegen zu schneller und kontrollierter Polymerisation führt.^{31,32}

2.4. Yttriumphosphanide

2.4.1. Einleitung

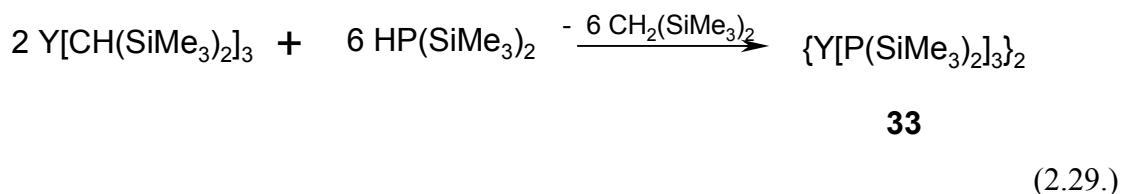
Im Gegensatz zu anderen Seltenerdmetallen gibt es für Yttriumphosphanide nur sehr wenige Beispiele. Den Grund dafür liefert das HSAB-Prinzip: Yttrium ist eine sehr harte Lewisäure und Phosphor eine weiche Lewisbase.^{1,2} Die einzigen bisher bekannten Beispiele sind $Y[P(C_6H_4\text{-}o\text{-}OMe)_2]_3$ **28**,³ $(thf)_2Y[P^tBu_2]_3$ **29**,⁴ die heteroleptischen Komplexe $[(PhCO)_2CH]_2YPPh_2$ **30**,⁵ $(OPPh_3)Y[N(SiMe_3)_2]_2(PPh_2)$ **31**,⁶ $(C_4Me_4P)_2Y(\mu\text{-}Cl)_2Li(dme)_2$ **32**⁷ und das homoleptische $\{Y[P(SiMe_3)_2]_3\}_2$ **33**.⁸ Mit Ausnahme der letzten beiden sind die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen deutlich unterschiedlich zu dem, was man erwarten würde oder es sind überhaupt keine solchen Daten vorhanden. Bisher gibt es noch keine Kristallstrukturen von Phosphaniden. Es sind einige wenige Beispiele bekannt für Komplexe mit dativen Y-P-Bindungen wie $\{Cp[(CH_2)_2PMe_2]\}_2YBr$ **34**,⁹ $\{Cp[(CH_2)_2PMe_2]\}_2YCl$ **35**,¹⁰ $Y[N(SiMe_3CHPMe_2)(SiMe_2CH_2PMe_2)][N(SiMe_3CH_2PMe_2)_2]$ **36**,² $\{Y(\eta^3\text{-}C_3H_5)[N(SiMe_2CH_2PMe_2)_2(\mu\text{-}Cl)]_2$ **37**,¹¹ $Y[PhP(CH_2SiMe_2NSiMe_2CH_2)_2PPh]_2(\eta^6\text{-}C_6H_6)_2$ **38**¹² und $Y(OC^tBu_2CH_2PMe_2)_3$ **39**,¹³ die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Für die Synthese bieten sich im Wesentlichen zwei Strategien an:

1. Metathesereaktion von Yttriumhalogeniden mit Alkalimetallphosphaniden wie z. B. die Synthese von **29** oder von **32** (Gl. 2.28.):^{4,7}



(2.28.)

2. Metallierung von Phosphanen mit Yttriumalkylen des Typs R'_2YR wie bei der Synthese von **28**, **31** und **33** (Gl. 2.29.):^{3,6,8}



2.4.2. Molekülstruktur von Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33**

Die Struktur von Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33** konnte bisher nur anhand der NMR-Daten und einer Molmassenbestimmung abgesichert werden.⁸ Der endgültige Beweis für das Vorliegen eines Dimers auch im Festkörper konnte aber bisher nicht erbracht werden. Uns gelang es, durch Umkristallisieren aus Toluol und Lagern bei -30°C farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **33** zu erhalten.¹⁴ Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 36 auf Seite 133 aufgelistet.

33 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Hierbei handelt es sich um die erste Röntgenstruktur eines Yttriumphosphanids mit Y-P- σ -Bindung überhaupt

Die kugelförmig Gestalt des Moleküls kann im Kugelstabmodell in Abbildung 18 betrachtet werden. Im Gegensatz zur Struktur der isoelektronischen Verbindungen $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot 0.3 \text{ C}_6\text{H}_6$ ^{15,16} und $\text{Y}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot 1/6 \text{ C}_6\text{H}_6$ ⁸ liegt das Phosphanid auch im Kristall dimer vor. Dies ist in Übereinstimmung mit den NMR-Daten der gelösten Verbindung.⁸

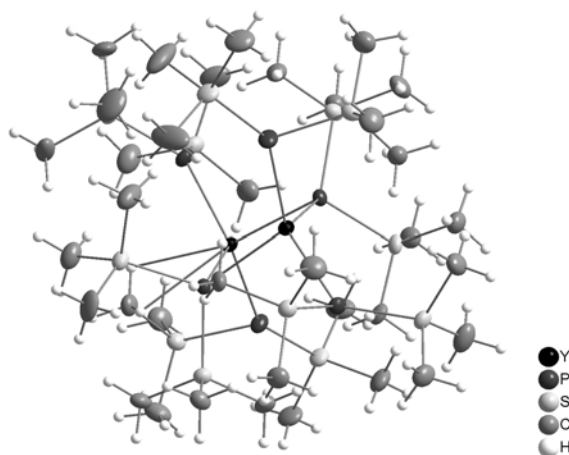


Abbildung 18 : Kugelstabmodell von **33**

Jedes Yttriumatom ist von vier Phosphoratomen koordiniert, Wechselwirkungen zu Lösungsmittelmolekülen fehlen völlig. Die Y-P-Bindungslängen haben Werte von 266.0 bis 269.3 pm für die endständigen Phosphanidliganden. Die Yttrium-Phosphorabstände für die verbrückenden Phosphanide betragen 283.8 bzw. 286.0 pm. Dieser deutliche Unterschied ergibt sich aus der erzeugten sterischen Spannung und der erhöhten Koordinationszahl der verbrückenden P-Atome. Die Bindungslängen liegen im ähnlichen Bereich wie die koordinativen Bindungen von **36** oder **38**,^{2,12} aber die meisten der bisher veröffentlichten Bindungslängen sind trotz weniger sperriger Gruppen um ca. 10 bis 20 pm größer.^{9,10,11,13} Der Grund für die bis zu 40 pm kürzeren Bindungen von **33** ist die größere elektrostatische Wechselwirkung im ionischen Phosphanid im Vergleich zum neutralen Phosphan-Komplex. Der ionische Anteil sollte in dieser Verbindung sehr hoch sein. *Ab-initio*-SCF-Rechnungen zeigten, daß die Bindungen der isoelektronischen Erdalkalimetallphosphanide $[M(PH_2)_2]_n$ einen sehr hohen ionischen Anteil besitzen.^{17,18,19} Auf die Ringspannung zurückzuführen ist ebenso die Verkleinerung des P-Y-P-Winkels von ca. 117° bei den terminalen Phosphaniden auf durchschnittlich 84° bei den P_b -Y- P_b -Winkeln. Die längeren Y-P-Bindungen im Vergleich zu Y-N- bzw. Y-C-Abständen in $Y[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot 0.3 C_6H_6$ ^{16,20} und $Y[CH(SiMe_3)_2]_3 \cdot 1/6 C_6H_6$ ⁸ sind der Grund für die Bildung eines Dimeren. Dadurch bleibt mehr Raum für die Anlagerung eines zweiten $Y[P(SiMe_3)_2]_3$ -Monomeren.

Die Phosphor-Siliciumbindungen der verbrückenden Liganden sind länger als die entsprechenden Bindungen der endständigen Gruppen. Die Begründung für diese Tatsache liefern die elektrostatischen Wechselwirkungen der Brücken-Phosphoratome mit zwei Yttriumatomen und ihre verzerrt tetraedrische Koordination. Damit wird die Anziehung der Siliciumatome geringer und der intramolekulare Druck größer.

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 19 dargestellt, die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 14 aufgelistet.

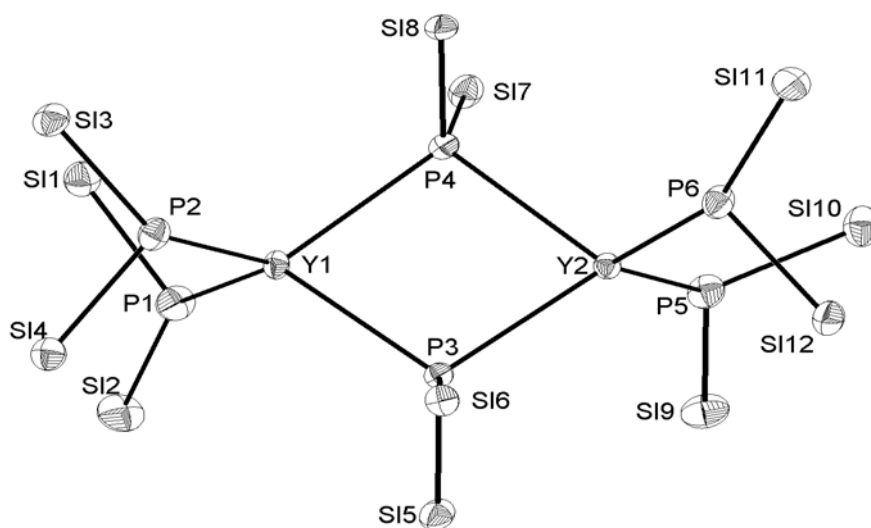


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung von **33**; die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm	
Y-P _t	266.0(2)-269.3(2)
Y-P _b	283.8(2)-286.0(2)
P _t -Si	220.6(3)-222.6(3)
P _b -Si	225.1(3)-227.4(3)
Si-C	183.9(10)- 188.4(8)
Bindungswinkel in °	
P _t -Y-P _t	116.05(7), 118.2(7)
P _t -Y-P _b	100.26(6)-125.27(7)
P _b -Y-P _b	84.34(6), 84.41(6)
Y-P-Y	94.78(6), 95.64(6)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **33**

2.4.3. Synthese der Edukte $\text{Cp}''_2\text{Y}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Li}(\text{thf})_2$ und $\text{KP}(\text{H})\text{SiR}_3$

Da es sich bei Yttriumphosphaniden um eine äußerst reaktive Substanzklasse handelt, muss man nach geeigneten, sterisch anspruchsvollen Resten suchen, die das Metallzentrum effektiv abschirmen und sich durch gute Kristallisationseigenschaften auszeichnen. Besonders ausgeprägt ist dabei die Chemie der Dicyclopentadienid-Yttriumverbindungen. Vor allem die Halogenverbindungen sind strukturell eingehend untersucht worden. Man unterscheidet dabei im allgemeinen zwischen drei Verbindungsklassen:

- $\text{Cp}_2\text{YCl}_2\text{M}(\text{L})_2$

$\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{ML}_2$ (M = Li, Na, K; L = et_2O , thf, tmeda, dme)^{21,22} $\text{Bp}_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{thf})_2$,²³
 $\text{Ip}_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{thf})_2$,²⁴ $\text{Cp}''_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{thf})_2$ ²⁵

- $\text{Cp}_2\text{YCl}(\text{L})$

$\text{Cp}^*_2\text{YCl}(\text{thf})$,^{26,27} Cp^*_2YClL (L = Pyridin, Aceton),²¹ $\text{Cp}_2\text{YCl}(\text{thf})$,²⁸ $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{YCl}(\text{thf})$ ²⁹

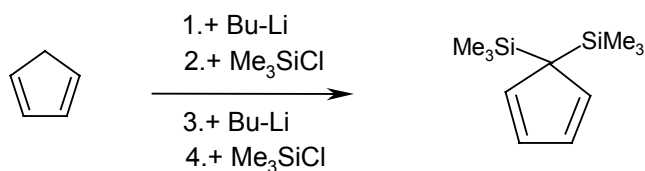
- $(\text{Cp}_2\text{YCl})_2$

$(\text{Cp}_2\text{YCl})_2$,³⁰ $(\text{Cp}^*_2\text{YCl})_2$,^{21,31} $(\text{Ip}_2\text{YCl})_2$,²⁴ $(\text{Cp}''_2\text{YCl})_2$ ²⁵

Eine Übersicht über diese Verbindungsklassen findet sich bei *A. Togni, R. L. Haltermann (Hrsg.): Metallocenes, Vol.1, Wiley-VHC, 1998.*³²

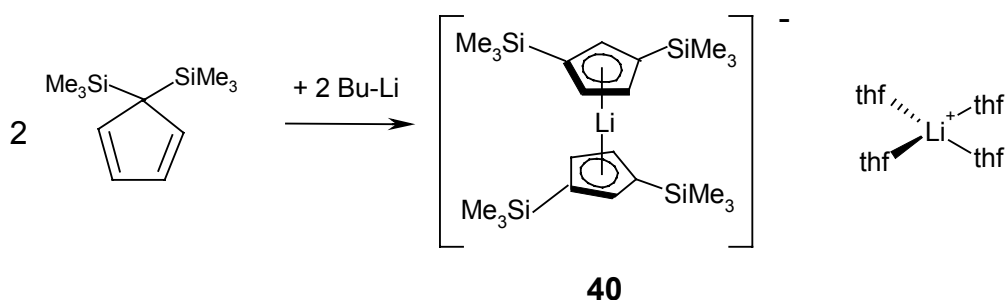
Von diesen Cyclopentadienen hat sich der 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylrest („ Cp'''' “) durch seine leichte präparative Zugänglichkeit, gute sterische Abschirmung und hervorragenden Kristallisationseigenschaften ausgezeichnet.

Der Ligand wird über wiederholte Metallierung mit Butyllithium und Metathese mit Trimethylsilylchlorid dargestellt (Gl. 2.30.).^{33,34}



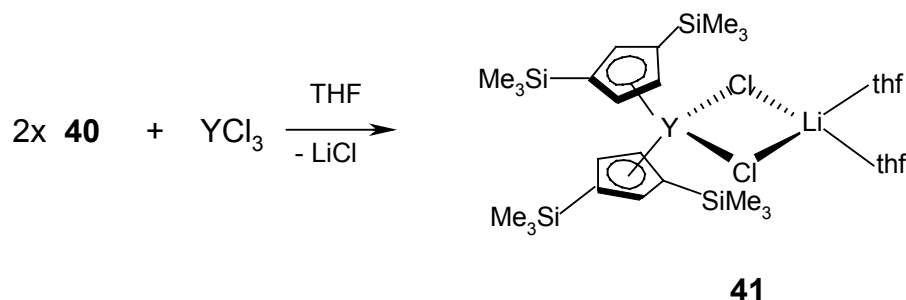
(2.30.)

Durch erneute Lithierung kommt man schließlich zu einem Lithium-lithocenat **40**, dessen Struktur durch *Westerhausen* und *Makropoulos* aufgeklärt werden konnte (Gl. 2.31.):³⁵



(2.31.)

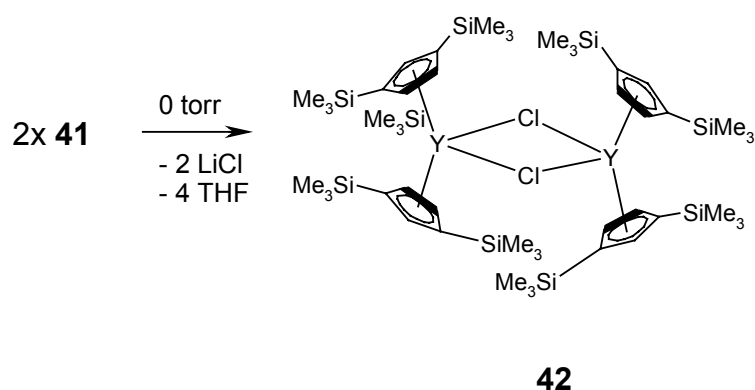
Lappert stellte schließlich erstmals aus **40** und YCl₃ in einer Metathesereaktion zweifach μ -Cl-verbrücktes Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41** dar (Gl. 2.32.):²⁵



(2.32.)

Die Struktur dieser Verbindung konnte allerdings nur durch die Elementaranalyse abgeschätzt werden. Uns gelang es, durch Umkristallisieren aus Toluol farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten.³⁵

Trocknet man **41** im Hochvakuum und kristallisiert den Rückstand aus Toluol um, so erhält man das dimere {Bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttrium- μ -chlorid} **42** in geringer Ausbeute (Gl. 2.33.):



(2.33.)

2.4.4. Molekülstrukturen von 41 und 42

Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-yttriat **41** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$ aus Toluol bei -30° in Form von farblosen Prismen. Die kristallographischen Daten von **41** sind in Tabelle 36 auf Seite 133, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 15 auf Seite 58 aufgelistet. Eine ORTEP-Darstellung findet sich in Abbildung 20.

Das Yttriumatom ist von zwei Chloratomen und zwei Cp''-Einheiten koordiniert. Die Cp''-Liganden sind mit einer η^5 -Koordination an das Yttriumatom angeordnet und stehen zueinander auf Lücke. Der YCl_2Li -Ring ist mit einem Torsionswinkel von 178° nahezu planar. Die Y-Cl-Bindungen haben eine mittlere Länge von 263 pm und liegen damit im üblichen Bereich, der Abstand des Yttriumatoms zu den Cp''-Ebenen beträgt ca. 238 pm. Der Winkel $Cp''_{\text{Center}}-Y-Cp''_{\text{Center}}$ hat einen Wert von 127.4° , $Cl1-Y-Cl2$ von 84.9° .

Das Lithiumatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Bindungen zu den Chlor- bzw. Sauerstoffatomen liegen mit 236 pm bzw. 191 pm im charakteristischen Bereich.

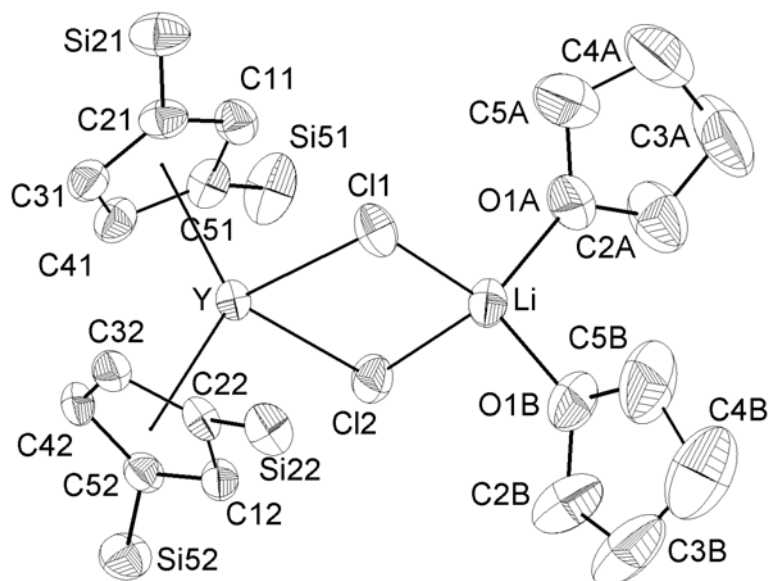


Abb. 20: ORTEP-Darstellung von **41**; die Methylgruppen und die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Wie bei **41** entspricht die Struktur vom Bis{bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttrium- μ -chlorid} **42** dem bereits veröffentlichten Strukturvorschlag.²⁵ **42** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 36 auf Seite 133, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 37 auf Seite 134. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül. Beide Yttriumatome sind daher kristallographisch identisch. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum in der Y_2Cl_2 -Ebene. Die Y-Cl-Bindungslänge ist mit 269 pm 6 pm länger als beim Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41**. Die Ursache dafür ist die Annäherung der Cp''-Reste und die daraus resultierende erhöhte sterische Spannung. Aus demselben Grund ist der Winkel Cl1-Y1-Cl2 mit 79.5° um 4.6° kleiner und der Winkel $Cp''_{Center}-Y-Cp''_{Center}$ mit 130.1° um 2.7° größer. Der mittlere Abstand des Yttriumatoms zu den Zentren der Cp''-Liganden ist mit 235 pm ca. 3 pm kürzer als bei **41**.

Die ORTEP-Darstellung findet sich in Abbildung 21, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **42** sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die über die Symmetrie erzeugten Atome sind durch nachgestellte Großbuchstaben markiert.

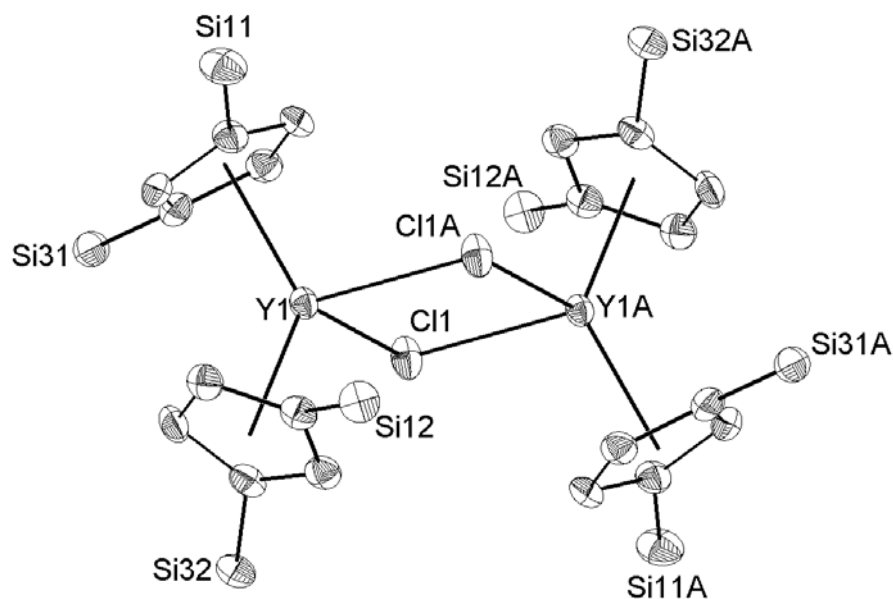
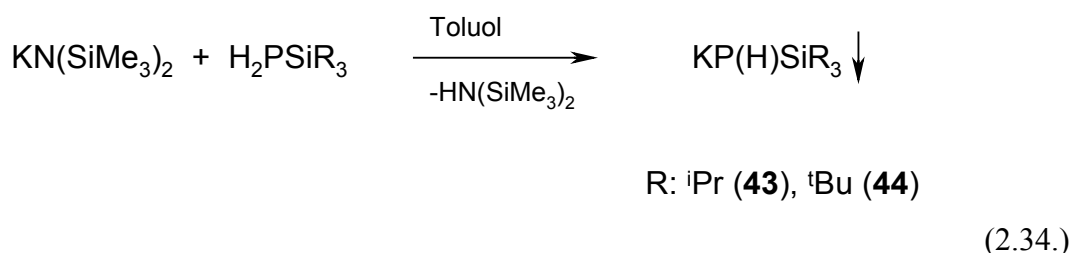


Abb. 21: ORTEP-Darstellung von **42**; die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

	Bindungslängen in pm	
	41	42
M- Cp _{center}	237.5(5), 238.3(1)	235.1(16)
Y-Cl	262.60(9), 263.07(9)	268.73(9)
Li-Cl	236.2(6), 236.5(6)	-
Si-C(Cp)	185.1(2)-186.6(3)	185.6(3)-187.3(10)
C-C(Cp)	138.8(5)-143.1(5)	140.1(3)-143.4(10)
Li-O	191.5(6), 190.8(6)	-
	Bindungswinkel in °	
Cl-Y-Cl	84.94(3)	79.45(3)
Cl-Li-Cl	97.3(2)	-
Cp _{center} -M-Cp _{center}	127.43(1)	130.17(2)
O-Li-O	105.4(3)	-

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **41** und **42**

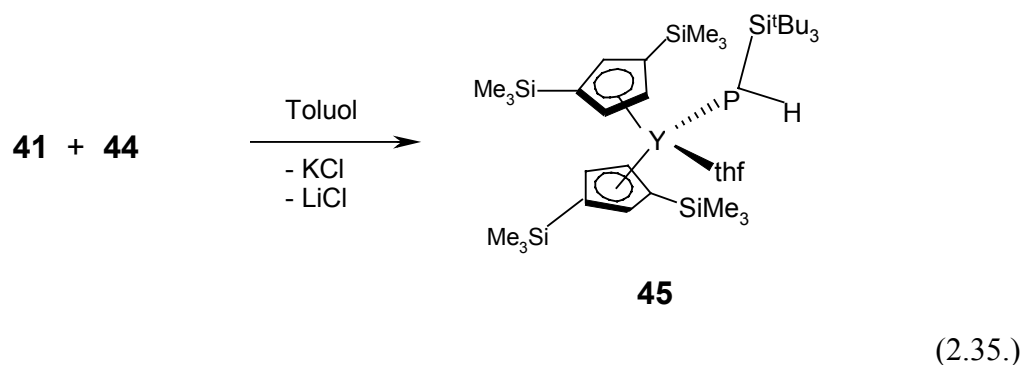
Die Synthese der Kaliumphosphanid-Edukte erfolgt über die Metallierung der jeweiligen Phosphane mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (Gl. 2.34.):^{36,37}



Dabei fallen **43** und **44** als weiße, hochpyrophore Pulver aus der Lösung aus. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt jeweils Dubletts bei $\delta = -315.2$ mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{P-H}} = 148.0$ Hz für **43** und bei $\delta = -334.5$ mit $^1J_{\text{P-H}} = 157.1$ Hz für **44**.

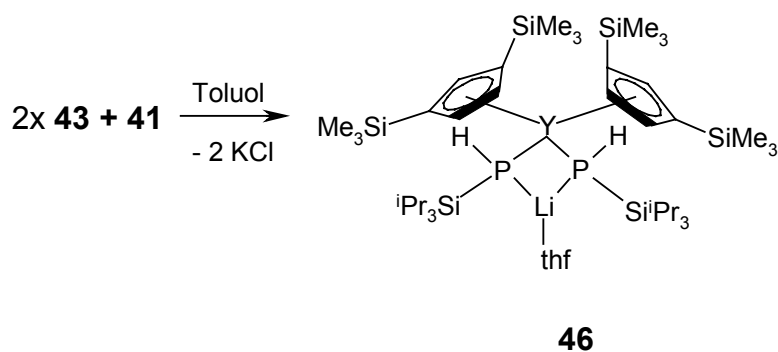
2.4.5. Synthese von Cyclopentadienyl-substituierten Yttriumphosphaniden des Typs $\text{Cp}''_2\text{YP}(\text{H})\text{SiR}_3(\text{thf})$ und $\text{Cp}''_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]_2\text{M}$ (R = *i*Pr, *t*Bu)

Setzt man **44** mit einer Lösung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41** in Toluol bei Raumtemperatur um, so scheint sich das in Toluol unlösliche Phosphanid zunächst zu lösen, um aber sofort einen neuen, seidigen Niederschlag zu bilden.¹⁴ Nach einem Tag Rühren und Auskristallisieren bei -30°C erhält man farblose Kristalle von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]tri(*tert*butyl)silylphosphanid **45** (Gl. 2.35.):



Setzt man nun aber zwei Äquivalente Kalium-tri(*isopropyl*)silylphosphanid **43** mit **41** um, so erhält man nicht das erwartete Kalium-diphosphanlyttriat, sondern das entsprechende

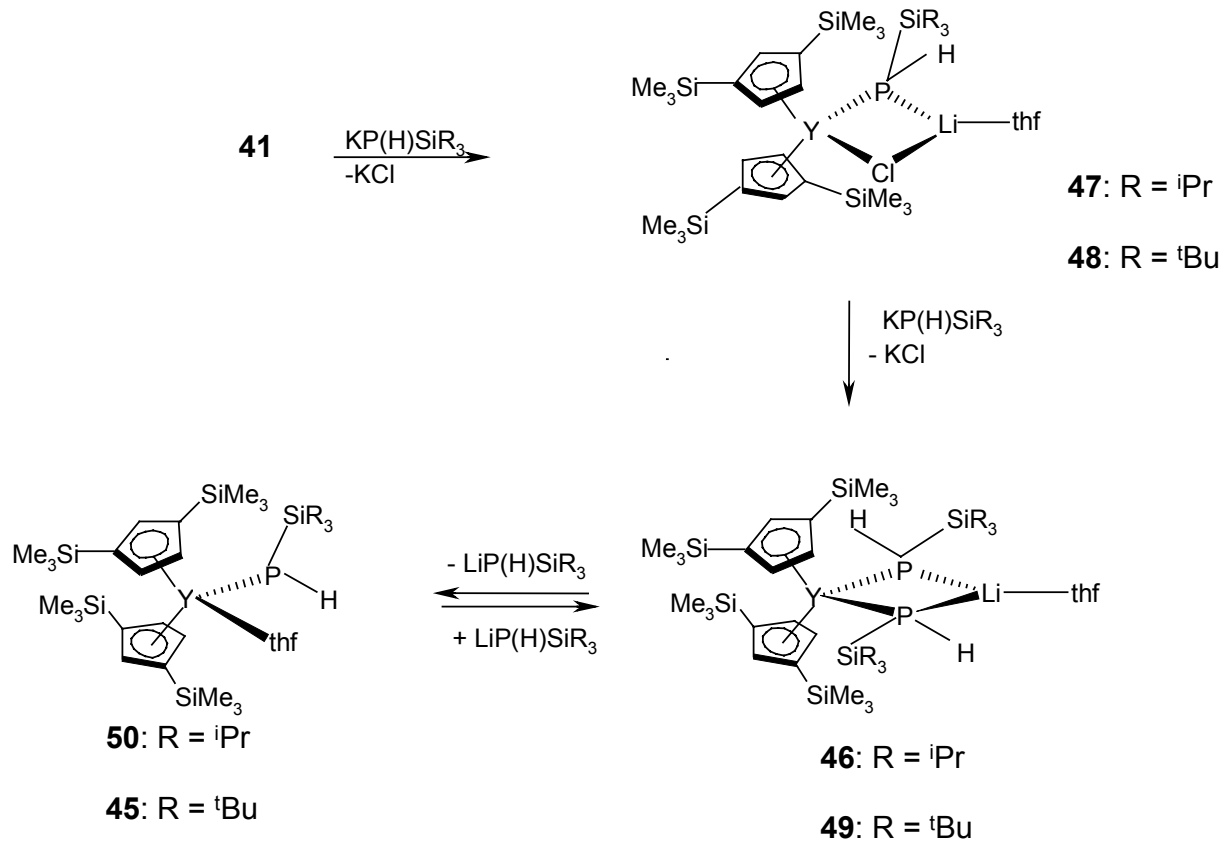
Lithiumsalz (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **46** (Gl. 2.36.).³⁵



(2.36.)

Das Lithiumatom stammt dabei aus **41**.

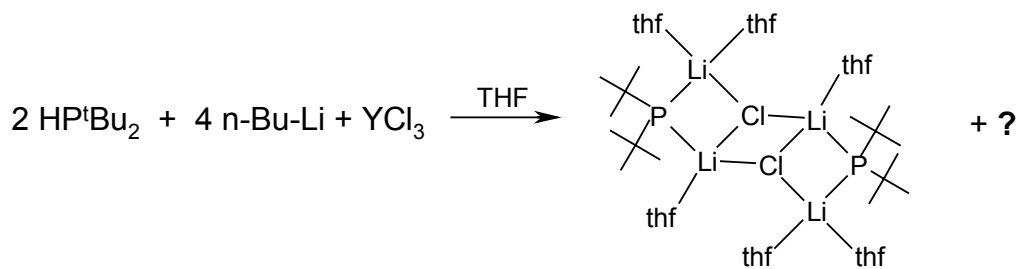
Bei beiden Reaktionen sind noch Nebenprodukte mittels NMR-Spektroskopie erkennbar. So sind in beiden Lösungen $\text{Cp}''_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3](\text{thf})$, $\text{Cp}''_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]_2\text{Li}(\text{thf})$ und $\text{Cp}''_2\text{Y}[\text{P}(\text{H})\text{SiR}_3]\text{LiCl}$ vorhanden. Diese sind auch durch Kristallisation nicht abtrennbar. Wenn man Kristalle von **45** und **46** NMR-spektroskopisch untersucht, hat man immer zwei Verbindungen in Lösung. Das bedeutet, daß im Ablauf der Reaktion sich nicht zunächst **45** bildet, sondern der Mechanismus anders verlaufen muss:



Schema 10: Bildungsmechanismus der Yttriumphosphanide

Zunächst lagert sich ein Phosphanidligand am Yttriumatom unter Abspaltung von Kaliumchlorid an. **47** und **48** konnten zwar nicht isoliert werden, allerdings können sie aufgrund der ^{31}P -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten nachgewiesen werden. Chlorid ist isolobal zu $(\text{RPH})^-$, somit entsprechen **47/48** formal den in der Literatur wohlbekannten Alkalimetall-dichloryttriaten des Typs $\text{Cp}_2\text{YCl}_2\text{ML}$.

Eine ähnliche Beobachtung konnte bei der Umsetzung von Yttriumtrichlorid mit Lithiumdi(*tert*butyl)phosphanid gemacht werden. Nach 20 Stunden Reaktionszeit kann $[(\text{thf})\text{LiCl} \cdot (\text{thf})_2\text{LiP}^t\text{Bu}_2]_2$ isoliert werden (Gl. 2.37.):⁸



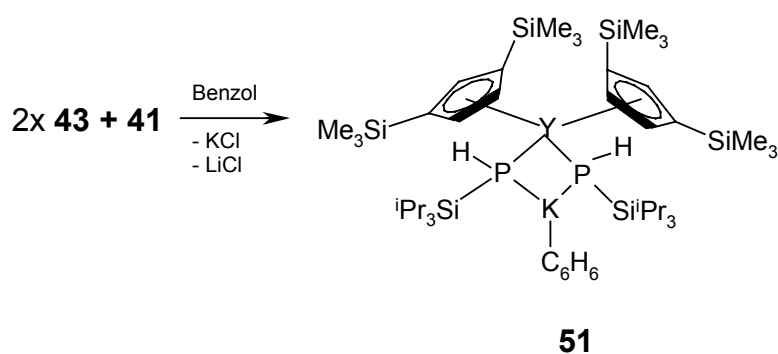
(2.37.)

Auch hier bildet sich eine P-Li-Cl-Einheit. Über den Verbleib des Yttriums konnten keine Aussagen getroffen werden.

Im nächsten Reaktionsschritt wird das zweite Chloridion gegen eine weitere Phosphanideinheit ausgetauscht, wobei sich die Lithium-bisphosphanylyttriate **46** und **49** bilden. Anschließend kann ein Phosphanid abgespalten werden, wobei **45/50** entstehen.

Daß trotz genau eingehaltener Stöchiometrie nach wenigen Minuten zunächst die NMR-Signale von **47/48**, **46/49** und **45/50** detektiert werden können, zeigt, daß hier Gleichgewichte vorliegen. Nach 8 Stunden sind die Signale für **47/48** praktisch verschwunden, während **46** und **49** bzw. **45** und **50** selbst nach Kristallisation nicht vollkommen abgetrennt werden können.

Führt man die entsprechende Reaktion mit zwei Äquivalenten **43** in Benzol durch und rührt man einen Tag länger bei Raumtemperatur, so erhält man das gewünschte Kaliumsalz (η^6 -Benzol)kalium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **51** (Gl. 2.38.):



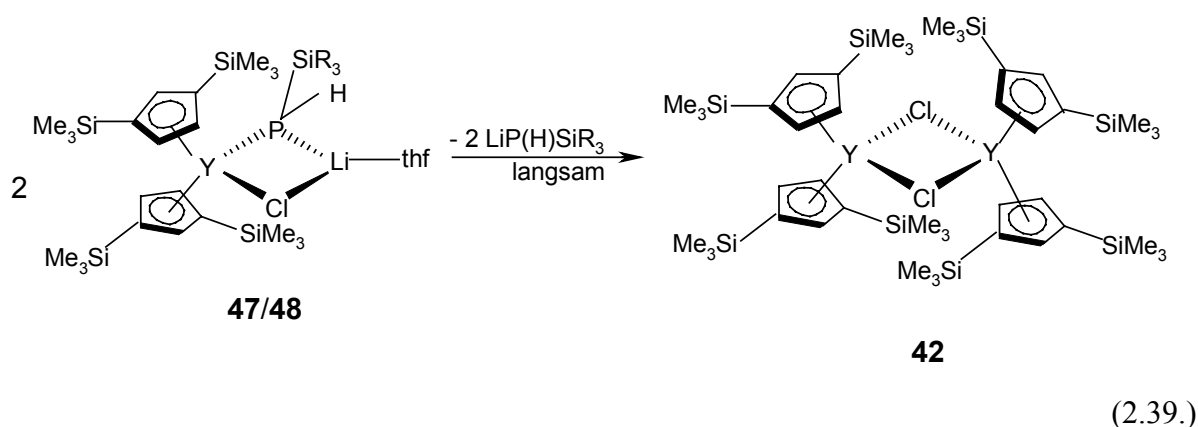
(2.38.)

Der Grund für die Bildung von **51** anstelle von **46** in Benzol ist die ausgezeichnete Wechselwirkung von Kalium mit Benzol. Als Nebenprodukt entsteht dabei **50**.

Mit **44** verläuft diese Reaktion quantitativ in Toluol zu Kalium-bis[μ -tri(*tertbutyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **52**.

Nach wenigen Tagen können bei allen Verbindungen Zersetzungsprodukte festgestellt werden. NMR-spektroskopisch kann man die Resonanz der Trialkylsilylphosphate erkennen.

Engt man die Lösung ein, so erhält man farblose Kristalle von **42**. Es tritt also eine Nebenreaktion auf (Gl. 2.39.):



Gl. 2.39. spricht für die in Schema 10 auf Seite 60 beschriebenen Reaktionen.

2.4.6. Spektroskopische Charakterisierung

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ergibt sich für Lithium- μ -chloro- $[\mu$ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]ytttriat **47** ein Dublett von Quartetts bei $\delta = -256.2$ mit erkennbaren Y-P- und Li-P-Kopplungen, das im gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum noch einmal aufspaltet. Die Kopplungskonstante hat einen Wert von $^1J_{\text{P-Y}} = 94.6$ Hz. Diese Kopplung ist vergleichsweise groß, so hat die Y-P-Kopplung des Brücken-P-Atoms von $\{\text{Y}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}_2$ **33** einen Wert von 56.7 Hz.⁸ Allerdings liegt die Kopplung des endständigen P-Atoms bei 122.4 Hz. Bei Phosphankomplexen liegen sie meist niedriger. So beträgt bei $\text{Y}(\text{OC}^t\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ **39** die Kopplung 59 Hz,¹³ bei $\{\text{Cp}[(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]\}_2\text{YBr}$ **34** 72.8 Hz⁹ und bei $\{\text{Y}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ **37** 81.8 Hz.¹¹ Die ^7Li -P-Kopplungen betragen $^1J_{\text{Li-P}} = 42.5$ Hz. Diese Kopplungskonstanten sind vergleichsweise klein. Zum Vergleich dazu hat die Kopplungskonstante von $[(\text{thf})\text{LiPSi}(\text{Me}_2^t\text{Bu})_2]_2$ einen Wert von $^1J_{\text{Li-P}} = 57.4$ Hz,³⁸ bei dem Lithium-Lanthanat $[(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{La}\{\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-OMe})_2\}_2\text{Li}(\text{thf})]\cdot\text{tol}$ beträgt die Lithium-Phosphor-Kopplung 58 Hz.³ Im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann ein Dublett bei $\delta = 3.25$ detektiert werden. Die Phosphor-Wasserstoffkopplung liegt mit $^1J_{\text{P-H}} = 206.0$ Hz im üblichen Bereich. In Abbildung 22 ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **47** abgebildet.

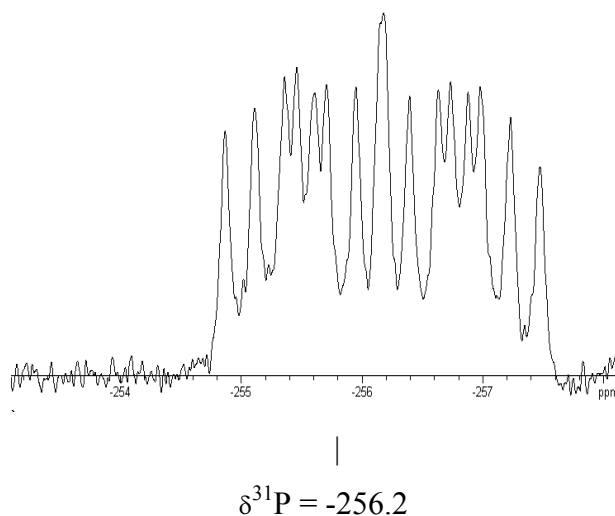


Abbildung 22: ^{31}P -NMR-Spektrum von **47**

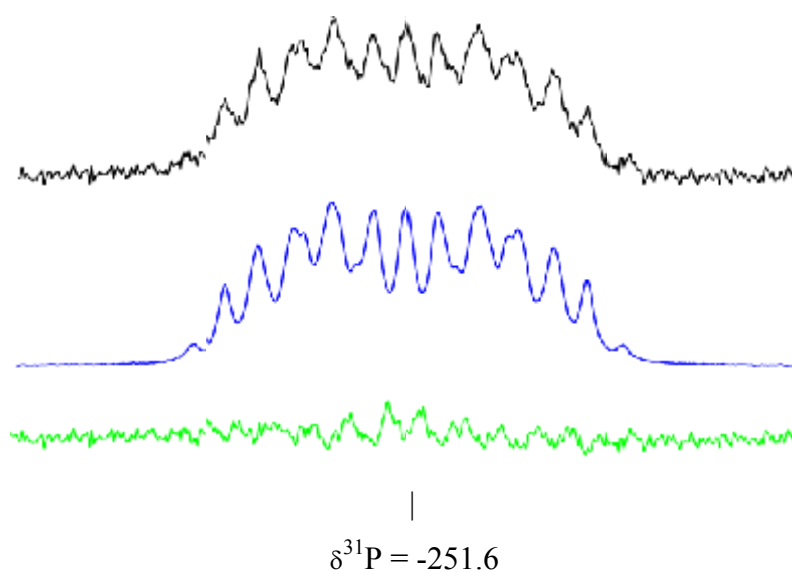
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum erhält man für die Tri(*isopropyl*)silylgruppe von **47** ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 26.10$. Die Kopplungen betragen $^1J_{\text{P-Si}} = 14.4$ Hz und $^2J_{\text{Y-Si}} = 4.0$ Hz. Bei **33** haben zum Vergleich die entsprechenden Kopplungen Werte von $^1J_{\text{P-Si}} = -19.9$ Hz und $^2J_{\text{Y-Si}} = 2.2$ Hz.⁸ Für die Trimethylsilylgruppen der Cp-Reste erhält man Resonanzen im erwarteten Bereich bei $\delta = -10.06$ ppm.

Bei **48** sind die entsprechenden ^7Li - und ^{31}P -NMR-Signale breit und es kann keine Kopplung berechnet werden. Lediglich im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 32.36$ für die Tri(*terbutyl*)silylgruppe erkennbar. Die Kopplungen betragen $^1J_{\text{P-Si}} = 14.6$ Hz und $^2J_{\text{Y-Si}} = 3.8$ Hz. Für die Trimethylsilylgruppe erhält man ein Singulett bei $\delta = -10.00$. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen von **47** und **48** erweist sich als unmöglich. Die NMR-Daten der Verbindungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

	47 (Tol/ C ₆ D ₆)	48 (Tol/ C ₆ D ₆)
³¹ P	-256.2 (ddq, ¹ J _{Y-P} = 97.5 Hz, ¹ J _{P-H} = 206.0 Hz), ¹ J _{Li-P} = 42.5 Hz)	-250.2 (br)
⁷ Li	3.25 (d, ¹ J _{Li-P} = 42.5 Hz)	3.52 (br)
²⁹ Si	26.10 (dq, Si ^t Pr ₃ , ¹ J _{P-Si} = 14.4 Hz, ² J _{Y-Si} = 4.0 Hz), -10.06 (SiMe ₃)	32.36 (dq, Si ^t Bu ₃ , ¹ J _{P-Si} = 14.6 Hz, ² J _{Y-Si} = 3.8 Hz), -10.00 (SiMe ₃)

Tabelle 16: NMR-Daten von 47 und 48

Das ³¹P-NMR-Spektrum von (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ-tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **46** zeigt ein Multiplett bei δ = -251.6. Es handelt sich dabei um ein AA'MM'QX-Spinsystem. Die koppelnden Kerne sind Yttrium, Lithium, Phosphor und Wasserstoff. Gegenüber **47** liegt eine Tieffeldverschiebung von 4.6 ppm vor. Die Yttrium-Phosphorkopplung hat einen Wert von ¹J_{Y-P} = 88.4 Hz. Damit ist sie um 9 Hz kleiner als die von **47**. Die Einführung der zweiten Phosphanidgruppe hat spektroskopisch weder auf die Verschiebung noch auf die Kopplungskonstanten eine große Auswirkung, da Chlor isolobal zu PR₂ ist. Die ²J_{P-P}-Kopplung beträgt 70.7 Hz, die P-H-Kopplung 196.0 Hz. Diese Kopplungen wurden durch Spektrensimulation berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 23 dargestellt.

Abbildung 23: ³¹P-NMR-Spektrum und NMR-Simulation von **46**

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Multiplett eines AA'MX-Spinsystem bei $\delta = 26.82$ für die Tri(*isopropyl*)silylgruppe mit einer Yttrium-Siliciumkopplung von 3.2 Hz. Von den möglichen zehn Linien sind allerdings nur sechs erkennbar. Deshalb kann die exakte $^1J_{\text{P-Si}}$ -Kopplungskonstante nicht berechnet werden. Lediglich der Betrag der Summe der beiden Kopplungskonstanten kann angegeben werden:

$$|{}^1J_{\text{P-Si}} + {}^3J_{\text{P'-Si}}| = 15.1 \text{ Hz}$$

Der X-Teil dieses Spinsystems ist in Abbildung 24 dargestellt. Für die Trimethylsilylgruppen erhält man ein Singulett bei $\delta = -9.20$.

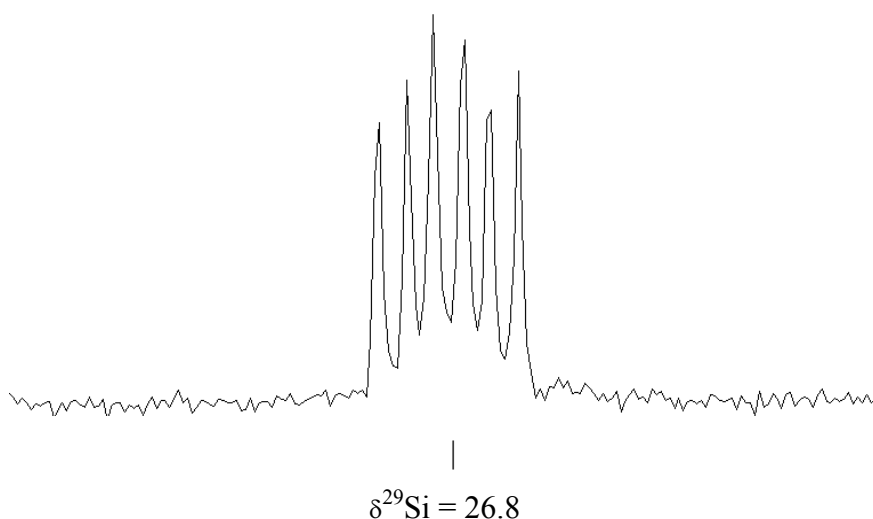


Abbildung 24: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Tri(*isopropyl*)silylgruppe von **46**

Im $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von ${}^1J_{\text{Li-P}} = 37.8$ Hz. Diese ist damit um 5 Hz kleiner als die von **47**. In Abbildung 25 ist das $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46** und **47** dargestellt.

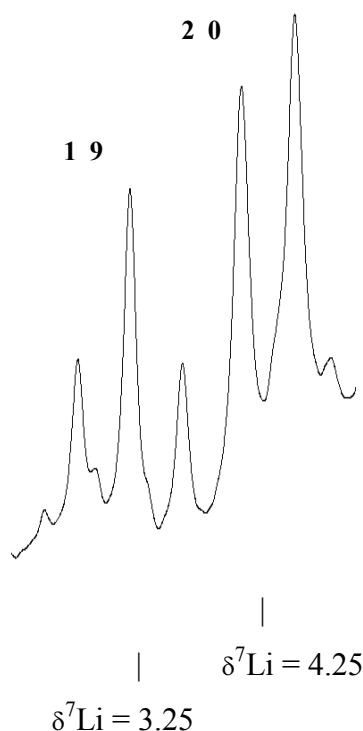


Abbildung 25: ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **46** und **47** aus der Reaktionslösung

Im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhält man für die Methingruppe der *Isopropyl*gruppe ein Multiplett, das vermutlich auf ein AA'X-System zurückzuführen ist. Dies entspricht der Situation bei Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33**, wo dieser Sachverhalt durch Simulation bestätigt werden konnte. Die Kopplungen von **46** konnten allerdings aufgrund der schlechten Spektrenqualität, die sich auch durch wiederholte Messung nicht verbesserte, nicht berechnet werden. Für die Methylgruppen erhält man Dubletts bei 19.37 mit einer Kopplung von ${}^3J_{\text{P-C}} = 2.8$ Hz. Die anderen Signale befinden sich bei für solche Verbindungen typischen Verschiebungen.

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die SiMe_3 -Gruppen ein Singulett bei $\delta = 0.47$. Das Signal der Methylgruppen der Tri(*isopropyl*)silylgruppen erscheint als Dublett bei $\delta = 1.31$. Die Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{H-H}}$ hat einen Wert von 2.6 Hz. Für die Methinprotonen lässt sich die Kopplung nicht auflösen, es erscheint als breites Signal bei $\delta = 1.27$.

Für **49** erhält man im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment ein Multiplett bei $\delta = -244.6$. Die Kopplungen sind mit ${}^1J_{\text{Y-P}} = 89.4$ Hz, ${}^1J_{\text{P-H}} = 194.3$ Hz, ${}^2J_{\text{P-P}} = 77.1$ Hz und ${}^1J_{\text{Li-P}} = 37.7$ Hz praktisch identisch zu denen von **46**. Im ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR führt ein AA'MX-Spinsystem für die Tri(*tertbutyl*)silylgruppe zu einem Multiplett bei $\delta = 34.88$, analog zu **46**. Auch hier können

die P-Si-Kopplungen nicht berechnet werden, lediglich der Betrag der Summe der Kopplungen kann angegeben werden:

$$|{}^1J_{\text{P-Si}} + {}^3J_{\text{P'-Si}}| = 20.8 \text{ Hz}$$

Die ${}^2J_{\text{Y-Si}}$ -Kopplungskonstante hat einen Wert von 3.5 Hz.

Aufgrund der geringen Menge von **49** in Lösung konnten die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten nicht zugeordnet werden.

In Tabelle 17 sind die NMR-Daten von **46** und **49** zusammengefasst:

	46 (Tol/ C₆D₆)	49 (Tol/ C₆D₆)
${}^1\text{H}$	0.47 (s, 36H, SiMe ₃), 1.27 (br, 6H, CHMe ₂), 1.31 (d, 36H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, CHMe ₂), 1.33 (β-THF), 3.63 (α-THF), 6.75 (t, 2H, ${}^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, Cp), 6.82 (d, 4H, ${}^4J_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz, Cp)	-
${}^{13}\text{C}$	1.24 (SiMe ₃), 15.18 (m, CHMe ₂), 19.37 (d, ${}^3J_{\text{P-C}} = 2.8$ Hz, CHMe ₂), 25.00 (β-THF), 68.96 (α-THF), 121.01/ 123.52/ 130.50 (Cp)	-
${}^{31}\text{P}$	-251.4 (m, ${}^1J_{\text{Y-P}} = 88.4$ Hz, ${}^1J_{\text{P-H}} = 196.0$ Hz, ${}^2J_{\text{P-P}} = 70.7$ Hz, ${}^1J_{\text{Li-P}} = 37.8$ Hz)	-244.6 (m, ${}^1J_{\text{Y-P}} = 89.0$ Hz, ${}^1J_{\text{P-H}} = 194.3$ Hz, ${}^2J_{\text{P-P}} = 77.1$ Hz, ${}^1J_{\text{7Li-P}} = 38.2$ Hz)
${}^{29}\text{Si}$	26.82 (m, $ {}^1J_{\text{P-Si}} + {}^3J_{\text{P'-Si}} = 15.1$ Hz, ${}^2J_{\text{Y-Si}} = 3.2$ Hz, Si ^t Pr ₃), -9.20 (SiMe ₃)	34.88 (m, $ {}^1J_{\text{P-Si}} + {}^3J_{\text{P'-Si}} = 20.8$ Hz, ${}^2J_{\text{Y-Si}} = 3.5$ Hz, Si ^t Bu ₃), -9.20 (SiMe ₃)
${}^7\text{Li}$	4.25 (d, ${}^1J_{\text{7Li-P}} = 38.6$ Hz)	4.01 (br)

Tabelle 17: NMR-Daten von **46** und **49**

Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(*tert*butyl)silylphosphanid **45** und -tri(*isopropyl*)silylphosphanid **50** ergeben im ${}^{31}\text{P}$ -NMR Dubletts von Dubletts bei $\delta = -181.1$ mit ${}^1J_{\text{P-H}} = 201.0$ Hz und ${}^1J_{\text{P-Y}} = 144.0$ Hz (**45**) und bei $\delta = -188.0$ mit ${}^1J_{\text{P-H}} = 207.3$ Hz und ${}^1J_{\text{P-Y}} = 139.5$ Hz (**50**). Dabei handelt es sich um die bisher größten bekannten Yttrium-Phosphor-Kopplungen. Verglichen mit den terminalen

Phosphanidliganden von Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33** liegen diese Verschiebungen im vergleichsweise hohen Feld. So liegt die Resonanz von **33** bei $\delta = -103.77$.⁸ Der Grund dafür ist die größere sterische Abschirmung des Yttriums durch die Cyclopentadienylreste und die daraus resultierende stärkere magnetische Entschirmung des Phosphors. Gegenüber den Lithium-bis(phosphanil)yttriaten **46** und **49** bedeutet dies eine Tieffeldverschiebung von ca. 65 ppm. Die Yttrium-Phosphor-Kopplungen sind um 25 Hz größer als die entsprechenden Kopplungen von **33** und um 50 Hz als bei **46** und **49**. Der hohe Wert spricht für einen relativ hohen kovalenten Bindungsanteil.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **50** ist in Abbildung 26 dargestellt.

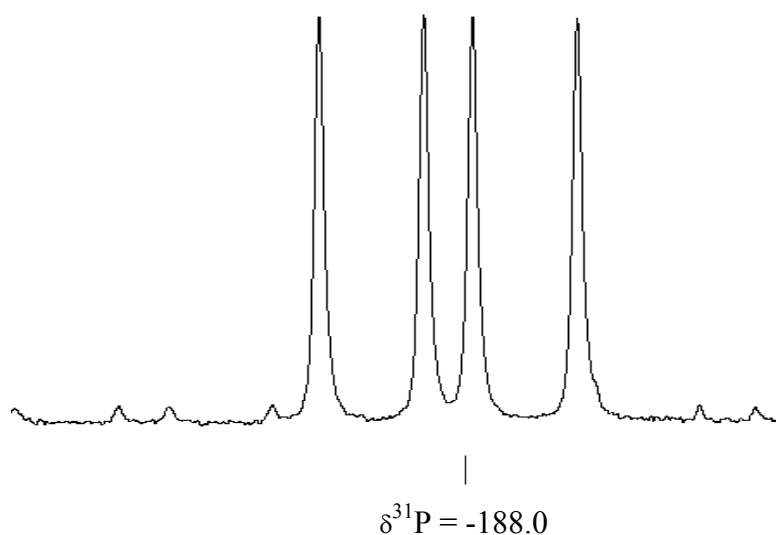


Abbildung 26: ³¹P-NMR-Spektrum von **50**

Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum erhält man Dubletts von Dubletts bei $\delta = 25.3$ (**50**) und 33.9 (**45**). Die Kopplungen haben charakteristische Werte von $^1J_{\text{P-Si}} = 15.6$ Hz (**50**) und 21.6 Hz (**45**) und $^2J_{\text{Y-Si}} = 6.9$ Hz (**50**) bzw. 7.2 Hz (**45**).

Im ¹³C{¹H}-NMR erhält man für das Methinproton von **50** kein Multiplett wie bei (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanil]-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriat **46**, sondern wie erwartet ein einfaches Dublett. Die Verschiebung liegt bei $\delta = 14.5$ und die Kopplungskonstante hat einen Wert von $^2J_{\text{P-C}} = 9.3$ Hz. Auch für die *Isopropyl*-Methylgruppen erhält man ein Dublett bei $\delta = 18.8$ mit einer 3J -Kopplung von 2.4 Hz. Die übrigen Verschiebungen sind ähnlich denen von **46**. Bei **45** verhält es sich analog:

Für das quartäre Kohlenstoffatom der *Tert*butyl-Gruppe erhält man ein Dublett bei $\delta = 24.6$ mit einer Kopplung von 3.5 Hz, für die Methylgruppen ein Dublett bei $\delta = 31.9$ mit einer Kopplung von 2.0 Hz.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **50** treten für die Tri(*isopropyl*)silylgruppen analog zu **46** ein Dublett für die Methylprotonen bei $\delta = 1.41$ mit einer Kopplung von 2.25 Hz und ein breites Signal bei $\delta = 1.15$ auf. Von den Multipletts für die Cp-Protonen kann ebenfalls nur eines aufgelöst werden: Ein Triplet bei $\delta = 6.85$ mit einer Kopplung von $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz. Das andere Signal bei $\delta = 6.69$ ist breit. Die weiteren Resonanzen ähneln denen von **46**. Bei **45** erhält man für die Cp-H-Atome nur breite Signale. Die Verschiebung für die *Tert*butyl-Protonen liegt bei $\delta = 1.47$. Hier kann die Resonanz des P-H-Protons zugeordnet werden. Man erhält ein Dublett von Dubletts von Dubletts bei $\delta = 0.62$ mit einer Y-H-Kopplung von $^2J_{\text{Y-H}} = 1.0$ Hz. Die Lage der anderen Signale ist ähnlich denen von **50**.

Die NMR-Daten sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

	50 (Tol/ C₆D₆)	45 (Tol/ C₆D₆)
^1H	0.49 (s, 36H, SiMe ₃), 1.15 (br, 3H, CHMe ₂), 1.30 (β -THF), 1.41 (d, 36H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.25$ Hz, CHMe ₂), 3.70 (α -THF), 6.69 (br, 4H, Cp), 6.85 (t, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, Cp)	0.38 (s, 36H, SiMe ₃), 0.62, (dd, 1H, $^1J_{\text{P-H}} = 201.0$ Hz, $^2J_{\text{Y-H}} = 1.0$ Hz, PH), 1.36 (β -THF), 1.47 (s, 27H, CMe ₃), 3.66 (α -THF), 6.71 (br, 2H, Cp), 6.88 (br, 4H, Cp)
^{13}C	1.08 (SiMe ₃), 14.52 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 9.3$ Hz, CHMe ₂), 18.80 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.4$ Hz, CHMe ₂), 25.13 (β -THF), 63.09 (α -THF), 119.90/124.81/129.39 (Cp)	1.76 (SiMe ₃), 23.35 (β -THF), 24.56 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 3.5$ Hz, CMe ₃), 31.90 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz, CMe ₃), 64.88 (α -THF), 120.90/123.61/130.04 (Cp)
^{31}P	-188.0 (dd, $^1J_{\text{P-H}} = 207.3$ Hz, $^1J_{\text{P-Y}} = 139.5$ Hz)	-181.07 (dd, $^1J_{\text{P-H}} = 201.0$ Hz, $^1J_{\text{Y-P}} = 144.0$ Hz)
^{29}Si	25.27 (dd, $^1J_{\text{P-Si}} = 15.6$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 6.9$ Hz, Si ^{<i>i</i>} Pr ₃), -8.92 (SiMe ₃)	33.93 (dd, $^1J_{\text{P-Si}} = 21.6$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 7.2$ Hz, Si ^{<i>t</i>} Bu ₃), -8.90 (SiMe ₃)

Tabelle 18: NMR-Daten von **45** und **50**

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $(\eta^6\text{-Benzol})\text{kalium-bis}[\mu\text{-tri}(\textit{isopropyl})\text{silylphosphanyl}]\text{-bis}[1,3\text{-bis}(\textit{trimethylsilyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{yttriat } \mathbf{51}$ zeigt ein Dublett bei $\delta = -241.3$, das im gekoppelten Spektrum in ein Multiplett aufspaltet. Dabei handelt es sich um ein AA'MM'X-Spinsystem. Die Kopplungen konnten durch NMR-Simulation berechnet werden. Das Spektrum ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Yttrium-Phosphorkopplung beträgt $^1J_{\text{Y-P}} = 96.4$ Hz und die P-H-Kopplung $^1J_{\text{P-H}} = 183.1$ Hz. Die ^2J -Phosphor-Phosphorkopplung nimmt einen Wert von 57.1 Hz an. Sie ist damit um ca. 20 Hz niedriger als die Kopplung von **49**.

Bei der Tri(*tert*butyl)silylverbindung **52** tritt das entsprechende Signal bei $\delta = -234.8$ mit einer Kopplung von $^1J_{\text{Y-P}} = 98.2$ Hz auf. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{P-H}}$ hat einen Wert von 183.8 Hz. Im Gegensatz zu **51** lässt sich eine $^3J_{\text{P-H}}$ -Kopplung mit einem Wert von 1.0 Hz berechnen. Der Betrag der $^2J_{\text{P-P}}$ -Kopplung ist mit 48.2 Hz um 9 Hz kleiner als der Wert von **51**. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte durch NMR-Simulation. Das Ergebnis der Simulation von **52** ist in Abbildung 27 dargestellt.

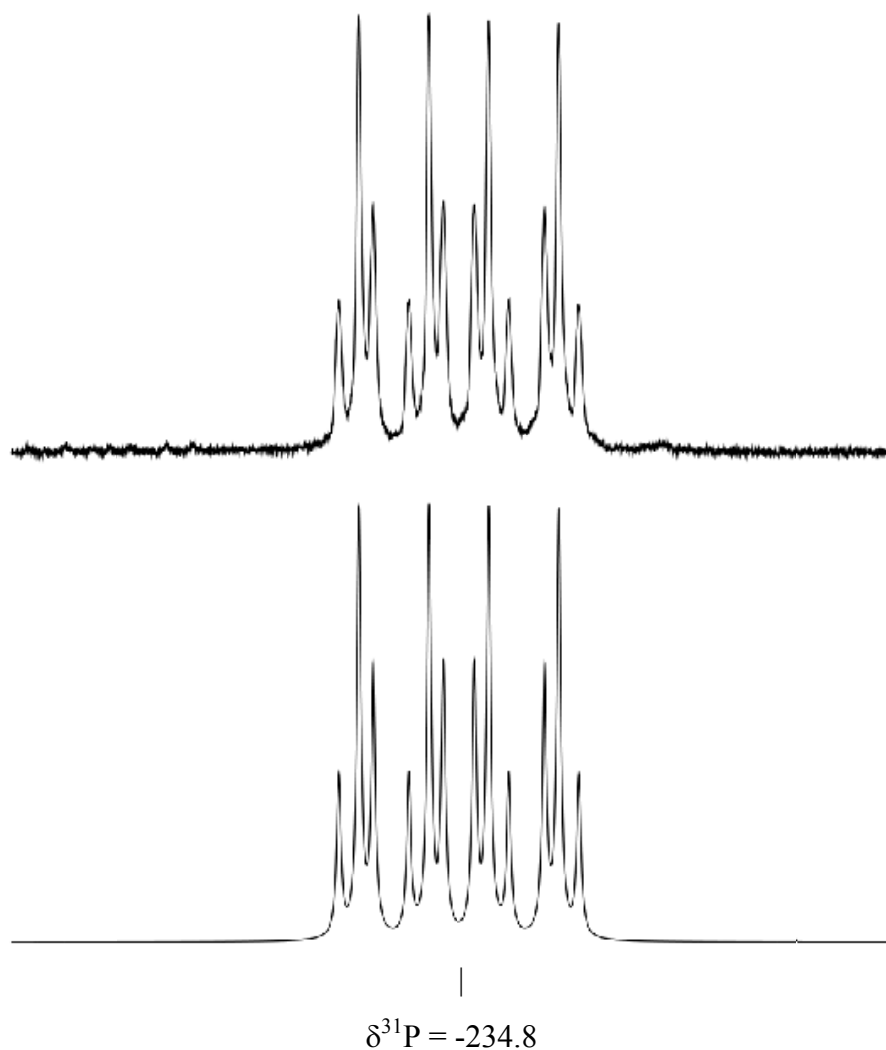


Abb. 27: ^{31}P -NMR-Spektrum und NMR-Simulation von **52**

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum tritt bei **51** ein Multiplett bei $\delta = 26.36$ auf. Auch hier liegt ein AA'MX-Spinsystem vor. Aber von den theoretisch möglichen zehn Linien sind wie bei (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriat **46** nur sechs im Spektrum erkennbar. Deshalb kann ebenfalls nur die Summe der Kopplungskonstanten angegeben werden:

$$|{}^1J_{\text{P-Si}} + {}^3J_{\text{P'-Si}}| = 15.1 \text{ Hz}$$

Die Y-Si-Kopplung hat einen Betrag von ${}^2J_{\text{Y-Si}} = 3.8 \text{ Hz}$. Das Spektrum ist in Abbildung 28 dargestellt:

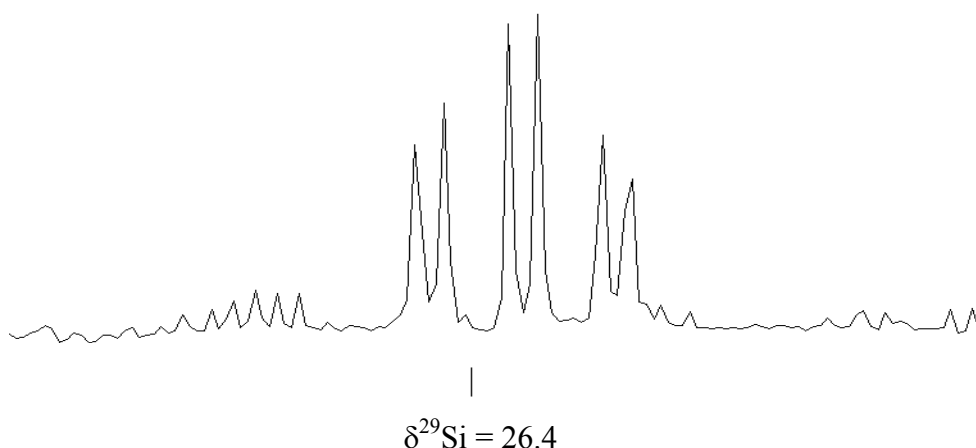


Abbildung 28: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der *Isopropylsilyl*gruppe von **51**

Bei **52** liegt dieses Signal bei $\delta = 36.52$. Hier kann das Spektrum simuliert werden. Die Kopplungen betragen ${}^1J_{\text{P-Si}} = 34.8 \text{ Hz}$ und ${}^3J_{\text{P-Si}} = -3.3 \text{ Hz}$. Die Yttrium-Silicium-Kopplung hat einen Betrag von 4.2 Hz . Bemerkenswert ist hier, daß die Silylgruppen der Cp-Reste unterschiedlich werden. Die Verschiebungen liegen bei $\delta = -9.01$ und -10.08 .

Analog zu **46** erhält man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **51** für die Methingruppe der *Isopropyl*gruppe ein Multiplett bei $\delta = 15.59$, das auf ein AA'X-System zurückzuführen ist. Für die Methylgruppen erhält man ein Dublett bei $\delta = 18.82$ mit einer Kopplung von ${}^3J_{\text{P-C}} = 3.3 \text{ Hz}$. Die ^1H -NMR-Daten sind ähnlich zu denen von **46** und (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(*isopropyl*)silyl-phosphanid **50**. Bei **51** lassen

sich die Kopplungen für die *Isopropyl*gruppe nicht auflösen. Für die Methinprotonen erhält man ein breites Signal bei $\delta = 1.18$, die Methylsignale erscheinen bei $\delta = 1.31$. Die Resonanzen für die Protonen an den Phosphoratom konnten nicht eindeutig zugewiesen werden. Auffällig ist die Tieffeldverschiebung für die Cp-Protonen an Position 2 im Vergleich zu **46** um 0.51 ppm auf $\delta = 7.33$. Für die anderen vier Protonen erhält man ein Dublett bei $\delta = 6.77$. Die $^4J_{\text{H-H}}$ -Kopplung beträgt 2.2 Hz. Für **52** erhält man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR, wie aus dem $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu erwarten ist, zwei verschiedene Trimethylsilylresonanzen bei $\delta = 2.35$ und 2.38. Auch für die Cp-Liganden erhält man je zwei Verschiebungen bis auf eine Resonanz, die vermutlich unter den Toluolsignalen liegt. Für das quartäre C-Atom ergibt sich ein Multiplett bei $\delta = 24.57$ analog zu **51**. Das Signal für die Methylgruppen ist allerdings breit. Im ^1H -NMR-Spektrum bestätigen sich die Daten aus den anderen Spektren: Man erhält ein Signal für die SiMe_3 -Gruppen bei $\delta = 0.44$ und eines $\delta = 0.49$. Die Cp- und die P-H- Signale konnten nicht zugeordnet werden.

Die NMR-Daten sind in Tabelle 19. abgebildet.

	51 (Tol/ C₆D₆)	52 (Tol/ C₆D₆)
^1H	0.38 (s, 36H, SiMe_3), 1.18 (br, 6 H, CHMe_2) 1.31 (br, 36H, CHMe_2), 6.77 (d, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, Cp), 7.33 (t, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, Cp)	0.45 (s, 18H, SiMe_3), 0.51 (s, 18 H, SiMe_3), 1.35 (s, 54 H, CMe_3)
^{13}C	$\delta = 1.13$ (SiMe_3), 15.40 (m, CHMe_2), 18.82 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.3$ Hz, CHMe_2), 127.24/129.10/130.40 (Cp), 128.30 (s, Benzol)	$\delta = 2.35, 2.38$ (SiMe_3), 24.57 (m, CMe_3), 32.05 (br, PSiCMe_3), 119.8/120.0/120.8/121.5/131.8 (Cp)
^{31}P	-244.3 (m, $^1J_{\text{P-H}} = 183.1$ Hz, $^1J_{\text{Y-P}} = 96.4$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 57.1$ Hz)	-234.8 (m, $^1J_{\text{P-H}} = 183.8$ Hz, $^1J_{\text{Y-P}} = 98.2$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 48.2$ Hz)
^{29}Si	26.36 (m, $ ^1J_{\text{P-Si}} + ^3J_{\text{P'-Si}} = 25.0$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 3.8$ Hz, Si^iPr_3), -8.90 (SiMe_3)	36.52 (m, $^1J_{\text{P-Si}} = 34.8$ Hz, $^3J_{\text{P'-Si}} = -3.3$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 4.2$ Hz, Si^iBu_3), -9.01/-10.08 (SiMe_3)

Tabelle 19: NMR-Daten von **51** und **52**

2.4.7. Molekülstrukturen von 45, 46 und 51

(Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]tri(*tert*butyl)silylphosphanid **45** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/c$ in der Form farbloser Kristalle aus. Die Verbindung entspricht dem Strukturtyp $Cp_2YX(L)$, der bei Yttrocenen weit verbreitet ist.^{21,26,27,28,29,39} Die Koordinationszahl am Yttrium beträgt zwölf. Betrachtet man die Cyclopentadienidreste als je eine Koordinationsstelle, so ist das Yttriumatom verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Y1-P1-Bindung hat eine Länge von 277.0 pm. Im Vergleich zu Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33** bedeutet dies eine Bindungsverlängerung um 8 bis 11 pm. Der Grund liegt im wesentlich höheren sterischen Anspruch des Tri(*tert*butyl)silylrestes und der Cyclopentadienide verglichen mit den Bis(trimethylsilyl)resten von **33**, der eine Erhöhung des Bindungsabstandes erzwingt. Die beiden Cp-Liganden stehen zueinander auf Lücke. Der Abstand $Y-Cp_{Center}$ beträgt 237.7 bzw. 239.7 pm und ist damit denen von $Cp''_2Y(\mu-Cl)_2Li(thf)_2$ **41** und $[Cp''_2Y(\mu-Cl)]_2$ **42** ähnlich. Der $Cp_{Center}-Y-Cp_{Center}$ -Winkel hat einen Betrag von 130.04° . Außergewöhnlich ist die Koordination eines THF-Liganden am Yttrium, da bisherige Untersuchungen gezeigt haben, daß Yttriumphosphanide in THF zu Etherspaltungen führen.⁸ Die Bindung Y1-O1 ist 238.2 pm lang. Der Bindungswinkel von P-Y-O beträgt 93.85° . Die Phosphor-Silicium-Bindung hat eine Länge von 224.3 pm. Die Position des Wasserstoffatoms ist gefunden und konnte isotrop verfeinert werden. Der Winkel Si1-P1-Y1 hat einen Wert von $152.18(6)^\circ$. Die Struktur ist in Abbildung 29 dargestellt, wichtige kristallographische Daten sind in Tabelle 38 auf Seite 135 und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 20 auf Seite 77 aufgelistet.

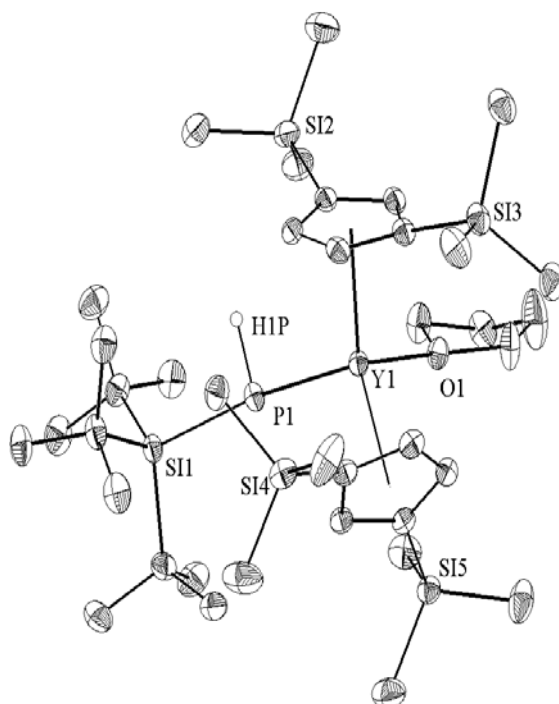


Abb. 29: ORTEP-Darstellung von **45**; der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

(Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriat **46** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verbindung entspricht formal dem Cp_2YX_2ML -Typ. Das Yttriumatom ist von zehn Cp-Kohlenstoff- und zwei Phosphoratomen umgeben. Die Y-P-Bindungslängen haben Werte von durchschnittlich 284.0 pm und sind damit um 7 pm länger als bei **45**. Dies ist einerseits auf den höheren sterischen Anspruch eines weiteren Phosphanidliganden im Vergleich zu THF bei **45** zurückzuführen, andererseits ist die elektrostatische Anziehung der Phosphoratome durch das Yttriumatom geringer, da diese Anziehung nun auf zwei Atome verteilt ist. Der Winkel P-Y-P hat einen Wert von 90.32° , P-Li-P von 104.4° . Diese Winkel sind um ca. 6° grösser als die entsprechenden Cl-M-Cl-Winkel von **41**. Ebenso ist der $Cp_{Center}-Y-Cp_{Center}$ -Winkel gegenüber **41** um 3° aufgeweitet. Die Einführung des Tri(*isopropyl*)silylphosphanidliganden führt also erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der sterischen Spannung am Yttriumatom. Der Abstand vom Zentrum der Cp''-Ebene zum Yttriumatom beträgt ca. 238 pm und ist im selben Bereich wie bei **41**. Der Torsionswinkel Y1-P1/Li1-P2 hat einen Wert von -0.59° und damit ist dieser Vierring nahezu planar.

Die Lithium-Phosphor- und Lithium-Sauerstoff-Bindungen liegen mit 255.6 pm und 254.0 pm für Li-P and 190.0 für Li-O im üblichen Bereich.^{40,41,38} Der P-Li-P-Bindungswinkel hat einen Wert von 104.4°. Bemerkenswert ist die für Lithium ungewöhnliche Koordinationszahl drei. Die sperrigen Silylgruppen, die in Richtung des Lithiums zeigen, verhindern eine Anlagerung eines zweiten THF-Moleküls.

Die Phosphor-Silicium-Bindungen haben eine Länge von 223.6 bis 223.9 pm. Die Wasserstoffatome am Phosphor sind frei gefunden und verfeinert und stehen zueinander trans. Die Struktur ist in Abbildung 30, wichtige kristallographische Daten sind in Tabelle 38 auf Seite 135 und die wichtigsten Bindungslängen in Tabelle 20 auf Seite 77 dargestellt.

Die H-P-Si-Winkel betragen 93.35° bzw. 95.43° und die Li-P-Y-Winkel 82.7° und 82.74(17)°. Diese Winkel sind deutlich kleiner als der ideale Tetraederwinkel 109.5°. Dies spricht dafür, daß keine Hybridisierung der Orbitale der Phosphoratome vorliegt.

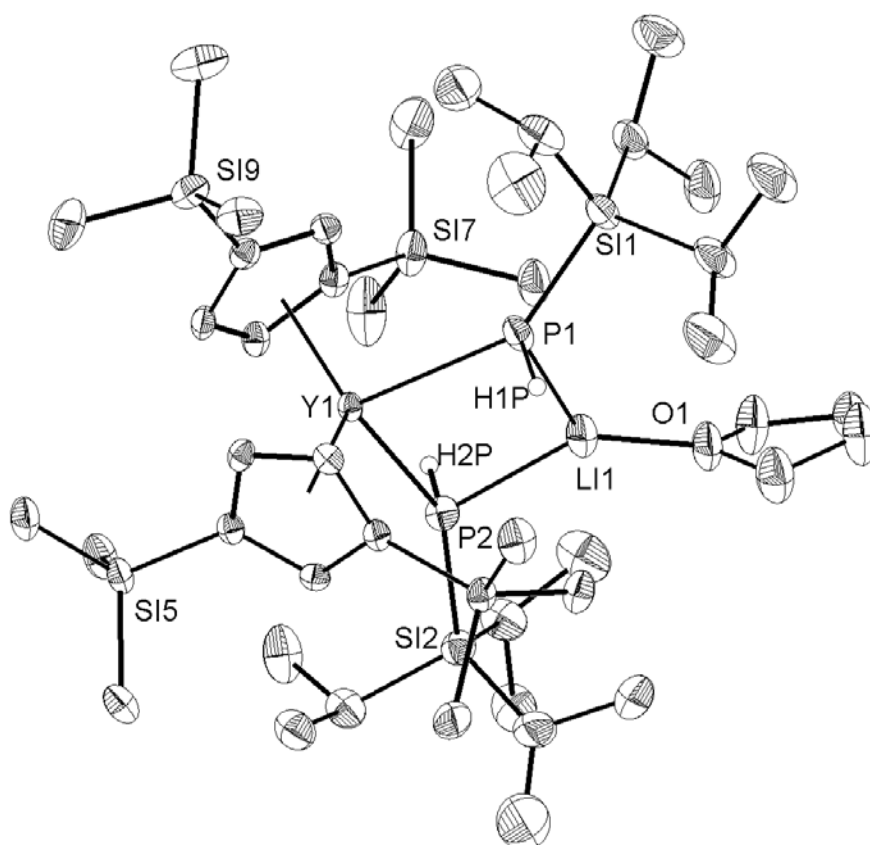


Abb. 30: ORTEP-Darstellung von **46**; auf die Darstellung der Wasserstoff- wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet; die Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

(η^6 -Benzol)kalium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **51** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Aufgrund des schlechten Datensatzes sind die Thermalellipsoide stark verbreitert. Eine Abbildung der Molekülstruktur findet sich in Abbildung 31. Die Struktur ähnelt der von (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **46**. Statt THF als Donor und Lithium als Alkalimetallatom sind allerdings hier Benzol und Kalium im Molekül vorhanden.

Die Yttrium-Phosphorbindungsängen betragen 284.1 und 285.1 pm. Sie sind damit im Rahmen der dreifachen Standardabweichung mit denen von **46** identisch. Der P-Y-P-Bindungswinkel ist um 3.2° größer. Diese Winkelaufweitung ist auf den größeren Atomradius des Kaliums im Vergleich zu dem des Lithiums zurückzuführen. Die K-P-Bindungen sind 324.1 und 331.2 pm lang. Der Grund für die großen Unterschiede sind die agostischen Wechselwirkungen vom Kalium zu Bindungen der Trimethylsilylgruppen. Diese sind nicht identisch für beide Liganden. Zur einen Phosphanideinheit tritt eine Wechselwirkung zu einer Bindung, nämlich C52-H52C auf, während zur zweiten Cyclopentadienideinheit Wechselwirkungen zu zwei Bindungen auftreten: C61-H61A/C61-H61C. Die Abstände betragen 282.3 bis 293.0 pm zu den H- und 333.9 und 334.8 pm zu den C-Atomen. Durch die langen K-P-Abstände wird der Winkel P1-K1-P2 auf 79.2° gestaucht. Der Abstand zum Zentrum der Benzolebene beträgt 295.5 pm.

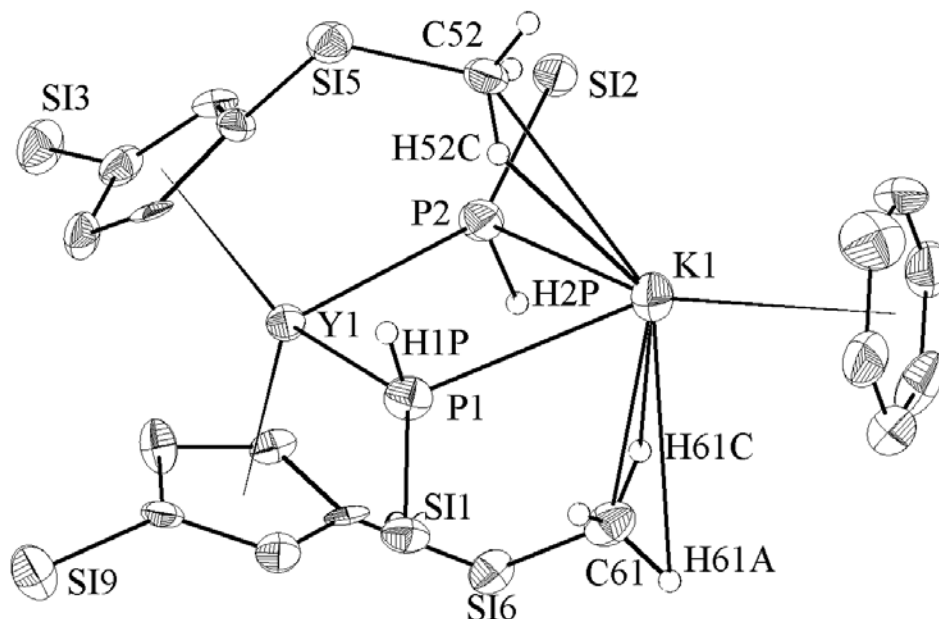


Abb. 31: ORTEP-Darstellung von **51**; der Übersichtlichkeit halber sind die Methylgruppen nicht dargestellt; es sind lediglich die H-Atome am Phosphor und die Gruppen dargestellt, die agostische Wechselwirkung mit Kalium zeigen; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Der Torsionswinkel Y1-P1-K1-P1 hat einen Wert von 0.68° . Der YP₂K-Vierring ist somit nahezu planar. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden. Diese stehen wie bei **46** in trans-Stellung zueinander. Die Bindungslängen P1-Si1 und P2-Si2 haben Werte von 223.7(3) pm.

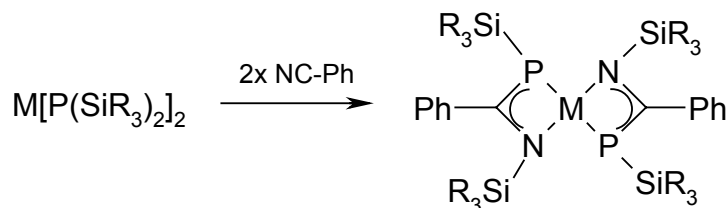
Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 38 auf Seite 135, die wichtigsten Bindungslängen und –winkel in Tabelle 20 aufgelistet.

Bindungslängen in pm			
	45	46	51
Y-P _t	276.99(11)	-	-
Y-P _b	-	283.88(9), 284.06(9)	284.1(3), 285.1(3)
Y- C _{pcenter}	237.7, 239.7	238.2, 238.6	238.3, 238.6
M _{alkali} -P	-	255.6(8), 254.0(7)	324.1(4), 331.2(4) .
M-O	238.1(2) (M:Y)	190.3(7) (M:Li)	-
P-Si	224.28(14)	223.6(1), 223.9(1)	223.7(4)
Si-C(ⁱ Pr/ ^t Bu)	193.5(4)-195.2(4)	186.2(5)-191.5(4)	186.5(13)-190.8(11)
Si-C(Cp)	185.0(5)-187.0(4)	185.1(4)-187.9(3)	186.1(10)-189.6(10)
C-C(Cp)	139.6(5)- 143.6(5)	139.3(4)-143.0(4)	139.1(13)-144.7(13)
Bindungswinkel in °			
P-Y-P	-	90.32(3)	94.48(9)
P- M _{alkali} -P	-	104.4(2)	79.22(9)
C _{pcenter} -Y- C _{pcenter}	130.04	130.86	129.59
O-Y-P	93.85(7)	-	-
H-P-Si	93.22	93.35, 95.43	92.43, 97.16
M _{Alkali} -Y-P	-	82.50(15), 82.74(17)	92.49(9), 93.80(9)
O-Li-P	-	125.1(4), 130.5(4)	-

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **45**, **46** und **51**

2.4.8. Versuche zur Reaktivität

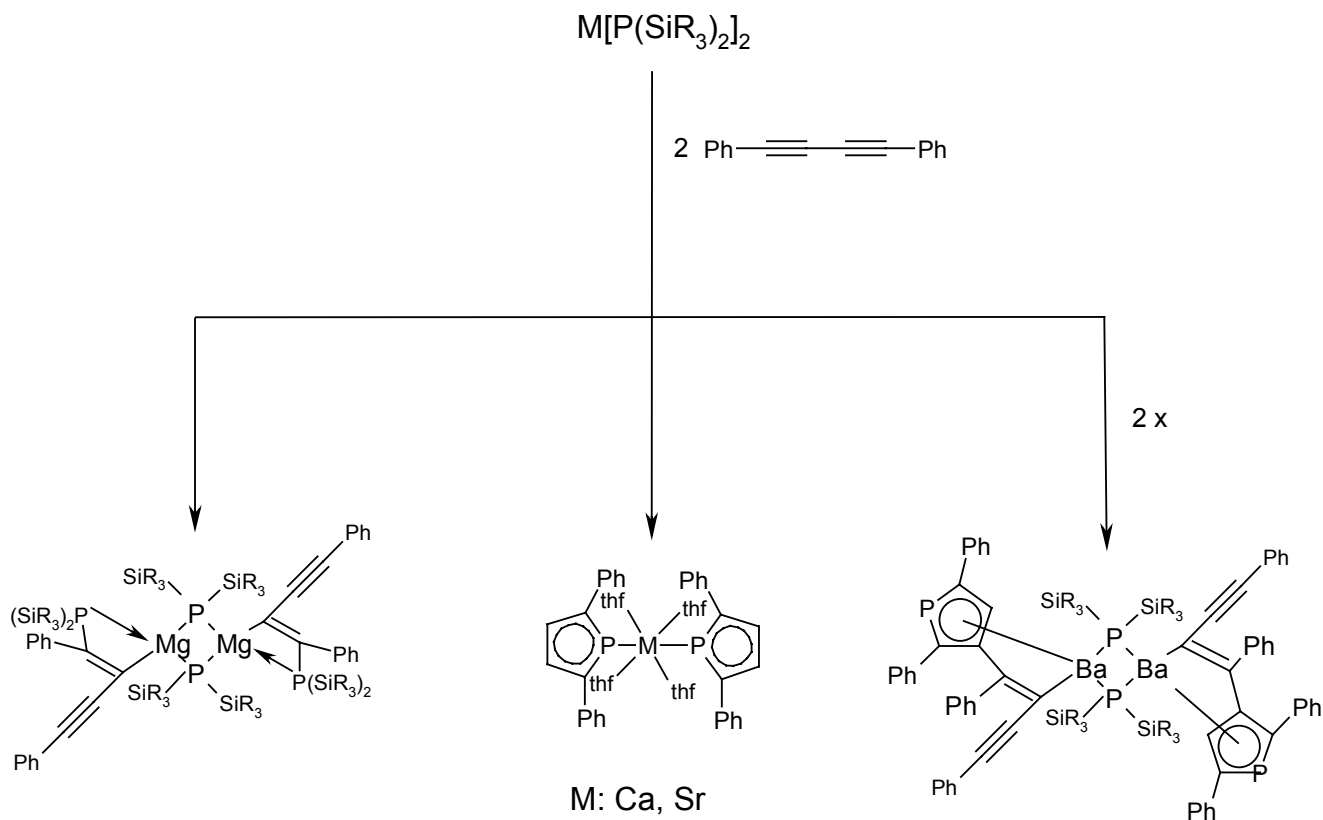
Erdalkalimetall-bis[bis(trialkyl)silyl]phosphanide zeichnen sich durch hohe Reaktivität bezüglich Mehrfachbindungssystemen aus. Die Umsetzung von Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphaniden] mit Benzonnitril führt zu 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-phenyl-1-aza-3-phosphapropenen. (Gl. 2.40.):^{42,43}



M: Mg, Ca, Sr, Ba

(2.40.)

Reaktion mit Diphenylbutadiin führt abhängig vom Zentralmetall zu unterschiedlichen Produkten (Gl. 2.41.):^{44,45}

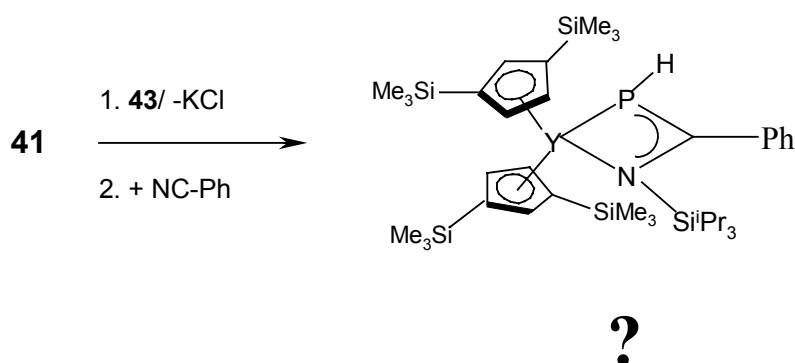


(2.41.)

Da Yttrium einerseits isoelektronisch zu den Erdalkalimetallen ist und andererseits die Reaktivität der Yttriumphosphanide höher eingeschätzt wird als die der Erdalkalimetallverbindungen,^{2,8} sollten sie mit Mehrfachbindungssystemen ähnlich, aber rascher reagieren.

Aufgrund der Unmöglichkeit, die cyclopentadienylsubstituierten Trialkylsilylphosphanide des Yttriums in reiner Form zu isolieren, wurden sie stets *in situ* umgesetzt.

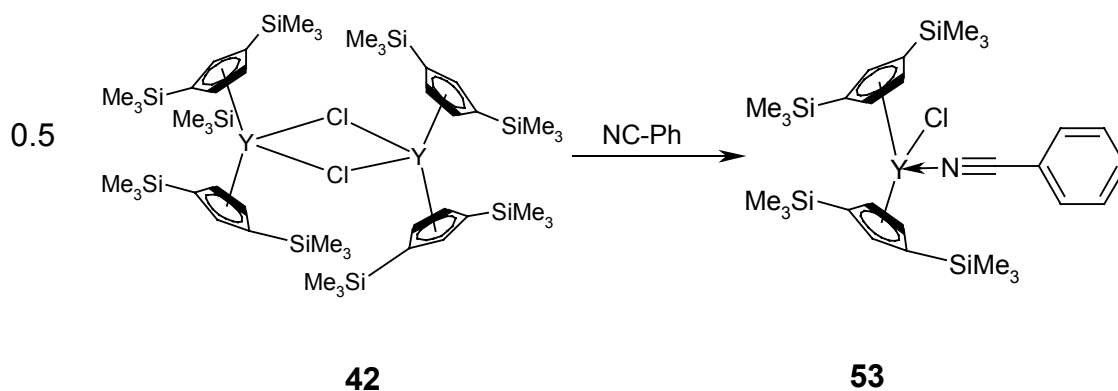
Durch äquimolare Reaktion von **41** mit **43** und anschließender Zugabe von Benzonitril sollte man zu den Erdalkalimetallverbindungen analogen 2-Phenyl-1-aza-3-phosphapropeniden gelangen (Gl. 2.42.):



?

(2.42.)

Durch Zugabe von Benzonitril färbt sich die Lösung sofort rot. ³¹P-NMR-spektroskopisch kann nach drei Stunden ein Produkt-Edukt-Verhältnis von 1 : 16 festgestellt werden. Tri(*isopropyl*)silylphosphan ist ebenfalls in der Lösung vorhanden. Ein Dublett von Dubletts tritt auf bei $\delta = -89.7$ mit einer P-H-Kopplung von $J_{P-H} = 24.3$ Hz und einer Y-P-Kopplung von $J_{Y-P} = 37.6$ Hz, das wir dem Yttrocen-2-phenyl-1-aza-3-phosphapropenid zuordnen. Nach drei Tagen ist das NMR-Signal von **50** vollkommen verschwunden, das Signal für das Phosphan ist deutlich gewachsen. Nach Einengen und Lagern bei -30°C erhält man gelbe Kristalle. Dabei handelt es sich allerdings nicht um die erwartete Verbindung, sondern um (Benzonitril-*N*)-bis[1,3-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriumchlorid **53**. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, daß trotz geringem Überschuß an Kaliumphosphanid Bis{bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttrium- μ -chlorid} **42** aus den Yttriumphosphaniden entsteht. **42** reagiert mit überschüssigem Benzonitril zu **53** (Gl. 2.43.):

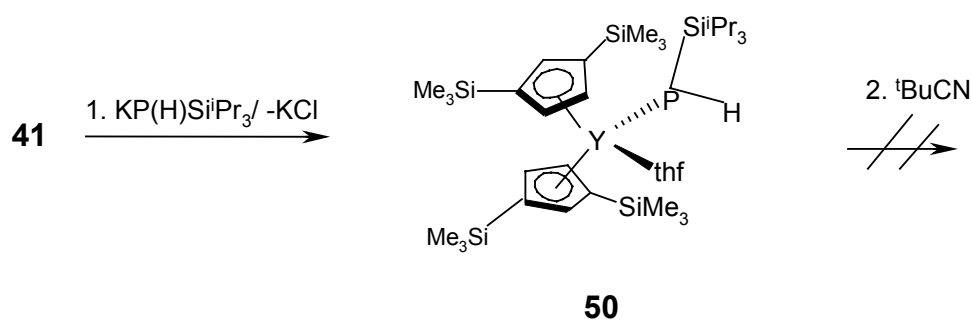


(2.43.)

Nach Trocknen im Hochvakuum zersetzt sich das Propenid zu mehreren, nicht identifizierbaren Folgeprodukten. Dadurch können die Verbindungen nicht voneinander getrennt werden.

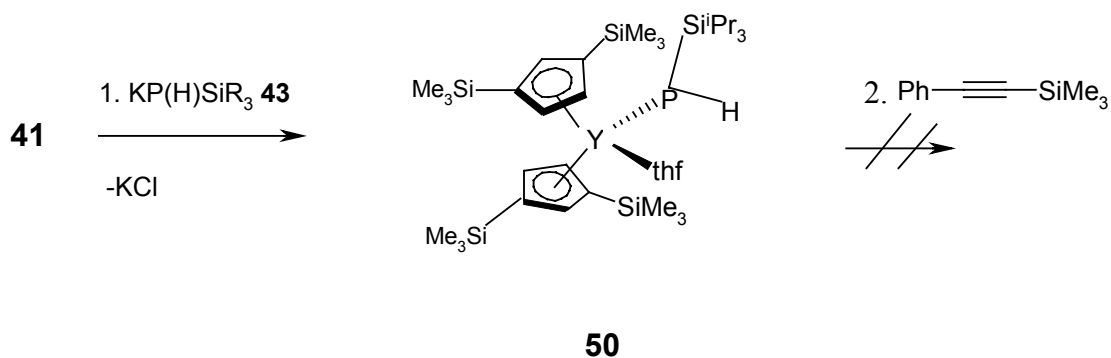
Daß die Reaktion erstaunlicherweise langsamer verläuft als bei den Erdalkalimetall-bisphosphaniden liegt vermutlich an der sterischen Abschirmung des Metallzentrums. Dadurch wird der elektrophile Angriff des Benzonitrils erschwert.

Diese Annahme wird durch die Umsetzung mit dem, verglichen mit Benzonitril sterisch anspruchsvolleren (*Tert*butyl)nitril bestätigt. Nach einer Woche Rühren bei Raumtemperatur kann keine Änderung im ^{31}P -NMR-Spektrum festgestellt werden. Erhitzen auf 120°C führt zur Zersetzung des Yttriumphosphanids zu nicht identifizierbaren Folgeprodukten (Gl. 2.44.):



(2.44.)

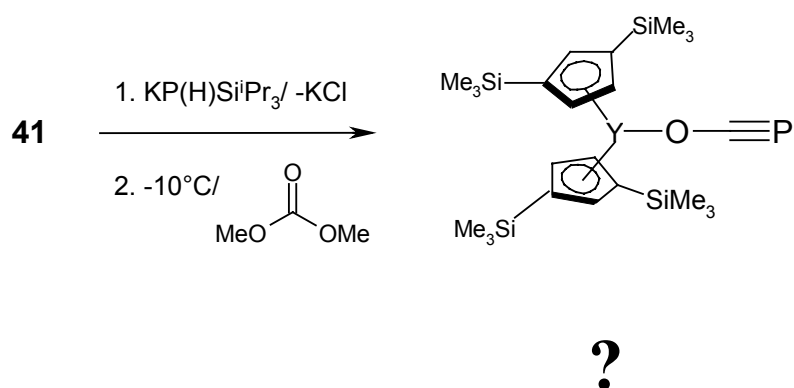
Ebenso führt die Reaktion mit dem polaren Trimethylsilylphenylacetylen zu keiner Umsetzung (Gl. 2.45.):



(2.45.)

Nach zwei Wochen kann keine Reaktion festgestellt werden. Erhitzen auf 120°C führt auch hier zu Zersetzungsprodukten.

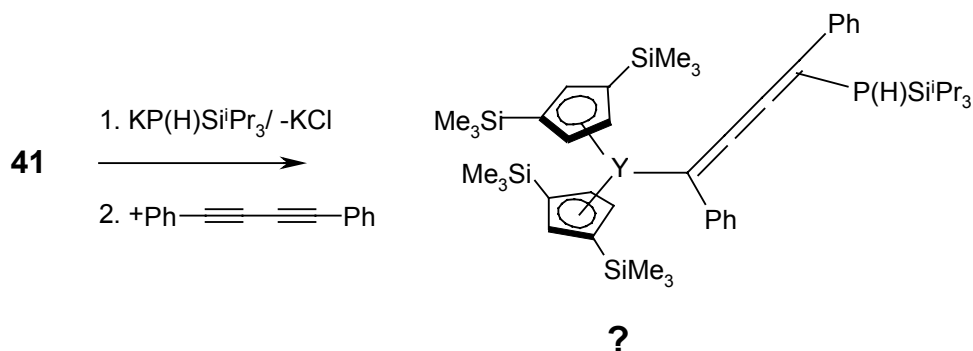
Umsetzung mit Dimethylcarbonat in einer zur Darstellung der Erdalkalimetall-bis(2-phosphaethinolate) **12**, **13**, **14** und **15** analogen Reaktion führt ebenfalls zur Bildung eines OCP-Fragmentes (Gl. 2.46.):



(2.46.)

Nach Zugabe des Dimethylcarbonats und anschließendem Auftauen auf 0°C ist eine Farbveränderung nach dunkelorange erkennbar. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein Signal bei $\delta = -369.9$ auf, das wir Yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid](2-phosphaethinolat) zuordnen. Die Verbindung konnte allerdings nicht von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Nach einer Woche hat sie sich unter Ausbildung eines breiigen, polymeren Feststoffes zersetzt.

Umsetzung von **50** mit Diphenylbutadiin analog zu Gl. 2.41. führt zu langsamer Reaktion (Gl. 2.47.):



(2.47.)

Sofort nach Zugabe des Butadiins färbt sich die Lösung schwarz. Nach zwei Tagen kann $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch ein Singulett bei $\delta = -149.8$ festgestellt werden mit einem Verhältnis Produkt zu Edukt = 1 : 2, das wir Yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid][1,4-diphenyl-4-tri(*isopropylsilyl*)phosphanylbutatrienid] zuordnen. Nach vier Tagen beträgt dieses Verhältnis 1: 0.75, nach zwei Wochen 1: 0.08.

Die Farbänderung spricht für ein delokalisiertes System. Diese Tatsache und das Fehlen einer Yttrium-Phosphor-Kopplung deuten wir durch einen Strukturvorschlag wie in Gl. 2.47. angedeutet. Vermutlich ist die Bildung eines dritten diphenylsubstituierten *Phosphacyclopentadienides* sterisch nicht mehr möglich. Dies steht mit den bisherigen Ergebnissen im Einklang, daß die sterisch anspruchsvolleren Tri(*isopropyl*)silylphosphanide des Yttriums, im Gegensatz zu den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphaniden] langsamer oder gar nicht mit Nitrilen reagieren.

2.4.9. Molekülstruktur von **53**

(Benzonitril-*N*)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriumchlorid **53** kristallisiert in Form gelber Prismen aus einem Toluol/Benzonitrilgemisch bei -30°C in der zentrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 32 dargestellt.

53 bildet formal den Typ $\text{Cp}_2\text{YCl(L)}$ aus. Das Yttriumatom ist von zehn Kohlenstoffatomen, einem Chlor- und einem Stickstoffatom koordiniert. Der Abstand $\text{Y}-\text{Cp}_{\text{Center}}$ beträgt 235.7 und 237.7 pm, $\text{Y}-\text{N}$ 242.5 pm. Aufgrund der π -Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Yttrium ist diese Bindung relativ lang. Bei Amiden mit $\text{Y}-\text{N}-\sigma$ -Bindungen ist diese erheblich kürzer. So beträgt der Yttrium-Stickstoff-Abstand bei $\text{Cp}^*_2\text{YN}(\text{SiMe}_3)_2$ 227.4 pm.²¹

Vergleichsweise kurz ist die Bindung Y-Cl mit 253.9 pm. Verglichen mit **41** und **42** ist dieser Abstand um bis zu 15 pm geringer. Allerdings ist sie im ähnlichen Bereich wie die von $\text{Cp}^*_2\text{YCl}(\text{thf})$ (257.9 pm).²⁷ Scheinbar führt die direkte Koordination eines Lösungsmittelmoleküls einerseits zu einer sterischen Entspannung und andererseits zu einer stärkeren Anziehung des Chloratoms, da nun eine stärkere elektrostatische Anziehung auf nur ein Chloratom wirkt. Dafür spricht auch die Aufweitung des Winkels Cl-Y-X auf 92.9° bei **53** von 79.5° bzw. 84.9° bei **42** und **41**. Der Winkel $\text{Cp}_{\text{Center}}\text{-Y-Cp}_{\text{Center}}$ hat einen Wert von 131.9° und ist im Vergleich zu **41** um 4.4° aufgeweitet. Diese Aufweitung ist auf den Raumanpruch des Benzonitrilliganden zurückzuführen. Die ORTEP-Darstellung findet sich in Abbildung 32, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 39 auf Seite 136, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 40 auf Seite 136 zusammengefasst.

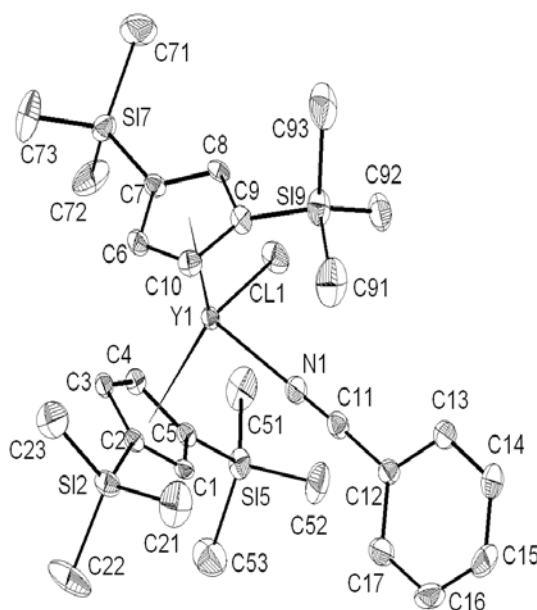


Abbildung 32: ORTEP-Darstellung von **53**; die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm	
Y1-Cp _{Center}	235.7(4), 237.7(2)
Y1-Cl1	253.86(13)
Si-C(Cp)	186.0(4)-187.4(4)
C-C(Cp)	139.1(6)-143.9(6)
Y1-N1	242.5(3)
Bindungswinkel in °	
Cl1-Y1-N1	92.86(9)
Cp _{Center} -Y-Cp _{Center}	131.88

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **53**

2.4.10. Synthese von Cyclopentadienyl-substituierten Yttriumphosphaniden des Typs Cp''₂Y(PH₂)₂Li und Cp''₂Y(PH₂)₂Li₂Cl

Alkalimetallphosphanide des Typs M(PH₂) werden häufig als Synthon für Organophosphorverbindungen verwendet.^{46,47} Vor allem das Lithiumsalz ist von großer Bedeutung und wurde eingehend in Bezug auf Struktur und Reaktivität untersucht.^{48,49} So erhält man abhängig von der Zahl der DME-Liganden ein Monomer (dme)₂LiPH₂⁵⁰ oder eine Kettenstruktur [(dme)LiPH₂]_x.^{51,52}

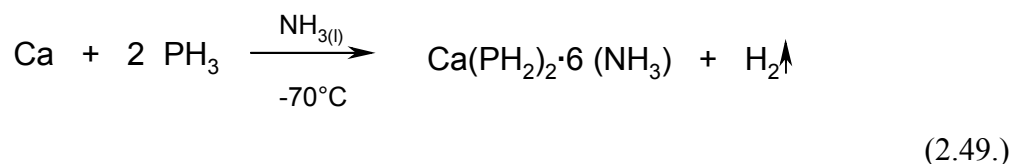
Die Synthese von (dme)LiPH₂ **54** gelingt über Metallierung von PH₃ mit Butyllithium bei –78°C (Gl. 2.48.):⁴⁹

**54**

(2.48.)

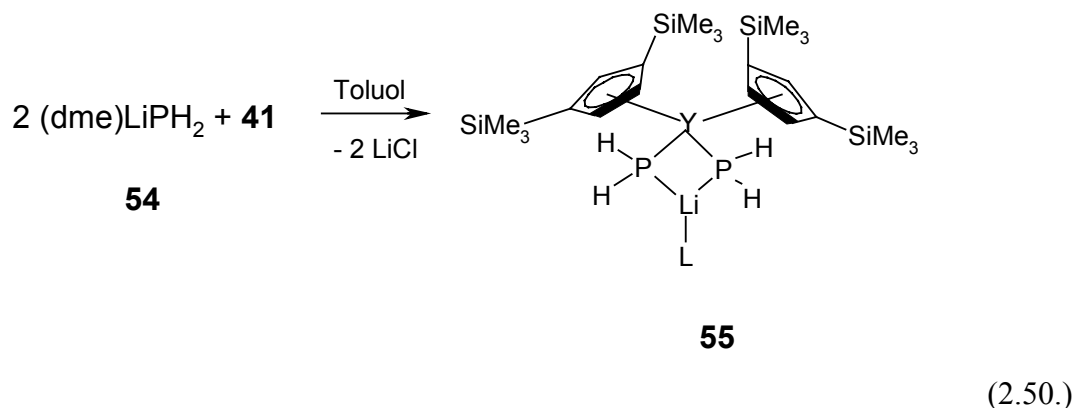
54 ist äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich und zersetzt sich beim Trocknen im Hochvakuum zu polymeren Li₂PH-Verbindungen und PH₃.⁴⁹

Erdalkalimetall-bisphosphanide des Typs $M(\text{PH}_2)_2$ sind bis auf das aus Calcium und PH_3 zugängliche $\text{Ca}(\text{PH}_2)_2 \cdot 6(\text{NH}_3)$ unbekannt (Gl. 2.49.):⁵³



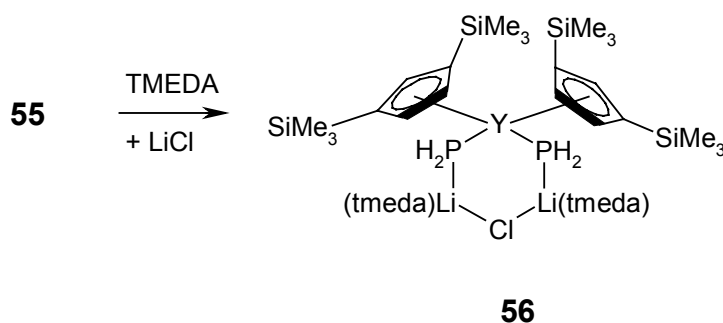
Wie bei **54** tritt bei Erwärmung Zersetzung zum Phosphandiid ein.

Durch Metathesereaktion von $\text{Cp}''_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2$ **41** mit $(\text{dme})\text{LiPH}_2$ **54** erhält man das zu **46** analoge Lithiumyttriat **55** (Gl. 2.50.):³⁵



Die Struktur dieser Verbindung konnte durch NMR-Simulation eindeutig aufgeklärt werden. Yttriumphosphanide sind ohne Silylschutzgruppen für mehrere Tage stabil. Allerdings zersetzt sich **55** mit der Zeit zu verschiedenen Folgeprodukten, wobei lediglich H_2PSiMe_3 , PH_3 und LiCp'' anhand des NMR-Spektrum identifiziert werden konnten. Über den Verbleib des Yttriums kann keine Aussage getroffen werden.

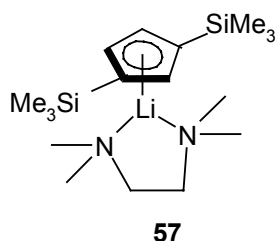
Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, haben wir stöchiometrisch TMEDA zugegeben und dabei das Lithiumchloridaddukt **56** erhalten (Gl. 2.51.):



(2.51.)

Dieser Strukturtyp ist bisher einzigartig in der Organoyttriumchemie. So gibt es häufig Verbindungen des Typs R_2YX_2M , R_2YXL , oder $(R_2YX)_2$. Ein $R_2YX_2M_2$ -Typ wurde bisher nicht publiziert.

Lagert man **56** mehrere Tage bei -30°C , so tritt wie bei **55** Zersetzung auf. Dabei konnte Trimethylsilylphosphan, das mittels NMR detektiert wurde, und $(\text{tmeda})\text{LiCp}''$ **57**, dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse geklärt werden konnte, identifiziert werden. Die Natur der übrigen Nebenprodukte bleibt unbekannt.

Schema 11: Struktur von **57**

2.4.11. Spektroskopische Charakterisierung

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **55** zeigt das Kopplungsmuster eines $AA'M_2M'_2X$ -Spinsystems. Das Signal tritt bei einer Verschiebung von $\delta = -218.5$ auf. Die Kopplungen von **55** konnten durch NMR-Simulation berechnet werden. Das Spektrum ist zusammen mit der Simulation in Abbildung 33 dargestellt. Für die Kopplung $^1J_{Y-P}$ erhält man einen Wert von -57.3 Hz. Dieser ist im üblichen Bereich für verbrückende Phosphanide. So erhält man für Bis{yttriumtris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} **33** eine Kopplung von 56.7 Hz für die verbrückenden Phosphanidliganden.⁸ Im Vergleich zu **46** und **49** ist die Kopplung von **55** allerdings um ca.

40 Hz, verglichen mit **45** und **50** sogar um 80 Hz kleiner. Die ^1J -Phosphor-Wasserstoffkopplung hat einen Wert von 174.0 Hz und bewegt sich damit im Rahmen normaler P-H-Kopplungen. $^2\text{J}_{\text{P,P}}$ hat einen Wert von 40.3 Hz und liegt im Bereich der Kopplung von **51** und **49**, während die entsprechende Kopplung von **33** achtmal kleiner ist. Nach Zugabe von TMEDA kann das Kopplungsmuster auch bei tiefer Temperatur nicht mehr aufgelöst werden und ein breites Signal wird beobachtet.

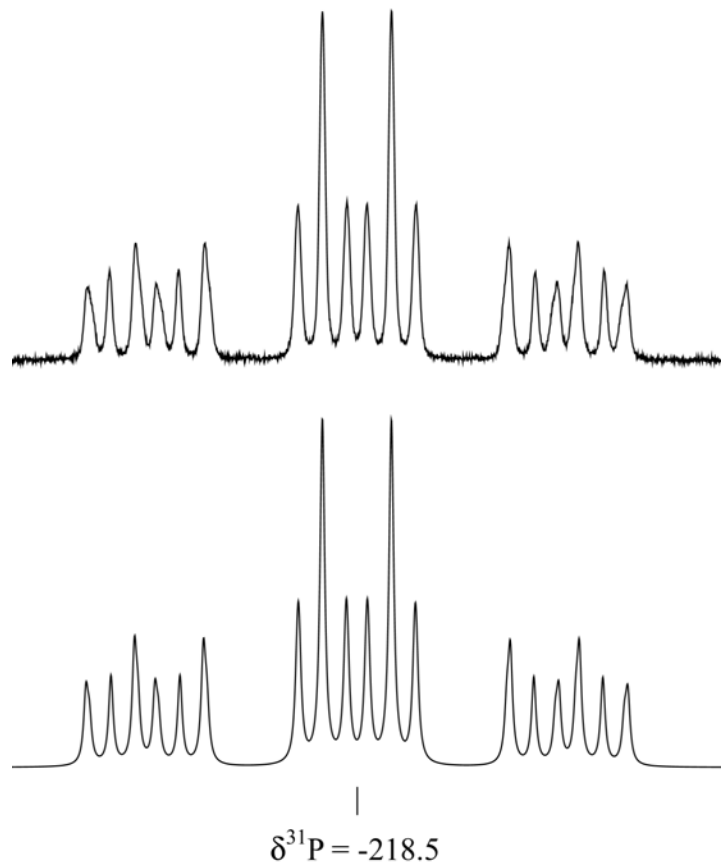


Abbildung 33: ^{31}P -NMR-Spektrum und NMR-Simulation von **55**

Die NMR-Daten sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

^{31}P (C_6D_6):	-218.5 (m, $^1J_{\text{Y-P}} = -57.3$ Hz, $^1J_{\text{P-H}} = 174.0$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 40.3$ Hz)
^1H (C_6D_6):	0.44 (m, 4H, $^1J_{\text{P-H}} = 174.0$ Hz, $^2J_{\text{Y-H}} = 1.0$ Hz, PH_2), 0.49 (s, 36H, SiMe_3), 1.93/2.13 (br, TMEDA), 6.69 (d, 4H, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, Cp), 6.83 (t, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, Cp)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6):	1.4 (SiMe_3), 46.3/56.8 (TMEDA), 119.0/122.2/129.1 (Cp)
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6):	-9.3
$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6):	4.20

Tabelle 22: NMR-Daten von **55**

2.4.12. Molekülstruktur von (Tetramethyldiamin-*N,N'*)lithium-1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid **57**

57 kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_1$. In der Elementarzelle finden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 34 dargestellt. Auf die Darstellung des zweiten Moleküls wurde verzichtet. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 39 auf Seite 135, die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 41 auf Seite 137 aufgelistet. Die wichtigsten Bindungslängen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Das Lithiumatom ist siebenfach von fünf Cyclopentadienylkohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Der Abstand $\text{Li1-Cp}_{\text{Center}}$ beträgt 193.2 bzw. 195.6 pm, der mittlere Abstand zu den Cp-Kohlenstoffatomen 228.9 pm. Die Li-N-Bindungslängen haben einen Wert von 212.9 und 216.9 pm. Die Winkelsummen der Winkel N1-Li1-N2 , $\text{Cp}_{\text{center-Li1-N1}}$ und $\text{Cp}_{\text{center-Li1-N2}}$ betragen 359.99° . Somit ist das Lithiumatom planar koordiniert. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände liegen in einem Bereich von 142.7 bis 147.0 pm, die Silicium-Kohlenstoffabstände zwischen 183.2 und 187.9 pm zu den Methylgruppen und bei 183.2 und 184.4 pm zu den Cp-Kohlenstoffatomen. Die N-C-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 144.0 und 147.6 pm.

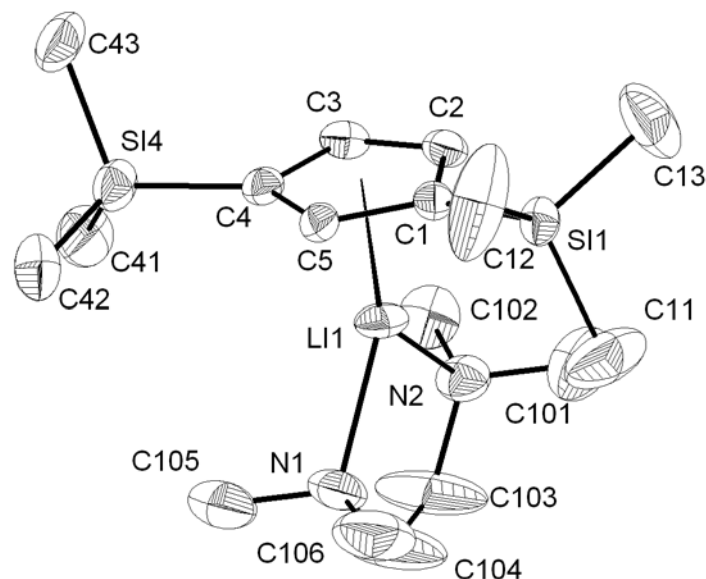


Abbildung 34.: Molekülstruktur von **57**; die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermaellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm	
Li-N:	212.9(8)-216.5(7)
Li-Cp _{Center}	193.2-195.9
Si-C _{Cp}	183.2(4)-184.4(4)
Si-Me	183.2(5)-187.9(5)
N-Me	144.0(6)-147.6(6)
Bindungswinkel in °	
N-Li-N	84.3(2), 84.5(3)
Cp _{Center} -Li-N	133.13(1)-142.56(1)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **57**

2.4.13. Molekülstruktur von Bis(tetramethylethylendiamin-*N,N'*)dilithium- μ -chloro-bis-phosphanido-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **56**

56 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die wichtigsten kristallographischen Daten sind in Tabelle 39 auf Seite 136 zusammengefasst. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 24

aufgelistet. Die Wasserstoffatome an den Phosphoratomen konnten gefunden und isotrop verfeinert werden.

Das wesentliche Strukturelement bei **56** ist der nahezu planare YP_2Li_2Cl -Sechsring. Die Yttrium-Phosphor-Bindungslängen betragen ca. 285 pm und liegen im Bereich von verbrückenden Phosphaniden (**46**: 284 pm, **51**: 284.5 pm). Die Abstände $Y-Cp_{center}$ betragen 235.5 und 236.8 pm. Sie sind um ca. 2 pm kürzer als diejenigen der anderen Phosphanide. Die Koordinationszahl der Lithiumatome beträgt vier.

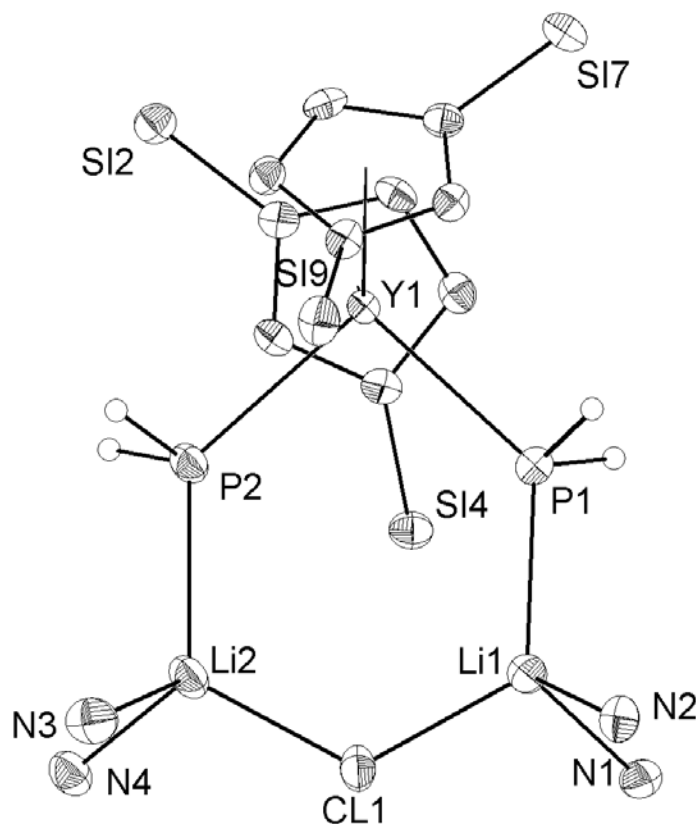


Abb. 35: ORTEP-Darstellung von **56**; auf die Darstellung der Methylgruppen wurde verzichtet; die Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Jedes Lithiumatom ist von einem Phosphor, einem Chlor und zwei Stickstoffatomen umgeben. Die Li-P-Bindungslängen haben Werte von 257.1 und 260.6 pm. Sie liegen im Bereich von $[(dme)LiPH_2]_n$.^{51,52} Die Li-Cl-Bindungen sind 227.5 und 229.3 pm lang. Sie sind damit um bis zu 8 pm kürzer als die entsprechenden Bindungen von **41**. Dies hat ihren Grund in der sterischen Spannung durch die Bildung des YP_2Li_2Cl -Ringes. Betrachtet man das

Molekül entlang des YP_2Li_2Cl -Ringes wie in Abbildung 36 dargestellt, so erkennt man, daß die Atome Y1, P1, P2, Li1 und Li2 praktisch in einer Ebene liegen und das Chloratom leicht aus dieser Ebene herausragt.

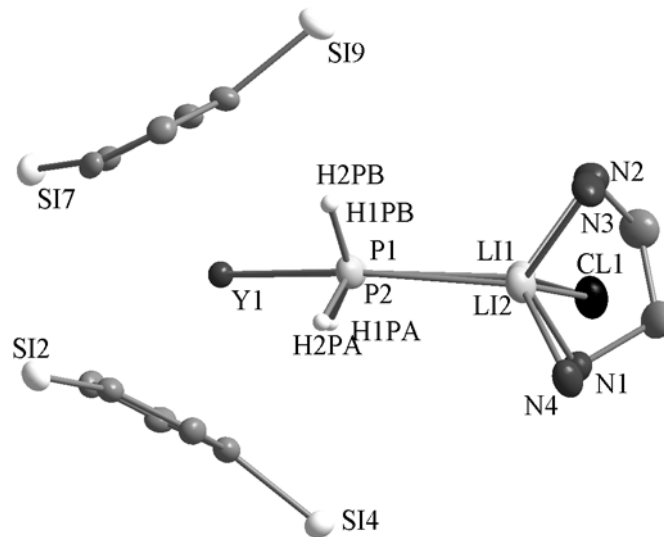


Abbildung 36: Darstellung von **56** parallel zur YP_2Li_2Cl -Ebene

Die Bindungssituation an den Phosphoratom mit H-P-H-Winkeln von ca. 91° und 86° weisen auf ein nicht sp^3 -hybridisiertes Phosphoratom hin. Die Li-P-Y-Winkel weichen mit ca. 133° deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Diese Tatsachen und der planare YP_2Li_2Cl -Ring sprechen für zwei $2e3c$ -Bindungen, die sich aus einem Yttrium d-Orbital und je einem Phosphor-p- und einem Lithium-s-Orbital zusammensetzen.

Die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 24 aufgelistet.

Bindungslängen in pm	
Y-P	284.2(2), 285.6(2)
Y-Cp _{Center}	235.5(14), 236.8(1)
Li-P	257.1(7), 260.6(8)
Li-Cl	227.5(8), 229.3(6)
Li-N	209.8(8)-212.5(8)
Bindungswinkel in °	
P-Y-P	91.75(4)
Cp _{Center} -Y- Cp _{Center}	130.29(3)
Y-P-Li	133.40(16), 132.60(15)
Li-Cl-Li	122.4(3)
P-Li-Cl	118.3(3)-122.4(3)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **56**

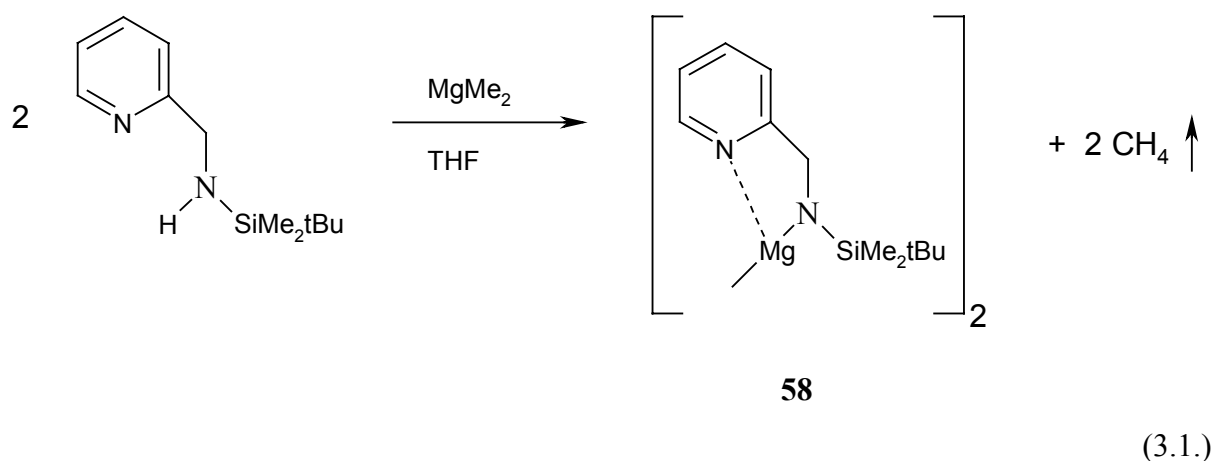
3. Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ca. 50 Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Alle aufzuführen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb sind vier Beispiele herausgegriffen, die entweder chemisch oder kristallographisch besonders interessant sind.

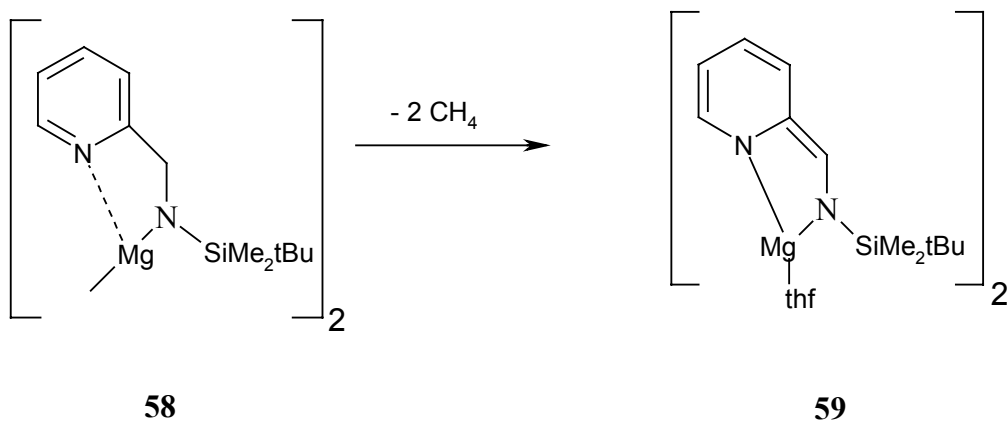
Für einen Überblick der zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten Verbindungen sei auf ¹ verwiesen.

3.1. Bis{methylmagnesium[(*tert*butyl)dimethylsilyl](2-pyridylmethyl)amid} **58** und Bis{(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2-[(*tert*butyl)dimethylsilylamidomethyliden]-1-azacyclohexa-3,5-dien-1-id-amid} **59**

Durch Metallierungsreaktion von (*Tert*butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin und Dimethylmagnesium erhielt *Makropoulos* zunächst unter Abspaltung eines Äquivalentes Methan Bis{methylmagnesium[(*tert*butyl)dimethylsilyl](2-pyridylmethyl)amid} **58** (Gl. 3.1.):²



Das entstandene Amid ist äußerst reaktiv und reagiert weiter unter Abspaltung des zweiten Äquivalentes Methan zum *Azacyclohexadienid*. Dabei wird die Aromatizität des Sechsrings durchbrochen (Gl. 3.2.):



(3.2.)

Kristallographisch interessant ist, daß bei der Lösung der Kristallstruktur beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden werden konnten. Die Kristalle sind äußerst empfindlich und zersetzten sich selbst in Perfluorpolyetheröl unter Gasentwicklung.

Die Verbindungen kristallisieren in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Jedes der beiden Moleküle ist nur einmal in der Elementarzelle vorhanden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 36 und die wichtigsten Bindungsparameter in Tabelle 25 abgebildet. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 42 auf Seite 139 aufgelistet.

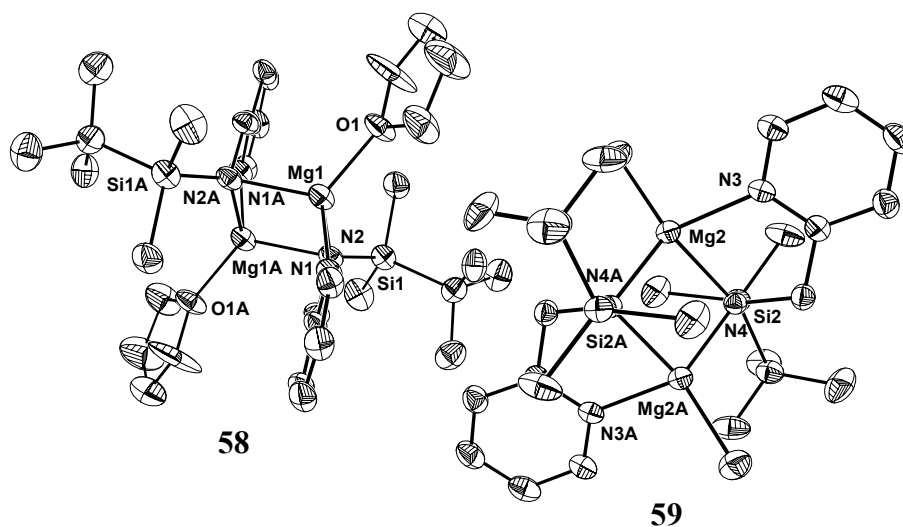


Abbildung 36: Molekülstrukturen von **58** und **59**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%

Beide Moleküle besitzen als zentrales Fragment einen planaren Mg_2N_2 -Vierring. Die Torsionswinkel betragen 0° . Beide besitzen eine treppenartige Struktur, wo die Ebenen der Sechsringe jeweils ober- und unterhalb der Mg_2N_2 -Ebene liegen. Jedes Magnesium ist vierfach von drei Stickstoff- und einem Kohlenstoff bzw. Sauerstoff koordiniert. Die Bindung $Mg-N_{Si}$ ist bei **59** um ca. 7 pm kürzer als bei **58**, was auf die negative Ladung am Pyridyl-Stickstoff zurückzuführen ist. Dadurch wird das Magnesium durch die Liganden insgesamt stärker angezogen. Ebenso ist der Länge der Bindung $C_{Methinyl}$ zum *Ips*o-Kohlenstoffatom des Ringes bei **59** mit 137.0 pm um 13.4 pm kürzer als bei **58**. Dies zeigt deutlich, daß es sich dabei um eine Doppelbindung handelt. Die Länge der Magnesium-Kohlenstoffbindung bei **58** beträgt 211.9 pm, die der Magnesium-Sauerstoffbindung bei **59** 199.3 pm. Diese liegen im üblichen Bereich.³ Der Winkel $N_{Si}-Mg-N_{Si}$ ist gegenüber dem $Mg-N_{Si}-Mg$ -Winkel um ca. 5 bis 9° aufgeweitet, was auf die sterische Spannung zurückzuführen ist.

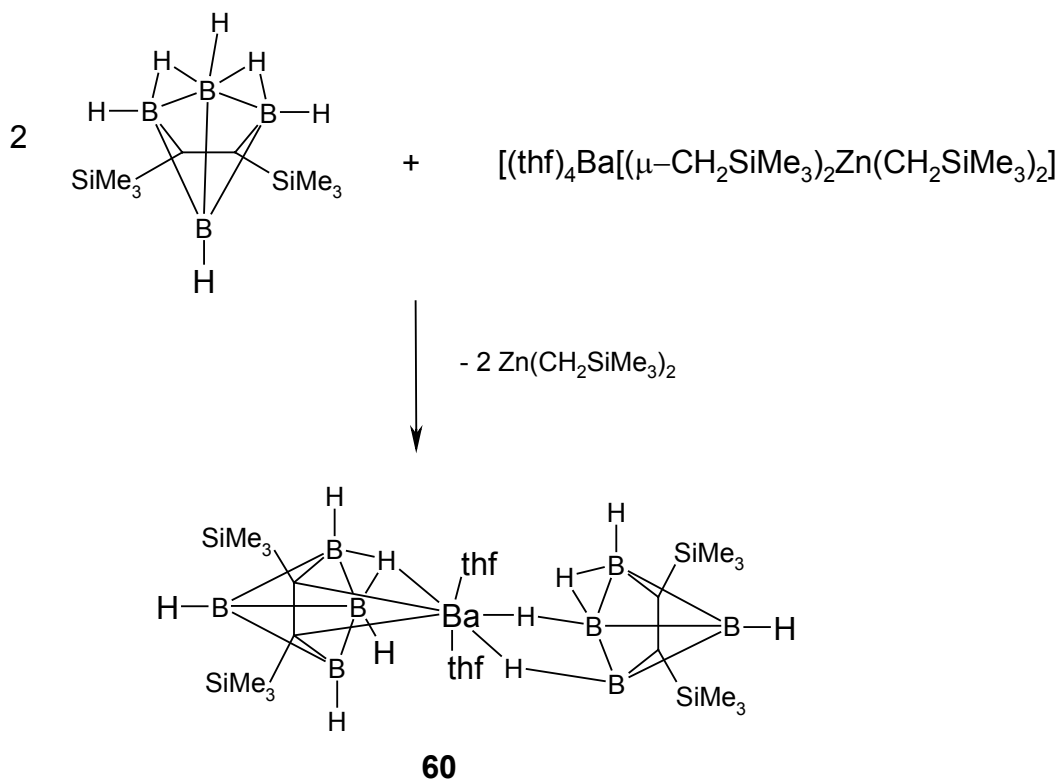
	58	59
Bindungslängen in pm		
$Mg-N_{Si}$	214.4(3)	206.4(3), 207.0(3)
$Mg-N_{Ring}$	211.7(3), 213.4(2)	203.1(3)
$Mg-X$	X:C, 211.9(4)	X:O, 199.3(3)
$C_{Methinyl}-C_{Ring}$	150.4(5)	137.0(5)
Bindungswinkel in °		
$N_{Si}-Mg-N_{Si}$	92.61(9)	94.35(11)
$Mg-N_{Si}-Mg$	87.39(9)	85.65(11)

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **58** und **59**

3.2. Dimeres Barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarbahexaboranat **60**

Die Substanzklasse der Erdalkalimetallcarborate ist bis heute wenig untersucht. Bisher waren nur Verbindungen mit Magnesium, Calcium und Strontium bekannt. Die ersten strukturell charakterisierte Erdalkalicarborate waren [*closo*-1,1,1,1-(CH_3CN)₄-1,2,3,4-CaC₂B₁₀H₁₂] und [*closo*-1,1,1,1-(CH_3CN)₄-1,2,4-SrC₂B₁₀H₁₂]_n von Hawthorne.^{4,5}

Das erste Bariumcarborat wurde von *Gückel* in einer Metallierungsreaktion eines *Dicarbano*-borans mit Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat dargestellt (Gl. 3.3.):⁶



(3.3.)

Durch Abspaltung von zwei Äquivalenten Zinkdiorganyl erhält man **60**, welches im Kristall dimer vorliegt.

60 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält vier Moleküle in der Elementarzelle. Die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 42 auf Seite 139. Die Wasserstoffatome an den Boratomen konnten frei gefunden und verfeinert werden. Jedes Barium ist neunfach koordiniert. Die Barium-Sauerstoffabstände liegen mit 272.4 bis 276.7 pm im üblichen Bereich.^{7,8} Zwei Carboratliganden sind über Hydridbrücken mit Ba-H-Abständen von ca. 290 pm an das Barium gebunden. Man kann diese Bindung als BaB₂H-Vierzentrenbindung beschreiben. Das dritte Carborat bindet über eine Ba-C-Bindung mit einer Länge von 316 pm und einer BHB-Brücke mit einem Ba-H-Abstand von 293 pm. Die Barium-Bor-Abstände variieren im Bereich zwischen 310.9 und 332.8 pm. Der Grund für diese große Abweichung liegt in der Koordinationsgeometrie.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 aufgelistet. Die ORTEP-Darstellung findet sich in Abbildung 37.

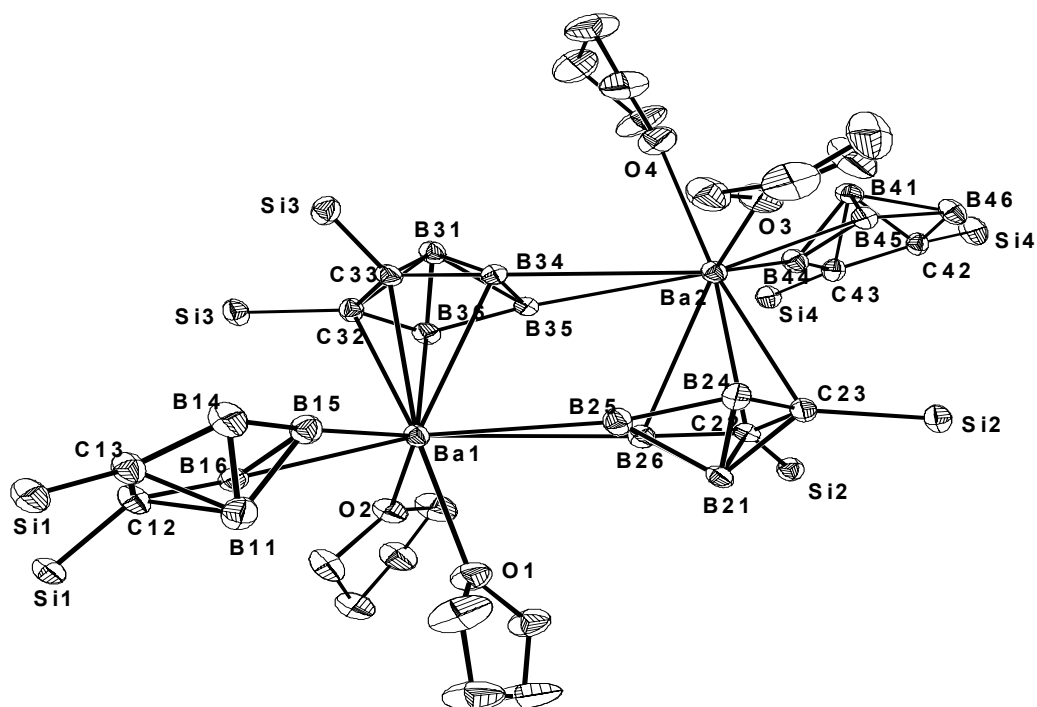


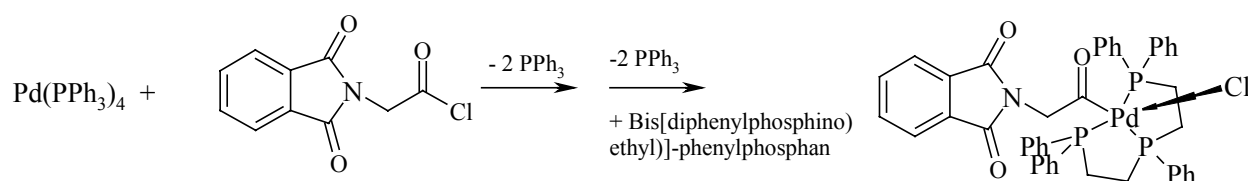
Abbildung 37: Molekülstruktur von **60**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%

Bindungslängen in pm	
Ba-O	272.4(3)-276.7(4)
Ba-C	310.1(5)-322.7(5)
Ba-H	279.(4)-298(5)
Ba-B	310.9(6)-332.8(6)
Bindungswinkel in °	
O-Ba-O	73.84(10), 77.52(12)

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **60**

3.3. Chloro-(N-phtalyl)-aminoacetyl-bis[diphenylphosphino)ethyl]-phenylphosphan-palladium 61

Fünffach koordinierte Palladiumverbindungen stellen wichtige Übergangszustände bei zahlreichen Reaktionen dar.^{9,10,11,12} Zur näheren Untersuchung einer solchen Zwischenstufe bei der Palladium-katalysierten Amidocarbonylierung¹³ der Modellreaktion aus Phtalimid und Formaldehyd¹⁴ konnte *Enzmann* aus Tetrakis(triphenylphosphino)palladium und dem Säurechlorid von Phtaloylglycin die fünffachkoordinierte Palladiumverbindung **61** darstellen (Gl. 3.4.):¹⁵

**61**

(3.4.)

61 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 43 auf Seite 140. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 44 auf Seite 141 aufgelistet. Es befinden sich noch je ein Molekül Methylenchlorid und Pentan in der asymmetrischen Einheit. *Z* beträgt vier. Die Wasserstoffatome am Phtalimidliganden konnten alle frei gefunden und isotrop verfeinert werden.

Die Struktur lässt sich als verzerrt-trigonale Bipyramide um das Palladium beschreiben. So beträgt die Winkelsumme der Winkel P1-Pd1-P3 , Cl1-Pd1-P1 und Cl1-Pd1-P3 359.79° . Auffällig ist die für Palladiumverbindungen sehr seltene Koordinationszahl fünf am Palladium. Normalerweise wird dann das Chloratom als Chlorid abgespalten. Die Palladium-Chlor-Bindung zählt mit 268.5 pm zu den längsten der bisher publizierten Bindungslängen. Eine durchschnittliche Pd-Cl hat einen Wert von ca. 240 pm.¹⁶ Die Pd-C-Bindungen haben mit 203.5 pm eine ähnliche Bindungslänge wie bisher veröffentlichte Verbindungen. Die Palladium-Phosphorabstände variieren zwischen 231.33 und 233.8 pm und liegen damit im üblichen Bereich koordinativ gebundener Phosphane. C2 ragt leicht aus der Phtalimidebene

heraus. Die Diederwinkel C2-N1-C3-O3 und C2-N1-C10-O2 betragen 8.86° bzw. 8.96° . Der Abstand C2-N1 hat einen Wert von 145.4 pm und liegt im Bereich normaler Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindungen. Der Abstand zu den Carbonylkohlenstoffomen C3 und C10 beträgt 137.9 bzw. 139.9 pm. Diese liegen zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Die C-O-Bindungen sind zwischen 119.5 und 121.4 lang und sind damit typische Beispiele für Doppelbindungen. C1 und N1 sind vollkommen planar koordiniert. An C1 beträgt die Winkelsumme 359.97° , am Stickstoffatom N1 359.45° . Analog verhält es sich bei C3 und C10.

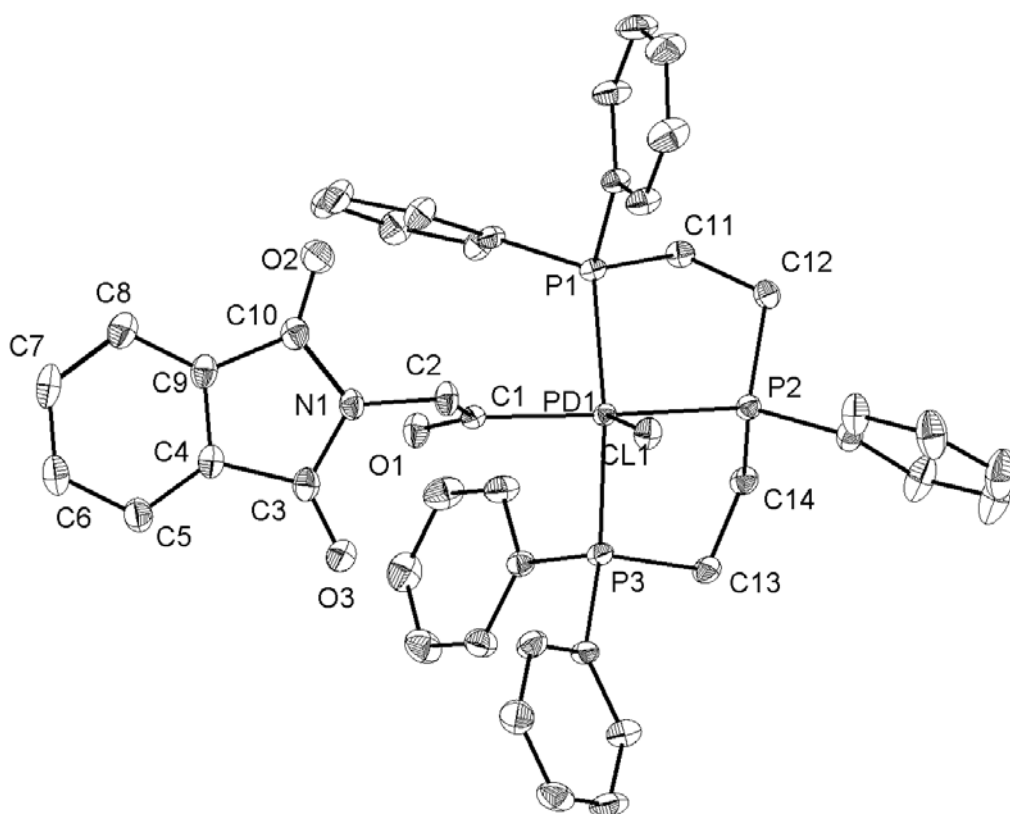


Abbildung 38: Molekülstruktur von **61**; auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet; die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%

Die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Bindungslängen in pm	
Pd1-C1	203.5(2)
Pd1-Cl1	268.55(6)
Pd-P	231.33(6)-233.81(6)
C(2)-N(1)	145.4(3)
N(1)-C(10)	137.9(3)
C(3)-N(1)	139.9(3)
O(1)-C(1)	119.5(3)
O(2)-C(10)	121.4(3)
O(3)-C(3)	120.3(3)
Bindungswinkel in °	
P(1)-Pd(1)-P(2)	85.20(2)
P(1)-Pd(1)-P(3)	137.67(2)
P(3)-Pd(1)-P(2)	85.30(2)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	114.10(2)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	97.626(1)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **61**

3.4. Calcium-bis{[μ -(trimethylsilyl)amino]-(μ -ethyl)-(diethyl)-gallat} **62**

Obwohl die Chemie der Beryllium- und Magnesium-Organyle bereits weitgehend untersucht ist, gibt es für die Homologen der schwereren Erdalkalimetalle nur wenige Beispiele, die strukturell charakterisiert sind. So gibt es abgesehen von den Metallocenen nur wenige Beispiele wie $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$,¹⁷ ([18]-Krone-6)-calcium-bis[(triphenylsilyl)acetylid]¹⁸, $\{\text{Ca}[\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2][\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_3]_2[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ ¹⁹ und Bis[(tetrahydrofuran-*O*)barium-2,5-diphenyl-3-(1,4-diphenylbuten-3-in-2-id-1-yl)-4-trimethylsilyl-1-phospholid].²⁰ Durch Additionsreaktion von Triethylgallium an Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gelang *Weinrich* die Synthese einer weiteren Spezies mit Ca-C- σ -Bindung (Gl. 3.5.).²¹

**62**

(3.5.)

62 kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 43 auf Seite 140. Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 45 auf Seite 142 aufgelistet. Das Calciumatom ist vierfach von je zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben. Nimmt man jedoch die agostischen Wechselwirkungen zu den Atomen C6 und C9 hinzu, kommt man zu der für Calcium üblichen Koordinationszahl sechs und zu verzerrt oktaedrischer Umgebung. Die Calcium-C-Abstände liegen zwischen 265.6 und 269.7 pm zu den Ethylliganden und 316.5 und 322.7 pm zu den Silylkohlenstoffatomen C9 und C6. Im Vergleich dazu variieren bisher bekannte Ca-C-Bindungen Längen von ca. 247 pm^{17,22} bis ca. 265 pm.^{19,23} Die Calcium-Stickstoffbindungen haben einen Betrag von durchschnittlich 242 pm. Bei Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **23** liegt die entsprechende Bindungslänge bei 230 pm.²⁴ Die Bindungswinkel C-Ca-N variieren zwischen ca. 77°, wenn die Kohlenstoff- und Stickstoffatome an ein und dem selben Galliumatom sitzen und 138°, wenn sie an verschiedenen Galliumatomen koordiniert sind. Der Winkel N1-Ca3-N2 hat einen Wert von 131.70°. Die Gallium-Kohlenstoffabstände haben Werte von 205.1 und 205.0 pm zu den verbrückenden Liganden. Die Abstände zu den terminalen Ethylgruppen sind um ca. 6 pm kürzer. Die Gallium-Stickstoffbindungslängen liegen bei 210.6 und 210.8 pm. Die ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 39 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 28 aufgelistet.

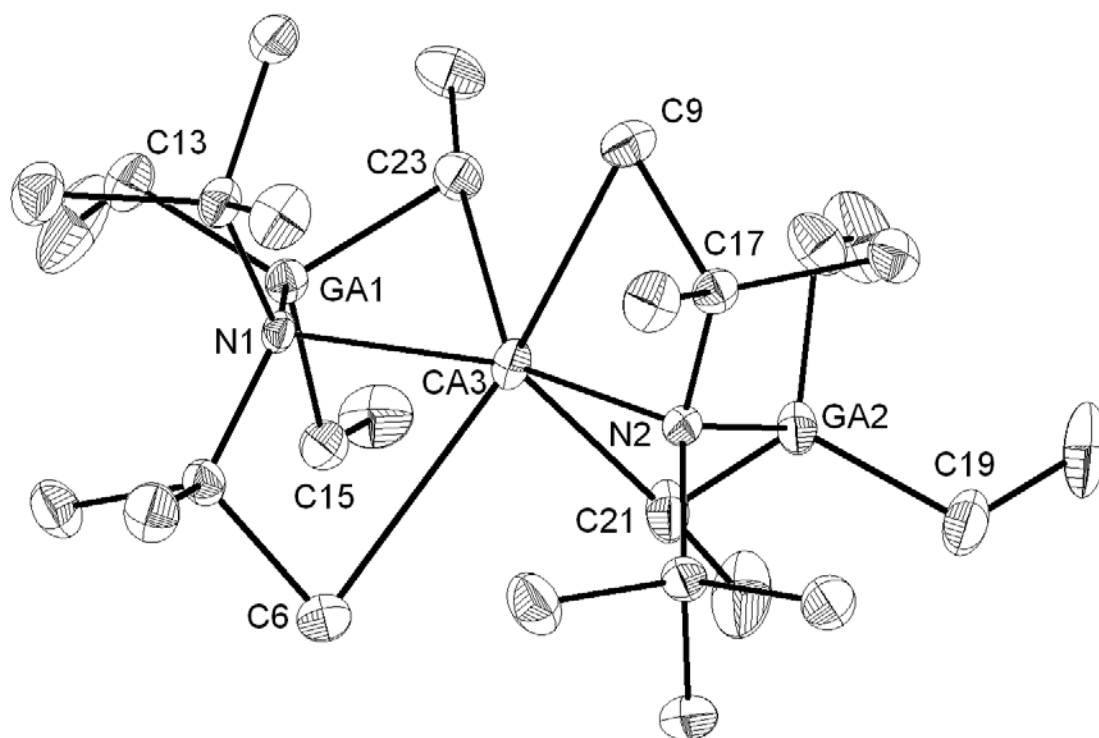


Abbildung 39 : ORTEP-Darstellung von **62**; die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; die Thermaellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

Bindungslängen in pm			
Ca(3)-N(1)	241.8(3)	Ga(2)-N(2)	210.8(3)
Ca(3)-N(2)	243.2(3)	Ga(1)-C(13)	198.3(4)
Ca(3)-C(21)	265.6(5)	Ga(1)-C(15)	200.6(4)
Ca(3)-C(23)	269.7(4)	Ga(1)-C(23)	205.1(4)
Ca(3)-C(9)	316.6(5)	Ga(2)-C(17)	200.1(5)
Ca(3)-C(6)	322.7(5)	Ga(2)-C(19)	198.5(5)
Ga(1)-N(1)	210.6(3)	Ga(2)-C(21)	205.0(4)
Bindungswinkel in °			
N(1)-Ca(3)-C(23)	77.39(12)	N(1)-Ca(3)-C(21)	137.19(12)
N(2)-Ca(3)-C(21)	77.74(13)	N(2)-Ca(3)-C(23)	139.96(11)
C(21)-Ca(3)-C(23)	98.36(18)	N(1)-Ca(3)-N(2)	131.70(10)
C _r -Ga-C _{br}	104.6(2)-115.6(2)		

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **62**

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen:

Aufgrund der hohen Oxidations- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Arbeiten unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in Inertgasatmosphäre (Argon 4.8) durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen und NMR-Rohre wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösemittel wurden nach Standardmethoden absolutiert (DME, THF, Toluol Benzol: Kalium/Benzophenon; Pentan, Heptan: Lithiumaluminiumhydrid), deuterierte Solventien entgast, mit Argon gesättigt und über Molsieb aufbewahrt.

Für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

- Jeol GSX-270 (^1H : 270.17 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz, ^{29}Si : 53.67 MHz, ^{31}P : 109.37 MHz, ^7Li : 105.00 MHz)
- Jeol EX-400 (^1H : 399.78 MHz, ^{13}C : 100.41 MHz, ^{29}Si : 79.31 MHz, ^{31}P : 161.84 MHz, ^7Li : 155.37 MHz)
- Jeol 400e: (gleiche Daten wie bei Jeol EX-400)

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und beziehen sich für ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf die Signale des Lösungsmittels (^1H -NMR: $[\text{D}_5]$ Benzol $\delta = 7.15$; $[\text{D}_7]$ THF $\delta = 1.73$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $[\text{D}_6]$ Benzol $\delta = 128.00$; $[\text{D}_8]$ THF $\delta = 25.30/67.70$; bezogen auf Tetramethylsilan mit $\delta = 0.00$).

Bei den anderen Messkernen wurden die üblichen Referenzverbindungen als externe Standardsubstanz eingesetzt ($^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. TMS in C_6D_6 ; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. H_3PO_4 (85%); $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR: ext. LiCl in Aceton)

Integrale wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet.

Die NMR-Spektren wurden von den Herren Dr. *M. Krofta*, *P. Maier*, Dr. *N. Makropoulos* und Dr. habil. *K. Karaghiosoff* aufgenommen. Die Simulation der NMR-Spektren erfolgte durch Herrn Dr. habil. *K. Karaghiosoff*.

Die zur Röntgenstrukturanalyse verwendeten Einkristalle wurden unter Argon in Perfluorpolyetheröl auf einem Glasfaden montiert. Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Messung der Datensätze erfolgte auf den Diffraktometern P4 mit einem Siemens SMART-CCD Area-detector, STOE IPDS, NONIUS CAD4 und NONIUS KAPPA mit FR591-Drehanode, die mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung betrieben werden. Die Messung der Datensätze der Verbindungen erfolgte durch die Herren Dipl. Chem. *S. Schneiderbauer*, Dr. *J. Knizek*, Dr. *P. Mayer*, Prof. Dr. *M. Pfitzner*, Dr. *H. Piotrowski*, Dipl.-Chem. *M. Suter* und Dr. *M. Warchhold*. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm *SAINTE*. Zur Strukturlösung und Verfeinerung dienten die Programme des *SHELXTL*- und des *SHELXL-97*- Paketes.

Für die Aufzeichnung der IR-Spektren (Nujolverreibungen und KBr-Presslinge; Abschätzung der Intensitäten: s: stark, m: mittelstark, w: schwach, vw: sehr schwach, br: breit) stand das Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden von Frau *Kiesewetter* aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden von Frau *Käser* und Herrn *Schulz* an dem Analyser Elementar Vario EL durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden unter Argon in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Büchi Melting Point B 540-Gerät ermittelt.

Die katalytischen Experimente wurden von Herrn *Z. Zhong* von der Universität Twente in Enschede durchgeführt.

Die Edukte wurden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:

Tri(*isopropyl*)silylphosphan,¹ (thf)₂Ca[(PSiMe₃)₂]₂,² (thf)₂Sr[(PSiMe₃)₂]₂,³
(thf)₃Ba[(PSiMe₃)₂]₂,⁴ Tri(*tertbutyl*)silylbromid,⁵ Chlor-bis(trimethylsilyl)methan,⁶

(thf)₂Ca[(NSiMe₃)₂]₂,⁷ Cp''₂YCl₂Li(thf)₂,⁸ Kalium-tri(*isopropyl*)silylphosphanid,⁹ Kalium-tri(*tertbutyl*)silylphosphanid,¹⁰ (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid^{11,12}

Folgende Präparate wurden aus dem Handel bezogen:

Dibutylmagnesium (1M in Hexan), TMEDA, Diphenylchlorphosphan, Phenyldichlorphosphan, 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, Methanol, *Isopropanol*, R-1-Phenylethanol, 2,6-Di(*tertbutyl*)phenol, Trimethylsilylchlorid, Kalium-bis(trimethylsilyl)amid

4.2. Versuche zu Kapitel 2.1.:

4.2.1. Darstellung von Octamagnesium-hexakis[tri(*isopropyl*)silylphoshandiid]-tetrakis[tri(*isopropyl*)silylphosphanid] 4

Man legt 2.05 ml (5.00 mmol) Tri(*isopropyl*)silylphosphan in 40 ml Toluol vor. Dazu tropft man 5.00 ml einer einmolaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan. Sofort bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus 100°C heißem Toluol und anschließendem langsamen Abkühlen auf ca. 6°C bilden sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 1.29 g (98 %)

Schmelzpunkt: 272°C

Zersetzungspunkt: 297°C

¹H-NMR (Tol-D₈) δ = 0.65, 1.06, 1.23, 1.28, 1.35 (m)

³¹P{¹H}-NMR (Tol-D₈) δ = -265.00 (m), -266.76 (m), -331.19 (m)

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 316 (vw), 372 (w), 427 (w), 444 (w), 482 (m), 515 (m), 539 (w), 576 (m), 610 (vw), 636 (w), 656 (m), 732 (w), 784 (vw), 802 (vw), 819 (vw), 882 (s), 918 (m), 993 (s), 1015 (m), 1064 (s), 1161 (w), 1197 (w), 1230 (w), 1289 (w), 1313 (w), 1368 (w), 1386 (w), 1465 (m), 1686 (w), 1768 (w), 2300 (m), 2364 (vw), 2719 (vw), 2732 (vw), 2869 (s), 2893 (m), 2946 (s)

Elementaranalyse (ber. für $C_{90}H_{214}Mg_8P_{10}Si_{10}$, 2081.69): C 47.13 (51.97), H 9.53 (10.36)

4.2.2. Darstellung von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)-hexakis[magnesium-tri(*isopropyl*)-silylphosphandiid] 5

Zu 1.12 ml (5.00 mmol) Tri(*isopropyl*)silylphosphan in 30 ml Toluol gibt man 5.00 ml (5.00 mmol) einer einmolaren Lösung von Dibutylmagnesium in Hexan bei Raumtemperatur. Es entsteht eine gelbliche Lösung. Es wird neunzehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Man erhitzt die Lösung auf 80°C Ölbadtemperatur und lässt sie im Ölbad abkühlen. Anschließend wird die Lösung bei 6°C gelagert, wobei farblose Kristalle entstehen. Die Ausbeute kann durch mehrfaches Einengen der Lösung gesteigert werden.

Ausbeute: 1.18 g (81%)

Zersetzungspunkt: >300°C

1H -NMR (Tol- d_8): δ = 1.16 (sp, 1H, $^3J_{H-H}$ = 7.0, $CHMe_2$), 1.37 (d, 6H, $^3J_{H-H}$ = 7.0, 6H, $CHMe_2$), 1.51 (br, β -THF), 4.20 (br, α -THF)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Tol- d_8): δ = 15.89 (m, $CHMe_2$), 20.58 (m, $CHMe_2$), 24.89 (β -THF), 69.97 (α -THF)

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (Tol- d_8): δ = 24.13 (m)

^{31}P -NMR (Tol- d_8): δ = -331.59

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 327 (w), 337 (w), 462 (m), 477 (m), 487 (m), 558 (m), 678 (m), 806 (w), 820 (w), 884 (s), 921 (w), 991 (m), 1013 (s), 1061 (m), 1093 (s), 1162 (m), 1193 (m), 1260 (w), 1366 (w), 1386 (w), 1465 (m), 1631 (w), 1638 (w), 2403 (w), 2865 (s), 2894 (m), 2953 (s), 3428 (br)

Elementaranalyse (ber. für $C_{84}H_{174}Mg_6O_4P_6Si_6$, 1748.48): C: 54.84 (57.70), H: 9.60 (10.03)

MS: 41 (15.7%), 43 (13.6%), 55 (19.0%), 59 (73.5%), 69 (15.2%), 73 (100%), 75 (16.0%), 77 (24.4%), 81 (10.5%), 87 (39.4%), 89 (22.9%), 90 (17.0%), 91 (24.2%), 95 (11.8%), 105 (11.8%), 107 (21.9%), 115 (42.6%), 133 (21.9%), 136 (61.1%), 137 (38.2%), 138 (16.7%), 147 (24.3%), 154 (59.4%), 155 (13.3%), 157 (13.5%), 351 (81.8%), 352(19.0%), 395 (78.9%), 396 (27.1%)

4.2.3. Darstellung von Tetrakis[(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid] **6**

Zu 1.12 ml (5.00 mmol) Tri(*isopropyl*)silylphosphan in 25 ml THF gibt man 5.00 ml (5.00 mmol) einer einmolaren Lösung von Dibutylmagnesium in Hexan bei Raumtemperatur. Man rührt zwölf Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird in Toluol aufgenommen und bei 90°C umkristallisiert. Bei Lagerung bei 6°C entstehen farblose, quaderförmige Kristalle.

Ausbeute: 555 mg (53%)

Zersetzungspunkt: >320°C

¹H-NMR (Tol-d₈): δ = 1.21 (sp, 1H, ³J_{H-H} = 7.2, CHMe₂), 1.37 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7.2, CHMe₂), 1.51 (br, β-THF), 4.20 (br, α-THF)

¹³C{¹H}-NMR (Tol-d₈): δ = 15.86 (CHMe₂), 20.52 (CHMe₂), 25.46 (β-THF), 67.77 (α-THF)

²⁹Si{¹H}-NMR (Tol-d₈): δ = 23.37 (m)

³¹P-NMR (Tol-d₈): δ = -330.8

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 466 (m), 485 (m), 496 (m), 557 (m), 615 (w), 680 (m), 804 (w), 819 (w), 884 (m), 921 (w), 994 (m), 1012 (s), 1060 (s), 1089 (s), 1160 (m), 1262 (w), 1367 (w), 1384 (w), 1465 (m), 1632 (m), 1638 (m), 2411 (w), 2865 (s), 2894 (m), 2945 (s), 3421 (br.)

Elementaranalyse (ber. für C₃₆H₈₄Mg₄P₄Si₄, 850.51): C: 46.14 (50.84), H: 9.00 (9.95)

MS: 41 (10.8%), 43 (13.7%), 55 (15.3%), 59 (100.0%), 69 (15.6%), 71 (10.5%), 73 (93.1%), 75 (15.7%), 77 (11.6%), 85 (11.3%), 87 (64.2%), 89 (11.2%), 91 (13.3%), 101 (11.3%), 107 (11.7%), 115 (77.9%), 129 (12.3%), 136 (29.0%), 137 (16.7%), 154 (20.6%), 157 (55.9%), 351 (19.8%), 377 (18.2%), 395 (18.7%)

4.2.4. Darstellung von Tetrakis[(dimethoxyethan-*O*)magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid] **7**

Zu 0.56 ml (2.50 mmol) Tri(*isopropyl*)silylphosphan in 10 ml DME gibt man 2.50 ml (2.50 mmol) einer einmolaren Lösung von Dibutylmagnesium in Hexan bei Raumtemperatur. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Man rührt fünf Stunden. Den beim Einengen ausfallenden Niederschlag kristallisiert man bei 55°C um. Bei Lagerung bei -30°C entstehen große, farblose Kristalle.

Ausbeute: 340 mg (64%)

Zersetzungspunkt: >360°C

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.17 (sp, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, CHMe₂), 1.38 (d, 6H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, CHMe₂), 3.33/3.69 (DME)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 15.90 (s, CHMe₂), 20.60 (s, CHMe₂) 59.4/72.3 (br, DME)

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -326.7

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 267 (m), 283 (m), 335 (s), 354 (m), 369 (w), 416 (vw), 451 (m), 485 (s), 514 (w), 565 (s), 587 (s), 626 (s), 646 (s), 812 (s), 832 (vw), 883 (s), 903 (vw), 917 (w), 963 (s), 985 (s), 1003 (w), 1030 (s), 1067 (s), 1094 (s), 1129 (s), 1156 (vw), 1191 (w), 1214 (m), 1254 (w), 1289 (vw), 1316 (w), 1355 (vw), 1372 (m), 1402 (vw), 1463 (s)

Elementaranalyse (ber. für C₃₆H₈₄Mg₄P₄Si₄, 850.51): C: 49.71 (51.27), H: 10.18 (10.17)

4.3. Versuche zu Kapitel 2.2:

4.3.1. Darstellung von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-*phosphaethinolat*) 12

Eine Lösung von 98 mg (0.19 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)-calcium-bis[bis(trimethylsilyl)-phosphanid] in 5 ml DME tropft man zu einer Lösung von 0.03 ml (0.58 mmol) Dimethylcarbonat in 5 ml DME bei -20°C . Dabei färbt sich die Lösung orange. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen, wobei sich die Farbe zu Dunkelrot ändert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und bei -30°C gelagert, dabei entstehen wenige Kristalle.

Ausbeute: wenige Kristalle

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -369.6$

IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum und nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zersetzt.

4.3.2. Darstellung von Strontium-bis(2-*phosphaethinolat*) 13

Zu einer Lösung von 1.00 mmol Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-phosphanid] in 10 ml DME tropft man 0.25 ml (3.00 mmol) Dimethylcarbonat bei -20°C . Dabei färbt sich die Lösung orange-rot. Man lässt auf 0°C auftauen, wobei sich die Farbe zu Dunkelrot ändert. Der entstandene rote Feststoff wird abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt und bei -30°C gelagert.

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -369.6$

Ausbeute, IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum und nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zersetzt.

Dabei entsteht als Nebenprodukt dimeres Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphospha-1,7-oxaheptatrienid-4-olat **18** in Ausbeuten von wenigen Kristallen.

4.3.3. Darstellung von Barium- bis(2-phosphaethinolat) **14**

Zu 3.87 g (5.46 mmol) Tris(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] in 100 ml THF tropft man 1.40 ml (16.49 mmol) Dimethylcarbonat bei -20°C. Es entsteht eine schwarze trübe Suspension. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und mit 5 ml THF gewaschen. Es bleibt eine rotbraune Lösung zurück.

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -362.3$

Ausbeute, IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum und nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zersetzt.

4.3.4. Darstellung von Magnesium-bis(2-phosphaethinolat) **15**

Zu 267 mg (0.21 mmol) *in situ* dargestelltem Hexakis[magnesium-tri(*isopropyl*)silylphosphandiid] in 10 ml Toluol tropft man 0.32 ml (3.75 mmol) Dimethylcarbonat bei -8°C. Dabei färbt sich die Lösung braun. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert.

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -371.1$

Ausbeute, IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum und nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur zersetzt.

4.3.5. Umsetzung von Magnesium-bis(2-*phosphaethinolat*) **15** mit Chlor-bis-(trimethylsilyl)methan

Zu einer dunkelroten Lösung von 4.00 mmol Magnesium-bis(2-*phosphaethinolat*) **15** (*in situ* dargestellt) in 20 ml Toluol gibt man bei 0°C 1.75 ml (8.00 mmol) Chlor-bis(trimethylsilyl)-methan und lässt zwei Stunden rühren. Die Lösung hellt sich dabei etwas auf und ein Niederschlag setzt sich ab. NMR-spektroskopisch können nur Signale von Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

4.3.6. Umsetzung von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-*phosphaethinolat*) **12** mit Chlordiphenylphosphan

Zu einer dunkelroten Lösung von 5.90 mmol Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-*phosphaethinolat*) **12** (*in situ* dargestellt) in 20 ml DME gibt man bei -30°C 2.12 ml (11.80 mmol) Chlordiphenylphosphan und lässt auf 0°C auftauen. Dabei tritt eine Farbänderung von Rot nach Orange auf und ein Niederschlag hat sich gebildet. NMR-spektroskopisch können nur Signale von Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

4.3.7. Umsetzung von Strontium-bis(2-*phosphaethinolat*) **13** mit Dichlorphenylphosphan

Zu einer dunkelroten Lösung von 1.00 mmol Strontium-bis(2-*phosphaethinolat*) **13** (*in situ* dargestellt) in 10 ml DME gibt man bei -30°C 0.27 ml (2.00 mmol) Diphenylchlorphosphan. Dabei tritt eine Farbänderung nach Gelb auf und ein Niederschlag hat sich gebildet. NMR-spektroskopisch können nur Signale von Zersetzungsprodukten festgestellt werden.

4.3.8. Umsetzung von Barium-bis(2-phosphaethinolat) **14** mit Tri(*tert*butyl)silylbromid

Zu einer dunkelroten Lösung von 3.50 mmol Barium-bis(2-phosphaethinolat) **14** (*in situ* dargestellt) in 35 ml DME gibt man bei -30°C 1.96 g (7.00 mmol) Tri(*tert*butyl)silylbromid. Nach Auftauen auf Raumtemperatur kann NMR-spektroskopisch keine Umsetzung festgestellt werden. Acht Stunden Erhitzen zum Sieden unter Rückfluss führt zu kompletter Zersetzung von **14**.

4.4. Versuche zu Kapitel 2.3.:

4.4.1. Darstellung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium[bis(trimethylsilyl)amid] **24**

Zu 2.40 g (4.76 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **23** in 20 ml THF gibt man bei 0°C 0.99 ml (4.76 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion. Man lässt auftauen, entfernt das Lösemittel im Hochvakuum und erhält ein braunes Harz.

Ausbeute: 1.74 g (66%)

Schmelzpunkt: > 4°C

¹H-NMR (C₆D₆/THF): δ = 0.19 (s, 18H, SiMe₃), 1.13 (s, 18H, CMe₃), 1.51 (β-THF), 3.57 (α-THF), 5.68 (s, 1H, COCH)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆/THF): δ = 5.42 (SiMe₃), 25.4 (β-THF), 28.46 (CMe₃), 40.69 (CMe₃), 67.65 (α-THF), 89.00 (COCH), 199.29 (CO)

²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆/THF): δ = -15.89

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 299 (vw), 307 (vw), 403 (w), 479 (w), 564 (vw), 599 (vw), 618 (vw), 664 (vw), 684 (vw), 739 (vw), 757 (vw), 794 (w), 804 (vw), 841 (m), 867 (m), 881 (w), 907 (vw), 932 (m), 956 (w), 1026 (vw), 1042 (vw), 1065 (vw), 1131 (w), 1183 (w), 1224 (w), 1250 (m), 1277 (vw), 1360 (m), 1390 (m), 1417 (s), 1450 (w), 1480 (w), 1505 (s), 1538 (m), 1562 (w), 1660 (s), 1693 (m), 3380 (vw)

Elementaranalyse (ber. für $C_{25}H_{45}CaNO_4Si_2$, 527.95): C: 57.48 (57.76), H 8.71 (8.72), N 2.69 (2.69)

4.4.2. Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato] 25

Zu einer Lösung von 4.41 g (8.74 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **23** in 50 ml Toluol gibt man bei 0°C 1.82 ml (8.74 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion. Man lässt auftauen und rührt zwölf Stunden bei Raumtemperatur. Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen, wobei sich eine gelbe Lösung bildet und ein brauner Niederschlag zurückbleibt. Die Lösung wird vom Niederschlag abfiltriert, eingengt und bei -30°C bilden sich farblose Kristalle.

Ausbeute: 3.25 g (80%)

Zersetzungspunkt: 74°C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 /THF): δ = 0.53 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.26 (s, 54H, CM_e_3), 1.37 (β -THF), 3.63 (α -THF), 5.89 (s, 3H, COCH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 /THF): δ = 5.12 ($SiMe_3$), 25.25 (β -THF), 28.63 (CM_e_3), 41.11 (CM_e_3), 68.09 (α -THF), 91.24 (COCH), 200.84 (CO)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 /THF): δ = -7.98

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 298 (vw), 299 (vw), 307 (vw), 321 (vw), 332 (vw), 404 (vw), 446 (vw), 479 (w), 522 (vw), 566 (vw), 599 (vw), 665 (vw), 666 (vw), 684 (vw), 736 (vw), 757 (vw), 793 (w), 843 (w), 867 (m), 884 (vw), 933 (m), 955 (vw), 1027 (vw), 1046 (vw), 1073(vw), 1131 (w), 1183 (w), 1224 (w), 1249 (w), 1277 (vw), 1360 (m), 1390 (m), 1419 (s), 1450 (w), 1505 (s), 1537 (m), 1562 (w), 1660 (s), 1693 (m), 3384 (vw)

Elementaranalyse (ber. für $C_{47}H_{91}Ca_2NO_8Si_2$, 934.57): C: 60.38 (60.40), H 9.81 (9.80), N 1.41 (1.50)

4.4.3. Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran-*O*)-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -R-1-phenylethanolat][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] •0.5[HN(SiMe₃)₂] 26

Zu einer Lösung von 320 mg (0.34 mmol) Bis[(tetrahydrofuran-*O*)-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25** in 6 ml THF gibt man 0.04 ml (0.34 mmol) R-1-phenylethanol bei 0°C. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für acht Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 256 mg (84%)

Zersetzungspunkt: >200°C

¹H NMR (THF-*d*₈): δ = 0.03 (s, 9H, SiMe₃), 1.09 (s, 36H, CMe₃), 1.10 (s, 18H, CMe₃), 1.76 (β -THF), 1.39 (d, 3H, ⁴J = 5.95 Hz, PhCH(*Me*)O), 3.72 (α -THF), 4.94 (q, 1H, ⁴J_{H-H} = 5.95 Hz, PhCH(*Me*)O), 5.53 (s, 2H, COCH), 5.58 (s, 1H, COCH), 7.04 (m, 1H, *p*-Ph), 7.15 (m, 2H, *m*-Ph), 7.31 (m, 2H, *o*-Ph)

¹³C {¹H}-NMR (THF-*d*₈): δ = 24.8 (β -THF), 25.5 (PhCH(*Me*)O), 28.3/28.4 (CMe₃), 40.5/40.6 (CMe₃), 67.3 (α -THF), 70.2 (PhCH(*Me*)O), 87.6/88.0 (COCH), 125.3/125.7/127.3 (Ph), 197.8/198.0 (COCH)

²⁹Si {¹H}-NMR (THF-*d*₈): 2.29

IR (Nujol) ν : 292 (w), 297 (w), 302 (w), 362 (vw), 403 (w), 479 (m), 543 (vw), 554 (vw), 599 (w), 655 (vw), 735 (w), 759 (w), 794 (m), 843 (w), 867 (m), 916 (w), 938 (w), 955 (w), 971 (w), 999 (w), 1026 (w), 1080 (w), 1096 (w), 1133 (m), 1185 (m), 1225 (m), 1247 (m), 1260 (m), 1278 (w), 1304 (vw), 1359 (m), 1393 (m), 1415 (s), 1505 (s), 1538 (s), 1564 (m), 1580 (s), 1593 (s), 3180 (vw), 3377 (vw)

Elementaranalyse (berechnet für $C_{44}H_{75.5}Ca_2N_{0.5}O_7Si$, 912.48) C: 63.53 (61.48), H: 9.15 (9.14), N: 0.84 (0.65)

4.4.4. Darstellung von Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -2,6-di(*tert*butyl)phenolat][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] 27

Zu einer Lösung von 486 mg (0.52 mmol) Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid]-[μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25** in 5 ml THF gibt man 107 mg (0.52 mmol) 2,6-Di(*tert*butyl)phenol bei 0°C. Die Lösung färbt sich gelb. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für acht Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 455 mg (89%)

Zersetzungspunkt: >200°C

1H NMR (THF- d_8): δ = 1.09 (s, CMe_3), 1.41 (s, Me-Ph), 1.72 (β -THF), 3.72 (α -THF), 5.54 (s, 2H, COCH), 6.06 (s, 1H, COCH), 6.71 (t, 1H, $^3J_{H-H}$ = 2.1Hz, *p*-H-Ph), 7.09 (d, 2H, $^3J_{H-H}$ = 2.1Hz, *m*-H-Ph)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (THF- d_8): δ = 26.0 (β -THF), 28.3(CMe_3 -tmhd), 29.7 (CMe_3 -Ph), 34.2 (CMe_3 -Ph), 40.5 (CMe_3 -tmhd), 67.3 (α -THF), 87.7 (COCH), 119.6/124.4/137.1/152.7 (Ph), 194.5/198.1 (CO)

IR (Nujol) ν : 307 (w), 397 (w), 403 (w), 556 (vw), 599 (w), 659 (vw), 667 (vw), 688 (vw), 707 (vw), 738 (w), 746 (w), 759 (w), 794 (s), 802 (s), 821 (s), 844 (w), 867 (m), 935 (w), 955 (w), 974 (w), 1022 (s), 1046 (m), 1095 (s), 1130 (m), 1184 (m), 1225 (m), 1261 (s), 1315 (w), 1360 (s), 1390 (s), 1417 (s), 1452 (s), 1480 (m), 1506 (s), 1538 (s), 1577 (s), 1593 (s), 2901 (s), 2872 (m), 2960 (s), 3648 (vw)

Elementaranalyse (berechnet für $C_{47}H_{78}O_7Ca_2$, 835.41) C: 67.50 (67.58) H: 9.03 (9.41)

4.4.5. Umsetzung von Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25 mit Methanol**

Zu einer Lösung von 258 mg (0.28 mmol) Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25** in 10 ml THF gibt man 0.012 ml (0.28 mmol) Methanol bei 0°C. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für acht Stunden. NMR-spektroskopisch können keine Edukte mehr nachgewiesen werden. Man engt die Lösung ein und lagert sie bei -30°C. Dabei erhält man farblose Kristalle von [Ca(tmhd)₂]₃ **22**. Auch durch wiederholte Durchführung und Änderung des Lösungsmittels erhält man nicht das gewünschte Produkt.

4.4.6. Umsetzung von Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25 mit *Isopropanol***

Zu einer Lösung von 1.63 g (1.53 mmol) Bis[(tetrahydrofuran-*O*)(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-ato)calcium][μ -bis(trimethylsilyl)amid][μ -2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion-4-at] **25** in 15 ml THF gibt man 0.12 ml (1.53 mmol) *Isopropanol* bei 0°C. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für acht Stunden. NMR-spektroskopisch können keine Edukte mehr nachgewiesen werden. Man engt die Lösung ein und lagert sie bei -30°C. Dabei erhält man farblose Kristalle von [Ca(tmhd)₂]₃ **22**. Auch durch wiederholte Durchführung und Änderung des Lösungsmittels erhält man nicht das gewünschte Produkt.

4.5. Versuche zu Kapitel 2.4.:

4.5.1. Darstellung von Bis{yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)phosphanid]} 33

Zu einer Lösung von 800 mg (1.41 mmol) Yttrium-tris[bis(trimethylsilyl)methanid] in 30 ml Toluol tropft man bei 0°C 0.93 ml (4.26 mmol) Bis(trimethylsilyl)phosphan. Man rührt eine Stunde bei 0°C, lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt anschließend fünf weitere Tage. Die hellorange Lösung wird eingengt und bei -30°C kristallisieren gelbe Plättchen aus.

Ausbeute: 540 mg (62%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.61$ (d, 36H, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 3.0$ Hz, P_tSiMe_3), 0.74 (br, 36H, $|\text{J}_{\text{P(t)-H}} + \text{J}_{\text{P(br)-H}}| = 5.2$ Hz, $\text{P}_{\text{br}}\text{SiMe}_3$)
 $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -104.26$ (dt, P_tSiMe_3 , $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = 122.4$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 5.0$ Hz), -107.75 (tq, $\text{P}_{\text{br}}\text{SiMe}_3$, $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = 56.7$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 5.0$ Hz)

4.5.2. Darstellung von (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 46 und (Tetrahydrofuran -*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]-tri(*isopropylsilyl*)phosphanid 50

Zu 187 mg (0.26 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41** in 5 ml Toluol gibt man 140 mg (0.52 mmol) Kalium-tri(*isopropyl*)silylphosphanid **43** bei Raumtemperatur und rührt einen Tag. **43** scheint sich in Toluol zu lösen, bildet aber sofort einen seidigen Niederschlag. Die Lösung wird abpipettiert und der Niederschlag mit 5 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden eingengt. Bei -30°C erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 63% (spektroskopisch bestimmt)

$^1\text{H-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = 0.47$ (s, 36H, SiMe_3), 1.27 (br, 6H, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 1.31 (d, 36H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 1.33 (β -THF), 3.63 (α -THF), 6.75 (t, 2H, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz), 6.82 (d, 4H, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.9$ Hz)

Die eindeutige Zuordnung der P(H)-Signale war nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 1.24$ (SiMe_3), 15.41 (m, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 19.37 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 2.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 25.00 (β -THF), 68.96 (α -THF), 121.01/123.52/130.50 (Cp)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 26.82$ (m, $|^1\text{J}_{\text{P-Si}} + ^3\text{J}_{\text{P-Si}}| = 15.1$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-Si}} = 3.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), -9.20 (SiMe_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = -251.4$ (m, $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = 91.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 196.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 70.7$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Li-P}} = 37.8$ Hz)

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 4.25$ (t, $^1\text{J}_{\text{Li-P}} = 37.8$ Hz)

Dabei entsteht als Nebenprodukt (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropyl*)silylphosphanid **50**.

Ausbeute: 25% (spektroskopisch bestimmt)

$^1\text{H-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 36H, SiMe_3), 1.15 (br, 3H, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 1.30 (β -THF), 1.41 (d, 18H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.25$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 3.70 (α -THF), 6.69 (br, 4H, Cp), 6.85 (t, 2H, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, Cp)

Die eindeutige Zuordnung des P(H)-Signals war nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 1.08$ (SiMe_3), 14.52 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 18.80 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 2.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 25.13 (β -THF), 63.09 (α -THF), 119.90/124.81/129.39 (Cp)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 25.27$ (dd, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$, $^1\text{J}_{\text{P-Si}} = 15.6$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-Si}} = 6.9$ Hz), -8.92 (SiMe_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = -188.0$ (dd, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 207.3$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P-Y}} = 139.5$ Hz)

IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindungen beim Trocknen im Hochvakuum sofort und in Lösung nach mehreren Tagen zersetzen.

4.5.3. Darstellung von (η^6 -Benzol)kalium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **51**

Zu 298 mg (0.41 mmol) (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriat **41** in 10 ml Benzol gibt man 187 mg (0.82 mmol) Kalium-tri(*isopropyl*)silylphosphanid **43** bei Raumtemperatur. Nach einer Woche hat sich ein grauer Niederschlag gebildet. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und eingengt. Bei -30°C entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 78% (spektroskopisch bestimmt)

$^1\text{H-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = 0.49$ (s, 36H, SiMe_3) 1.18 (br, 6H $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 1.31 (br, 36H, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 6.77 (d, 4H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, Cp), 7.33 (t, 2H, $^4J_{\text{H-H}} = 2.2$ Hz, Cp)

Die eindeutige Zuordnung der P(H)-Signale war nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 1.13$ (SiMe_3), 15.59 (m, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 18.82 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), 127.24/129.10/130.40 (Cp), 128.30 (Benzol)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 26.36$ (m, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$), $|^1J_{\text{P-Si}} + ^3J_{\text{P'-Si}}| = 25.0$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 3.8$ Hz), -9.20 (SiMe_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): -241.3 (m, $^1J_{\text{P-H}} = 183.1$ Hz, $^1J_{\text{Y-P}} = 96.4$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 57.1$ Hz)

Dabei entsteht als Nebenprodukt (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropyl*)silylphosphanid **50**.

IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum zersetzt.

4.5.4. Darstellung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]tri(*tert*butyl)silylphosphanid **45 und (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*tert*butyl)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]-yttriat **49****

Zu 693 mg (0.96 mmol) (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41** in 5 ml Toluol gibt man 257 mg (1.16 mmol) Kalium-tri(*tert*butyl)silylphosphanid **44** bei Raumtemperatur und rührt 12 h. Es bildet sich ein hellbrauner Niederschlag. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und eingengt. Bei -30°C entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 68% (spektroskopisch bestimmt)

$^1\text{H-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 36H, SiMe_3) 0.62, (dd, 1H, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 201.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-H}} = 1.0$ Hz, PH), 1.36 (β -THF), 1.47 (s, 27H, CMe_3), 3.66 (α -THF), 6.71 (br., 2H, Cp), 6.88 (br, 4H, Cp)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 1.76$ (SiMe_3), 23.35 (β -THF), 24.56 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 3.5$ Hz, CMe_3), 31.90 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz, CMe_3), 64.88 (α -THF), 120.90/123.61/130.04 (Cp)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 33.93$ (dd, $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$, $^1\text{J}_{\text{P-Si}} = 21.6$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-Si}} = 7.2$ Hz), -8.90(SiMe_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): -181.07 (dd, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 201$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = 144.0$ Hz)

IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindung beim Trocknen im Hochvakuum zersetzt.

Dabei entsteht als Nebenprodukt (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis[μ -tri(*tert*butyl)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **49**.

Ausbeute: 15 % (spektroskopisch bestimmt)

$^{31}\text{P-NMR}$ (Tol/ C_6D_6): $\delta = -244.6$ (m, $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = 89.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 194.3$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 77.1$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Li-P}} = 38.2$ Hz)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 34.88$ (m, Si^tBu_3 , $|^1\text{J}_{\text{P-Si}} + ^3\text{J}_{\text{P'-Si}}| = 20.8$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-Si}} = 3.5$ Hz), -9.20 (SiMe_3)

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 4.01$ (br)

4.5.5. Darstellung von Kalium-bis[μ -tri(*tert*butyl)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat 52

Zu 407 mg (0.56 mmol) (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienyl]yttriat **41** in 10 ml Toluol gibt man 257 mg (1.16 mmol) Kalium-tri(*tert*-butyl)silylphosphanid **44** bei Raumtemperatur und rührt eine Woche. Es bildet sich ein grauer Niederschlag. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und eingengt. Bei -30°C entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 95% (spektroskopisch bestimmt)

^1H -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 0.45$ (s, 18H, SiMe_3), 0.51 (s, 18H, SiMe_3), 1.35 (s, 54H, CMe_3)

Die eindeutige Zuordnung der P(H)- und Cp-Signale war nicht möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 2.35/2.38$ (SiMe_3), 24.57 (m, CMe_3), 32.05 (br, CMe_3), 119.8/120.0/ 120.8/121.5/131.8 (Cp)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = 36.52$ (m, $^1J_{\text{P-Si}} = 34.8$ Hz, $^3J_{\text{P-Si}} = -3.3$ Hz, $^2J_{\text{Y-Si}} = 4.2$ Hz, Si^tBu_3), -9.01/-10.08 (SiMe_3)

^{31}P -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = -234.8$ (m, $^1J_{\text{Y-P}} = 101.6$ Hz, $^1J_{\text{P-H}} = 98.2$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 48.2$ Hz)

IR, MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindungen beim Trocknen im Hochvakuum zersetzen

4.5.6. Umsetzung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid 50 mit Benzonitril:

Zu einer Lösung von 0.73 mmol (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** (*in situ* dargestellt) in 6 ml Toluol gibt man 0.07 ml (0.73 mmol) Benzonitril. Sofort tritt eine Farbänderung nach Tiefrot auf. Nach drei

Stunden Rühren kann ein Verhältnis Yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]2-phenyl-1-*aza*-3-*phosphapropenid* : **50** : Phosphan von 1 : 16 : 13 ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Nach drei weiteren Tagen ist das ^{31}P -NMR-Signal des Eduktes verschwunden und ein Niederschlag entstanden. Der Niederschlag wird mit 10 ml Toluol und 2.5 ml THF aufgenommen. Nach Einengen und Lagern bei -30°C können gelbe Kristalle von (Benzonitril-*N*)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriumchlorid **53** isoliert werden.

^{31}P -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = -89.7$ (dd, $^1J_{\text{P-H}} = 24.3$ Hz, $^1J_{\text{Y-P}} = 37.6$ Hz)

4.5.7. Umsetzung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** mit (*Tertbutyl*)nitril:

Zu einer Lösung von 0.51 mmol (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** (*in situ* dargestellt) in 10 ml Toluol gibt man 0.06 ml (0.52 mmol) (*Tertbutyl*)nitril. Nach sieben Tagen kann keine Umsetzung festgestellt werden. Erhitzen auf 120°C führt zur Zersetzung von **50**.

4.5.8. Umsetzung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** mit Trimethylsilylphenylacethylen

Zu einer Lösung von 0.61 mmol (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** (*in situ* dargestellt) in 5 ml Toluol gibt man 0.12 ml (0.63 mmol) Trimethylsilylphenylacethylen. Nach zwei Wochen kann keine Umsetzung festgestellt werden. Erhitzen auf 120°C führt zur Zersetzung von **50**.

4.5.9. Umsetzung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** mit Dimethylcarbonat:

Zu einer Lösung von 0.65 mmol (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** (*in situ* dargestellt) in 10 ml Toluol gibt man 0.33 ml (3.9 mmol) Dimethylcarbonat bei -10°C . Nach Auftauen auf 0°C färbt sich die Lösung dunkelorange. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhält man eine Resonanz bei $\delta = 369.9$, die wir Yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid](2-*phosphaethinolat*) zuordnen. Ein Eduktsignal ist nicht mehr vorhanden. Nach einer Woche hat sich die Verbindung unter Ausbildung eines breiigen, polymeren Feststoffes zersetzt. Auch nach wiederholter Durchführung konnte keine reine Verbindung isoliert werden.

^{31}P -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = -369.9$

4.5.10. Umsetzung von (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** mit Diphenylbutadiin:

Zu einer Lösung von 0.66 mmol (Tetrahydrofuran-*O*)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)-cyclopentadienid]tri(*isopropylsilyl*)phosphanid **50** (*in situ* dargestellt) in 5 ml Toluol gibt man 135 mg (0.66 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin. Sofort färbt sich die Lösung grünlich-schwarz. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 149.8$ ordnen wir Yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid][1,4diphenyl-4-tri(*isopropylsilyl*)phosphanyl]butatrienid zu. Nach zwei Tagen kann 33-prozentige Umsetzung festgestellt werden. Nach weiteren zwei Tagen kann man NMR-spektroskopisch 58-prozentige Umsetzung, nach zwei Wochen nahezu 100-prozentige Umsetzung feststellen. Es konnte jedoch keine reine Verbindung isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol/ C_6D_6): $\delta = -149.8$

4.5.11. Darstellung von Bis(tetramethylethyldiamin-*N,N'*)dilithium- μ -chloro-bis-phosphanido-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **56**

Zu 358 mg (0.46 mmol) (Tetrahydrofuran-*O*)lithium-bis(μ -chloro)-bis[bis(1,3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **41** in 10 ml Toluol gibt man 119 mg (0.92 mmol) (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid **54** bei Raumtemperatur und rührt 12 Stunden. Es bildet sich eine orange-weiße Suspension. Dazu gibt man 0.14 ml (0.92 mmol) TMEDA. Die Suspension färbt sich rot. Nach acht Stunden Rühren lässt man den Niederschlag absitzen und pipettiert die überstehende Lösung um. Nach Einengen und Lagern bei -30°C entstehen rote Kristalle.

Als Nebenprodukt kristallisiert (Tetramethylethyldiamin-*N,N'*)lithium-bis(1,3-trimethylsilyl)cyclopentadienid **57** aus.

Ausbeute: 68% (spektroskopisch bestimmt)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.44$, (m, 4H, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 174.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{Y-H}} = 1.0$ Hz, PH_2) 0.49 (s, 36H, SiMe_3), 1.93/2.13 (br, TMEDA) 6.69 (d, 2H, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, Cp), 6.83 (t, 2H, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 1.8$ Hz, Cp)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.4$ (SiMe_3), 46.3/56.8 (TMEDA), 119.0/122.2/129.1 (Cp)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -9.30$

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -218.5$ (m, $^1\text{J}_{\text{P-H}} = 174.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{Y-P}} = -57.3$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 40.3$ Hz)

IR: (Nujol): $\tilde{\nu} = 272$ (vw), 286 (w), 314 (s), 449 (w), 441 (w), 471 (s), 499 (m), 590 (vw), 628 (s), 631 (s), 642 (s), 694 (s), 730 (s), 758 (s), 779 (s), 833 (br), 926 (s), 949 (s), 1016 (m), 1056 (m), 1082 (s), 1100 (m), 1132 (m), 1161 (m), 1185 (w), 1214 (m), 1245 (br), 1291 (s), 1315 (m), 1361 (m), 1401 (w), 1411 (w), 1442 (s), 1459 (s), 1472 (s), 1496 (m), 1605 (w), 1628 (vw), 1679 (vw), 2287 (br, $\nu[\text{PH}]$)

MS und Elementaranalyse konnten nicht bestimmt werden, da sich die Verbindungen beim Trocknen im Hochvakuum zersetzen

4.6. Kristallographischer Anhang

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze der Verbindungen **5** und **6** wurde von Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner am Institut für Anorganische Chemie II der Gesamthochschule Siegen auf einem Diffraktometer STOE IPDS bei -100°C durchgeführt. Die Verbindungen **4**, **12**, **24**, **33**, **45**, **46**, **51**, **53**, **56**, **57**, **58**, **59**, **60**, **61** und **62** wurden von den Herren Dr. J. Knizek, Dipl. Chem. S. Schneiderbauer, Dipl. Chem. M. Suter und Dr. M. Warchhold am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Verbindungen **18**, **25**, **41** und **42** wurden von den Herren Dr. P. Mayer und Dr. H. Piotrowski ebenfalls am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem STOE IPDS Diffraktometer und einem NONIUS KAPPA Diffraktometer mit FR591-Drehanode mit Flächendetektion vermessen. Die Kristalle wurden vorher mit perfluoriertem Polyetheröl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlenden Stickstoffstrom bei -70°C bis -100°C . Verbindung **7** wurde von Herrn Dr. K. Pollborn am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München Nujol- ummantelt in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Erstellung des Datensatzes erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer NONIUS CAD4.

Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben. Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS¹³ und SIR-97,¹⁴ die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97¹⁵ (an F^2 -Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer* und *Mann*,¹⁶ die der Wasserstoffatome nach *Stewart et al*¹⁷ verwendet. Die Raumgruppen wurden der Literatur entnommen.¹⁸ Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm DIAMOND 2.1.c erstellt.¹⁹ Wenn nicht weiter angegeben, können Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen wie Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK unter der angegebenen Hinterlegungsnummer (CCDC) angefordert werden.

4.6.1. Zu Kapitel 2.1.:

Tabelle 29: Kristallographische Daten der Verbindungen 4 und 5

	4	5
Summenformel	C ₉₀ H ₂₁₄ Mg ₈ P ₁₀ Si ₁₀	C ₈₄ H ₁₇₄ Mg ₆ P ₆ O ₄ Si ₆
Molmasse [g/mol]	2081.69	1748.45
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
a [Å]	14.149(2)	14.852(3)
b [Å]	34.071(5)	15.825(3)
c [Å]	127.403(4)	22.611(5)
α [°]	90	83.00(3)
β [°]	101.576	84.71(3)
γ [°]	90	88.54(3)
Zellvolumen [Å ³]	12952(3)	5251(4)
Z	4	2
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.068	1.106
μ [mm ⁻¹]	0.299	0.248
F (000)	4560	1912
Messbereich [°]	2.4 < 2 θ < 55.5°	5.1 < 2 θ < 56.1°
Gemessene Reflexe	35657	86377
Sym.-unab. Reflexe	9840	23166
Beob. Refl. (I>2 σ (I))	4939	16343
Zahl der Parameter	537	964
R _{int}	0.1285	0.0324
Absorptionskorrektur	SADABS	-
N _o /N _p	18.3:1	24.0:1
Restraints	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.1216	0.0859
wR ₂ (alle Daten)	0.2024	0.2136
R ₁ (I>2 σ (I))	0.0614	0.0647
wR ₂ (I>2 σ (I))	0.1484	0.1869
GOOF	1.028	1.077
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	1190/-380	1584/-616
CCDC-Nummern	133694	133695

Tabelle 30: Kristallographische Daten der Verbindungen 6 und 7

	6	7
Summenformel	C ₅₂ H ₁₁₆ Mg ₄ P ₄ O ₄ Si ₄	C ₅₂ H ₁₂₄ Mg ₄ O ₈ P ₄ Si ₄
Molmasse [g/mol]	1138.93	1210.99
Messtemperatur [K]	173(2)	293
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	C2/c	I4 ₁ /a
a [Å]	26.722(2)	24.39(2)
b [Å]	12.5240(8)	24.389(10)
c [Å]	24.085(2)	12.762(5)
α [°]	90	90
β [°]	120.29(1)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	6842.8(9)	7591(7)
Z	4	4
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.106	1.060
μ [mm ⁻¹]	0.254	0.236
F (000)	2496	2656
Messbereich [°]	4.7 < 2θ < 52.0	2.36 < 2θ < 21.64
Gemessene Reflexe	29590	2361
Sym.-unab. Reflexe	6618	2226
Beob. Refl. (I>2σ(I))	6069	1581
Zahl der Parameter	307	194
R _{int}	0.0288	0.0526
Absorptionskorrektur	-	-
N ₀ /N _p	21.6:1	11.5:1
Restraints	0	118
R ₁ (alle Daten)	0.0396	0.1369
wR ₂ (alle Daten)	0.0975	0.3019
R ₁ (I>2σ(I))	0.0366	0.1044
wR ₂ (I>2σ(I))	0.0949	0.2686
GOOF	1.029	1.103
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	480/-420	603/-315
CCDC-Nummern	133696	-

Tabelle 31: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 7. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	6318(1)	6736(1)	-770(2)	66(1)
P(1)	5715(1)	7176(1)	182(2)	61(1)
Mg(1)	5617(1)	7213(1)	2164(2)	58(1)
O(1)	6232(3)	6902(3)	3061(5)	85(2)
O(2)	6806(5)	5938(6)	3944(14)	230(8)
C(1)	6042(6)	6630(6)	-2147(9)	66(5)
C(2)	5920(12)	7135(7)	-2708(12)	137(12)
C(3)	5571(8)	6282(9)	-2231(15)	155(12)
C(1A)	6212(15)	6797(14)	-2241(15)	269(36)
C(2A)	6330(19)	6326(18)	-2867(16)	197(20)
C(3A)	5709(24)	7041(24)	-2580(26)	308(50)
C(4)	6965(4)	7141(6)	-937(12)	139(5)
C(5)	7421(5)	6882(8)	-1463(15)	226(10)
C(6)	7162(5)	7459(6)	-91(12)	156(6)
C(7)	6494(6)	6056(5)	-222(13)	147(6)
C(8)	6837(9)	5688(6)	-785(18)	275(13)
C(9)	6130(8)	5775(5)	436(18)	263(12)
C(10)	6166(7)	6692(8)	4055(13)	162(6)
C(11)	6269(9)	6059(9)	3955(17)	197(8)
C(12)	6792(5)	6999(6)	2846(11)	142(6)
C(13)	6855(12)	5346(11)	3872(24)	297(15)

4.6.2. Zu Kapitel 2.2.:

Tabelle 32: Kristallographische Daten der Verbindungen **12** und **18**

	12	18
Summenformel	C ₁₄ H ₃₀ CaO ₈ P ₂	C ₂₆ H ₅₂ O ₁₈ P ₄ Sr ₂
Molmasse [g/mol]	428.40	951.80
Messtemperatur [K]	193(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	Pbca
a [Å]	8.4642(6)	18.7923(13)
b [Å]	10.3889(8)	15.0382(9)
c [Å]	13.0871	14.9367(7)
α [°]	90	90
β [°]	94.516(1)	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1147.22(15)	4221.1(4)
Z	2	4
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.240	1.498
μ [mm ⁻¹]	0.445	2.744
F (000)	456	1952
Messbereich [°]	3.12 < 2θ < 58.50	4.34 < 2θ < 47.96
Gemessene Reflexe	6661	25503
Sym.-unabh. Reflexe	4393	3297
Beob. Refl. (I > 2σ(I))	3836	2280
Zahl der Parameter	232	232
R _{int}	0.0195	0.0621
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
N _o /N _p	18.9:1	14.2 : 1
Restraints	1	0
R ₁ (alle Daten)	0.0425	0.0523
wR ₂ (alle Daten)	0.0802	0.0548
Flack-Parameter ²⁰	0.02(3)	-
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0333	0.0274
wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0759	0.0510
GOOF	1.033	0.861
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	219/-200	283/-297
CCDC-Nummern	165906	166019

4.6.3. Zu Kapitel 2.3.:

Tabelle 33: Kristallographische Daten der Verbindungen **24** und **25**

	24	25
Summenformel	C ₂₉ H ₆₁ CaNO ₅ Si ₂	C ₄₇ H ₉₁ Ca ₂ NO ₈ Si ₂
Molmasse [g/mol]	600.05	934.554
Messtemperatur [K]	193(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a [Å]	9.7679(11)	12.70910(20)
b [Å]	20.827(2)	24.32610(40)
c [Å]	18.189(2)	18.65350(20)
α [°]	90	90
β [°]	93.129(2)	97.7078(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3694.9(7)	5714.864(144)
Z	4	4
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.079	1.08621(3)
μ [mm ⁻¹]	0.267	0.285
F (000)	1320	2048
Messbereich [°]	10.22 < 2θ < 43.94	4.48 < 2θ < 54.96
Gemessene Reflexe	14049	64185
Sym.-unabh. Reflexe	4318	12758
Beob. Refl. (I>2σ(I))	1452	7790
Zahl der Parameter	356	541
R _{int}	0.1572	0.0846
Absorptionskorrektur	SADABS	-
N ₀ /N _p	12.1 : 1	23.6 : 1
Restraints	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.1298	0.1088
wR ₂ (alle Daten)	0.2102	0.1759
R ₁ (I>2σ(I))	0.0914	0.0553
wR ₂ (I>2σ(I))	0.1977	0.1421
GOOF	0.681	1.057
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	510/-350	597/-501

Tabelle 34: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å²x10³) für **24**. U_(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	9046.5(17)	3129.3(7)	7550.3(9)	39.8(6)
Si(1)	8290(3)	1820.7(12)	6402.4(14)	50.3(8)

Si(3)	6041(3)	2163.8(11)	7361.8(16)	52.8(8)
O(1)	10834(6)	3812(3)	7914(3)	53.0(17)
O(2)	10219(6)	3322(3)	6509(3)	53.2(17)
O(3)	7575(6)	3983(2)	7044(3)	54.5(17)
O(4)	10297(6)	2356(2)	8298(3)	48.4(16)
O(5)	8362(6)	3529(3)	8755(3)	50.7(16)
N(1)	7678(6)	2265(3)	7074(4)	40.9(18)
C(1)	11747(10)	5144(4)	8234(6)	75(3)
C(2)	12630(9)	4558(4)	8089(5)	49(2)
C(3)	13949(10)	4806(4)	7752(6)	75(3)
C(4)	13070(10)	4239(5)	8830(5)	72(3)
C(5)	11802(10)	4093(4)	7615(5)	44(2)
C(6)	12025(9)	4023(4)	6868(5)	49(2)
C(7)	11263(9)	3668(4)	6351(5)	48(2)
C(8)	11546(10)	3666(4)	5531(5)	49(2)
C(9)	10360(9)	3991(5)	5130(5)	73(3)
C(10)	11597(10)	2967(5)	5262(5)	76(3)
C(11)	12906(9)	4000(5)	5359(6)	77(3)
C(12)	5581(9)	2809(4)	8003(6)	72(3)
C(13)	4715(10)	2186(5)	6602(6)	81(3)
C(14)	5783(9)	1406(4)	7870(6)	75(3)
C(15)	7904(9)	2164(5)	5477(5)	69(3)
C(16)	7608(11)	972(4)	6322(6)	86(3)
C(17)	10207(9)	1705(4)	6528(5)	70(3)
C(18)	9722(10)	1788(4)	8608(5)	63(3)
C(19)	10835(13)	1464(6)	9000(8)	127(6)
C(20)	12116(12)	1672(5)	8671(7)	94(4)
C(21)	11744(10)	2318(5)	8411(5)	66(3)
C(22)	6697(9)	3871(4)	6416(5)	57(3)
C(23)	6584(12)	4479(5)	5975(7)	96(4)
C(24)	7298(13)	4960(5)	6442(7)	98(4)
C(25)	8138(10)	4617(4)	6963(6)	65(3)
C(26)	7539(13)	4093(6)	8880(7)	108(4)
C(27)	7659(18)	4257(7)	9615(8)	152(7)
C(28)	8900(02)	3960(7)	9933(7)	187(9)
C(29)	9185(11)	3431(5)	9412(5)	72(3)

Tabelle 35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Ca(1)	79.8(4)	3198.0(2)	1845.1(3)	31.6(1)
O(1)	-885.5(16)	2404.9(9)	1295.8(11)	52.7(5)
C(7)	-932(3)	2351.8(18)	527.3(19)	76.9(12)
C(8)	-464(6)	1840(3)	384(3)	145(3)
C(9)	-734(6)	1486(2)	975(5)	169(4)
C(10)	-847(3)	1867.0(13)	1615(2)	69.4(10)

Ca(2)	-1122.4(4)	4290.3(2)	2500.1(3)	32.6(1)
O(2)	-519.2(18)	5208.1(8)	2841.7(12)	56.7(6)
C(11)	-764(3)	5657.5(13)	2334(2)	65.2(9)
C(12)	-1233(4)	6112.4(17)	2740(2)	86.2(13)
C(13)	-1378(4)	5863(2)	3456(3)	102.6(15)
C(14)	-587(3)	5409.8(16)	3567.7(19)	70.1(10)
Si(1)	1719.5(6)	4222.6(3)	2657.1(4)	40.0(2)
C(1)	2224(3)	4722.8(15)	3389.4(18)	63.1(9)
C(2)	2894(2)	3794.9(14)	2485.9(18)	54.6(8)
C(3)	1373(2)	4640.5(13)	1812.6(16)	51.3(7)
Si(2)	722.8(7)	3499.0(4)	3654.4(4)	50.8(2)
C(4)	2070(3)	3221(2)	4011(2)	90.4(15)
C(5)	-167(3)	2880.8(17)	3575.6(18)	73.2(11)
C(6)	304(4)	3939(2)	4395.9(17)	88.0(14)
N	651.3(16)	3839.0(9)	2845.0(10)	35.1(5)
C(15)	-3437(2)	2970.2(12)	1847.4(15)	42.0(6)
C(16)	-2475(2)	3305.3(11)	1701.1(13)	34.8(6)
C(17)	-2477(2)	3574.4(12)	1028.8(14)	40.9(6)
C(18)	-1682(2)	3920.1(11)	862.4(12)	34.8(6)
C(19)	-1733(2)	4223.2(13)	138.5(14)	44.4(7)
C(20)	-3724(3)	2540.3(13)	1245.8(18)	56.4(8)
C(21)	-3205(3)	2675.0(14)	2578.9(17)	58.1(9)
C(22)	-4378(3)	3364.9(14)	1859(2)	64.9(9)
C(23)	-871(3)	3982.0(16)	-264.6(15)	62.0(9)
C(24)	-1487(3)	4831.3(14)	301.2(18)	71.6(11)
C(25)	-2811(3)	4161.7(18)	-333.5(16)	70.4(11)
O(3)	-1704.6(13)	3347.7(7)	2210.1(9)	33.5(4)
O(4)	-826.7(13)	4012.4(7)	1310.4(8)	32.6(4)
C(26)	2698(2)	1851.0(12)	2288.9(19)	54.8(8)
C(27)	2071(2)	2322.7(11)	1879.5(16)	42.3(7)
C(28)	2376(2)	2509.5(12)	1224.9(16)	45.5(7)
C(29)	1915(2)	2939.7(11)	805.8(14)	39.1(6)
C(30)	2386(3)	3130.5(13)	125.3(16)	51.2(8)
C(31)	2103(3)	1639(2)	2884(3)	117(2)
C(32)	3757(3)	2080.0(17)	2647(2)	77.3(11)
C(33)	2895(5)	1384.2(17)	1782(3)	117(2)
C(34)	3375(3)	2822.6(18)	-15(2)	81.4(12)
C(35)	2631(4)	3739.4(16)	221(2)	94.7(15)
C(36)	1519(4)	3038(2)	-525.4(19)	94.1(15)
O(5)	1105.2(15)	3207.9(8)	942.2(9)	39.9(4)
O(6)	1323.8(15)	2531.0(8)	2176.6(10)	44.7(5)
C(37)	-4353(2)	5189.1(12)	1783.3(16)	46.4(7)
C(38)	-3506(2)	4867.2(11)	2290.9(14)	38.0(6)
C(39)	-3720(2)	4725.1(12)	2984.3(15)	44.9(7)
C(40)	-3035(2)	4439.9(11)	3505.7(14)	41.5(7)
C(41)	-3371(3)	4314.4(14)	4252.2(16)	56.3(8)
C(42)	-4678(5)	4849(2)	1128(2)	150(3)
C(43)	-5338(3)	5343(2)	2111(2)	105.6(18)
C(44)	-3859(4)	5716(2)	1578(4)	155(3)
C(45)	-3164(4)	3711.4(18)	4418(2)	96.3(15)
C(46)	-4537(4)	4435(2)	4300(2)	110.5(18)

C(47)	-2669(5)	4659(2)	4794(2)	134(2)
O(7)	-2663.7(14)	4747.5(8)	2040.1(9)	41.2(4)
O(8)	-2116.7(16)	4278.9(8)	3417.0(9)	46.5(5)

4.6.4. Zu Kapitel 2.4.:

Tabelle 36: Kristallographische Daten der Verbindungen **33**, **41** und **42**

	33	41	42
Summenformel	C ₃₆ H ₁₀₈ P ₆ Si ₁₂ Y ₂	C ₃₀ H ₅₈ Cl ₂ LiO ₂ Si ₄ Y	C ₄₄ H ₈₄ Cl ₂ Si ₈ Y ₂
Molmasse [g/mol]	1241.94	729.87	543.269
Messtemperatur [K]	193(2)	200(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [Å]	12.2878(11)	12.5717(9)	10.6270(11)
b [Å]	26.057(3)	19.8500(12)	11.6578(12)
c [Å]	22.305(2)	16.6694(14)	13.0513(13)
α [°]	90	90	72.266(11)
β [°]	96.717(2)	93.367(9)	84.943(12)
γ [°]	90	90	75.197(12)
Zellvolumen [Å ³]	7092.7(12)	4152.6(5)	1488.9(3)
Z	4	4	2
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.163	1.167	1.2118(2)
μ [mm ⁻¹]	1.989	1.671	2.216
F (000)	2640	1544	572
Messbereich [°]	3.12 < 2 θ < 43.94°	3.20 < 2 θ < 47.88	3.78 < 2 θ < 51.70
Gemessene Reflexe	27474	28700	11629
Sym.-unabh. Reflexe	7650	6269	5372
Beob. Refl. (I > 2 σ (I))	4740	4246	3568
Zahl der Parameter	542	373	253
R _{int}	0.1210	0.0627	0.0605
Absorptionskorrektur	SADABS	-	empirisch
N ₀ /N _p	14.1:1	16.8:1	21.2:1
Restraints	0	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.1138	0.0606	0.0690
wR ₂ (alle Daten)	0.1076	0.0727	0.0773
R ₁ (I > 2 σ (I))	0.0531	0.0343	0.0366
wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0895	0.0672	0.0711
GOOF	1.005	0.864	0.839
Restelektronendichte (e m ⁻³)	461/-487	298/-289	337/-523/0
CCDC-Nummern	171154	OM020278V*	OM020278V*

* : Hinterlegt bei American Chemical Society

Tabelle 37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **42**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Y	4882.2(3)	4883.5(3)	1618.1(3)	19.9(1)
Cl	4915.5(9)	3477.7(8)	317.7(7)	28.4(2)
C(11)	2776(3)	4334(3)	2695(3)	24.8(8)
C(21)	3102(3)	5206(3)	3116(3)	24.3(8)
C(31)	2929(3)	6389(3)	2338(3)	25.6(8)
C(41)	2467(3)	6241(3)	1405(3)	25.3(8)
C(51)	2367(3)	5015(3)	1615(3)	26.7(9)
Si(11)	2394.8(11)	2835.3(11)	3479.6(9)	36.4(3)
C(1)	3553(5)	2013(4)	4617(4)	60.5(14)
C(2)	720(5)	3202(5)	4045(4)	70.4(16)
C(3)	2432(5)	1847(4)	2594(4)	56.3(13)
Si(31)	2818.0(10)	7901.1(10)	2577.8(9)	28.7(3)
C(4)	4176(4)	7842(4)	3427(3)	41.6(11)
C(5)	1302(4)	8250(4)	3359(4)	55.0(13)
C(6)	2742(5)	9111(4)	1269(4)	51.8(12)
C(12)	7009(3)	3189(3)	2493(3)	24.8(8)
C(22)	7463(3)	4169(3)	1760(3)	25.4(8)
C(32)	7091(3)	5270(3)	2088(3)	25.7(8)
C(42)	6395(3)	4933(3)	3076(3)	26.7(9)
C(52)	6330(3)	3687(3)	3312(3)	26.8(9)
Si(12)	7557.7(10)	1498.4(9)	2611.4(8)	30.7(3)
C(7)	8319(4)	728(4)	3959(3)	43.7(11)
C(8)	8779(5)	1285(4)	1539(4)	59.7(14)
C(9)	6238(4)	743(4)	2530(4)	53.8(13)
Si(32)	7760.0(10)	6680.9(10)	1558.3(9)	31.9(3)
C(10)	8983(4)	6429(5)	499(4)	52.2(12)
C(20)	6539(4)	8160(4)	971(4)	49.2(12)
C(30)	8548(5)	6846(5)	2710(4)	73.0(17)

Tabelle 38: Kristallographische Daten der Verbindungen **46**, **45** und **51**

	45	46	51
Summenformel	C ₃₈ H ₇₈ OPSi ₅ Y	C ₄₄ H ₉₄ LiOP ₂ Si ₆ Y	C ₄₆ H ₉₂ KP ₂ Si ₆ Y
Molmasse [g/mol]	811.33	965.52	1003.68
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [Å]	11.3944(9)	12.8669(8)	11.8878(4)
b [Å]	38.707(3)	19.0280(13)	12.150(4)
c [Å]	11.4259(9)	23.8983(16)	21.941(7)
α [°]	90	90	91.731(6)
β [°]	111.2760(1)°	92.1380(10)	92.095(5)
γ [°]	90	90	109.239(6)
Zellvolumen [Å ³]	4695.8(6)	5847.0(7)	2987(2)
Z	4	4	2
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.148	1.097	1.116
μ [mm ⁻¹]	1.429	1.023	1.247
F (000)	1752	2088	1080
Messbereich [°]	2.10 < 2 θ < 58.82°	2.74 < 2 θ < 58.60°	1.86 < 2 θ < 58.94°
Gemessene Reflexe	27361	33462	17780
Sym.-unabh. Reflexe	9421	11190	9357
Beob. Refl. (I>2 σ (I))	6601	7314	3164
Zahl der Parameter	450	816	531
R _{int}	0.0638)	0.0516	0.1793
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
N ₀ /N _p	20.9 : 1	13.7:1	17.6:1
Restraints	0	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.0975	0.0413	0.2589
wR ₂ (alle Daten)	0.1054	0.0827	0.2079
R ₁ (I>2 σ (I))	0.0571	0.0971	0.0880
wR ₂ (I>2 σ (I))	0.0941	0.0853	0.1589
GOOF	1.077	0.944	0.908
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	357/-375	441/-382	531/-477
CCDC-Nummern	171155	OM020278V*	OM020278V*

* : Hinterlegung bei American Chemical Society

Tabelle 39: Kristallographische Daten der Verbindungen **53**, **56** und **57**

	53	56	57
Summenformel	C ₂₉ H ₄₇ CINSi ₄ Y	C ₁₇ H ₃₇ LiN ₂ Si ₂	C ₃₄ H ₇₈ ClLi ₂ N ₄ P ₂ Si ₄
Molmasse [g/mol]	646.40	332.61	855.54
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁	P2 ₁ /c
a [Å]	11.0086(11)	8.3853(10)	19.239(14)
b [Å]	11.4312(16)	27.496(3)	12.763(9)
c [Å]	17.4614(17)	10.5051(11)	20.684(15)
α [°]	72.917(3)	90	90
β [°]	73.2110(10)	109.463(2)	95.221(13)
γ [°]	61.225(2)	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1812.3(4)	2283.7(5)	5058(6)
Z	2	4	4
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.185	0.967	1.124
μ [mm ⁻¹]	1.832	0.154	1.389
F (000)	680	736	1832
Messbereich [°]	2.48 < 2 θ < 57.92	2.96 < 2 θ < 58.18°	2.12 < 2 θ < 55.90°
Gemessene Reflexe	10762	13464	23126
Sym.-unabh. Reflexe	5633	8343	10048
Beob. Refl. (I>2 σ (I))	4137	4546	5933
Zahl der Parameter	502	417	690
R _{int}	0.0572	0.0423	0.0696
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
N _o /N _p	11.2:1	20.0 : 1	15.9 : 1
Restraints	0	1	0
Flack-Parameter ²⁰	-	0.07(13)	-
R ₁ (alle Daten)	0.0433	0.0539	0.1154
wR ₂ (alle Daten)	0.0693	0.1127	0.1230
R ₁ (I>2 σ (I))	0.1038	0.1137	0.0548
wR ₂ (I>2 σ (I))	0.0938	0.1296	0.1048
GOOF	0.976	0.896	0.950
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	475/-497	305/-199	559/-525
Hinterlegt bei Am. Chem. Soc.:	-	-	OM020278V

Tabelle 40: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für **53**. $U_{(eq)}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Y(1)	5588.3(4)	5284.2(4)	7378.0(2)	26.7(1)
Cl(1)	6257.6(13)	3756.5(12)	6379.0(7)	52.4(3)
Si(2)	4988.8(14)	8561.8(13)	8165.4(8)	42.1(3)
Si(5)	6899.0(13)	6787.0(14)	5061.7(7)	42.2(3)
Si(7)	8312.4(12)	2021.1(13)	8625.4(8)	44.4(3)

Si(9)	2360.2(13)	4256.5(15)	8534.4(8)	50.8(4)
N(1)	3289(3)	6751(4)	7001(2)	41.6(9)
C(1)	5695(4)	7645(4)	6642(2)	28.9(10)
C(2)	5988(4)	7387(4)	7426(2)	29.1(9)
C(3)	7330(4)	6223(4)	7429(2)	30.7(10)
C(4)	7787(4)	5821(5)	6677(2)	30.2(10)
C(5)	6770(4)	6708(4)	6168(2)	28.8(9)
C(6)	5715(5)	4525(5)	8938(3)	35.3(11)
C(7)	6439(4)	3304(4)	8625(2)	32.7(10)
C(8)	5396(4)	3123(4)	8410(2)	30.4(9)
C(9)	4040(4)	4239(4)	8573(2)	35.8(10)
C(10)	4282(5)	5082(5)	8905(3)	36.5(11)
C(11)	2253(4)	7432(4)	6769(3)	38.2(11)
C(12)	921(4)	8349(4)	6502(3)	35.6(10)
C(13)	13(5)	7832(5)	6480(3)	49.4(13)
C(14)	-1262(5)	8739(6)	6235(3)	58.6(15)
C(15)	-1602(5)	10092(6)	6010(3)	56.9(15)
C(16)	-694(6)	10581(5)	6023(4)	61.2(15)
C(17)	576(5)	9707(5)	6270(3)	52.8(13)
C(21)	3065(7)	9219(10)	8193(6)	82(2)
C(22)	5431(12)	10016(9)	7793(6)	94(3)
C(23)	5393(11)	7772(8)	9197(4)	77(2)
C(51)	8217(7)	5161(8)	4730(4)	71.8(19)
C(52)	5123(7)	7312(9)	4858(4)	67.3(18)
C(53)	7503(12)	8121(10)	4484(4)	85(2)
C(71)	8445(9)	319(7)	8701(8)	101(3)
C(72)	9535(7)	2370(8)	7699(5)	78(2)
C(73)	8855(5)	2063(7)	9525(3)	89(2)
C(91)	884(7)	5863(10)	8748(6)	86(2)
C(92)	2394(7)	3967(8)	7542(4)	62.1(17)
C(93)	2133(11)	2819(12)	9323(5)	89(3)

Tabelle 41: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **57**. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	12230.3(15)	2165.9(4)	7320.9(11)	54.6(3)
Si(4)	9583.6(16)	1373.1(5)	1829.4(12)	63.4(4)
Si(6)	11566.9(15)	-699.2(4)	2749.0(13)	63.5(4)
Si(8)	8861.4(14)	-1405.0(4)	-2829.4(11)	53.6(3)
N(1)	6384(4)	1858.6(16)	4430(5)	80.6(12)
N(2)	7336(4)	944.1(13)	5824(4)	68.0(10)
N(3)	13631(4)	-169.2(11)	-1325(3)	53.6(9)
N(4)	14693(4)	-1100.5(14)	-72(5)	70.8(11)
Li(1)	8699(7)	1438(3)	5012(7)	56.0(18)
Li(2)	12375(7)	-707(2)	-502(6)	46.9(16)
C(1)	11407(4)	1748.9(13)	5892(4)	42.6(10)
C(2)	11481(5)	1230.6(14)	5920(4)	49.0(10)

C(3)	10858(5)	1044.6(14)	4621(5)	51.4(11)
C(4)	10350(4)	1435.6(15)	3683(4)	45.9(9)
C(5)	10704(4)	1863.0(14)	4482(4)	44.4(10)
C(6)	10772(5)	-735.4(14)	894(4)	46.7(10)
C(7)	10394(4)	-1147.3(13)	34(4)	45.1(10)
C(8)	9654(4)	-1010.9(12)	-1334(4)	40.9(9)
C(9)	9547(4)	-496.0(13)	-1325(4)	42.1(9)
C(10)	10202(5)	-326.6(15)	-6(4)	48.4(10)
C(11)	10639(8)	2379(3)	8064(6)	147(3)
C(12)	13129(12)	2714(2)	6760(6)	167(4)
C(13)	13912(8)	1871(2)	8686(6)	147(3)
C(41)	7853(6)	910.0(19)	1252(5)	90.9(16)
C(42)	8816(7)	1963.4(18)	983(5)	88.2(16)
C(43)	11326(6)	1151(2)	1225(5)	93.1(17)
C(61)	13327(6)	-247.4(19)	3352(4)	82.7(14)
C(62)	12313(7)	-1312.5(18)	3485(4)	93.2(16)
C(63)	9867(6)	-493(2)	3400(5)	102(2)
C(81)	7339(7)	-1050.0(18)	-4239(4)	88.5(16)
C(82)	7762(6)	-1941.5(16)	-2462(5)	78.7(14)
C(83)	10566(6)	-1633.9(19)	-3452(5)	87.5(16)
C(101)	8079(8)	920(2)	7280(6)	110(2)
C(102)	7382(6)	450.9(18)	5284(5)	90.7(16)
C(103)	5600(7)	1125(2)	5357(10)	158(3)
C(104)	5254(8)	1580(3)	4965(10)	186(4)
C(105)	5681(7)	1907(2)	2984(6)	114(2)
C(106)	6603(8)	2349(2)	4996(7)	137(3)
C(107)	13545(5)	322.6(14)	-805(4)	71.0(13)
C(108)	12825(6)	-166.3(19)	-2805(5)	83.5(15)
C(109)	15407(5)	-328.1(17)	-932(6)	91.0(16)
C(110)	15571(6)	-868.8(18)	-883(6)	98.6(18)
C(111)	15558(7)	-1049(2)	1370(6)	105.3(18)
C(112)	14537(6)	-1623.6(19)	-376(5)	95.4(17)

4.6.5. zu Kapitel 3.:

Tabelle 42: Kristallographische Daten der Verbindungen **58**, **59** und **60**

	58/59	60
Summenformel	C ₅₈ H ₁₀₄ Mg ₄ N ₈ O ₂ Si ₄	C ₄₈ H ₁₂₄ B ₁₆ Ba ₂ O ₄ Si ₈
Molmasse [g/mol]	1155.09	1437.83
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
a [Å]	9.6942(9)	21.008(5)
b [Å]	10.8320(11)	18.865(5)
c [Å]	17.6945(18)	21.882(6)
α [°]	100.987(2)	90
β [°]	105.153(2)	111.893(5)
γ [°]	97.908(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	1725.8(3)	8047(4)
Z	1	4
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.111	1.187
μ [mm ⁻¹]	0.165	1.126
F (000)	628	2992
Messbereich [°]	2.46 < 2 θ < 58.12	2.94 < 2 θ < 57.94
Gemessene Reflexe	10154	46140
Sym.-unabh. Reflexe	5340	12938
Beob. Refl. (I>2 σ (I))	2900	7545
Zahl der Parameter	520	783
R _{int}	0.0320	0.0919
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
N _o /N _p	10.3 : 1	16.5 : 1
Restraints	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.0904	0.0869
wR ₂ (alle Daten)	0.1453	0.0810
R ₁ (I>2 σ (I))	0.0503	0.0390
wR ₂ (I>2 σ (I))	0.1297	0.0721
GOOF	0.856	0.844
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	281/-272	606/-805
CCDC-Nummern	155100	154161

Tabelle 43: Kristallographische Daten der Verbindungen **61** und **62**

	61	62
Summenformel	C ₅₀ H ₅₃ Cl ₃ NO ₃ P ₃ Pd	C ₂₄ H ₆₆ CaGa ₂ N ₂
Molmasse [g/mol]	1021.59	674.67
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [Å]	17.3883(10)	10.212(4)
b [Å]	15.7147(9)	12.612(5)
c [Å]	18.4968(10)	16.641(7)
α [°]	90	98.860(7)
β [°]	106.3910(1)	102.017(6)
γ [°]	90	113.136(8)
Zellvolumen [Å ³]	4848.9(5)	1860.3(13)
Z	4	2
ρ (berechnet) [Mg/m ³]	1.399	1.204
μ [mm ⁻¹]	0.689	1.729
F (000)	2104	724
Messbereich [°]	2.84 < 2 θ < 58.62	2.60 < 2 θ < 58.52
Gemessene Reflexe	27917	11063
Sym.-unabh. Reflexe	9343	5833
Beob. Refl. (I > 2 σ (I))	7609	3926
Zahl der Parameter	708	551
R _{int}	0.0243	0.0345
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
N _o /N _p	13.2 : 1	10.6:1
Restraints	0	0
R ₁ (alle Daten)	0.0394	0.0348
wR ₂ (alle Daten)	0.0806	0.0678
R ₁ (I > 2 σ (I))	0.0295	0.0633
wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0776	0.0737
GOOF	0.986	0.878
Restelektronendichte (e nm ⁻³)	529/-469	329/-371

Tabelle 44: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **61**. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cl(2)	6996.9(9)	5808.6(9)	8010.1(9)	122.8(4)
Cl(3)	7376.9(8)	4315.2(9)	7293.8(7)	115.5(4)
C(21)	6746(2)	4772(3)	7756(2)	87.8(12)
C(15)	-1232(7)	7262(5)	6921(6)	269(7)
C(16)	-939(4)	6631(8)	7370(6)	251(6)
C(17)	-736(6)	6813(5)	8228(6)	216(5)
C(18)	-525(6)	6069(7)	8518(8)	232(6)
C(19)	-461(5)	6312(5)	9415(7)	226(5)
Pd(1)	2881.6(1)	6117.6(1)	7572.7(1)	25.3(1)
Cl(1)	2640.4(4)	4575.9(3)	8096.1(3)	38.0(1)
P(1)	1814.4(3)	6614.3(3)	6611.5(3)	27.0(1)
P(2)	2332.0(4)	6928.0(4)	8364.0(3)	30.3(1)
P(3)	4112.6(3)	6625.1(4)	8309.1(3)	29.2(1)
O(1)	3790.3(11)	6023.4(10)	6477.4(10)	42.6(4)
O(2)	2555.6(11)	4376.6(13)	4994.0(11)	56.4(5)
O(3)	4884.8(12)	4255.6(13)	6891.4(12)	54.4(5)
C(1)	3390.9(13)	5636.5(14)	6795.3(13)	30.7(5)
C(2)	3216.9(17)	4688.8(15)	6605.3(17)	39.4(6)
C(3)	4446.2(16)	4228.1(15)	6259.3(16)	40.1(6)
C(4)	4627.9(16)	4015.8(14)	5545.0(15)	38.3(6)
C(5)	5339.6(19)	3792.4(18)	5415.0(19)	48.5(7)
N(1)	3619.3(12)	4372.3(12)	6068.4(12)	38.1(5)
C(6)	5335(2)	3612.5(19)	4679.7(19)	55.0(8)
C(7)	4639(2)	3655(2)	4109(2)	58.5(9)
C(8)	3908(2)	3882.0(18)	4232.7(19)	52.6(7)
C(9)	3923.7(16)	4057.0(15)	4970.0(15)	40.4(6)
C(10)	3265.8(16)	4290.3(15)	5304.5(15)	40.7(6)
C(11)	1458.0(16)	7574.8(14)	6987.0(14)	32.3(5)
C(12)	1398.2(14)	7401.5(15)	7782.6(14)	33.3(5)
C(13)	3897.2(15)	7364.7(17)	9006.4(15)	37.4(5)
C(14)	3071.7(15)	7779.7(15)	8688.2(15)	36.2(5)
C(101)	2029.0(13)	6945.3(14)	5746.1(13)	30.5(5)
C(102)	2265.0(15)	7765.4(15)	5633.8(14)	37.5(5)
C(103)	2491.8(18)	7958.7(18)	4993.4(16)	49.0(7)
C(104)	2500.8(16)	7344.5(19)	4467.3(16)	46.8(7)
C(105)	2282.7(18)	6520.4(19)	4583.0(16)	49.7(7)
C(106)	2048.3(17)	6330.3(17)	5214.6(15)	44.0(6)
C(107)	905.7(14)	5972.9(14)	6299.4(14)	32.3(5)
C(108)	245.0(17)	6258.7(19)	5738.0(17)	49.7(7)
C(109)	-458.3(19)	5807(2)	5558(2)	64.7(9)
C(112)	851.5(17)	5218.3(16)	6661.0(16)	42.3(6)
C(201)	2087.1(15)	6551.3(15)	9204.7(14)	40.3(6)
C(202)	1774(2)	5741.5(19)	9190.3(19)	56.0(8)
C(301)	4878.5(14)	5903.4(15)	8848.0(14)	34.0(5)
C(302)	4923.9(18)	5107.2(18)	8536.3(17)	45.4(6)

C(303)	5496.9(19)	4525(2)	8913(2)	56.6(8)
C(304)	6008.5(18)	4720(2)	9601(2)	56.1(8)
C(306)	5398.6(17)	6087.8(19)	9544.6(18)	46.2(7)
C(307)	4622.1(14)	7317.4(14)	7795.1(14)	33.2(5)
C(308)	4165.2(17)	7792.7(17)	7197.5(16)	45.3(6)
C(312)	5451.4(16)	7403.0(18)	7993.3(17)	44.7(6)
C(203)	1575(2)	5427(2)	9817(2)	71.8(10)
C(310)	5339(2)	8423.4(19)	7009.1(19)	56.9(8)
C(309)	4519(2)	8344(2)	6805.9(19)	56.9(8)
C(111)	143(2)	4765(2)	6477.8(19)	61.4(9)
C(311)	5798.6(19)	7957(2)	7597(2)	57.5(8)
C(305)	5960.9(18)	5493(2)	9918(2)	54.4(8)
C(206)	2210(3)	7022(2)	9857.3(18)	67.8(10)
C(204)	1676(3)	5905(2)	10443(2)	78.7(12)
C(205)	1994(3)	6696(3)	10468(2)	92.1(13)
C(110)	-507(2)	5064(2)	5932.8(19)	67.2(10)

Tabelle 45: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **62**. $U_{(\text{eq})}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga(1)	1174.4(4)	7076.7(4)	3259.5(2)	34.0(1)
Ga(2)	-560.7(5)	2198.6(4)	1810.5(2)	41.3(1)
Ca(3)	1348.7(8)	4832.6(7)	2479.1(5)	38.8(2)
Si(1)	4297.9(12)	7055.6(9)	4051.5(6)	37.8(3)
Si(2)	3896.2(12)	7797.6(10)	2450.0(6)	40.2(3)
Si(3)	2819.4(13)	2592.3(10)	2400.6(7)	46.3(3)
Si(4)	1840.6(12)	3244.2(9)	823.0(6)	36.7(3)
N(1)	3084(3)	6916(2)	3094.0(15)	28.1(7)
N(2)	1675(3)	3126(2)	1827.6(16)	31.8(7)
C(1)	2498(7)	7878(5)	1581(3)	54.0(13)
C(2)	5164(7)	9373(5)	3047(4)	66.0(16)
C(3)	4986(7)	7182(6)	1919(4)	62.0(14)
C(4)	4514(8)	8261(6)	4943(3)	57.6(15)
C(5)	6205(6)	7347(6)	4005(4)	57.5(14)
C(6)	3641(6)	5611(5)	4357(3)	51.2(13)
C(7)	608(6)	1837(4)	-20(3)	49.6(12)
C(8)	3762(6)	3697(5)	720(4)	57.0(13)
C(9)	1393(6)	4480(4)	561(3)	46.9(12)
C(10)	4805(6)	3756(5)	2828(4)	64.8(16)
C(11)	2240(8)	2150(5)	3330(3)	66.9(16)
C(12)	2843(8)	1255(6)	1751(4)	64.0(16)
C(13)	1445(6)	8751(4)	3469(3)	53.6(13)
C(14)	869(13)	9132(7)	4162(7)	120(3)
C(15)	599(5)	6260(4)	4161(3)	44.6(11)
C(16)	-1003(7)	5956(7)	4140(4)	74.2(16)
C(17)	-1829(6)	2639(6)	967(3)	59.5(15)
C(18)	-3339(5)	2362(5)	1107(3)	100.3(19)

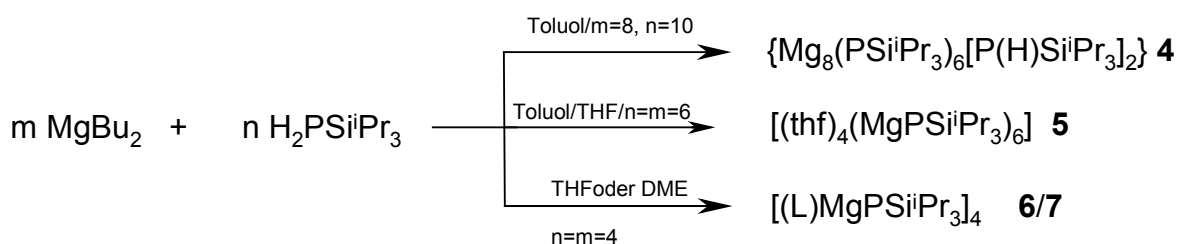
C(19)	-1222(7)	451(4)	1620(4)	67.0(15)
C(20)	-2690(7)	-313(6)	944(5)	93(2)
C(21)	-491(6)	3076(5)	2975(3)	55.7(13)
C(22)	-1579(11)	2213(7)	3341(5)	103(3)
C(23)	-394(5)	5951(4)	2140(3)	43.1(11)
C(24)	-1576(6)	6386(6)	1898(3)	65.1(15)

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit gliedert sich in vier Themengebiete:

- Darstellung neuartiger Magnesiumphosphandiide aus Metallierungsreaktionen von Dibutylmagnesium und Tri(*isopropyl*)silylphosphan
- Reaktion von Dimethylcarbonat mit den entsprechenden Erdalkalimetall-bis[bis-(trimethylsilyl)phosphaniden] und -bis[tri(*isopropyl*)silylphosphandiiden] zu Erdalkalimetall-bis(2-*phosphaethin*olaten)
- Synthese von Calciumdiketonatkomplexen durch Metallierungsreaktionen von (thf)₂Ca[N(SiMe₃)₂]₂ und 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion
- Metathesereaktionen von Kalium-trialkylsilylphosphaniden und Cp''₂YCl₂Li(thf)₂ zu phosphanylsubstituierten Yttrocenen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neuartige Erdalkalimetallphosphandiide synthetisiert werden. Durch Metallierungsreaktionen von Dibutylmagnesium und Tri(*isopropyl*)silylphosphan erhält man abhängig vom Lösemittel unterschiedliche Käfigverbindungen (Gl. 5.1.):



(5.1.)

In Abwesenheit eines Donorlösungsmittels bildet sich ein hexagonales Mg₆P₆-Prisma, das durch zwei Magnesium-bis(phosphanid)-Einheiten überkappt ist. Wenn stöchiometrisch THF zugegeben wird, werden die Phosphanideinheiten durch die Donoren ersetzt, das Strukturprinzip bleibt aber erhalten. Der im Vergleich zum Phosphanid geringere sterische Anspruch des THF führt zu einer Bindungsverlängerung auf durchschnittlich 253 pm im

Ring. Die hexagonal-prismatische Struktur ist bevorzugt, wenn Donorliganden im Unterschuß vorliegen, bei Überschuß hingegen ist die verzerrt-kubische Struktur günstiger. Bei Reaktionsführung in Ethern wie THF oder DME bildet sich eine Heterocubanstruktur aus, die erste dieser Art bei Magnesiumphosphandiiden. Die Verwendung des Chelatbildners führt dabei nicht zum Vierring Mg_2P_2 , das Würfelgerüst ist begünstigt.

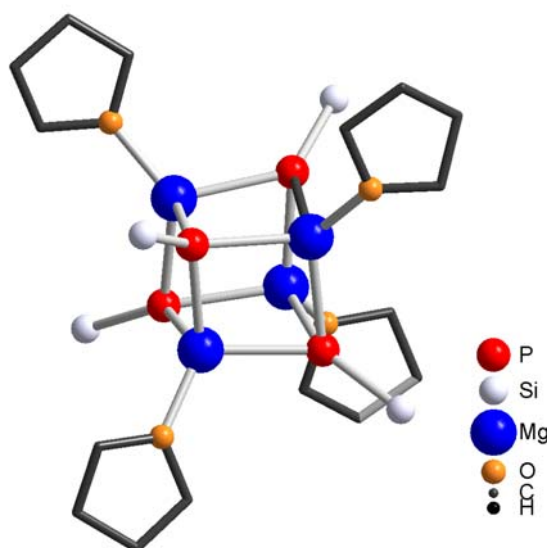
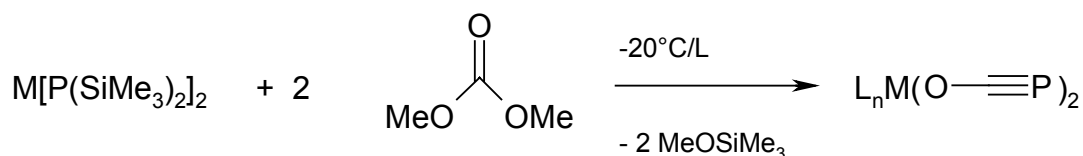


Abbildung 20: Kugelstabmodell von **6**

Eine Magnesium-Phosphorbindungs­länge beträgt hier durchschnittlich 254 pm. Spektroskopisch unterscheiden sich diese Verbindungen mit Ausnahme von **4** wenig und reihen sich in die bisher publizierten Daten ein. So liegen die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **4** bei $\delta^{31}P = -265.0, -266.8$ und -331.2 . Die entsprechenden Verschiebungen von **5**, **6** und **7** liegen zwischen $\delta^{31}P = -327.1$ und -331.6

Bei der Reaktivität gegenüber Dimethylcarbonat verhalten sich die Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] analog den bereits untersuchten Alkalimetallverbindungen. Unter Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether und Erdalkalimetallmethanolat bilden sich Kohlenstoff-Phosphordreifachbindungssysteme (Gl. 5.2.):



M: Ca **12**, Sr **13**, Ba **14**

L: DME, THF, TMEDA

(5.2.)

Hexakis(magnesium-triisopropylsilylphosphandiid) verhält sich in der Reaktivität ähnlich und führt zur entsprechenden Magnesiumverbindung. ^{31}P -NMR-spektroskopisch zeigen diese Verbindungen analoge Eigenschaften wie die Alkalimetallverbindungen. Die Verschiebungen liegen zwischen $\delta^{31}\text{P} = -362.3$ und -373.2 . Die Verbindungen sind äußerst oxidationsempfindlich und zersetzen sich sofort beim Trocknen im Hochvakuum und langsam in etherischer Lösung. Auch Temperaturerhöhung über 0°C führt zu langsamer Zersetzung. Zur genaueren Untersuchung der Struktur konnte von Tris(dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis(2-*phosphaethinolat*) **12** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Das Calciumatom ist von drei DME-Liganden koordiniert. Die Ca-O-Abstände variieren zwischen 234 pm zu den OCP-Anionen und 244 bis 255 pm zu den Ether-Liganden. Die C-P-Bindungslänge hat einen Wert von 157.5 pm und liegt damit zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung. Bei der versuchten Kristallisation von Strontium-bis(2-*phosphaethinolat*) **13** konnte das dimere Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphospha-1,7-dioxaheptatrienid-4-olat **18** mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden:

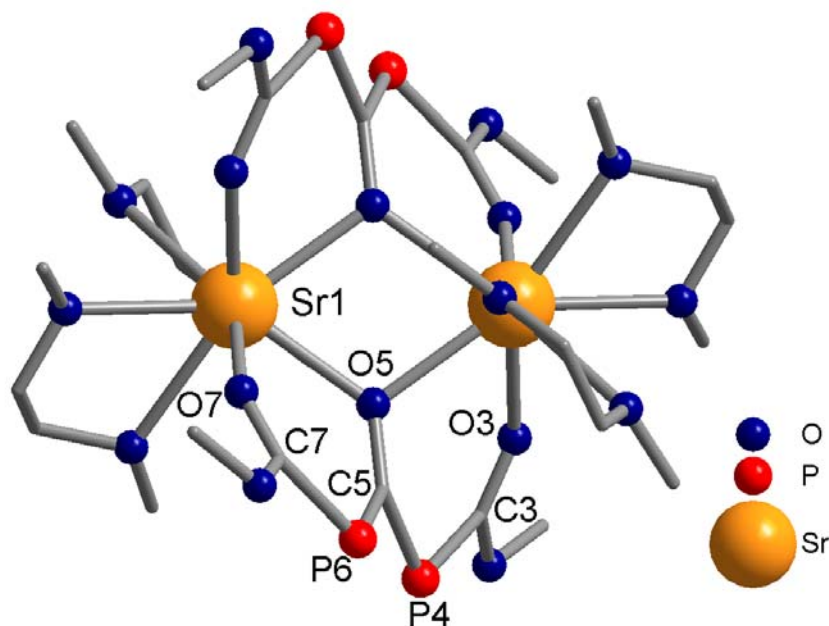
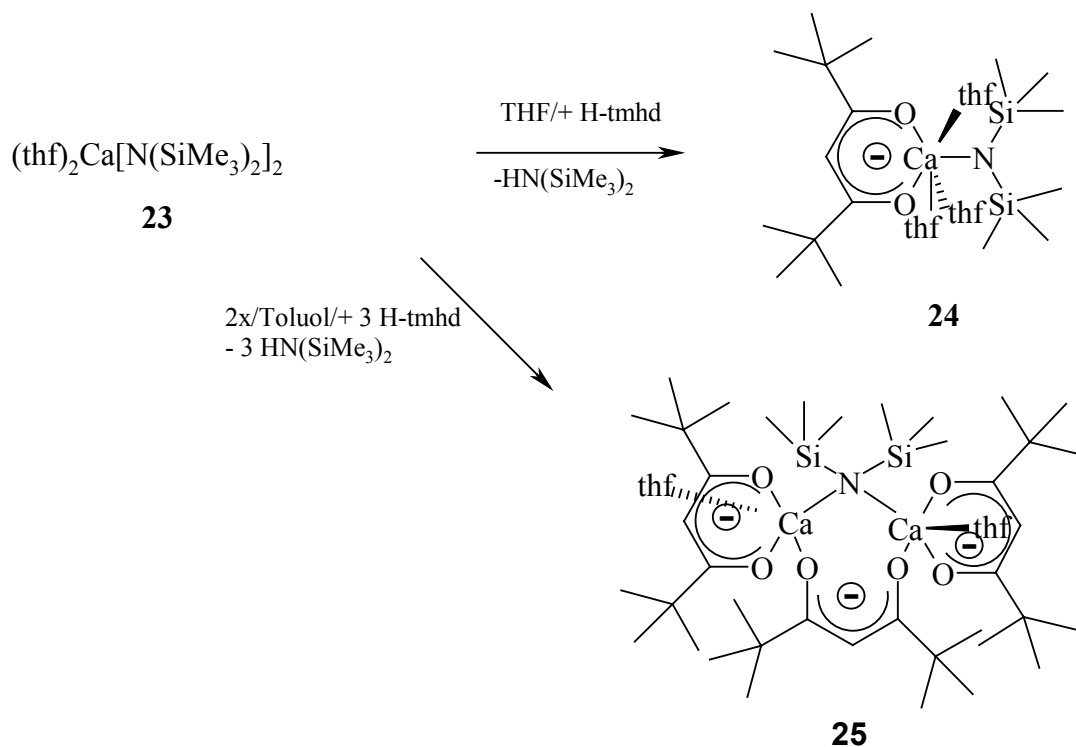


Abbildung 21: Kugelstabmodell von **18**

Verbindung **18** entsteht in einer Reaktion von **13** mit noch vorhandenem Überschuss an Dimethylcarbonat.

Jedes Strontiumatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Sr-O-Abstände liegen zwischen 249 pm zu den Anionenfragmenten und 268.9 pm zu den DME-Sauerstoffatomen. Die C-P-Bindungen liegen mit einer Länge von ca. 180 pm zwischen Einfach- und Doppelbindungen, ebenso wie die C-O-Bindungen an Position 3 und 7. Diese Bindungslängen weisen auf eine Delokalisation der negativen Ladungen hin.

Durch Metallierungsreaktionen von $(\text{thf})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **23** mit 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion („H-tmhd“) konnten neue, bisher unbekannte Diketonate dargestellt werden. Je nach Stöchiometrie entsteht entweder ein Dimer oder ein Monomer (Gl. 5.3.):



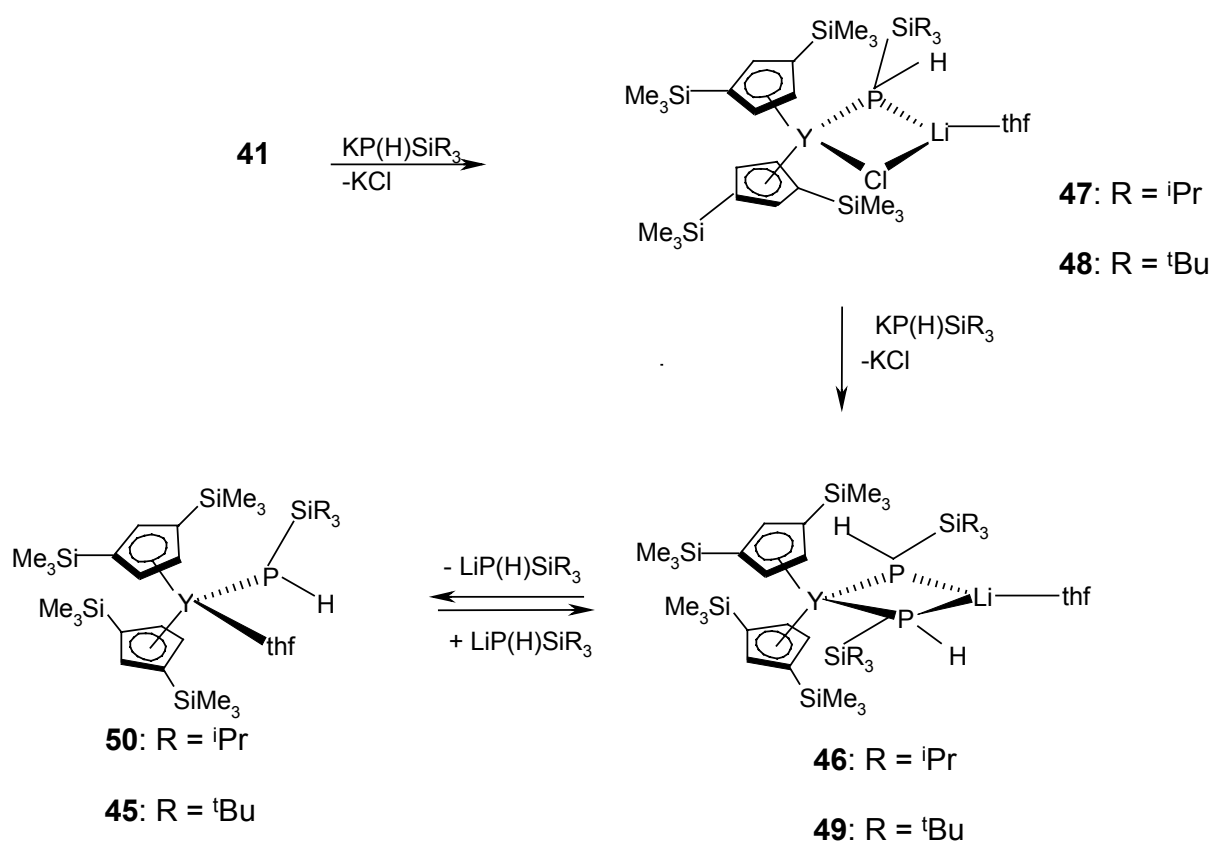
(5.3.)

Die Strukturen dieser beiden Verbindungen konnten mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Dabei zeigt sich, daß hier durch die Verbrückung eine Bindungsverlängerung von Ca-N von 238 pm bei **24** auf 247 bzw. 251 pm bei **25** und eine Stauchung des O-Ca-O-Winkels um 9° stattfindet.

Durch Metallierungsreaktionen mit verschiedenen Alkoholen konnten die entsprechenden Alkoholate dargestellt werden. Abhängig vom sterischen Anspruch der Alkohole dismutieren diese Alkohole allerdings zum Teil zum literaturbekannten $[\text{Ca}(\text{tmhd})_2]_3$. **25** und die Alkoholate $\text{Ca}_2\text{tmhd}_3\text{OR}$ **26** und **27**, die sich aus der Reaktion mit R-1-Phenylethanol und 2,6-Di(*tert*butyl)phenol ergeben, wurden auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Polymerisation von L-Lactid und ϵ -Caprolacton untersucht. Dabei stellte sich **27** als inaktiv heraus, was auf den sperrigen Alkoholatrest zurückzuführen ist, der einen Ligandenaustausch verhindert. **25** und **26** zeigten hingegen gute katalytische Aktivität, wobei man bei Verwendung von **25** zu Polymeren mit hohen Molekülmassen gelangt. **26** führt zur Ausbildung von sogenannten lebenden Polymeren.

Das weitere Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtete sich auf die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Yttriumphosphaniden. Da sich diese Verbindungsklasse durch äußerst

hohe Reaktivität auszeichnet, musste ein Ligandensystem gewählt werden, welches das Metallzentrum abschirmt und gute Kristallisationseigenschaften aufweist. Mit dem 1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-liganden („Cp''“) stand uns ein solche Schutzgruppe zur Verfügung. Dadurch konnten Röntgenstrukturanalysen dieser Phosphanide des Typs Cp''₂YP(H)SiR₃(thf) und Cp''₂Y[P(H)SiR₃]₂M(L) angefertigt werden, die sich durch Metatheseraktionen von Kalium-trialkylsilylphosphaniden und Cp''₂YCl₂Li(thf)₂ darstellen lassen. Die entstandenen Phosphanide zeichnen sich durch äußerste Empfindlichkeit aus. Innerhalb von wenigen Tagen zersetzen sie sich selbst in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Trocknen im Hochvakuum führt zu sofortiger Zersetzung.



Schema 15: Bildungsmechanismus der Yttriumphosphanide

Die Länge der Yttrium-Phosphorbindung hängt von den Koordinationszahlen ab: Sie variiert von 277 pm bei (Tetrahydrofuran-O)yttrium-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienid]-tri(*tert*butylsilyl)phosphanid **45** über 284 pm bei (Tetrahydrofuran-O)lithium-bis[μ -tri(*isopropyl*)silylphosphanyl]-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **46** bis 285 pm bei der analogen Kaliumverbindung **51**. Die Wasserstoffatome stehen bei **46** und **51** zueinander trans. Außerdem weisen diese Verbindungen äußerst interessante NMR-

Eigenschaften auf. So erhält man z.B. im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Spinsystem AA'MM'X beim Kaliumyttriat **52**.

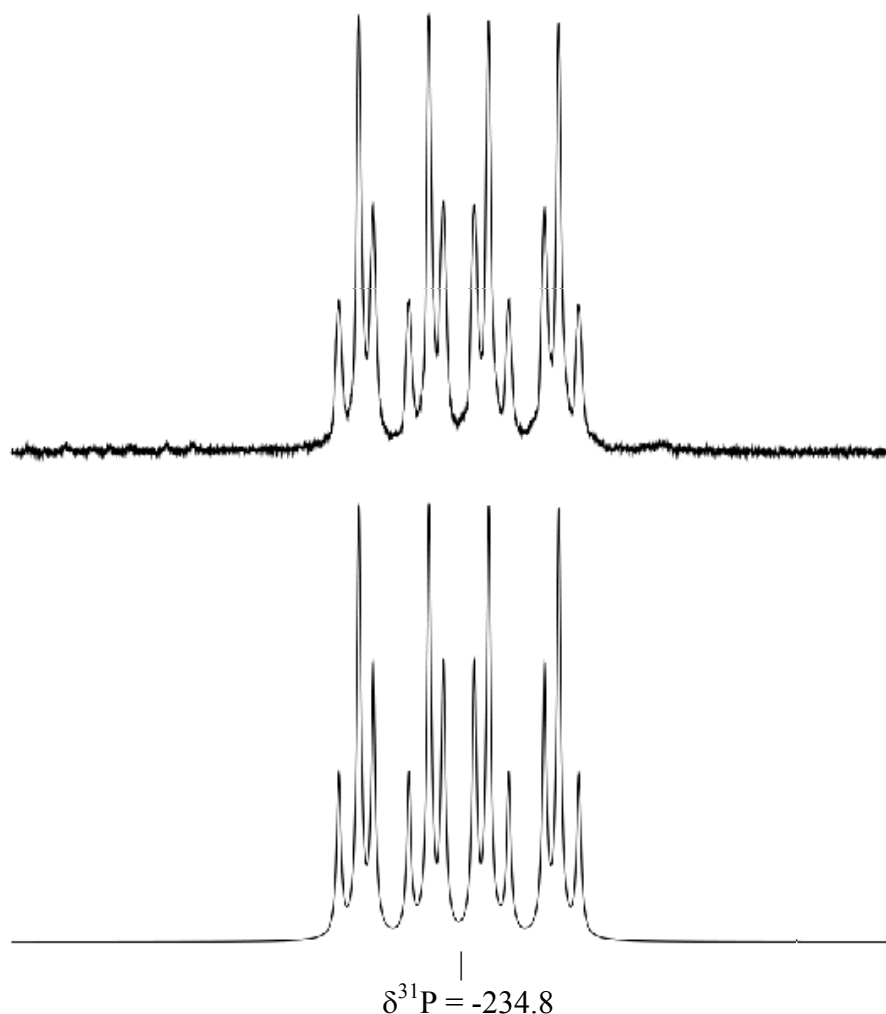
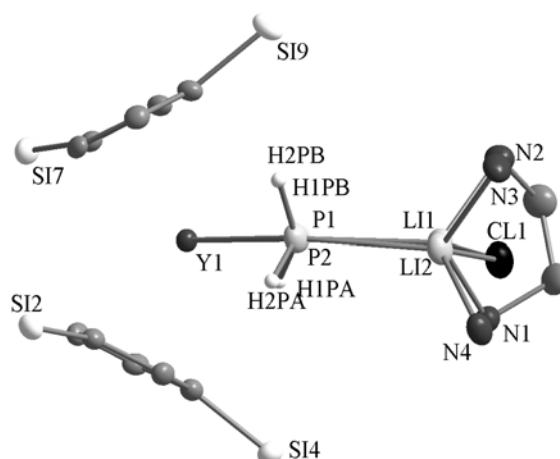


Abbildung 22: ^{31}P -NMR-Spektrum von **52**

Die Bandbreite der Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum reicht von $\delta = -188$ für das monosubstituierte **50** über $\delta = -241.3$ für das Kaliumyttriat **51** bis hin zu $\delta = -251$ bei **46**. Bei **46** ist eine Lithium-Phosphorkopplung erkennbar. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR erhält man je nach Grad der Substitution Dubletts von Dubletts für **50** oder Multipletts für die AA'MX-Spinsysteme von **46** und **51**.

Durch Einsatz von $(\text{dme})\text{LiPH}_2$ und stöchiometrischer Zugabe von TMEDA gelangt man schließlich zu einer Verbindung des Typs $\text{Cp}''_2\text{Y}(\text{PH}_2)_2\text{Li}_2(\text{tmeda})_2\text{Cl}$ mit einem annähernd planaren sechsgliedrigen zentralen Strukturfragment. Dieser Strukturtyp ist bisher einzigartig in der Organoyttriumchemie.

Abbildung 22: Kugelstabmodell von **56**

Bis(tetramethylethylendiamin-*N,N'*)dilithium-(μ -chloro)-bis(μ -phosphanido)-bis[1,3-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]yttriat **56** ist äußerst empfindlich und zersetzt sich in wenigen Tagen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Yttrium-Phosphorbindungen haben eine durchschnittliche Länge von 285 pm, die Lithium-Phosphorbindungen von 259 pm. Der YP_2Li_2Cl -Ring ist nahezu planar. Nur das Chloratom ragt leicht aus dieser Ebene heraus. Die Bindungssituation lässt sich als zwei $2e3c$ -Bindungen beschreiben. Die spektroskopischen Eigenschaften sind ähnlich zu denen von **46** und **51**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erhält man ein $AA'M_2M'_2X$ -Spinsystem. Die Yttrium-Phosphor-Kopplung hat jedoch einen um ca. 40 Hz kleineren Wert verglichen mit den anderen beiden Verbindungen.

6. Literaturverzeichnis

6.1. Literatur zu Kapitel 1.:

- (1) E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1913**, 35, 1456
- (2) G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Chem.* **1920**, 114, 161
- (3) H. Hartmann, H. J. Fröhlich, F. Ebert, *Z. Anorg. Chem.* **1934**, 218, 181
- (4) R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 324, 278
- (5) R. Juza, H. Schumacher, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 290
- (6) H. Jacobs, C. Hadenfeldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 132
- (7) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloide Amides*, Chichester, Ellis Howood, **1980**
- (8) R. Utke, R. T. Sanderson, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 29, 1261
- (9) S. Cucinella, G. Dozzi, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 17
- (10) S. Cucinella, G. Dozzi, G. Perego, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 257
- (11) G. Del Piero, M. Cesari, S. Cucinella, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 265
- (12) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 269
- (13) M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1
- (14) M. Okubo, K. Matsuo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **1992**, 50, 8
- (15) T. Hacall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 356
- (16) T. Hacall, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1000
- (17) W. J. Grigsby, T. Hacall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3254
- (18) U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 95
- (19) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96
- (20) M. Westerhausen, *Trends in Organometallic Chemistry*, Vol. 2 **1997**, 89
- (21) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157
- (22) C. Legoux, *Ann. Chim.* **1942**, 17, 100
- (23) G. Fritz, P. Schäfer, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3341
- (24) M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 187
- (25) M. Westerhausen, M. H. Digeser, B. Wienecke, H. Nöth, J. Knizek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 4, 517
- (26) M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 598
- (27) H. V. Keler, *Z. Angew. Chem.* **1910**, 22, 139
- (28) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., Stuttgart, S. Hirzel Verlag, **1991**, 268
- (29) T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769
- (30) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36B, 16
- (31) G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72

- (32) M. Westerhausen, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, **1994**
- (33) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 359
- (34) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Act.* **1997**, 269, 91

6.2. Literatur zu Kapitel 2.1.:

- (1) S. Schulz, A. Voigt, H.-W. Roesky, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1996**, 15, 5252
- (2) M. Driess, S. Martin, K. Merz, V. Pintchouk, H. Pritzkow, H. Grützmacher, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **1999**, 53B, 1489
- (3) M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53B, 1489
- (4) T. Hacall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 356
- (5) W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3254
- (6) M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 642
- (7) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217
- (8) M. Westerhausen, M. Krofta, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 598
- (9) M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4721
- (10) M. Westerhausen, M. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 70, 614
- (11) C. Birg, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**
- (12) M. Krofta, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**
- (13) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2215
- (14) M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.* **2001**, 168-169, 173
- (15) M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213

6.3. Literatur zu Kapitel 2.2.:

- (1) T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769
- (2) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, 40
- (3) R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2159
- (4) R. Appel, M. Poppe, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 53
- (5) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36B, 16
- (6) G. Becker, W. Schwarz, N. Seidler, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 72
- (7) G. Becker, mündliche Mitteilungen
- (8) G. Heckmann, G. Becker, H. Kraft, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, 37, 667
- (9) G. Heckmann, G. Becker, S. Horner, H. Richard, H. Kraft, P. Dvortsak, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56B, 146

- (10) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 189
- (11) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484
- (12) M. Regitz, P. Binger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 896
- (13) M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191
- (14) G. Becker, G. Heckmann, K. Hübler, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 34
- (15) L. Weber, B. Torwiehe, G. Bassmann, H-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 128
- (16) A. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1981**, *11*, 591
- (17) M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 642
- (18) N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1
- (19) G. Becker, K. Hübler, M. Niemeyer, N. Seidler, B. Thinus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 197
- (20) D. C. Green, U. English, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 354
- (21) M. Westerhausen, R. König, T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1740
- (22) F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II* **1987**, S1
- (23) F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Berlin, New York, de Gruyter, **1995**, 1842
- (24) N. Chernega, M. Yu. Antipin, Y. T. Strutckov, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 665
- (25) M. Yu. Antipin, A. N. Chernega, K. A. Lysenko, Y. T. Strutckov, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1995**, 05.
- (26) J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2317
- (27) G. Becker, M. Böhringer, R. Gleiter, K.-H. Pfeiffer, J. Grobe, D. Le Van, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1041

6.4. Literatur zu Kapitel 2.3.:

- (1) S. B. Turnipseed, R. M. Barkley, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1163
- (2) S. B. Turnipseed, R. M. Barkley, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 798
- (3) A. Gleizes, S. Sans-Lenain, D. C. Medus, *Acad. Sci., Ser. II* **1991**, *312*, 983
- (4) D. C. Bradley, M. Hasan, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, O. F. Z. Khan, R. G. Pritchard, J. O. Williams, *J. Chem. Soc.* **1992**, 575
- (5) V. C. Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5295
- (6) V. C. Arunasalam, D. M. P. Mingos, J. C. Plakatouras, I. Baxter, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **1996**, *22*, 3977
- (7) G. Rossetto, P. F. Benetollo, M. Porchia, P. Zanella, *Polyhedron* **1992**, *11*, 979
- (8) W. S. Rees Jr., M. W. Carris, W. Hesse, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4479

- (9) S. R. Drake, S. A. S. Miller, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3227
- (10) V. C. Arunasalam, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. A. Miller, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2435
- (11) S. R. Drake, D. J. Otway, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc.* **1993**, 2883
- (12) A. Gleizes, S. Sans-Lenain, D. C. Medus, *Acad. Sci., Ser. II* **1991**, *313*, 761
- (13) A. Drozdov, S. Troyanov, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2877
- (14) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157
- (15) M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**
- (16) F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II* **1987**, S1
- (17) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 96
- (18) J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2001**, 2215
- (19) E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mat.* **1996**, 305
- (20) Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rap. Commun.* **2000**, *21*, 117
- (21) Y. Shen, Z. Q. Shen, Y. F. Zhang, K. M. Yao, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8289
- (22) D. Jhurry, A. Bhaw-Luximon, N. Spassky, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 67
- (23) N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. LeBorgne, *Macromol. Chem.* **1996**, *197*, 2627
- (24) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583
- (25) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4072
- (26) M. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Pomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845
- (27) Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863
- (28) Z. Y. Zhong, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Pol. Bull.* **2001**, *46*, 51
- (29) Z. Y. Zhong, unveröffentlichte Ergebnisse,
- (30) E. Martin, P. Dubois, R. Jerome, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1530
- (31) W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8296
- (32) W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3332

6.5. Literatur zu Kapitel 2.4.:

- (1) M. D. Fryzuk, T.S. Haddad, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8263
- (2) M. D. Fryzuk, T.S. Haddad, S. J. Rettig, *Organomet.* **1991**, *10*, 2026
- (3) H.C. Aspinall, S.R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, *6*, 993
- (4) H. Schumann, G.-M. Frisch, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34B*, 748
- (5) H. Wang, X. Zhou, J. Zhang, Y. Wang, Y. Hsia, R. Liu, S. Wang in G. Xu, J. Xiao (Edtrs.): *New Front. Rare Earth Sci Appl., Proc. Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl. 1* **1985**, *113*, Sci. Press, Peop. Rep. China
- (6) H.C. Aspinall, D.C. Bradley, K.D. Sales, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2211

- (7) F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 800
- (8) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chim. Act.* **1997**, 269, 91
- (9) H. H. Karsch, V. Graf, M. Reisky, E. Witt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1403
- (10) H. H. Karsch, V. W. Graf, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 72
- (11) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1992**, 11, 2967
- (12) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. R. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 9071
- (13) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1557
- (14) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, M. Hartmann, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 330
- (15) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837
- (16) M. Hartmann, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **1993**
- (17) M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213
- (18) M. Westerhausen, M. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035
- (19) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1202
- (20) M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837
- (21) K. H. den Haan, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 321
- (22) W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, 4, 554
- (23) R. E. Marsh, W. P. Schaefer, E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 1773
- (24) J. C. Yoder, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organomet.* **1998**, 17, 4946
- (25) M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1191
- (26) K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, *Organometallics* **1986**, 5, 1726
- (27) W. J. Evans, J. W. Grate, K. R. Levan, I. Bloom, T. T. Peterson, R. J. Doedens, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3614
- (28) W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain Jr., J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2492
- (29) H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, G. Kociok-Köhn, G. A. Molander, J. Winterfeld, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 233
- (30) E. B. Lobovskii, G. L. Soloveichik, B. M. Bulychev, A. B. Erofeev, *Zh. Strukt. Khim.* **1984**, 25, 170
- (31) W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, *Organometallics* **1985**, 4, 554
- (32) A. Togni, R. L. Halterman (Edts.), *Metallocenes* Vol 1, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1998**, 116
- (33) I. M. Pribytkova, A. V. Kisin, Yu. N. Luzikov, N. P. Makoveyeva, V. N. Torocheshnikov, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, C57-60
- (34) C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4701
- (35) M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, im Druck
- (36) M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56B, 576
- (37) M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, eingereicht
- (38) S. Schneiderbauer, *Diplomarbeit*, LMU München, **1999**

- (39) E. Ihara, S. Yoshika, M. Furo, K. Katsura, H. Yasuda, S. Mohri, N. Kanehisa, Y. Kai, *Organometallics* **2001**, *20*, 1752
- (40) G. Stiglitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48B*, 156
- (41) M. Hartmann, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1998**
- (42) M. Westerhausen, M. Digeser, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 521
- (43) M. Westerhausen, M. Digeser, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1237
- (44) M. Westerhausen, M. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722
- (45) M. Westerhausen, M. Digeser, H. Nöth, W. Ponikvar, T. Seifert, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207
- (46) B. A. Trifimov, S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 215
- (47) G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341
- (48) H. Jacobs, K. M. Z. Hassiepen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *531*, 108
- (49) K. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222,
- (50) G. Becker, B. Eschbach, O. Mundt, M. Reti, E. Niecke, K. Issberner, M. Nieger, V. Thelen, H. Nöth, R. Waldhör, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 469
- (51) R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3610
- (52) G. Becker, M. Hartmann, W. Z. Schwarz, *Z. Anorg. Chem.* **1989**, *577*, 9
- (53) C. Legoux, *Ann. Chim.* **1942**, *17*, 100

6.6. Literatur zu Kapitel 3.:

- (1) M. Westerhausen, C. Gückel, S. Schneiderbauer, H. Nöth, N. S. Hosmane, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1902; M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 389; N. Wiberg, T. Blank, M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, H. Schnöckel, I. Krossing, A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 351; M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Karaghiosoff, S. Schneiderbauer, M. Vogt, H. Nöth, *Organometallics* **2002**, *21*, 906; M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, N. Makropoulos, M. Warchhold, H. Nöth, H. Piotrowski, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, im Druck, M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, eingereicht
- (2) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 389
- (3) D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* **1968**, *24*, 321
- (4) R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4962
- (5) R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2191
- (6) M. Westerhausen, C. Gückel, S. Schneiderbauer, H. Nöth, N. S. Hosmane, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1902
- (7) M. Westerhausen, *Trends in Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89
- (8) M. Westerhausen, *Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157

- (9) R. Garrone, A. M. Romano, R. Santi, R. Millini, *Organometallics* **1998**, *17*, 4519
- (10) S. Aizawa, T. Iida, S. Funahoshi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5163
- (11) R. J. Cross in: M. Twigg (Hrsg.): *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*; Plenum, New York, **1988**
- (12) R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reaction of Transition Metal Complexes*, VCH Weinheim, **1991**
- (13) M. Beller, M. Eckert, F. Vollmüller, *J. Mol. Catal.* **1998**, *135*, 23
- (14) M. Eckert, *Dissertation*, TU München, **1999**
- (15) A. Enzmann, unveröffentlichte Ergebnisse
- (16) A. G. Orpen, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1
- (17) C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961
- (18) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhland-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 354
- (19) M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209
- (20) M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722
- (21) S. Weinrich, unveröffentlichte Ergebnisse
- (22) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724
- (23) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217
- (24) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157

6.7. Literatur zu Kapitel 4.:

- (1) M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213-229
- (2) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 903
- (3) M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 141
- (4) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993** *63*, 51
- (5) N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 1
- (6) A. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1981**, *11*, 591
- (7) M. Westerhausen, *Trends in Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89
- (8) M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1191
- (9) M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56B*, 576
- (10) M. Westerhausen, S. Weinrich, B. Schmid, S. Schneiderbauer, H. Piotrowski, M. Suter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, eingereicht
- (11) K. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 222
- (12) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 228
- (13) Programmsystem SHELXTL PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin

(USA) 1989

- (14) A. Altomare, M. C. Burla, M. Cavalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: *SIR-97: a new tool for crystal structure determination and refinement*; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115
- (15) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, program for crystal structure determination* **1997**, Universität Göttingen, Germany
- (16) D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* **1968**, 24, 321
- (17) R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175
- (18) T. Hahn (Edt.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A., Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, **1984**
- (19) K. Brandenburg, M. Berndt, Programmsystem *Diamond 2.1.c*, Crystal Impact GbR, Bonn, **1996-99**
- (20) H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, 39, 876

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stefan Schneiderbauer
Geburtsdatum: 18. Juli 1974
Geburtsort: Altötting
Familienstand: Ledig

Ausbildung

seit 06/1999 Promotion unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Westerhausen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie

06/2000 bis 04/2002 Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Feijen der Universität Twente (NL)

11/1993 bis 03/1999 Studium der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-Universität München

- Nebenfach: Lebensmittelchemie
- Diplomarbeit mit dem Thema: „Synthese und Struktur von Magnesium- und Yttriumphosphaniden“
- Abschluß: Diplomchemiker (Note 1,5 „Sehr Gut“)

09/1984 bis 07/1993 König-Karlmann-Gymnasium Altötting
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Note 1,7 „Gut“)

Beruflicher Werdegang

seit 06/1999 wissenschaftlicher Angestellter, Department Chemie

10/2000 bis 07/2001 Zusammenarbeit mit der Firma Klüber Lubrication

10/1997 bis 12/1997 Laborant bei der Wacker-Chemie GmbH

07/1997 bis 09/1997 Werkstudent bei der Wacker Siltronic AG

08/1996 Werkstudent bei der Wacker-Chemie GmbH

08/1995 bis 09/1995 Werkstudent bei der damaligen Hoechst AG