

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

Substituierte Erdalkalimetall-bis(pentolide) und –bis(trialkylzinkate)

von
Christian Gückel

aus
München

2001

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 7.05.2001

Christian Gückel

Die Dissertation wurde eingereicht am 09.05.2001

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Heinrich Nöth

Mündliche Prüfung am 29.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Mai 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse am Gelingen dieser Arbeit, für die vielen wertvollen Anregungen und für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft.

Großer Dank gilt der Ludwig-Maximilians-Universität München für die großzügige finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums.

Im gleiche Maße möchte ich mich beim Department Chemie und Pharmazie für die finanzielle Unterstützung meines Forschungsaufenthalts am United College Dublin bedanken.

Meinen Laborkollegen Cand.-Chem. Catarina Cova, Dipl.-Chem. Tobias Bollwein, Dr. Matthias Digeser, Dipl.-Chem. Roland König, Cand.-Chem. Alexander Kalisch, Dipl.-Chem. Mathias Krofta, Dr. Niko Makropoulos, Cand.-Chem. Manfred Oßberger, Dipl.-Chem. Stefan Schneiderbauer, Dipl.-Chem. Sabine Weinrich, Dipl.-Chem. Birgit Wienecke und Dr. Michael Wienecke danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und ihre Unterstützung. Bei meiner Lehramtskandidatin Irmgard Krepold sowie meinen Forschungspraktikanten Felix Dulich, Cerif Kalkan und Manfred Oßberger bedanke ich mich für ihren großen Einsatz.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und Auswertung der Diffraktometerdatensätze möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Nöth und seinen Mitarbeitern, namentlich bei Dr. T. Habereeder, Dipl.-Chem. M. Suter und Dipl.-Chem. M. Warchhold und im gleichen Maße bei Herrn Prof. Dr. P. Klüfers und seinen Mitarbeitern Dr. H. Piotrowski, Dr. P. Mayer und Dipl.-Chem. M. Vogt ganz herzlich bedanken.

Ferner gilt mein Dank den Herren P. Mayer, Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm, Dr. N. Makropoulos und Dipl.-Chem. M. Krofta für die Messung zahlreicher NMR-Spektren. Bei den Mitarbeitern der Analytik-Abteilungen, Frau Käser, Herrn Schultz, Frau Kiesewetter, Frau Hanatschek, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer möchte ich mich für ihre Mithilfe bedanken. Außerdem danke ich allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern des Institutes für die gute Zusammenarbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter, meiner Freundin Isabel und denen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Für meinen Vater

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Gang der Untersuchungen	5
2.1 Pentole (Pentacylopentadienide).....	5
2.1.1 Einleitung.....	5
2.1.2 Darstellung.....	8
2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung.....	10
2.2 Alkalimetall-Phospholide und -Stibolide.....	13
2.2.1 Darstellung.....	13
2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung.....	15
2.2.3 Molekülstruktur von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 8	16
2.2.4 Molekülstruktur von Semi(tetrahydrofuran- <i>O</i>)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) 9	19
2.3 Erdalkalimetall-bis(pentolide).....	23
2.3.1 Darstellung.....	23
2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung.....	28
2.3.3 Molekülstruktur von dimerem (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 10 und von Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium -2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 13 - ein Vergleich.....	34
2.3.4 Molekülstruktur von Barium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 20	40
2.3.5 Molekülstruktur von Tetrakis(dimethoxyethan- <i>O, O'</i>)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid 19	43
2.4 Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate].....	47
2.4.1 Einleitung.....	47
2.4.2 Darstellung.....	51
2.4.3 Spektroskopische Charakterisierung.....	58
2.4.4 Molekülstruktur von tetrameren Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat 23	60
2.4.5 Molekülstrukturen von Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 24 und Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 25 , ein Vergleich.....	63

2.4.6 Molekülstrukturen von Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 26 und Bis(η^6 -Toluol)barium-tris(trimethylsilylmethyl)zinkat 27	67
2.4.7 Molekülstruktur von Bis[tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] 29	70
2.4.8 Molekülstruktur von Dibarium- {bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} 30	73
2.5 Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate].....	77
2.5.1 Einleitung.....	77
2.5.2 Darstellung.....	80
2.5.3 Spektroskopischen Charakterisierung.....	81
2.5.4 Molekülstrukturen von Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] 32 und dimerem Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] 33	83
2.6 Metallierungsreaktionen der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]	88
2.6.1 Einleitung.....	88
2.6.2 Metallierungsreaktionen mit Triisopropylsilylphosphan.....	90
2.6.3 Spektroskopische Charakterisierung.....	92
3.6.4 Molekülstrukturen von Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] 34 , Bis[tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat 35 und Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] 36	94
3.6.5 Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] -Darstellung und Molekülstruktur.....	102
3. Experimenteller Teil	105
3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	106
3.1.1 Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien.....	106
3.1.2 Bis(trimethylsilylmethyl)zink.....	106
3.1.3 Triisopropylsilylphosphan.....	106
3.1.4 Triisopropylsilylarsan.....	106
3.2 Phosphole, Arsole, Stibole sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen	106

3.2.1 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylphosphol 1	106
3.2.2 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylarsol 2	107
3.2.3 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol 3	108
3.2.4 1-Iodo-2,3,4,5-tetraethylbismol 4	109
3.2.5 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-biphospholyl 5	109
3.2.6 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-diarsolyl 6	110
3.2.7 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-distibolyl 7	111
3.2.8 Kalium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid 8	112
3.2.9 Semi(tetrahydrofuran- <i>O</i>)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid) 9	112
3.2.10 Dimeres (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 10	113
3.2.11 (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorid 11	114
3.2.12 (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -stibolidchlorid 12	115
3.2.13 Dimeres Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 13	116
3.2.14 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorid 14	117
3.2.15 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolidchlorid 15	118
3.2.16 (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 16	119
3.2.17 (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolid) 17 ; Tetrakis(dimethoxyethan- <i>O, O'</i>)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ - decatetrakishydroxid 19	120
3.2.18 (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid) 18	121
3.2.19 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 20	122
3.2.20 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolid) 21	123
3.2.21 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid) 22	124
3.3 Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate].....	124
3.3.1 Tetrameres Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat 23	124
3.3.2 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 24	125
3.3.3 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 25	126
3.3.4 Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 26	127
3.3.5 Bis(η^6 -Toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 27	128
3.3.6 Solvensfreies Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 28 ; Bis[tris(tetrahydrofuran)barium(μ_4 -oxid)]bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka- propyl)dimethylsilan] 29	129

3.3.7 Dibarium- {bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat}	
30	130
3.4 Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranate]	131
3.4.1 Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 31	131
3.4.2 Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 32	132
3.4.3 Dimeres Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 33	133
3.5 Metallierungsreaktionen der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] ..	134
3.5.1 Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3,5-tris(triisopropylsilylphosphanyl -2,4-trimethylsilylmethylzink]pentandiid 34 ; Bis[tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat 35	134
3.5.3 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)trimethylsilylmethyl]zinkat 36	135
3.5.3 Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] 37	136
3.6 Kristallographische Arbeiten.....	137
3.6.1 Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 8	137
3.5.2 Semi(tetrahydrofuran- <i>O</i>)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid).....	138
3.5.3 Dimeres (Tetrahydrofuran- <i>O</i>)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 10	139
3.5.4 Dimeres Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 13	139
3.5.5 Barium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 20	140
3.5.6 Tetrakis(dimethoxyethan- <i>O, O'</i>)pentakisstrontium-tris(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid 19	140
3.5.7 Tetrameres (Trimethylsilylmethyl)zinktrimethylsilylmethanolat 23	142
3.5.8 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 24	145
3.5.9 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 25	146
3.5.10 Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 26	146
3.5.11 Bis(η^6 -Toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 27	147
3.5.12 Bis[tris(tetrahydrofuran)barium (μ_4 -oxide)] bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] 29	147

3.5.13 Dibarium- {bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} 30	148
3.5.14 Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 32	149
3.5.15 Dimeres Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)barium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 33	150
3.5.16 Tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] 34	151
3.5.17 Bis[tris(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanid)zinkat 35	153
3.5.17 Bis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)strontium-[bis(triisopropylsilylphosphanyl)trimethylsilylmethylzinkat] 36	155
3.5.18 Tetrakis(tetrahydrofuran- <i>O</i>)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] x 2 Toluol 37	157
4. Zusammenfassung	160
5. Literaturverzeichnis	170

Liste der verwendeten Abkürzungen

DME	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
Me	Methyl
Cp / Cp ⁻	Cyclopentadien / Cyclopentadienyl
Ph	Phenyl
Pr / ⁱ Pr	Propyl / Isopropyl
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan
R / R'	Beliebiger organischer Rest
Gl	Gleichung
KZ	Koordinationszahl
Et ₂ O	Diethylether
Gef.	Gefunden
Ber.	Berechnet
BuLi	Butyllithium
Z	Zentrum

1 Einleitung

Vor über hundert Jahren eröffnete Grignard mit der Entdeckung der nach ihm benannten Verbindungen das Gebiet der erdalkalimetallorganischen Chemie. Wissenschaftliche Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von erdalkalimetallorganischen Verbindungen des Typs RMX und R_2M (R = Aryl-, Alkyl; X = Halogen) reichen bis in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück. Richtungweisende Ergebnisse konnten nur für die leichten Homologen Beryllium und Magnesium erzielt werden, während für die schweren Elemente der zweiten Hauptgruppe die Erhebung physikalischer Daten nicht gelang [1].

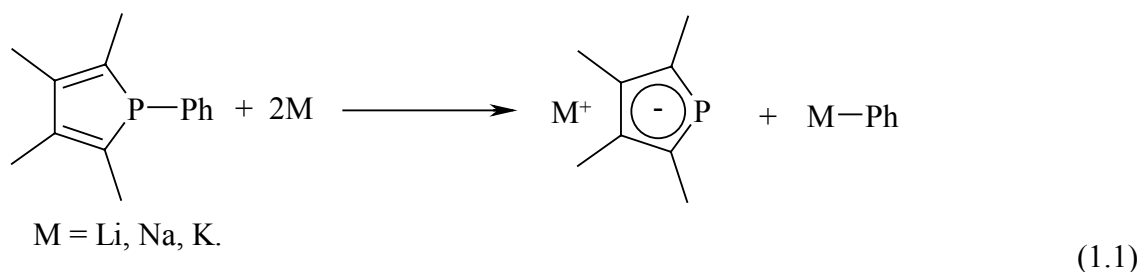
Die Gründe dafür liegen in den unterschiedlichen Eigenschaften von Beryllium und Magnesium auf der einen Seite und den schweren Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium auf der anderen. Beryllium nimmt eine Sonderstellung ein und ist in seinem Verhalten eher mit Aluminium zu vergleichen. Aufgrund des relativ kleinen Atom- und Ionenradius und des daraus resultierenden hohen Ionisierungspotentials neigt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen mit einem Elektronenquartett am Metallzentrum. Diese Elektronenmangelsituation zieht eine starke Neigung zur Bildung von Komplexen nach sich. Die Chemie dieses Elements ist jedoch geprägt durch seine Giftigkeit. In abgeschwächter Form beobachtet man oben aufgeführte Eigenschaften auch beim Magnesium, was sich insbesondere durch die Bildung stabiler Magnesium-Kohlenstoffverbindungen, den oben angeführten Grignard-Verbindungen widerspiegelt. Organo-Magnesium-Verbindungen verfügen über eine einzigartige Kombination aus Reaktivität und leichter Zugänglichkeit, was ihnen Bedeutung in der organischen und metallorganischen Synthese verschafft. Aufgrund des elektropositiveren Charakters und der größeren Atom- und Ionenradien steigt die Reaktivität der erdalkalimetallorganischen Verbindungen vom Magnesium zum Barium hin an [1]. Daraus resultiert auch eine höhere Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit. Bestes Beispiel hierfür ist die Reaktion mit Wasser. Während Magnesium nur langsam in Wasser hydrolysiert, reagiert Bariummetall äußerst heftig unter Bildung des entsprechenden Hydroxids. Erst durch die Entwicklung geeigneter Synthesemethoden und der erwarteten Anwendungsbereiche der Verbindungen rückten die schweren Erdalkalimetalle in den Mittelpunkt.

Den ersten Hinweis auf eine calciumorganische Verbindung erhielt Beckmann 1905, der durch die Umsetzung von Calcium mit Ethyliodid in Diethylether die Bildung des Etherkomplexes von H_5C_2-CaI vermutete [2]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass es sich jedoch bei dieser Reaktion um die Bildung von Bis(diethylether-*O*)calcium-diiodid handelte [3].

Mit der Synthese des Calcocens im Jahre 1956 durch Ziegler und Mitarbeiter [4] wurde das Interesse vieler Forschungsgruppen geweckt auf dem Gebiet der schweren Erdalkalimetalle zu arbeiten. Zwanzig Jahre nach der Erstsynthese konnte die Struktur des Calcocens durch Stucky et al. geklärt werden [5]. Bis heute sind eine Reihe unterschiedlich substituierter Erdalkalimetalloccene bekannt, meist synthetisiert durch die Metallierung von Cyclopentadien mit Erdalkalimetallacetylen, -hydriden oder aktiviertem Metall. Sie gehören zu den am meist untersuchten und charakterisierten Verbindungen der Erdalkalimetallorganischen Chemie. Nach wie vor bieten die gewinkelten Strukturen dieser Verbindungen, die man auch bei einigen monomeren Erdalkalimetallhalogeniden beobachtet, Anlaß zur Diskussion. Möglichen Erklärungen gehen von kovalenten [6] oder von ionischen Bindungsverhältnissen [7] aus.

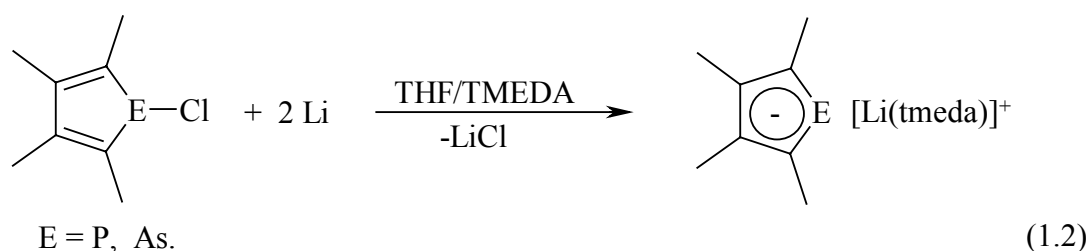
Die formale Substitution eines CH-Fragments der Erdalkalimetalloccene durch ein Element der 15. Hauptgruppe führt zur Heterocyclenchemie der Erdalkalimetalle. Dieser Chemie galt bis vor ca. zehn Jahren ein geringes Interesse. Im Gegensatz dazu stellt die Heterocyclenchemie der Übergangsmetalle ein gut untersuchtes Gebiet der anorganischen Chemie dar. Von den Stickstoffheterocyclen Pyrrol und Pyridin existieren eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen, die je nach Substituentenmuster σ - oder π -Koordination aufweisen [8]. Durch Pionierarbeiten von Mathey et al. und Ashe III et al. wurde das Gebiet auf die Heterocyclen der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und sogar Bismut erweitert.

Im Gegensatz dazu spielte die Heterocyclenchemie der Hauptgruppenmetalle lange Zeit eine untergeordnete Rolle. Braye und Mitarbeitern gelang 1971 die erste gezielte Synthese von Hauptgruppenmetall-Phospholiden [9]. Bei der Umsetzung von 1-Phenyl-substituierten Phospholen mit Alkalimetall konnten sie erstmals Alkalimetall-Phospholide isolieren [vgl. Gl. (1.1)].



Bis heute wurden noch eine Reihe weiterer Synthesemethoden zur Darstellung von Alkalimetall-Phospholiden und -Arsoliden entwickelt. So gelingt durch die Umsetzung von 1-

Halogeno-substituierten Phospholen mit Alkalimetallen laut Gleichung (1.2) die Darstellung der entsprechenden Alkalimetall-Phospholide, gleiches gilt für die homologen Arsole [10,11].

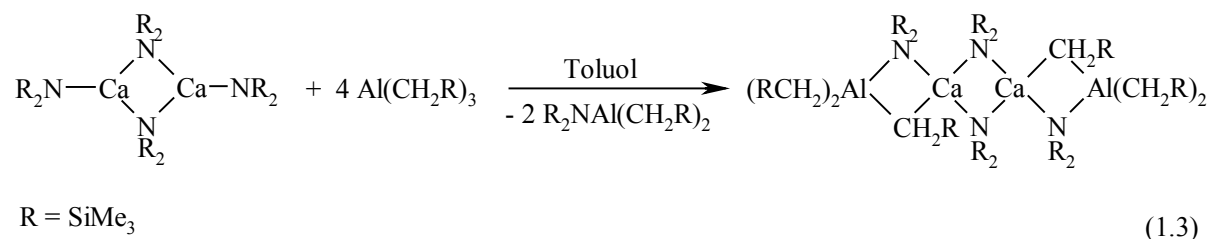


Erst vor einigen Jahren gelang Westerhausen und Mitarbeitern die Erstsynthese von Erdalkalimetall-Phospholiden [12]. Durch Addition von zwei Äquivalenten Diphenylbutadiin an die schweren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] konnten unterschiedliche Phospholid-Komplexe isoliert werden. Diese Synthesemethode konnte auf die Erdalkalimetall-bis(arsanide) transferiert werden und ermöglicht so die Darstellung von Erdalkalimetall-bis(arsoliden) [13].

Kurze Zeit später wurde die Darstellung von Erdalkalimetall-bis(pentoliden) unabhängig von den Erdalkalimetall-bis(phosphaniden) oder -bis(arsaniden) beschrieben. Entsprechend der für Alkalimetalle unter Gleichung (1.2) beschriebenen Reaktion gelang durch Reduktion von 1-Chlor-substituierten-Pentolen die Synthese eines Calcium-Phospholids und -Arsolids [14]. Das Synthesepotential dieser Reaktion ist bedeutend. Die Methode sollte die Darstellung von Erdalkalimetall-Stiboliden und -Bismoliden ermöglichen, denn während die für die Additionsreaktion nötigen Erdalkalimetall-bis(stibanide) und -bis(bismanide) nicht bekannt sind gibt es allgemeine Synthesevorschriften zur Darstellung 1-Halogeno-substituierter Stibole und Bismole.

Mit dem Fernziel neuartige Synthesemethoden zur Darstellung von erdalkalimetallorganischen Verbindungen mit Erdalkalimetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen zu entwickeln, richtete sich ein Augenmerk unseres Arbeitskreises auf die Reaktion von Erdalkalimetall-bis(amiden) mit Trialkylalanen. Grundlage bildete die von Her und Mitarbeitern 1994 publizierte Synthese eines heteroleptischen Methylmagnesium-bis(trimethylsilyl)amid-Derivats durch die Umsetzung von Magnesium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Trimethylalan [15]. So führt die Reaktion von dimerem Calcium-bis[tris(trimethylsilyl)amid] mit Tris(trimethylsilylmethyl)alan laut Gleichung (1.3) zu dimerem Calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tetrakis(trimethylsilylmethyl)aluminat [16]. Die

erhoffte Folgereaktion zum amidfreien Calciumaluminat oder sogar zum Calcium-bis(trimethylsilylmethanid) konnte nicht beobachtet werden.



Jedoch sollte das Synthesepotential der Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Erdalkalimetall-bis(amiden) noch nicht ausgeschöpft sein. Auch die Umgehung der Erdalkalimetall-bis(amide) durch den Einsatz von destillierten und aktivierten Erdalkalimetall in Transmetallierungsreaktionen ist durchaus denkbar.

Aus den oben aufgeführten bisherigen Ergebnissen der erdalkalimetallorganischen Chemie ergaben sich für die vorliegende Arbeit zwei Schwerpunkte:

Durch die Synthese neuartiger Vertreter von Erdalkalimetall-bis(pentoliden) wollten wir das Spektrum dieser Verbindungsklasse erweitern. Zudem sollten die Unterschiede zu entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen aufgezeigt werden. Diese beiden Verbindungsklassen zeichnen sich vor allem durch die Bildung ungewöhnlicher Festkörperstrukturen aus.

Darüber hinaus sollte die Transmetallierung von Dialkylzink mit Erdalkalimetallen im Hinblick auf eine mögliche Synthesemethode zur Darstellung von Erdalkalimetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen untersucht werden. Mögliche aus der Transmetallierungsreaktion resultierende Erdalkalimetall-bis(zinkate) sollten auf ihre physikalischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften hin untersucht werden. Desweiteren sollte ihr Synthesepotential bei der Metallierung CH-acider Verbindungen geklärt werden.

2 Gang der Untersuchungen

2.1 Pentole (Pentacyclopentadienide)

2.1.1 Einleitung

Spricht man von der Chemie der fünfgliedrigen Heterocyclen, so fallen einem die schon seit Beginn des Jahrhunderts bekannten Pyrrole, Furane oder Thiophene ein. Zusammen mit einigen sechsgliedrigen Cyclen wie dem Pyridin stellen sie die Hauptvertreter der klassischen Heterocyclenchemie dar. Diesen Verbindungen gilt schon seit langem wegen der essentiellen physiologischen Bedeutung besonderes Interesse. Beispiele für bedeutende Metallkomplexe des Porphyrins stellen Hämoglobin, Chlorophyll und Vitamin B₁₂ dar.

Die Chemie der Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen mit anionischen aromatischen Kohlenwasserstoffen hat sich seit der Synthese des Kaliumcyclopentadienids [17] und des Magnesocens [18] zu einem gut untersuchten Gebiet der metallorganischen Chemie entwickelt [19,20]. Dabei dienen diese Verbindungen als Metathesereagentien (Übertragung von Cyclopentadieniden) oder als Metallierungsmittel. Besonderes Interesse fanden die Metallocene der schweren Alkali- und Erdalkalimetalle wegen ihrer unerwarteten Strukturen. So liegen die unsubstituierten Cyclopentadienylverbindungen von Lithium, Natrium und Kalium im Festkörper polymer vor, doch sperrige Gruppen und die Koordination von neutralen Coliganden führen zur Bildung von monomeren oder oligomeren Molekülen [19,20]. Bei den Erdalkalimetallocenen, beobachtet man für die flüchtigen Decamethylcalcocen, -strontocen und -barocen in der Gasphase gewinkelte Strukturen [19] ähnlich wie bei monomeren Erdalkalimetall-dihalogeniden [21], während CaCp₂ [5] im Festkörper polymer vorliegt.

Der Ersatz eines CH-Fragments des Cyclopentadienid-Liganden durch ein Pentelatom (Pnikogen, Element der 15. Gruppe) ergibt die Pentolide (Pentacyclopentadienide), die wegen vergleichbarer Aromatizität besonders der Phospholide [22] ähnliche Eigenschaften aufweisen sollten. Allerdings handelt es sich bei den Pentelatomen um Lewis-basische Zentren, so dass neben einer η^5 -Koordination auch eine Metall-Pentel- σ -Bindung auftreten kann.

Während die Phospholide der Alkalimetalle und der d-Block-Elemente bereits großes Interesse finden [10,23], gibt es für die homologen Arsolide und Stibolide nur wenige Beispiele, auch hier vorwiegend als Übergangsmetall- [24,25,26] oder Lithium-Komplexe [11]. Vor zwei Jahren wurden erstmals THF-Addukte von Erdalkalimetall-bis(phospholiden) publiziert [12], in denen die Phospholid-Anionen σ -gebunden auftreten. In den heteroleptischen Erdalkalimetall-halogenid-phospholiden und -arsoliden [14] hingegen beobachtet man η^5 -gebundene Aromaten.

Für die Darstellung der Phospholide, Arsolide und Stibolide der Alkalimetalle stehen folgende Synthesewege zu Verfügung:

Braye-Synthese: Der Bindungsbruch einer Pentel-Kohlenstoff-Bindung in Phenylpentolen durch Alkalimetalle [9].

Reduktion einer Pentel-Pentel-Bindung: Insertion der Metalle in eine Pentel-Pentel-Bindung entsprechender Dipentolye [23].

Ringverengung: Darstellung von Kalium-(1,3-diphosphacyclopentadienid) **A** durch die Reduktion des Triphosphabenzols mit Kalium [27].

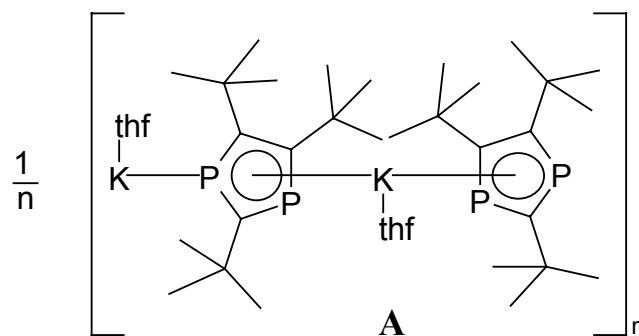


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Bis(tetrahydrofuran-*O*)biskalium-bis[2,3,5-tri-(tert-butyl)-1,3-diphosphacyclopentadienids] **A**.

Für die Darstellung der Phospholide und Arsolide der schweren Erdalkalimetalle stehen drei Synthesewege zur Verfügung:

Metathesereaktion: Isolierung eines 1,1',2,2',4,4'-Hexaphosphastrontocens durch die Umsetzung des Kaliumtriphospholids **A** mit Strontiumdiiodid [28].

Reduktionsreaktion: Darstellung der heteroleptischen Metall-halogenid-pentolide **B** durch die Reduktion der Chlorphosphole oder -arsole mit elementaren Metallen [14] (Abb. 2.2), diese

Direktsynthese wurde von Nief und Mathey auch bei der Darstellung von Octamethyl-1,1'-diphosphasamarocen und -ytterbocen [29] angewandt.

Additionsreaktion: Synthese der Phospholide **C** [12] und Arsolide [13] durch die Addition von Butadiinen an Erdalkalimetall-bis(phosphanide) und -bis(arsanide). Während diese Reaktion zur Synthese der entsprechenden Calcocene und Strontocene geeignet ist, verläuft sie bei dem Einsatz von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] völlig unerwartet zu dem Alkenylbarium-phospholid **D** [30] (Abb. 2.2).

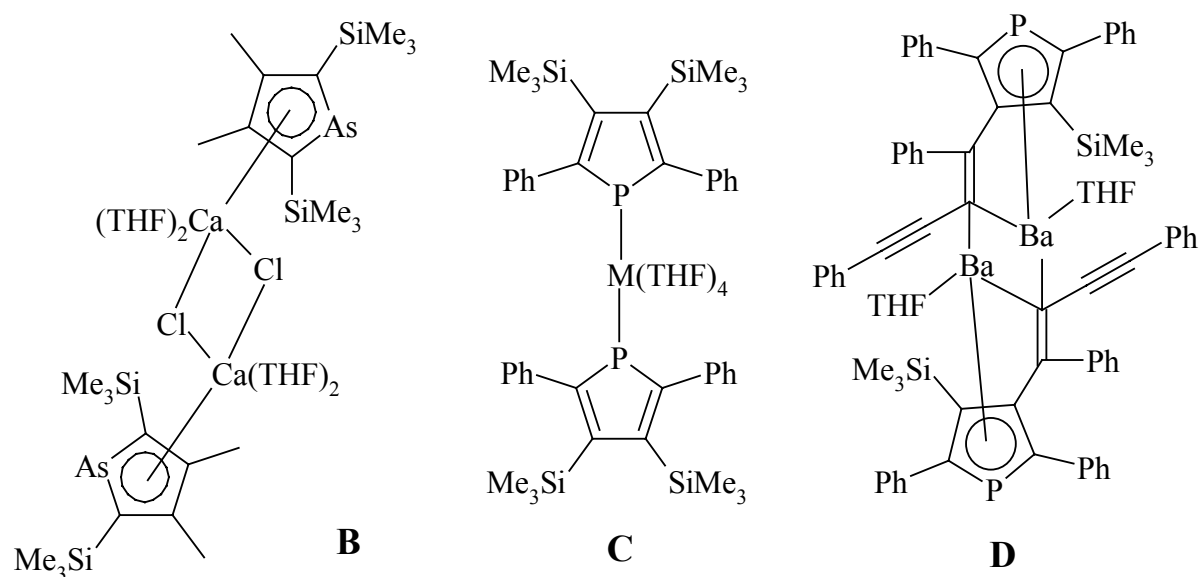


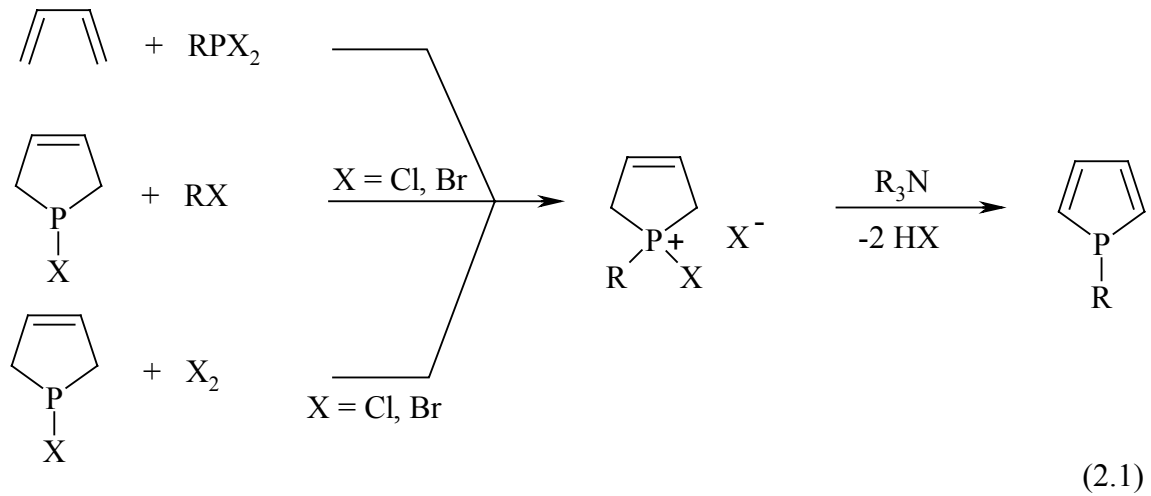
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Calcium-chlorid-arsolids **B**, der Erdalkalimetall-bis(phospholide) **C** ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) mit σ -gebundenen Phospholid-Liganden und des Alkenylbarium-phospholids **D**.

Während sich der zuletzt genannte Syntheseweg bisher auf primäre und sekundäre trialkylsilylsubstituierte Phosphanide und Arsanide von Calcium und Strontium beschränkt, scheint die Reduktion der Halogenopentole allgemein anwendbar zu sein. Als geeignete Edukte für diese Pentole erwiesen sich die 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-diene [31,32], die wiederum nach der Negishi-Methode [33] leicht zugänglich sind. Kürzlich publizierten Mathey und Mitarbeiter [34] die Synthese und Molekülstruktur von Octaethyl-1,1'-diphospha-ferrocen, wobei sie auf diese Synthesemethode zur Phospholid-Darstellung zurückgriffen.

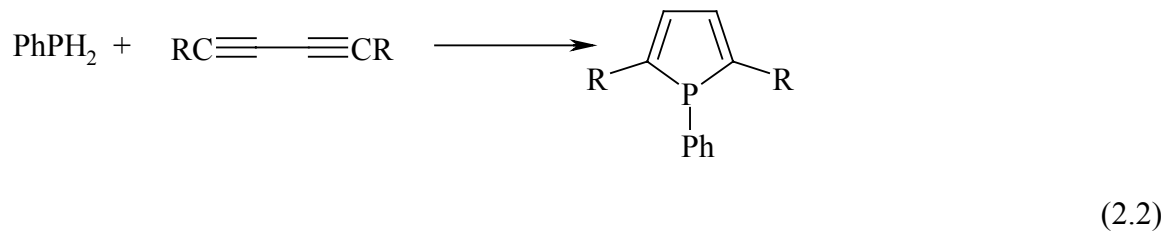
2.1.2 Darstellung

Zur Synthese von unterschiedlich substituierten Phospholen sind folgende drei Methoden anhand von allgemeinen Beispielen in den Gleichungen (2.1) bis (2.3) diskutiert.

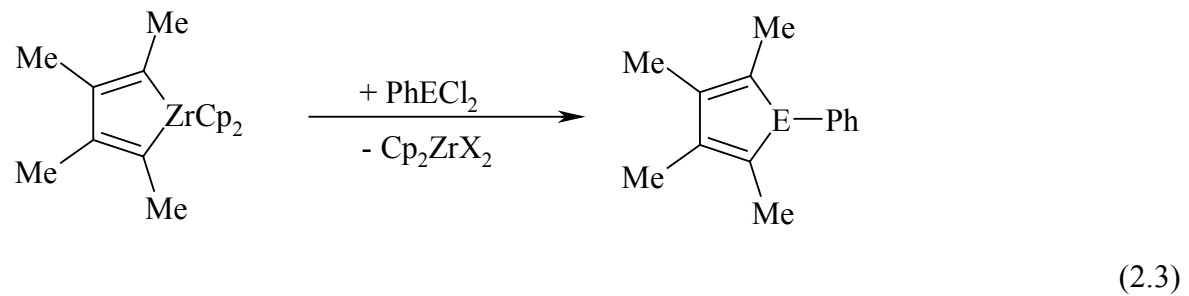
1. Dehalogenierung von 1-Halophospholeniumhalogeniden durch tertiäre Amine [23].



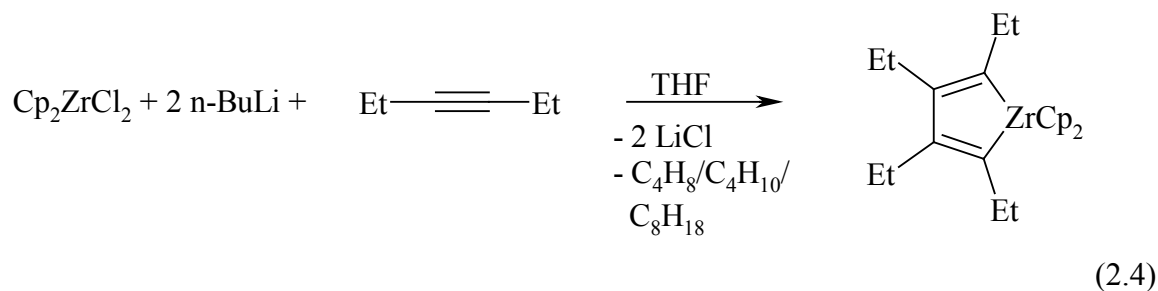
2. Cycloaddition von primären Phosphanen mit 1,3-Dienen [23].



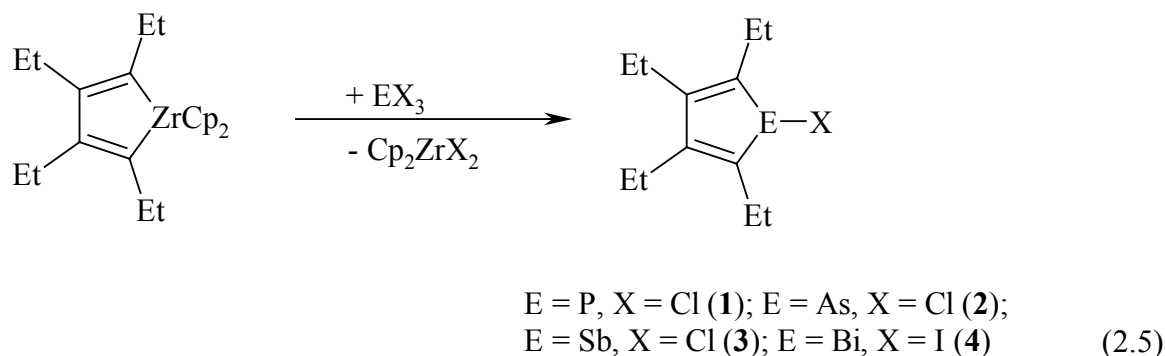
3. Transmetallierung von Zirkonacyclopentadienen [31,32]



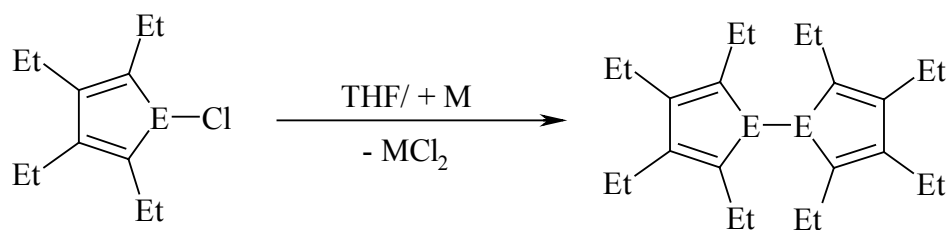
Nach der Negishi-Methode [33] läßt sich entsprechend Gleichung (2.4) in guten Ausbeuten 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-1-zirkona-2,3,4,5-tetraethyl-cyclo-penta-2,4-dien darstellen [35].



Durch den sterischen Schutz der vier Ethylgruppen erhält man bei der Umsetzung mit Penteltrihalogeniden (Pnikogentrihalogeniden) das entsprechende 1-Halogeno-tetraethylphosphol (**1**) [23], -arsol (**2**), stibol (**3**) und -bismol (**4**). Das Problem der Gemischbildung von 1-Chloro- und 1-Cyclopentadienyl-substituierten Phospholen wie beim Einsatz von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-1-zirkona-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-cyclo-penta-2,4-dien [14] wurde nicht beobachtet.



Bei der Reduktion der Pentole **1** bis **3** mit den Alkali- und den destillierten Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium erhält man die Dipentolye von Phosphor (**5**), Arsen (**6**) und Antimon (**7**) entsprechend Gleichung (2.6). Die Bildung der Dipentolye ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits 1992 im Zusammenhang mit der Synthese von Übergangsmetall-pentoliden in der Literatur beschrieben [36]. Mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Kontrolle wird die Reaktion bei quantitativem Umsatz vor dem Bruch der Pentel-Pentel-Bindung abgebrochen, indem überschüssiges Erdalkalimetall abfiltriert wird.



E = P (1), As (2), Sb (3).

M = Ca, Sr, Ba;

E = P (5), As (6), Sb (7).

(2.6)

Die einheitliche Umsetzung von **4** mit destilliertem Erdalkalimetall gelang nicht, das Auftrennen des Produktgemisches war ebenfalls nicht möglich. Der Mechanismus ist beim Umsatz der Halogenpentole mit 2 Äquivalenten Alkalimetall identisch, auch hier konnte durch NMR-spektroskopische Kontrolle die Bildung der Dipentolylyle beobachtet werden konnte.

2.1.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten der Pentole sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt und ähneln sich weitgehend. Die für **1** ermittelten Daten entsprechen den von Mathey und Mitarbeitern [34] angegebenen Werten. Die endocyclischen Kohlenstoffatome weisen eine zunehmende Tieffeldverschiebung vom Phosphol zum Bismol auf. Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied beim Übergang vom Antimon zum Bismut. Hier beträgt der Unterschied der C3,4-Resonanz über 20 ppm, während bei den niederen Homologen nur 5 ppm Unterschied zum nächst höheren Homologen zu beobachten ist. Für die Methylengruppen wird der gleiche Trend beobachtet, ist allerdings wesentlich schwächer ausgeprägt.

Tabelle 2.1: NMR-spektroskopische Parameter [ppm] der 1-Chlor/Iod-2,3,4,5-tetraethylpentole von Phosphor (**1**) [23], Arsen (**2**), Antimon (**3**) und Bismut (**4**). (Lösungsmittel: [D₆]Benzol, Meßtemperatur: 25°C).

Verbindung	1	2	3	4
¹H				
δ (CH ₃)	0,82	0,82	0,87	1,10
δ (CH ₃)	1,14	1,12	1,13	1,14
δ (CH ₂)	2,01	1,88	1,98	1,96
δ (CH ₂)	2,24 - 2,52	2,38	2,38	3,02
¹³C{¹H}				
δ (CH ₃)	14,18 ^[a]	14,16	14,26	14,11
δ (CH ₃)	15,90 ^[b]	15,71	16,95	19,13
δ (CH ₂)	20,43 ^[c]	20,88	22,47	27,41
δ (CH ₂)	20,53 ^[d]	22,28	24,92	30,75
δ (C3,4)	149,43 ^[e]	151,37	157,59	178,1
δ (C2,5)	144,18 ^[f]	149,82	153,54	167,49
³¹P{¹H}				
δ(P)	73,8	-	-	-

Kopplungskonstanten J(P,C): ^[a] ⁴J(P,C) = 5,7 Hz. - ^[b] ³J(P,C) = 7,2 Hz. - ^[c] ³J(P,C) < 1 Hz. - ^[d] ²J(P,C) = 20,7 Hz. - ^[e] ²J(P,C) = 11,5 Hz. - ^[f] ¹J(P,C) = 21,4 Hz.

Die NMR-Parameter der Verbindungen **5** bis **7** sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. In den ¹H-NMR-Spektren beobachtet man eine Tieffeldverschiebung der Ethylgruppen verglichen mit den Chlorpentolen, während die C-Atome der C₄E-Cyclen zu höherem Feld verschoben sind. Innerhalb dieser Substanzklasse der Dipentolye findet man ähnliche Trends in Abhängigkeit vom Pentelatom wie bei den Chlorpentolen.

Tabelle 2.2: NMR-Daten der Dipentolyle des Typs $\text{Et}_4\text{C}_4\text{E}-\text{EC}_4\text{Et}_4$ mit $\text{E} = \text{P}$ (4), As (5) und Sb (6) (Lösemittel: $[\text{D}_6]$ Benzol, Meßtemperatur: 25°C).

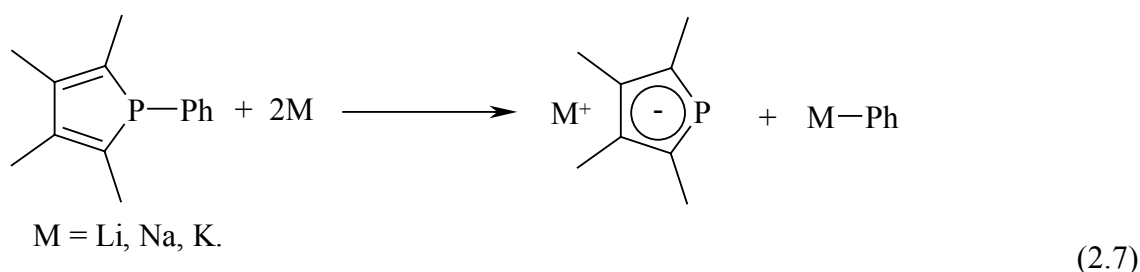
Verbindung	5	6	7
^1H			
$\delta(-\text{CH}_3)$	0,99	1,01	1,03
$\delta(-\text{CH}_3)$	1,19	1,17	1,15
$\delta(-\text{CH}_2-)$	2,29	2,25	2,25
$\delta(-\text{CH}_2-)$	2,49	2,49	2,72
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$			
$\delta(-\text{CH}_3)$	17,48 ^[a]	15,28	15,16
$\delta(-\text{CH}_3)$	15,90 ^[b]	17,37	18,93
$\delta(-\text{CH}-)$	20,84 ^[c]	21,4	23,04
$\delta(-\text{CH}_2-)$	21,88 ^[d]	23,95	26,52
$\delta(\text{C}_{3,4})$	142,87 ^[e]	147,34	150,26
$\delta(2,5)$	146,60 ^[f]	149,34	153,34
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$			
$\delta(\text{P})$	-23,9	-	-

Pseudotriplets: ^[a] $|^4\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^5\text{J}(\text{P}',\text{C})| = 4,1 \text{ Hz}$. - ^[b] $|^3\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^4\text{J}(\text{P}',\text{C})| = 9,4 \text{ Hz}$. - ^[c] $|^3\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^4\text{J}(\text{P}',\text{C})| < 1 \text{ Hz}$. - ^[d] $|^2\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^3\text{J}(\text{P}',\text{C})| = 19,9 \text{ Hz}$. - ^[e] Verbreitertes Signal. - ^[f] $|^1\text{J}(\text{P},\text{C}) + ^2\text{J}(\text{P}',\text{C})| = 11,5 \text{ Hz}$.

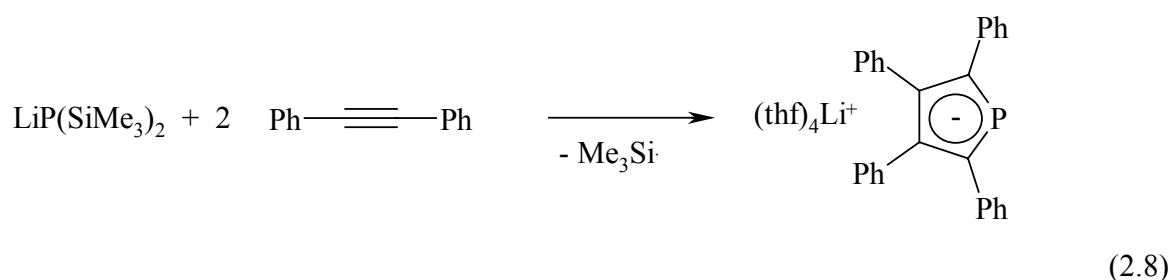
2.2 Alkalimetall-Phospholide und -Stibolide

2.2.1 Darstellung

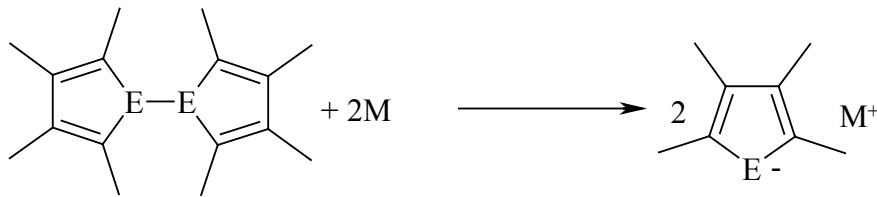
Alkalimetall-cyclopentadienide und -pentolide sind in der präparativen metallorganischen Chemie weitverbreitete Synthone zur Synthese von Metallocenen der d-Block Elemente. Im Gegensatz dazu steht die relativ geringe Anzahl von Synthesemethoden. Die bekannteste ist die Spaltung von 1-Phenyl-substituierten Phospholen durch Alkalimetalle wie in Gleichung (2.7) dargestellt. Auf diesem Weg gelang Bray et al. [9] die gezielte Erstsynthese von Alkalimetallphospholiden, die jedoch unter Umständen mit Nebenprodukten verunreinigt anfallen können.



Anfang der achtziger Jahre wurde von Becker und Zheng eine weitere Methode vorgestellt. Durch Addition von 2 Äquivalenten Diphenylethin an Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und Abspaltung zweier Silylradikale gelangt man entsprechend Gleichung (2.8) direkt zum vierfach phenylsubstituierten Lithiumphospholid [37].



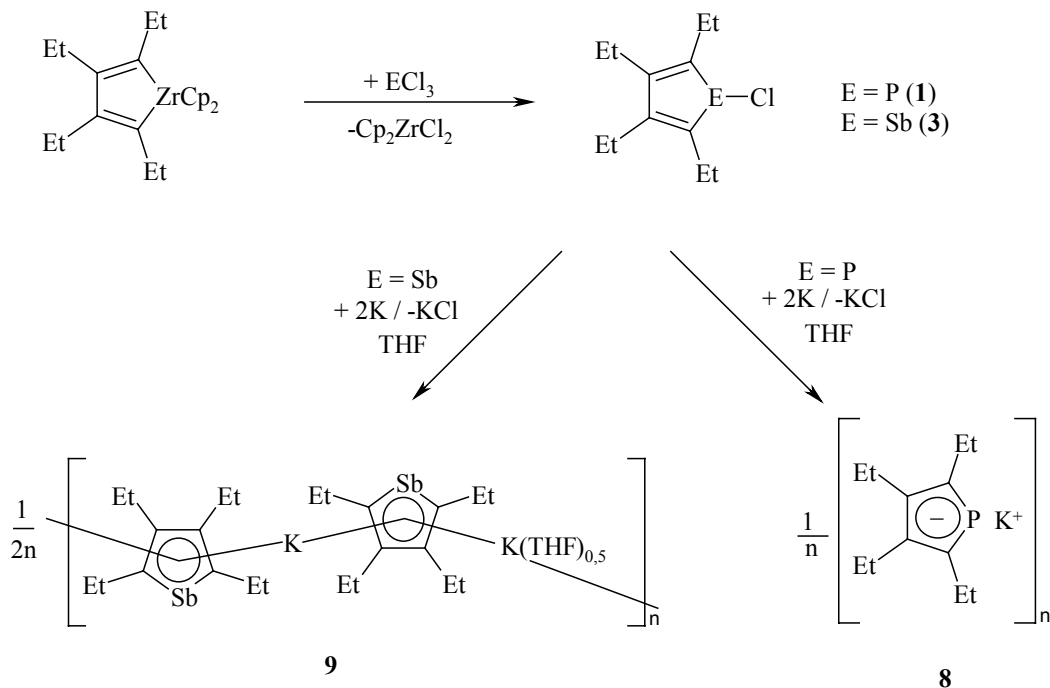
Eine dritte Synthesemethode ersetzt den Bruch der Pentel-Kohlenstoff-Bindung durch die Spaltung einer Pentel-Pentel-Bindung von Dipentolylen, wie in Gleichung (2.9) dargestellt [23]. Findet diese Methode in der präparativen Chemie noch wenig Anwendung, ist sie doch aufgrund des ohne Nebenprodukte ablaufenden Mechanismus von Vorteil. Die Dipentolylen wiederum sind wie in Gleichung (2.6) gezeigt durch Reduktion von 1-Halogensubstituierten Pentolen mit Alkalimetallen leicht zugänglich [10,11].



E = P, As, Sb.
M = Li, Na, K.

(2.9)

Alkalimetall-pentolide sind nicht nur wegen der Anwendung als Methathesereagentien von Interesse, sondern auch aufgrund ihres Koordinationsverhaltens. Die Transmetallierung von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-1-zirkona-2,3,4,5-tetraethyl-cyclo-penta-2,4-dien mit Phosphor- und Antimontrichlorid ergibt 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethyl-1-phosphol **1** und -stibol **3**. Die Reduktion von **1** und **3** mit Kaliummetall in THF führt in einem ersten Schritt zu den unter Kapitel 2.1 beschriebenen 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyldiphospholyl **5** und -stibolyl **7**. Der Bruch der Phosphor-Phosphor bzw. Antimon-Antimon-Bindung führt entsprechend Schema 2.1 zu Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8** und Semi(tetrahydrofuran-*O*)biskalium bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) **9** [35]. Da ein Aufarbeiten der Dipentolyle **5** und **7** nicht nötig ist, wurden die Synthesen als „Eintopfreaktionen“ durchgeführt.



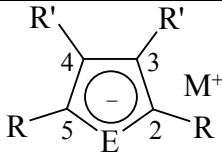
Schema 2.1: Umsetzung des Zirkonacyclus mit ECl_3 (E = P, Sb) und anschließender Metallierung durch Kalium.

2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 87,1$. Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$ bekannter Alkalimetallphospholide mit **8** lassen sich keine eindeutigen Abhängigkeiten vom Metall und vom Substituentenmuster ableiten. So weisen 2,5-Diphenyl-substituierte Lithium-Phospholide im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von $\delta = 79$ bis 120 auf [23]. Vermisst man Verbindung **8** in deuteriertem THF, zeigt sich das Signal bei $\delta = 64,8$ und somit deutlich ins Hochfeld verschoben. Ein Vergleich der endocyclischen Kohlenstoffatome von **8** war nicht möglich, da die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht sichtbar waren. Bei den bekannten Alkalimetall-pentoliden verhält es sich mit den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vergleichbar wie mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, auch hier sind keine einheitlichen Trends bezüglich Metallatom und Substituentenmuster zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen δ der Kohlenstoffatome (C2,C5) liegen in einer Bandbreite von $\delta = 128,7$ bis 148,3 mit $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten von 33,2 bis 46,6 Hz. Weniger beeinflusst werden die vom Phosphoratom weiter entfernten endocyclischen Kohlenstoffatome (C3,C4), die chemischen Verschiebungen variieren hier nur von $\delta = 118,5$ bis 133,2. Die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungen sind meist nicht aufgelöst. Klar präsentiert sich das ^1H -NMR-Spektrum von **8**, welches aufgrund der C_{2v} -Symmetrie des Moleküls einfach zu interpretieren ist.

Verbindung **9** fällt durch die relativ kleine Differenz der chemischen Verschiebung der endocyclischen Kohlenstoffatome (C3,4 zu C2,5) von 3 ppm auf. Vergleichsmöglichkeiten sind uns nicht bekannt, da **9** unseres Wissens nach das einzige charakterisierte Alkalimetallstibolid ist.

Tabelle 2.3: Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] von bekannten Alkalimetall-pentoliden und den Verbindungen **8** und **9**.

		M / E	R/R'	$\delta(P)$	$\delta(C2,5)^1J_{PC}$	$\delta(C3,4)^2J_{PC}$	deut. LM	Lit.
		Li / P	Ph/Ph	100,2	148,3 / 33,6	133,2 / 0	THF-d ₈	[37]
E		Li / P	Me/Me	64,7	135,1 / 33,2	125,2 / 0	THF-d ₈	[10]
		Li / P	H/H	77,2	129,7 / 46,6	119,7 / 4,5	THF-d ₈	[38]
		Li / P	H/Me	55,8	128,7 / 44	127,9 / 4,7	THF-d ₈	[38]
		Li / P	Ph/H	78,8	149,4 / 33,8	118,5 / 0	THF-d ₈	[38]
		Li / P	Me/Me	63	134,5 / 39,7	124,8 / 0	THF-d ₈	[38]
8		K / P	Et/Et	87,1	[a]	[a]	Toluol-d ₈	-
		K / As	Me/Me	-	146,0 / -	126,1 / -	THF-d ₈	[29]
9		K / Sb	Et/Et	-	153,3 / -	150,2 / -	C ₆ D ₆	[35]

^[a]Die Signale des Ringkohlenstoffatome sind nicht sichtbar.

2.2.3 Molekülstruktur von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8**

Für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8** erhält man durch Lagern einer gesättigter Toluol-Lösung bei +4°C. Verbindung **8** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcm. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel 3.4.1 zusammengefasst. Alle schweren Atome konnten isotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mitgeführt.

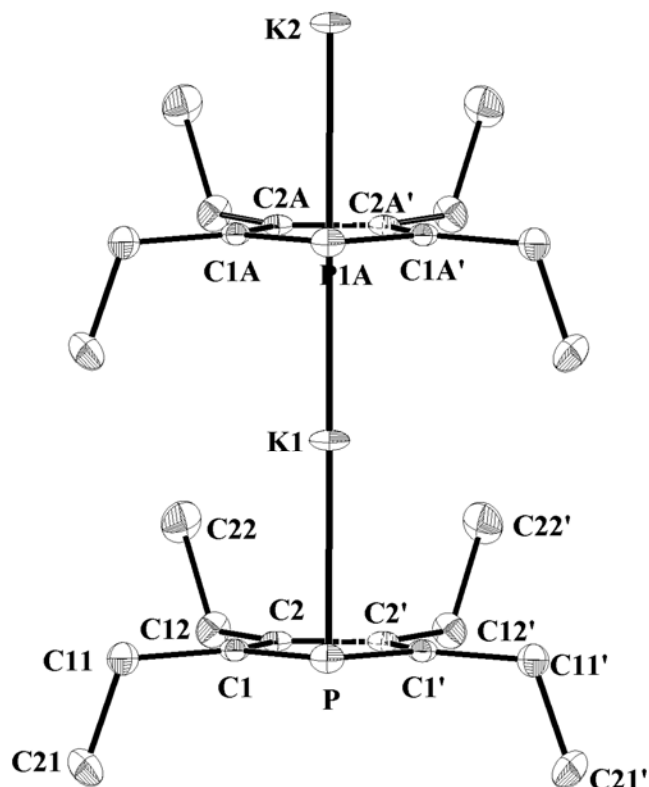


Abbildung 2.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **8**. Die Thermal ellipsoide der Atome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Atome die mit einem Apostroph markiert sind werden durch die Spiegelebene erzeugt, mit Buchstaben markierte Atome gehören zur benachbarten monomeren Einheit. Die Zentren der Phospholidanionen sind gekennzeichnet durch Z(n) mit n als der selben Nummer wie das korrespondierende P(n). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-C1/C1' 176,0(2), C1/C1'-C2/C2' 140,1(2), C2-C2' 142,7(3), K-P1 320,14(9), K1-C1/C1' 306,4(2), K1-C2/C2' 300,7(2), K1-Z1 277,3, K1-Z1A 277,4, K1-P1A 277,4, K1-P2 320,68(9); Bindungswinkel [°]: C1-P1-C1' 90,4(1), P-C1-C2 112,3(1), C1-C2-C2' 112,47(8).

Der Kristall besteht aus polymeren Strängen, der Heterocyclus ist an das Kaliumatom η^5 -koordiniert. In der Koordinationssphäre des Alkalimetalls befindet sich kein zusätzlicher neutraler Coligand. Der fünfgliedrige Ring ist im wesentlichen planar, der Phosphor ist etwas in Richtung des Kaliumatoms verrückt. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände innerhalb des Heterocyclus sind mit 140,1 und 142,7 pm sehr ähnlich und vergleichbar mit bereits bekannten Alkalimetallphospholiden wie dem (Tetramethylethylendiamin)lithium-tetramethylphospholid mit durchschnittlichen C-C-Abständen von 139,6 und 142,4 pm [10]. Dies weist auf einen hohen Grad an Delokalisation hin. Außerdem sind die Phosphor-

Kohlenstoff-Bindungen mit 176,0 pm deutlich kürzer als P-C-Einfachbindungen mit ca. 183 pm. Diese strukturellen Parameter sind starke Hinweise für die Aromatizität des Phospholyanions, die auch in theoretischen Arbeiten bestätigt wurde [39]. Ein Vergleich des Kalium-Phosphor-Abstands von 320 pm und den Kalium-Kohlenstoff-Abständen von durchschnittlich 304 pm mit den Summen der Atomradien ergibt eine geringe Verschiebung des Kaliumatoms in Richtung Phosphor wieder. Es indiziert somit eine geringfügig höhere negative Ladungsdichte am Phosphoratom. Der Abstand vom Kaliumatom zu den Zentren der Ringe ist mit 277,4 pm deutlich kürzer als für das Kalium-tri(tert-butyl)diphospholid **A** mit durchschnittlich 306 pm [27]. Der Winkel am Phosphoratom liegt mit $90,4^\circ$ im erwarteten Bereich [10], unterscheidet sich aber deutlich von den C-P-C-Winkeln des Diphospholids **A** mit $97,2^\circ$ und $97,6^\circ$.

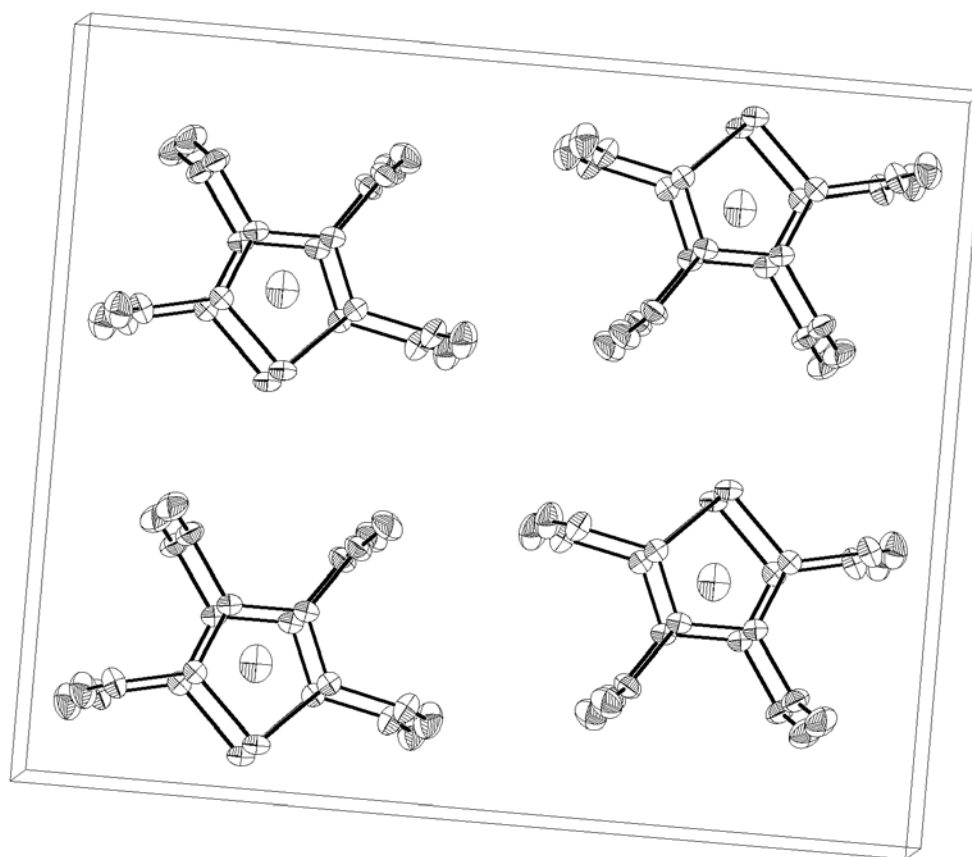


Abb. 2.4: Blick entlang der a-Achse auf die Zelle von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8**.

Der Blick auf die Zelle von **8** zeigt uns, dass die Verbindung durch Bildung von oligomeren, linearen Strängen ohne die Koordination von Coliganden auskommt. Zwischen den Strängen treten nur van-der-Waals-Wechselwirkungen auf.

2.2.4 Molekülstruktur von Semi(tetrahydrofuran-*O*)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) **9**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Semi(tetrahydrofuran-*O*)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) **9** erhält man durch Umkristallisieren der Verbindung aus Benzol bei +4°C. Nach mehreren Tagen scheiden sich gelbliche Prismen ab. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **9** sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Für die Diskussion wurden die Zentren der cyclischen Anionen mit dem Buchstaben *Z*, gefolgt von der Nummer des korrespondierenden Antimonatoms markiert. Die in Abb 2.5 gezeigte Einheit ist Teil einer Kette in der Kalium-Kationen und Stibolid-Anionen alternierend auftreten. Jedoch beobachtet man in Verbindung **9** drei kristallographisch und chemisch unterschiedliche Metallzentren: K1 liegt zwischen zwei parallelen Stibolidanionen, an K3 ist ein THF-Ligand gebunden (K3-O3 268(1) pm) und erzwingt eine nichtparallele Anordnung der benachbarten Stibolidsubstituenten, wohingegen K2 engen Kontakt zur benachbarten Kette zeigt, was in Abb. 2.6 dargestellt ist.

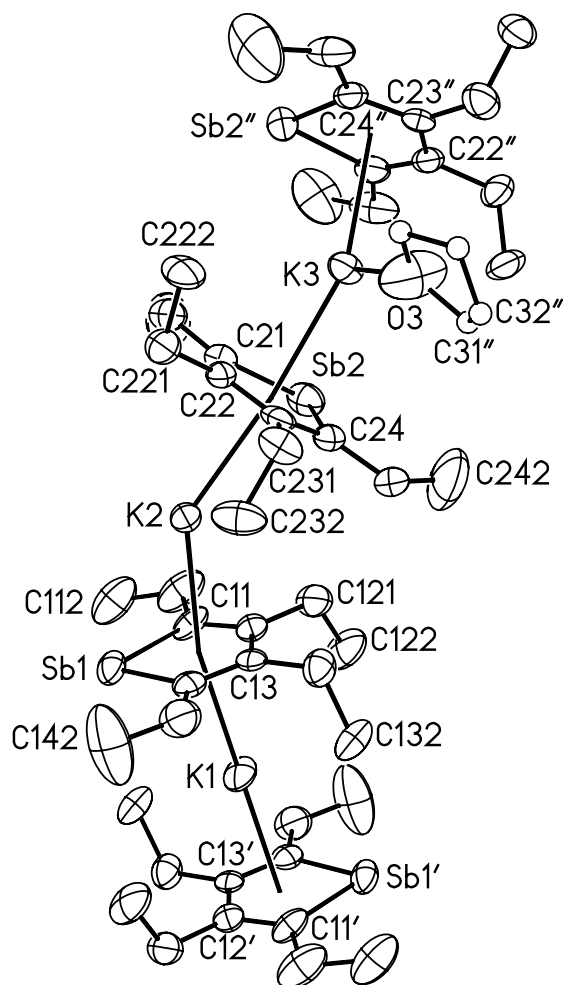


Abbildung 2.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **9**. Die Thermalellipsoide der Atome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Die Kohlenstoffatome der THF-Liganden sind mit willkürlichen Radien wiedergegeben. Atome, die mit einem Apostroph markiert sind, werden durch das Inversionszentrum (-x, -y, -z) erzeugt, mit zwei Apostrophen markierte Atome werden durch die kristallographische C₂-Achse generiert.

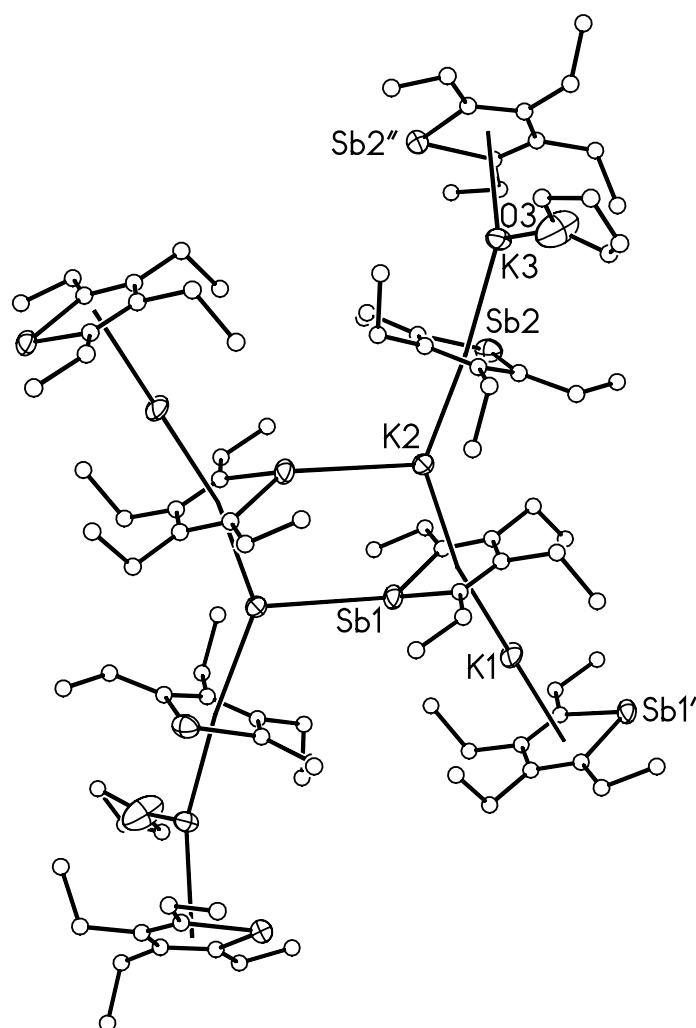


Abbildung 2.6: Verknüpfung zweier Ketten in der Kristallstruktur von **9**. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Sämtliche Kohlenstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% dar. Die vorhandene Verknüpfung der Ketten via K1 und Sb1''' der Stibolide wird erzeugt durch $(-x+1, -y, -z)$. Die Zentren der Stibolidanionen sind gekennzeichnet durch Z(n) mit n als der selben Nummer wie das korrespondierende Sb(n). Umgebung der Kaliumzentren, Abstände [pm]: K1-Z1 283,9; K2-Z1 290,1; K2-Z2 289,3; K3-Z2 292,2; Winkel [°]: Z1-K1-Z1' 180,0; Z1-K2-Z2 139,5; Z1-K2-Sb1''' 111,8; Z2-K2-Sb1''' 108,6; Z2-K3-Z2'' 138,2; O3-K3-Z2 110,9; O3-K3-Z2'' 110,9.

Als Konsequenz der niedrigeren Koordinationszahl an K1 ist der Abstand von K1-Z1/K1-Z1' mit 283,9 pm kürzer als die anderen K-Z Kontakte. Die Linearität der Z1-K1-Z1' Einheit ist

durch die kristallographische Inversionssymmetrie erzwungen. Die Stibolidanionen bei K2 und K3 zeigen eine starke Abweichung von der koplanaren Anordnung und schließen für Z1-K2-Z2, beziehungsweise Z2-K3-Z2'' Winkel von $139,5^\circ$ und $138,2^\circ$ ein. Gleichzeitig beobachtet man eine Verlängerung der Abstände zwischen den Zentren der Stibolide und den Metallzentren (K2-Z1 290,1; K2-Z2 289,3; K3-Z2 292,2 pm). Die Winkelsummen an K2 und K3 belaufen sich auf 360° , betrachtet man die Einheiten K2, Z1, Z2 und Sb1'' einerseits und K3, Z2, Z2'' und O3 andererseits. Die Ketten sind untereinander durch den Kontakt K2-Sb1''' mit einem Abstand von 361,8 pm verknüpft, was zu einer wellenartigen Struktur der dadurch gebildeten Schichten von **9** führt.

Wie erwartet ist die Verkürzung der Sb-C-Bindungen im Heterocyclus nicht gravierend. Andererseits sind die Bindungen doch deutlich länger als für bereits bekannte Sb=C-Doppelbindungen (206 pm) [40], berechnetes H-Sb=CH₂ (201 pm) [41] oder beim Stibabenzol (206 pm) [42]. Überraschenderweise sind die Bindungslängen von Sb1-C11 und Sb1-C14 mit 208,5(8) und 208,7(7) pm kürzer als für Sb2-C21 (211,5(8) pm) und Sb2-C24 (210,0(7) pm), obwohl die Verknüpfung zwischen den Ketten zu einer höheren Koordinationszahl an Sb1 führt. In den Verbindungen 2,2',5,5'-tetramethyl- [43] und octamethyl-1,1'-distibaferrocen [44] treten mittlere endocyclischen Sb-C-Bindungslängen von 211 pm auf.

Weiteres Interesse gilt der Aromatizität der Stibolid-Anionen. Ein Kriterium hierfür ist die Bindungslängendifferenz zwischen den endocyclischen C-C-Bindungen, dargestellt in Tabelle 2.4. Die Delokalisation ist gehindert, da die C(n1)-C(n2) und C(n3)-C(n4)-Bindungen mit einer durchschnittlichen Länge von 139 pm kürzer sind als die C(n2)-C(n3)-Bindungen mit annäherungsweise 144 pm. Im Gegensatz zu diesem Ergebnis stehen die gefundenen endocyclischen C-C-Bindungen von 2,2',5,5'-Tetrakis(trimethylsilyl)-3,3',4,4'-tetramethyl-1,1'-distibaferrocen, wo mit durchschnittlich 143 pm Bindungslängenausgleich vorliegt [45]. Für Octamethyl-1,1'-distibaferrocen wurde Entsprechendes berichtet [44], außerdem sind die Bindungen hier aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Substituenten geringfügig kürzer. Alle Stibolid-Anionen von **9** haben sehr kleine C-Sb-C-Winkel von durchschnittlich 80° gemeinsam. Vergleicht man diesen Wert mit demjenigen der Verbindung **8**, erkennt man eine deutliche Verengung des Winkels C-E-C (E = P, Sb) von 90° auf 80° aufgrund der längeren Bindungen zwischen dem Heteroatom und den Kohlenstoffatomen.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) von Semi(tetrahydrofuran-*O*)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) **9**.

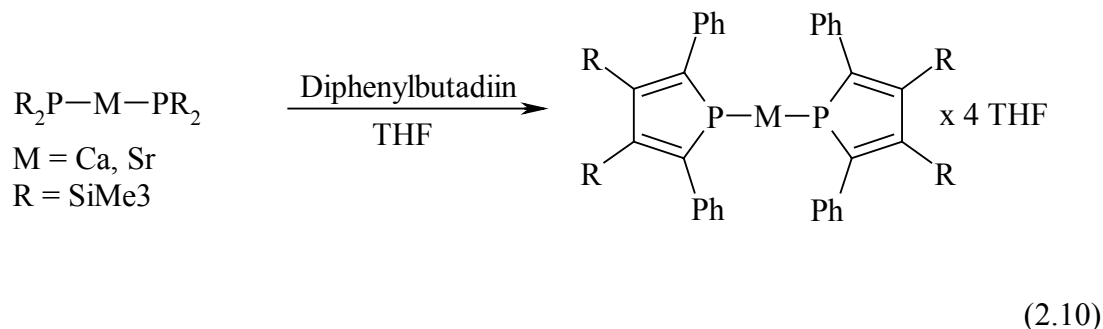
n	1	2
K1-Sb(n)	348,61(6)	
K2-Sb(n)	355,5(2)	348,7(2)
K3-Sb(n)		350,1(2)
Sb(n)-C(n1)	208,5(8)	211,5(8)
Sb(n)-C(n4)	208,7(7)	210,0(7)
C(n1)-C(n2)	140(1)	138(1)
C(n2)-C(n3)	145(1)	144(1)
C(n3)-C(n4)	138(1)	140(1)
C(n4)-Sb(n)-C(n1)	81,1(3)	81,1(3)
Sb(n)-C(n1)-C(n2)	112,5(5)	111,6(5)
C(n1)-C(n2)-C(n3)	116,2(7)	118,0(6)
C(n2)-C(n3)-C(n4)	118,0(6)	117,7(7)
C(n3)-C(n4)-Sb(n)	112,0(5)	111,6(5)

2.3 Erdalkalimetall-bis(pentolide)

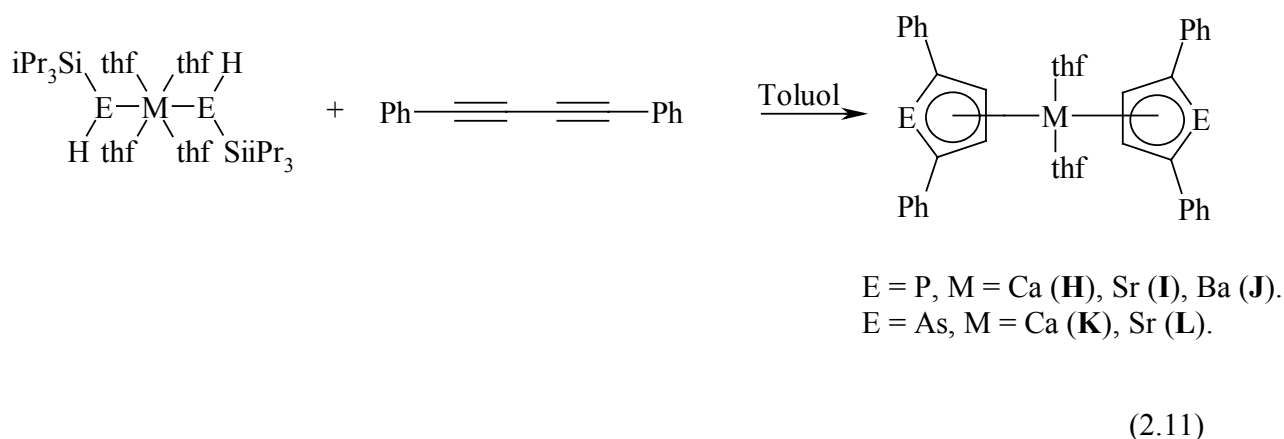
2.3.1 Darstellung

Einige der unter Kapitel 2.2.1 beschriebenen Synthesemetoden für Alkalimetall-pentolide sind auch für die entsprechenden Erdalkalimetallverbindungen anwendbar. So ist die unter Gleichung 2.10 beschriebene Additionsreaktion von Diphenylbutadiin an Calcium- und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphaniden] unter Bildung von Erdalkalimetall-bis[2,5-diphenyl-3,4-bis(trimethylsilyl)-phospholiden] **F**, **G** möglich [12] (Gl. 2.10), während sie

beim Einsatz von Barium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] völlig unerwartet zu dem Alkenylbarium-phospholid **D** [30] verläuft (Abb. 2.2).



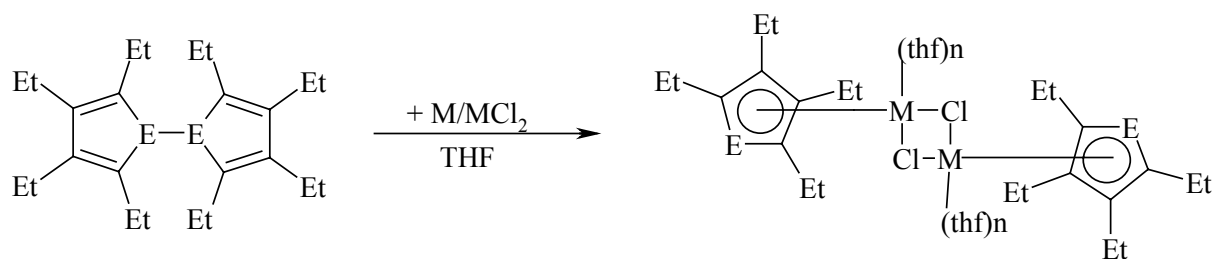
Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen führt die Umsetzung von Erdalkalimetall-bis(triisopropylsilylphosphaniden) mit Diphenylbutadiin unabhängig vom Metall zum gleichen Produkt, Westerhausen und Birg konnten die Bis(tetrahydrofuran-O)erdalkalimetall-bis(2,5-diphenylphospholide) von Calcium **H**, Strontium **I**, Barium **J** isolieren [46] (Gl. 2.11). Entsprechende Ergebnisse konnten beim Einsatz von Erdalkalimetall-bis(triisopropylsilylarsaniden) mit der Synthese von Bis(tetrahydrofuran-O)calcium- **K** und Bis(tetrahydrofuran-O)strontium-bis(2,5-diphenylarsolid) **L** erzielt werden [13].



Diese Methode ist allerdings nur auf Erdalkalimetall-bisphosphanide und -arsanide beschränkt, da die schweren homologen Stibanide und Bismutanide bisher nicht bekannt sind. Wie bereits beschrieben resultieren aus der Umsetzung von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-1-zirkona-2,3,4,5-tetraethyl-cyclo-penta-2,4-dien mit ECl_3 (E = P, As, Sb) nach Gleichung 2.5 die Heterocyclen **1** bis **3**. Deren Reduktion mit den Erdalkalimetallen führt in einem ersten Schritt zu den unter Kapitel 2.2 beschriebenen Dipentolylen.

Magnesium und destilliertes Calcium reagieren selbst unter Anwendung von Ultraschallbehandlung des Ansatzes nicht weiter mit den Dipentolylen. Die stöchiometrische Zugabe der entsprechenden Erdalkalimetalldihalogenide führt jedoch innerhalb weniger Tage zur Bildung der heteroleptischen Magnesium- bzw. Calcium-chlorid-pentolide (Gl. 2.11). Der sterische Anspruch der Tetraethylpentolid-Anionen verhindert offensichtlich die Bildung der 1,1'-Dipentelaerdalkalimetalloene. Diese Beobachtung ist umso überraschender, als sowohl Decamethylmagnesocen [47] und sogar Decamethylberyllocen [48] als Sandwich-Komplexe vorliegen. Auch sterisch überfrachtetes Octaisopropylcalcocen [49] weist coplanare Cyclopentadienid-Anionen auf, obwohl ohne intramolekularen Zwang die gewinkelte Struktur begünstigt zu sein scheint [20,50]. Im Rahmen dieser Syntheseroute erübrigt sich die Isolierung der Dipentolye, vielmehr eignet sich die direkte Umsetzung der Chlorpentole mit einem Metallüberschuß als der effektivere Syntheseweg.

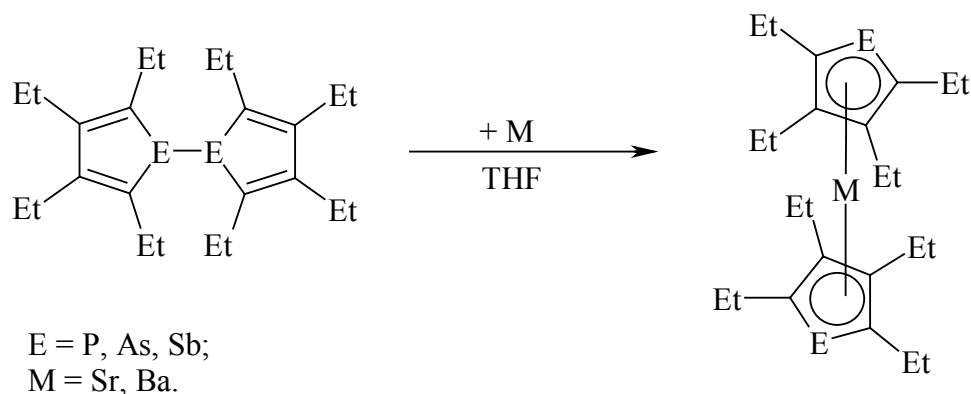
Versucht man diese Beobachtung auf den Metallradius zu beziehen, reagieren die Erdalkalimetalle mit kleinen Metallradien ($r_{\text{Mg}} = 160 \text{ pm}$ [51], $r_{\text{Ca}} = 197 \text{ pm}$ [51]) wie bereits beschrieben nur in Anwesenheit von Erdalkalimetalldihalogeniden mit dem Octaethyl-1,1'-diphospholyl zu den heteroleptischen Metall-chlorid-pentoliden. Allerdings beobachteten Nief und Mathey [29] die Insertion von Europium ($r_{\text{Eu}} = 200 \text{ pm}$ [51]) und Ytterbium ($r_{\text{Yb}} = 194 \text{ pm}$ [51]) in die P-P-Bindung eines Octaethyl-1,1'-diphospholyls und die Bildung der entsprechenden Metalloene, obwohl die Größe dieser Atome im Bereich von Calcium liegt. Jedoch werden diese Beobachtungen durch die bei der Metallierung eines Gemisches aus 1-Chlor- und 1-Cyclopentadienyl-substituierten 3,4-Dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)phosphol erhaltenen Ergebnisse bestätigt [14]. Auch hier besteht das zentrale Strukturelement aus einem Ca_2Cl_2 -Vierring. Gleiches gilt für die Metallierung von 1-Chlor-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)arsol, was zu Verbindung **B** (vgl. Kapitel 2.1) führt.



(2.12)

M/E	P	As	Sb
Mg (n = 1)	10	11	12
Ca (n = 2)	13	14	15

Die Reduktion der Dipentolyle mit den größeren Erdalkalimetallen Strontium und Barium gelingt auch in Abwesenheit der Metall-dihalogenide entsprechend Gleichung (2.13) und führt zur Bildung der Octaethyl-1,1'-dipentelastrontocene und -barocene. Bei den Strontiumderivaten bleibt auch nach dem Trocknen im Vakuum bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr oder dem Umkristallisieren aus Toluol ein Tetrahydrofuran-Molekül am Metallzentrum koordiniert. Die Umsetzung der Dipentolyle mit Barium hingegen führt zu Coligand-freien und oligomeren Verbindungen. Das größere Strontium ($r_{Sr} = 215$ pm [51]) reagiert mit dem Diphospholyl **4** zu dem Octaethyl-1,1'-diphosphastrontocen **16**, wobei ein THF-Molekül die Koordinationssphäre des Metallatoms vervollständigt. Die homologe Bariumverbindung fällt hingegen etherfrei an, da offensichtlich die Koordination des Bariumatoms an das weiche Phosphoratom des Nachbarmoleküls gegenüber einer Ba-O-Wechselwirkung begünstigt ist. Um diesen Einfluß der Erdalkalimetallatomgröße detaillierter untersuchen zu können wurden die Kristallstrukturen der Verbindungen **10**, **13** und **20** bestimmt.

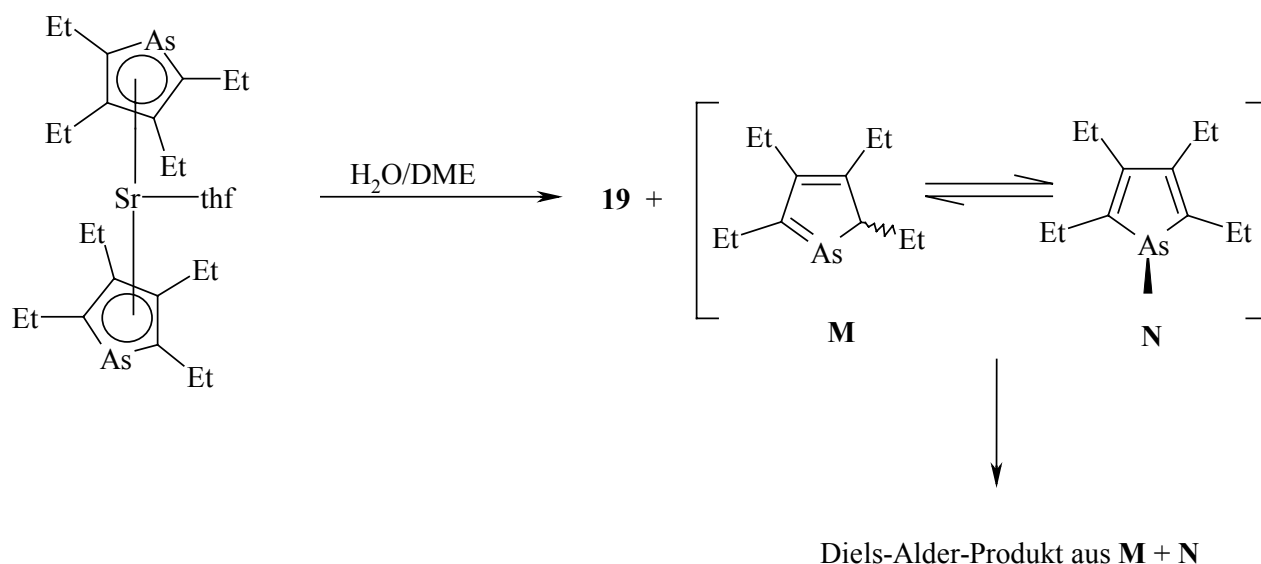


E = P, As, Sb;
M = Sr, Ba.

(2.13)

ME	P	As	Sb
Sr x thf	16	17	18
Ba	20	21	22

Die vorsichtige Hydrolyse von (Tetrahydrofuran-*O*)strontium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **17** mit Spuren von Wasser in DME führt zu Tetrakis(dimethoxyethan-*O*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19**. Die Reaktivität der Arsole ist wohl unter Anwendung verschiedenster Protonierungsreagentien wie NH_4BF_4 oder HBF_4 auf die Pentolide dokumentiert worden [11], wobei das Diels-Alder-Produkt isoliert wurde.



Schema 2.2: Hydrolyse von (Tetrahydrofuran-*O*)strontium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **17** mit Spuren von Wasser in DME unter Bildung von Tetrakis(dimethoxyethan-*O,O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19** und dem Diels-Alder-Produkt von 2*H*-Arsol **M** und 1*H*-Arsol **N**.

2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten der Phospholid-Anionen sind in Tabelle 2.5 angegeben. Die NMR-Parameter des Magnesium-chlorid-tetraethylphospholids weichen von denen der schweren Erdalkalimetalle deutlich ab. Der $\delta(^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\})$ -Wert für **10** ist mit $\delta = 49$ um über 20 ppm in das hohe Feld verschoben, während die höheren Homologen zwischen $\delta = 72,5$ und $82,6$ ppm liegen. Die Werte deuten auf einen ausgeprägten ionischen Charakter der Metall-Phospholid-Bindung hin, der durch η^5 -Koordination verursacht wird und befinden sich im selben Bereich wie die Phospholide **H** – **J** mit $\delta = 76,6$ bis $87,5$. Der Einfluss der schwereren Erdalkalimetalle auf die chemische Verschiebung der Phospholid-Ringe **13**, **16**, **20** ist gering. Die entsprechenden Werte für die Verbindungen **F** und **G** liegen mit $\delta = 109,3$ (**F**) und $109,76$ (**G**) im tieferen Feld. Durch Röntgenstrukturanalyse wurde in diesen Verbindungen η^1 -Koordination mit einer σ -Bindung zwischen Metallzentrum und Phosphoratom nachgewiesen, was auf die Lokalisierung der negativen Ladung am Phosphor hindeutet. Vergleiche mit den wesentlich bekannteren Phospholid-Komplexen der Nebengruppenelemente sind nicht möglich, da diese aufgrund des Paramagnetismus eine drastische Abhängigkeit vom Metallzentrum und der Konzentration der untersuchten Lösung aufweisen [38]. Die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren ist aufgrund der C_{2v} -Symmetrie einfach, eine Abhängigkeit der Resonanzen vom Metallzentrum ist nicht zu erkennen (Tabelle 2.5).

Tabelle 2.5: NMR-Daten der Phospholid-Anionen der Verbindungen **10**, **13**, **16** und **20** (Lösemittel: [D₆]Benzol für **10**, **16** und **20**, [D₈]THF für **13**; 25°).

Verbindung	10 (M = Mg)	13 (M = Ca)	16 (M = Sr)	20 (M = Ba)
¹H:				
δ (CH ₃)	1,25	1,21	1,21	1,15
δ (CH ₃)	1,54	1,22	1,48	1,32
δ (CH ₂)	2,65	2,53	2,61	2,29
δ (CH ₂)	2,86	2,79	2,79	2,69
¹³C{¹H}				
δ (CH ₃)	15,3	16,1	16,9	16,5
δ (CH ₃)	17,2	18,7	19,4	18,9
³ J _{PC}	8,7	n.a. ^[a]	11,6	8,7
δ (CH ₂)	20,8	21,6	21,6	21,5
δ (CH ₂)	21,6	23,5	23,8	23,7
² J _{PC}	20	21,6	26,9	23
δ (C3, C4)	143	134,2	134,5	137,9
² J _{PC}	n.a. ^[a]	>2	2,8	>2
δ (C2, C5)	147,4	147,6	148,6	149,3
	n.a. ^[a]	45	44,1	35,3
³¹P{¹H}				
δ (P)	49,2	72,5	78,7	82,6

^[a] Nicht aufgelöst (n. a.), breites Signal.

Wie auch bei den δ(³¹P{¹H})-Werten weichen die δ(¹³C{¹H})-NMR-Daten der Verbindungen **10**, **13**, **16**, **20** für die Magnesium-Verbindung **10** etwas von denen der schweren Erdalkalimetalle ab. Sowohl die endocyclischen ¹J(P,C)- als auch die ²J(P,C)-Kopplungskonstanten sind nicht aufgelöst, die Resonanzen zeigen eine deutliche Linienverbreiterung (Halbhöhenbreite: 31 Hz). Während die δ(¹³C{¹H})-Werte für die dem Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffatome C2 und C5 keine Abhängigkeit vom Erdalkalimetall aufweisen, sind die Resonanzen der Atome C3 und C4 für die

Magnesiumverbindung **10** deutlich zu tiefem Feld verschoben. Beim Übergang vom Calcium-**13** zum Barium-Derivat **20** sind die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Verschiebungen nahezu identisch. Auch die jeweiligen Kopplungskonstanten unterscheiden sich unwesentlich. Die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Signale der Positionen C2 und C5 und deren zugehörige Kopplungskonstanten sind $\delta/^1J_{\text{PC}} = 147,6/45,0$ Hz (**13**), $148,6/44,1$ Hz (**16**), $149,3/35,3$ Hz (**20**). Das gleiche Ergebnis ist bei den Verbindungen **H** – **J** zu beobachten, nur dass die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Werte aufgrund des –M-Effektes der Phenylsubstituenten etwas zu tiefem Feld verschoben sind. Die chemischen Verschiebungen der $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Signale für die Positionen C3, C4 im Phospholyanion liegen bei $\delta = 134,2$ (**13**), $134,5$ (**16**), $137,9$ (**20**), die zugehörigen Kopplungskonstanten liegen bei etwa 2 Hz. Aufgrund der Wasserstoffsubstituenten in diesen Positionen sind die entsprechenden Signale der Verbindungen **H** – **J** um ca. 10 ppm ins hohe Feld verschoben, weisen aber auch keine wesentliche Abhängigkeit vom Metallzentrum auf.

Tabelle 2.6: Ausgewählte chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] der Verbindungen **13**, **16**, **20** und zum Vergleich weiterer bekannter Erdalkalimetall-bisphospholide.

Verbindung	13	16	20	F	G	H	I	J
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$								
δ (C3,4)	134,2	134,5	137,9	137,6	137,4	125,1	124,9	124,3
δ (C2,5)	147,6	148,6	149,3	163,1	162,5	151,6	152,8	152,9
$^1J_{\text{PC}}$	45,0	44,1	35,3	23,5	23,8	44,8	45,3	40,7
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$								
δ (P)	72,5	78,7	82,6	109,3	109,7	76,7	80,6	87,5
Lit.	-	-	-	[12]	[12]	[46]	[46]	[46]

Deutliche Unterschiede sind beim Vergleich mit den Verbindungen **F** und **G** erkennbar. Hauptsächlich aufgrund der η^1 -Koordination des Metalls über den Phosphor liegen die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Signale der Ringkohlenstoffatome C2,5 um etwa 15 ppm zu tiefem Feld verschoben, auch die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten fallen deutlich kleiner aus (Tabelle 2.6).

In den Tabellen 2.7 und 2.8 sind die NMR-Daten der Arsolid- und Stibolid-Liganden zusammengefasst. Auch bei den Arsolyanionen weichen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen der Ringkohlenstoffatome der Magnesium-Verbindung von denen der höheren Homologen ab, ein Trend, der bei den Methylen- und Methyl-Kohlenstoffatomen auch auftritt, wenn auch deutlich abgeschwächt. Die höheren Homologen zeigen keine wesentliche Abweichung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen in Abhängigkeit vom Metallzentrum. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Ringkohlenstoffatome C3 und C4 liegen alle bei etwa 136 ppm, C2 und C5 erscheinen deutlich zu tiefem Feld verschoben bei $\delta = 160,5$ (**13**), 162,7 (**17**, **19**), 163,3 (**21**). Auffallend ist, dass zwischen Verbindung **17** und **19** nur minimale Unterschiede in den chemischen Verschiebungen bestehen. Ein Vergleich mit dem Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-chlorid-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilylarsolide) **B** ist schwierig, da die Verbindung im Bereich zwischen $\delta = 130$ bis 160 mehrere Signale aufweist und eine exakte Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Die Bis(tetrahydrofuran-*O*)erdalkalimetall-bis(2,5-diphenylarsolid) **K** und **L** konnten analysenrein dargestellt und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Vergleichbar mit den Erdalkalimetallphospholiden zeigen die chemischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome C3,4 und C2,5 nur aufgrund ihres verschiedenen Substituentenmusters Unterschiede. So liegen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von C3,4 bei $\delta = 125,1$ (**K**), 125,1 (**L**) und für C2,5 bei $\delta = 163,3$ (**K**), und 164,5 (**L**). Die ^1H -NMR-Spektren sind aufgrund der C_{2v} -Symmetrie wiederum einfach zu interpretieren, die entsprechenden Daten können Tabelle 2.7 entnommen werden.

Tabelle 2.7: NMR-Parameter der Arsolid-Anionen der Verbindungen **11**, **14**, **17**, **19** und **21** (Lösemittel: [D₆]Benzol, 25°).

Verbindung	11 (M = Mg)	14 (M = Ca)	17 (M = Sr)	19 (M = Sr)	21 (M = Ba)
¹H					
δ(CH ₃)	1,02	1,02	1,15	1,15	1,22
δ(CH ₃)	1,24	1,29	1,51	1,51	1,53
δ(CH ₂)	2,27	2,58	2,57	2,57	2,60
δ(CH ₂)	2,59	2,78	2,87	2,87	2,69
¹³C{¹H}					
δ(CH ₃)	15,3	15,7	16,3	16,3	16,5
δ(CH ₃)	16,9	18,6	19,8	19,8	19,5
δ(CH ₂)	21,4	22,8	22,3	22,2	22,3
δ(CH ₂)	23,7	25,5	25,1	25,8	25,3
δ(C3, C4)	148,6	135,6	136,0	135,9	136,6
δ(C2, C5)	149,2	160,5	162,7	162,7	163,3

Auch bei den Erdalkalimetall-stiboliden weichen die ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen der Magnesium-Verbindung **12** von denen der höheren Homologen ab. Die chemische Verschiebung der Ringkohlenstoffatome C2,5 ist um etwa 20 ppm ins hohe Feld verschoben, während der Unterschied bei C3,4 wesentlich geringer ist. Die Werte der ¹³C{¹H}-NMR-Signale sind vergleichbar mit der Kalium-Verbindung **9**. Die schwereren Erdalkalimetall-Verbindungen zeigen keine Abhängigkeit der ¹³C{¹H}-Verschiebungen vom Metallzentrum. Die Ringkohlenstoffatome C3,4 liegen bei δ = 143,3 (**15**), 142,9 (**18**), 143,1 (**22**) und C2,5 bei δ = 172,9 (**15**), 173,3 (**18**), 174,0 (**22**). Vergleiche mit anderen Erdalkalimetallstiboliden sind nicht möglich, da unseres Wissens keine weiteren Verbindungen bekannt sind. Die chemischen ¹³C{¹H}-Verschiebungen der Methylene- und Methylgruppen zeigen bei allen Erdalkalimetallen keine wesentlichen Unterschiede, was auch für die ¹H-NMR-Spektren gilt (Tabelle 2.8).

Tabelle 2.8: NMR-Daten der Stibolid-Anionen der Verbindungen **12**, **15**, **19** und **22** (Lösungsmittel: [D₆]Benzol für **12**, **19**, **22** und [D₈]Toluol für **15**; 25°).

Verbindung	12 (M = Mg)	15 (M = Ca)	18 (M = Sr)	22 (M = Ba)
¹H				
δ(CH ₃)	1,03	1,06	1,07	1,15
δ(CH ₃)	1,23	1,45	1,50	1,53
δ(CH ₂)	2,27	2,53	2,54	2,59
δ(CH ₂)	2,86	2,83	2,87	2,90
¹³C{¹H}				
δ(CH ₃)	15,2	15,5	15,6	15,6
δ(CH ₃)	18,0	21,0	20,9	21,1
δ(CH ₂)	22,8	24,4	24,2	24,3
δ(CH ₂)	26,3	29,3	29,1	29,0
δ(C3, C4)	150,1	143,3	142,9	143,1
δ(C2, C5)	154,7	172,9	173,3	174,0

Mit zunehmender Größe des Pentelatoms erfahren die Atome C2 und C5 eine drastische Tieffeldverschiebung. Beispielsweise beobachtet man für die Barium-bis(tetraethylpentolide) Werte von $\delta = 149,3$ (**20**, E = P), $\delta = 163,3$ (**21**, E = As) und $\delta = 174,0$ (**22**, E = Sb). Bei den Kohlenstoffatomen C3 und C4 ist dieser Gang nicht zu erkennen. Die $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ -Werte der Methylengruppen weisen wiederum einen solchen Trend auf, der aber deutlich abgeschwächt und wenig aussagekräftig ist.

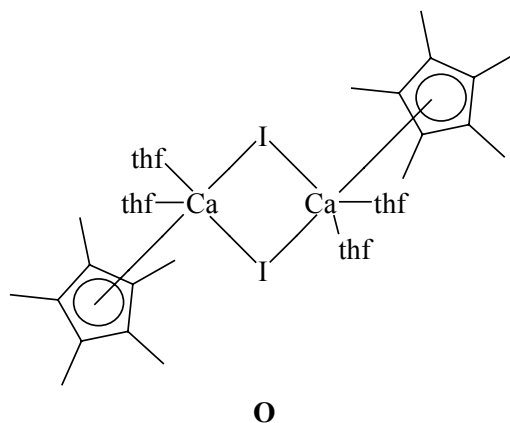
Ähnliche Trends, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt, findet man bei den 1,1'-Dipentelaferrocenen [52]. Auch hier beobachtet man eine zunehmende Tieffeldverschiebung der Ringkohlenstoffatome; beispielsweise betragen die chemischen ¹³C-NMR-Verschiebungen für die α-C-Atome im Octamethyl-1,1'-dipentelaferrocen $\delta = 94,0$ (E = P), 103,8 (E = As) bzw. 105,6 (E = Sb). Die ¹J(P,C)- und ²J(P,C)-Kopplungskonstanten für das entsprechende Phosphaderivat liegen bei 55,2 bzw. 24,4 Hz und sind damit deutlich größer als

bei den an Calcium, Strontium und Barium gebundenen Phospholid-Anionen. Besonders auffällig ist der Unterschied bei den $^2J(\text{P,C})$ -Werten, die bei den Erdalkalimetall-Verbindungen kleiner als 3 Hz sind.

2.3.3 Molekülstruktur von dimerem (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10** und von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium -2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **13** - ein Vergleich

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **13** erhält man durch Kühlen der ungerührten Reaktionslösungen bei +4°C. Die Verbindungen kristallisieren in den Raumgruppen $P2_1/n$ für **10** und $C2/c$ für **13**. Die kristallographischen Daten sowie die Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln 3.5.3 und 3.5.4 zusammengestellt. Bei Verbindung **13** befindet sich im Zwischenraum der Moleküle ein stark fehlgeordnetes THF-Molekül, das isotrop und ohne Berücksichtigung von Wasserstoffatomen verfeinert wurde. Die Verfeinerung der restlichen Schweratome gelang anisotrop. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie an den entsprechenden Kohlenstoffatomen mitgeführt.

Halogenverbrückte Erdalkalimetallverbindungen sind nicht neu, bereits vor über zehn Jahren publizierten Hanusa und Mitarbeiter dimeres $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Ca}(\mu\text{-I})(\text{thf})_2]$ **O** [53], vor zwei Jahren erschienen erste Arbeiten über Verbindungen mit Heterocyclen anstatt substituierten Cyclopentadieniden als cyclischen anionischen Liganden (vgl. Verbindung **B**) [14].



(Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10** kristallisiert als centrosymmetrisches Dimer. Die Molekülstruktur sowie das Nummerierungsschema von **10** sind in Abb. 2.7 dargestellt. Die Atome der durch das kristallographische Inversionszentrum erzeugten zweiten Molekülhälfte sind durch Apostrophe gekennzeichnet. Zentrales Strukturelement ist ein Mg_2Cl_2 -Vierring. Das Magnesiumatom ist von vier Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben, nämlich zwei verbrückenden Chloridanionen, einem η^5 -koordinierten Phospholid-Liganden und einem THF-Molekül. Mit Mg-Cl-Bindungslängen von 242 pm und einem Cl-Mg-Cl'-Winkel von $90,6^\circ$ weist der Mg_2Cl_2 -Cyclus eine nahezu quadratische Form auf. In der Theorie [54] und in der Praxis [21] findet man für das lineare Magnesiumdichlorid 218,3 bzw 218,2 pm. Die Erhöhung der Koordinationszahl am Magnesium- und am Chloratom führt zu dieser erheblichen Verlängerung der Mg-Cl-Bindung im Vergleich mit monomerem MgCl_2 .

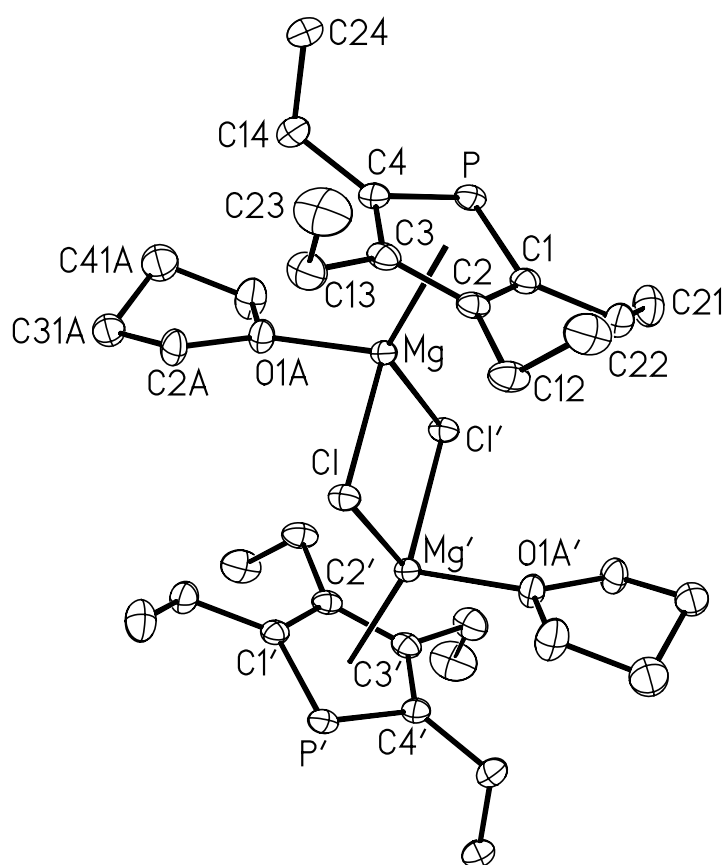


Abbildung 2.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **10**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht berücksichtigt. Die Atome der durch das Inversionszentrum $(-x+1, -y+1, -z+1)$ erzeugten Molekülhälfte sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Die Phospholid-Liganden sind an das Metallzentrum η^5 -koordiniert. Die vier Ringsubstituenten weisen von den Metallatomen weg. Die endocyclischen P-C-Abstände betragen durchschnittlich 177 pm und sind deutlich kürzer als P-C-Einfachbindungen. Die endocyclischen C-C-Abstände besitzen mit einem C1-C2-Abstand von 140,3 pm und mit einem C2-C3-Abstand von 143,2 pm eine Bindungslängendifferenz Δ von 2,9 pm. Ein kleiner Wert Δ ist ein Maß für die Aromatizität des Phospholyanions [23] und deutet auf ein hohes Maß an Delokalisation der negativen Ladung im Ring hin, was bei Verbindung **10** der Fall ist. Vollständigen Bindungslängenausgleich findet man hingegen bei den Ferrocenen. Die Abstände des Magnesiumatoms zu den Ringkohlenstoffatomen variieren zwischen 247,9 und 249,3 pm. Der Mg-P-Abstand liegt bei 262,3 pm und ist damit im Bereich bereits bekannter Magnesium-phosphanid-Verbindungen [55]. Der Abstand der Metallatome zu den Zentren der Phospholyanionen betragen 213,6 bzw 216,3 pm, sie sind nur geringfügig länger als bei heteroleptischen Cyclopentadienyl-magnesiumchlorid-Verbindungen [19]. Der Winkel C1-P-C4 mit fast 90° liegt im charakteristischen Bereich für Phospholyanionen und ist fast identisch mit Verbindung **8** und **E** [10]. Die Abknickung der PC₂-Ebene zur C₄-Ebene beträgt im Mittel $1,6^\circ$, damit sind die heterocyclischen Fünfringe nahezu planar. Eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist Tabelle 2.9 zu entnehmen.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von dimerem (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **13**.

<i>Bindungslängen</i>					
Verbindung 10			Verbindung 13		
Mg1-P1	262,2(7)	Ca1-P1	297,1(2)	Ca2-P2	295,7(2)
Mg1-C1	247,9(2)	Ca1-C17	284,0(7)	Ca2-C29	287,8(7)
Mg1-C2	249,3(2)	Ca1-C18	277,2(7)	Ca2-C30	281,9(7)
Mg1-C3	248,3(2)	Ca1-C19	274,8(7)	Ca2-C31	273,8(7)
Mg1-C4	248,0(2)	Ca1-C20	277,3(7)	Ca2-C32	274,7(7)
Mg1-Cl	241,41(7)	Ca1-Cl1	274,7(2)	Ca2-Cl1	271,78(2)
Mg-Cl'	242,20(7)	Ca1-Cl2	271,8(2)	Ca2-Cl2	270,9(2)
P-C1	177,5(1)	P1-C17	177,2(8)	P2-C29	176,4(8)
P-C4	177,2(2)	P1-C20	175,3(7)	P2-C32	176,2(8)
C1-C2	140,0(3)	C17-C18	139,2(11)	C29-C30	141,6(11)
C2-C3	143,2(3)	C18-C19	142,3(11)	C30-C31	142,9(11)
C3-C4	140,6(3)	C19-C20	141,7(10)	C31-C32	138,9(11)
Mg-O1A	202,3(1)	Ca1-O1	240,7(5)	Ca2-O3	241,4(5)
		Ca1-O2	243,5(5)	Ca2-O4	241,9(5)
<i>Bindungswinkel</i>					
Cl-Mg-Cl'	90,59(2)	Cl1-Ca1-Cl2	78,91(6)	Cl1-Ca2-Cl2	79,08(6)
Mg1-Cl-Mg'	89,4	Ca-Cl1-Ca2	100,14(7)	Ca2-Cl2-Ca1	101,86(7)
C1-P1-C4	89,78(8)	C17-P1-C20	90,4(4)	C29-P2-C32	90,7(4)

In Abb. 2.8 ist die Molekülstruktur von **13** sowie das Nummerierungsschema dargestellt, sie ist mit den bereits bekannten Strukturen von dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-3,4-

dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-arsolidchlorid **B** und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)tetracalcium-bis(cyclopentadienyl)-tetrakis[3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-phospholid]dichlorid **N** [14] ergleichbar. Genauso wie Verbindung **10** kristallisiert **13** als centrosymmetrisches Dimer. Aufgrund des größeren Ionenradius von Ca^{2+} sind die Calciumatome von fünf Liganden umgeben. Das Koordinationspolyeder an den Calciumatomen lässt sich als verzerrte quadratische Pyramide auffassen. Die Grundfläche wird durch die verbrückenden Chloratome und die Sauerstoffatome der koordinierten THF-Moleküle aufgespannt, in der apikalen Position steht das Zentrum der entsprechenden Phospholidliganden. Der zentrale Ca_2Cl_2 -Ring ist mit Cl1-Ca1/2-Cl2 -Winkeln von $78,9^\circ$ bzw. $79,1^\circ$ zu einer Raute verzerrt. Die endocyclischen Ca-Cl-Bindungen sind zwischen 270,9 und 274,7 pm lang und somit deutlich länger bei dem linearen Calciumdichlorid (248,2 pm [21]). Wie schon im Fall von Verbindung **10** bewirkt die Erhöhung der Koordinationszahl am Calciumatom die Verlängerung dieser Bindungen. Die Ca-O-Abstände zu den neutralen Coliganden von durchschnittlich 242 pm liegen im charakteristischen Bereich [56]. Das Phospholyanion ist an das Metallzentrum η^5 -gebunden. Die endocyclischen Bindungsparameter weisen keine erheblichen Abweichungen gegenüber bekannten Metall-Phospholiden auf [23,24]. Alle Ringsubstituenten weisen vom Metallzentrum weg.

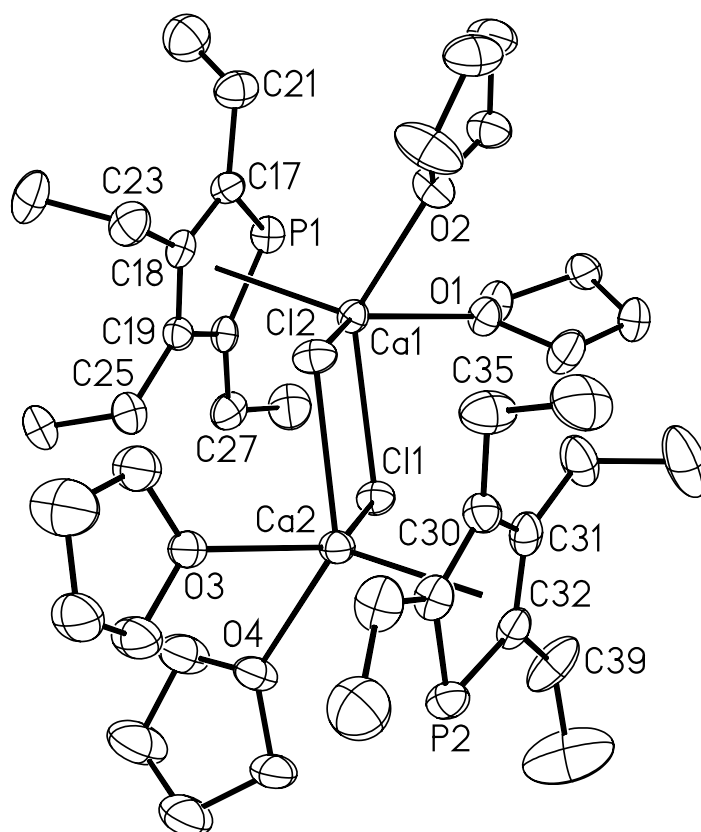


Abbildung 2.8: Strukturmodell und Nummerierungsschemavon **13**, das zwischen diesen Molekülen befindliche THF wird nicht gezeigt. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, auf die Wiedergabe der H-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.

Die Mittelwerte von 1,9 und 2,7 für die Bindungslängendifferenz Δ der endocyclischen C-C-Bindungen weisen auf ein hohes Maß an Ladungsdelokalisation hin. Die P-C-Bindungen der Phospholyanionen liegen mit durchschnittlich 177 pm im Rahmen bekannter Phospholid-Verbindungen und sind deutlich kürzer als P-C-Einfachbindungen. Der Winkel am Phosphoratom beträgt wie bei den bereits vorgestellten Verbindungen **8** und **10** etwa 90° . Die Abstände der Calciumatome Ca1 und Ca2 zu den Kohlenstoffatomen der Phospholid-Anionen liegen zwischen 277,2 pm und 287,8 pm und fallen in den Bereich der Ca-C-Abstände der η^5 -koordinierten Cyclopentadienyl-Einheiten von CaCp_2 mit 273,4 bis 289,3 pm [5]. Zu den Zentren der Phospholyanionen beträgt der Abstand 249,6 bzw 251,6 pm. Im Vergleich mit Verbindung **10** sind die Abstände im Durchschnitt 30 pm länger, was etwa der Zunahme der Metallradien entspricht ($r_{\text{Mg}} = 160$ pm [51], $r_{\text{Ca}} = 197$ pm [51]). Die heterocyclischen Fünfringe sind nahezu planar, die Neigung der PC_2 -Ebene zur C_4 -Ebene beträgt gerundet nur

1,5°. Die Abstände der Metallzentren zu den Phosphoratomen liegen mit 297,1 und 295,7 pm im Bereich von $(\text{thf})_4\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [56].

2.3.4 Molekülstruktur von Barium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) **20**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete gelbe, prismenförmige Einkristalle von Barium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) **20** erhält man durch langsames Abkühlen einer bei Zimmertemperatur gesättigten toluolischen Lösung auf +4°C. Verbindung **20** kristallisiert ohne neutrale Coliganden in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Sämtliche Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel 3.5.4 zusammengefasst. Die Verfeinerung der Schweratome gelang anisotrop, die Wasserstoffatome wurden mit dem „Riding Modell“ berücksichtigt. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema sind in Abb. 2.9 dargestellt.

Das Bariumatom ist η^5 -koordiniert an zwei Phospholid-Anionen, während zwei weitere Phospholid-Liganden über die Phosphorate σ -gebunden auftreten. Die endocyclischen Bindungsparameter weisen auf Aromatizität der Phospholyanionen hin. So beträgt die Bindungslängendifferenz Δ der endocyclischen C-C-Abstände durchschnittlich 3,8 pm und ist somit nur unerheblich größer als bei den Verbindungen **10** und **13**. Die P-C-Abstände mit 177 pm sowie der Winkel C-P-C im fünfgliedrigen Heterocyclus mit 91° liegen im gängigen Bereich für Phospholid-Anionen (vgl. Verbindung **8**, **10**, **13**). Die Abstände vom Metallzentrum zu den Ringkohlenstoffatomen liegen zwischen 306,1 und 318,4 pm und sind somit verglichen mit dem Octaisopropylbarocen, welches Abstände von 292,1 bis 296,0 pm aufweist, deutlich länger [19b]. Grund dafür ist die Erhöhung der Koordinationszahl am Bariumatom durch die zusätzlich η^1 -gebundenen Phospholid-Liganden. Die intramolekularen Ba-P-Abstände betragen 326,6 bzw. 323,4 pm und sind im charakteristischen Bereich der bereits bekannten Barium-phosphanide [57]. Die Abstände der Metallzentren zu den Zentren der Phospholyl-Anionen betragen 288,1 und 285,0 pm und sind etwas größer als beim Decamethylbarocen mit 270,0 und 275,7 pm [19b]. In Verbindung **20** sind die beiden heterocyclischen Ringe gegeneinander verkippt, der Winkel Z-M-Z beträgt 141,8°. Er ist erheblich größer als für die Bis(tetrahydrofuran-*O*)erdalkalimetall-bis(2,5-diphenylphospholide) **H** und **I** mit Winkeln von 127° und liegt zwischen den Winkeln für Decamethylbarocen (131°) und Octatriisopropylbarocen (154°) [20]. Theoretische Berechnungen sagen auch gewinkelte Strukturen für die einfachen Moleküle des Typs MX_2 mit X = OH, NH_2 , CH_3 [58] und C_5H_5 voraus.

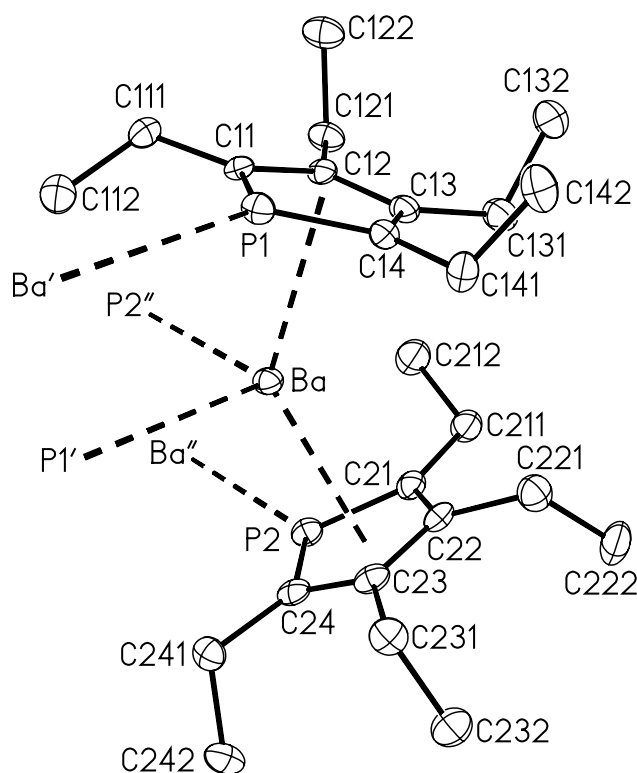


Abbildung 2.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **20**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Koordinationssphäre des Bariumatoms wird durch gestrichelte Linien dargestellt, wobei die mit Apostrophen gekennzeichneten Atome durch kristallographische Inversionssymmetrie erzeugt werden ($P1'$ und Ba' : $-x, -y+2, -z+1$; $P2''$ und Ba'' : $-x+1, -y+2, -z+1$). Mit Z sind die Zentren der Phospholid-Anionen benannt. Auf die Wiedergabe der H-Atome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-P1 326,6(1), Ba-P2 323,4(1), Ba-C11 306,3(3), Ba-C12 306,1(3), Ba-C13 312,3(4), Ba-C14 318,5(4), Ba-C21 312,9(4), Ba-C22 315,3(4), Ba-C23 314,8(4), Ba-C24 312,8(4), Ba-P1' 343,0(1), Ba-P2'' 349,4(1), Ba-Z1 288,1, Ba-Z2 285,0; Bindungswinkel [°]: C11-P1-C14 91,6(2), C21-P2-C24 91,2(2), Z-Ba-Z 141,8°, P1'-Ba-P2'' 104,07(3).

Wie bereits beschrieben ist jedes Bariumatom an zwei Phospholid-Anionen η^5 -koordiniert, während zwei weitere Phospholid-Liganden über die Phosphoratome σ -gebunden auftreten. Dadurch wird ein eindimensionaler Strang ausgebildet, der in Abb. 2.10 wiedergegeben ist. Dabei sind die intramolekularen Ba-P1- und Ba-P2-Bindungen mit etwa 20 pm deutlich kürzer als die Ba-P1'- und Ba-P2''-Abstände zu den η^1 -gebundenen Phospholid-Anionen. Diese Bindungen sind ebenfalls länger als in den bisher untersuchten Phosphaniden des

Bariums [57]. Der Winkel zwischen zwei verbrückenden Phosphoratomen und dem zugehörigen Bariumatom beträgt $104,7^\circ$.

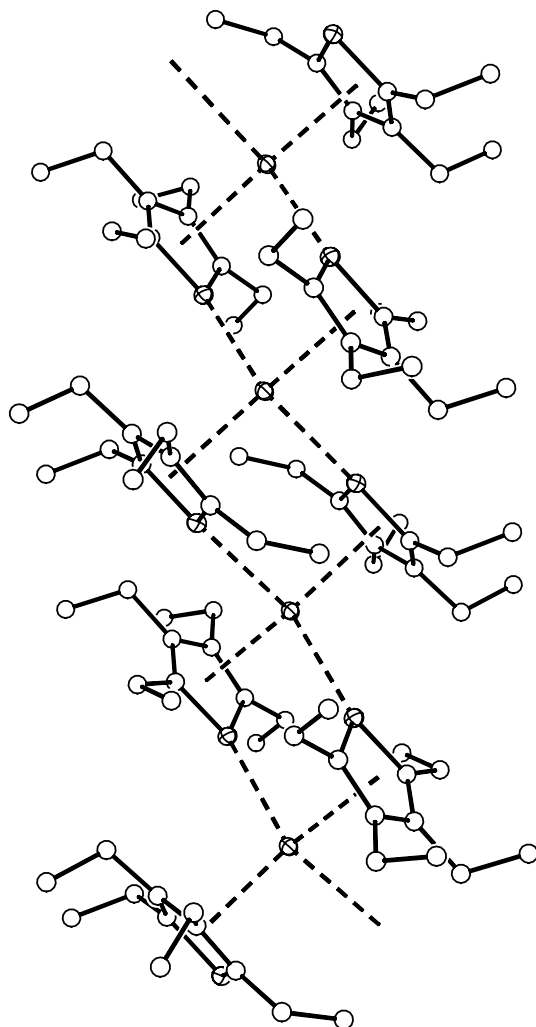


Abbildung 2.10: Darstellung eines Ausschnittes aus dem Strang von **20**. Die Atome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt, auf die Wiedergabe der H-Atome wurde verzichtet.

Der Phospholidligand weist wie bei den hier besprochenen Verbindungen **10** und **13** eine ähnliche Geometrie auf. Die P–C-Bindungslängen liegen im charakteristischen Bereich wie auch bei den eingangs zitierten und an Erdalkalimetalle gebundenen Phospholid-Anionen, sind aber geringfügig größer als bei den schon seit langem bekannten Phosphininen (Phosphabenzolen) [59] und dem 2,4,6-Tri(tert-butyl)-1,3,5-triphosphinin [60].

Die endocyclischen C–C-Bindungen weisen bei den Pentoliden der Erdalkalimetalle einen weitgehenden Bindungslängenausgleich auf; die Unterschiede innerhalb eines Liganden liegen unterhalb von 3 pm. Vollständigen Bindungslängenausgleich findet man wie bereits erwähnt bei den Ferrocenen [61].

2.3.5 Molekülstruktur von Tetrakis(dimethoxyethan-*O, O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose, stabförmige Einkristalle von Tetrakis(dimethoxyethan-*O, O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19** erhält man durch mehrtägiges Lagern einer gesättigten toluolischen Lösung bei +4°C. Verbindung **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Strukturbestimmung und der Reflexintensitäten sind in Kapitel 3.5.6 zusammengestellt. Die Verfeinerung sämtlicher Schweratome gelang anisotrop. Die Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mit dem „Riding-Modell“ mitgeführt. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung 2.12 dargestellt.

Der Molekülkern besteht aus einem $\text{Sr}_{10}(\text{OH})_{14}$ -Polyeder, der zur Verdeutlichung in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Die Ladung des Polyeders wird durch sechs η^5 -koordinierte Arsolid-Anionen ausgeglichen. Die Koordinationssphäre der nicht an aromatische Anionen gebundenen Strontium-Kationen wird durch jeweils ein DME-Molekül vervollständigt. Die Anordnung der Strontiumatome entspricht einem zweifach überkappten Würfel. Die quadratischen Flächen werden von den Sauerstoffatomen O4, O4', O5, O5' überdacht, während oberhalb der Dreiecksflächen die Atome O1, O2, O6, O7 sowie deren symmetrieäquivalente Partner angeordnet sind. Innerhalb der überkappten quadratischen Flächen befindet sich eine weitere Hydroxidgruppe mit O3. Die Abstände der Metallzentren zu den Sauerstoffatomen der koordinierten DME-Moleküle variieren zwischen 267 und 277 pm und liegen im charakteristischen Bereich [56]. Es liegen drei chemisch unterschiedliche Hydroxidgruppen im Metall-Sauerstoff-Käfig vor. O3 im Inneren des Clusters ist fünf-, O4 und O5 sind vierfach koordiniert, O1, O2, O6 und O7 sind nur an drei benachbarte Strontiumatome gebunden. Dementsprechend variieren die Metall-Sauerstoff-Abstände. Für μ_5 -O3-Sr₅ variieren die Abstände zwischen 259 und 268 pm, für μ_4 -O4- und O5-Sr₄ findet man stark unterschiedliche Werte zwischen 260 und 285 pm. Die Metall-Sauerstoff-Abstände

von μ_3 -O1, -O2, -O6 und -O7 liegen im Bereich von 246 und 256 pm und sind aufgrund der niedrigsten Koordinationszahl am kürzesten. Eine Übersicht über die einzelnen Werte gibt Tabelle 2.10.

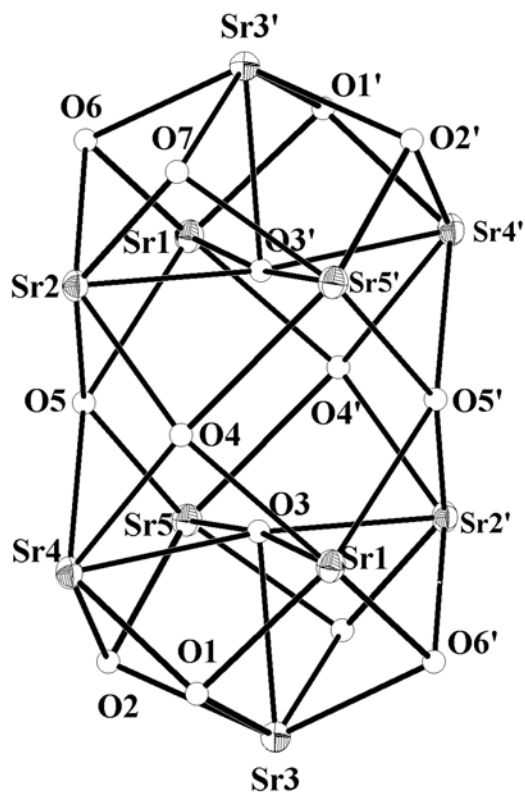


Abbildung 2.11: Teilstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis(dimethoxyethan-*O*, *O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19**. Die Sauerstoffatome sind mit willkürlichen Radien wiedergegeben. Die Thermal ellipsoide der Strontiumatome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Alle mit einem Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch das Inversionszentrum (-x+1, -y, -z) erzeugt.

Eine Einordnung dieser Werte im Vergleich zu bekannten Strontium-Hydroxid-Verbindungen ist schwierig. Ab initio-Berechnungen ergeben für reines Strontium-Hydroxid einen Abstand von 221 pm [58], welcher aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl erheblich kleiner ist. Beim dreikernigen $\text{Sr}_3(\text{OPh})_6[\text{OP}(\text{NMe}_2)_3]_5$ [62] wird ein Sr-O-Abstand von 234 bzw 237 pm für terminale und durchschnittlich 255 pm für die verbrückenden μ_3 -O-Phenolat-Liganden angegeben. Die Winkel innerhalb der Metallkoordinationssphäre liegen zwischen 83-84° für die Verknüpfung μ_3 -O/Sr/ μ_3 -O, die Bindungswinkel μ_3 -O/Sr/ μ_4 -O weisen für die cis-Anordnung den selben Winkelbereich auf. Für die trans-Verknüpfung μ_3 -O/Sr/ μ_4 -O liegen die Winkel bei 140-142°. Die stärkste Abwinkelung findet man für μ_4 -O/Sr/ μ_5 -O in einem

Bereich von 70-72° und für $\mu_3\text{-O/Sr}/\mu_5\text{-O}$ bei 65 bis 67°. Die Auswahl von Werten ist in Tabelle 2.10 zusammengestellt.

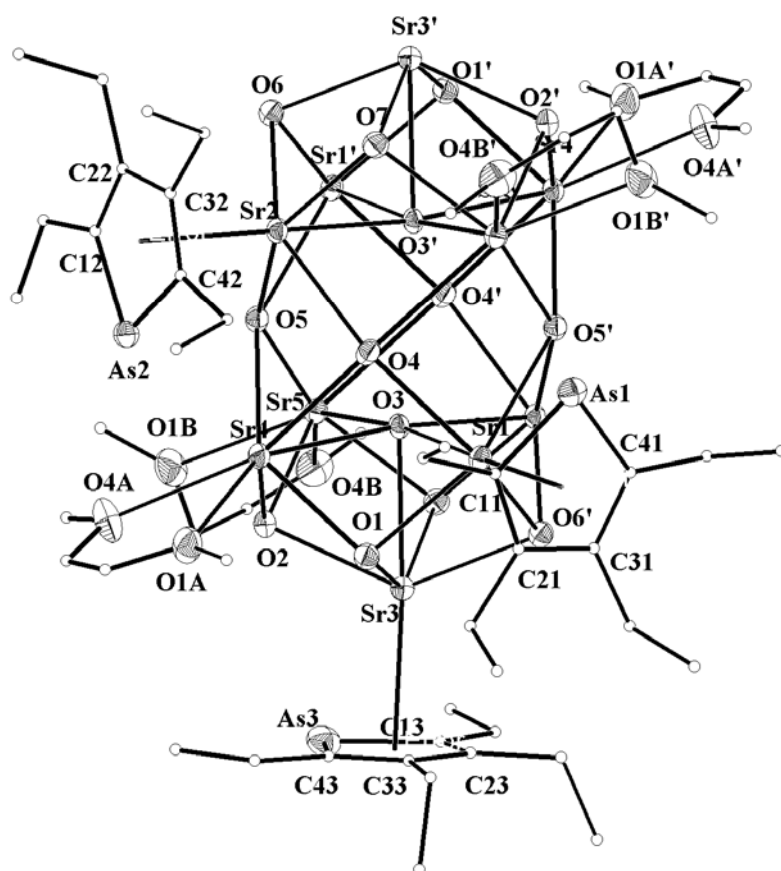


Abbildung 2.12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis(dimethoxyethan-*O,O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19**. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Wiedergabe der durch das Inversionszentrum ($-x+1, -y, -z$) erzeugten Arsolid-Anionen und der Wasserstoffatome verzichtet. Alle mit einem Apostroph gekennzeichneten Atome werden durch das Inversionszentrum ($-x+1, -y, -z$) erzeugt. Die Thermalellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Alle Kohlenstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Die planaren Arsolid-Anionen sind η^5 an die Metallzentren koordiniert. Die As-C-Abstände variieren von 188,0 bis 192,0 pm und liegen zwischen den Werten für As-C-Einfachbindungen (Trimethylarsan: 196 pm; [63]) und einer As-C-Doppelbindung mit 179 pm [11]. Sie weisen keine gravierenden Abweichungen zu den bereits bekannten Strukturen der Erdalkalimetall-Arsolide **B** und **K** auf. Die endocyclischen Bindungsparameter zeigen eine nur geringfügige endocyclische C-C-Bindungslängendifferenz Δ von durchschnittlich 5 pm und liegen somit zwischen den für Thiophen ($\Delta = 5,3$ pm) und Pyrrol ($\Delta = 3,5$ pm)

gefundenen Werten. Die C-As-C-Winkel liegen zwischen 85,7 und 87,4° und damit zwischen den beobachteten Winkeln für das korrespondierende Phospholid-Anion (vgl. Verbindung **10**, **13**, **20**; ca 90°) und dem Stibolid-Anion (vgl. Verbindung **9**; ca. 80°). Sie sind jedoch nahezu identisch mit den Winkeln der hier erwähnten Verbindungen **B** und **K**. Die Metall-Arsen-Abstände mit 322,3 pm sind aufgrund der Ionenradien ($r_{\text{Ca}} = 197 \text{ pm}$ [51], $r_{\text{Sr}} = 215 \text{ pm}$ [51]) deutlich länger als bei den Calcium-Arsoliden **B** und **K** mit durchschnittlich 308 pm sowie bei den Strontium-Arsaniden wie dem $(\text{thf})_4\text{Sr}[\text{As}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [64] mit Sr-As-Abständen von 310,2 und 314,6 pm. Mit 293,0 bis 309,6 pm liegen die Metall-Ringkohlenstoffatom-Bindungslängen zwischen den Abständen der Erdalkalimetall-Phospholide von Calcium **13** und Barium **20** (M-C-Abstände: **13** = 277 bis 287 pm; **20** = 306 bis 318 pm). Die Zentren der fünfgliedrigen Heterocyclen weisen zu den Metallzentren Abstände von 269,9 bis 275,2 pm auf, die ebenfalls zwischen den Werten der Verbindungen **13** und **20** liegen.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Tetrakis(dimethoxyethan-*O*, *O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakis(dihydroxid) **19**.

<i>Bindungslängen</i>					
Sr1-O1	246,9(5)	Sr2-O3'	260,0(5)	Sr3-O1	255,6(5)
Sr1-O3	258,9(5)	Sr2-O4	261,2(5)	Sr3-O2	251,2(5)
Sr1-O4	259,6(5)	Sr2-O5	269,5(5)	Sr3-O3	271,2(5)
Sr1-O5'	278,2(5)	Sr2-O6	248,9(5)	Sr3-O6'	255,0(5)
Sr1-O6'	249,1(5)	Sr2-O7	246,0(5)	Sr3-O7'	253,3(5)
Sr1-As1	322,2(11)	Sr2-As2	322,3(11)	Sr3-As3	322,4(12)
Sr1-C11	309,6(8)	Sr2-C12	301,6(8)	Sr3-C13	300,8(9)
Sr1-C21	304,1(8)	Sr2-C22	300,2(7)	Sr3-C23	293,0(8)
Sr1-C31	297,8(8)	Sr2-C32	303,3(8)	Sr3-C33	292,8(8)
Sr1-C41	298,5(8)	Sr2-C42	304,9(8)	Sr3-C43	301,5(8)
Sr1-Z1	274,6	Sr2-Z2	275,2	Sr3-Z3	266,9
<i>Bindungswinkel</i>					
O1-Sr1-O6'	84,4(17)	O7-Sr2-O3'	69,81(14)	O1-Sr3-O3	67,19(15)
O6'-Sr1-O3	70,47(15)	O4-Sr2-O6	143,12(16)	O2-Sr3-O7'	81,52(17)
O3-Sr1-O5'	72,13(15)	O6-Sr2-O5	143,22(16)	O7'-Sr3-O6'	81,11(17)
C11-As1-C41	87,1(4)	C12-As2-C42	85,7(4)	C13-As3-C43	86,4(2)

2.4 Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]

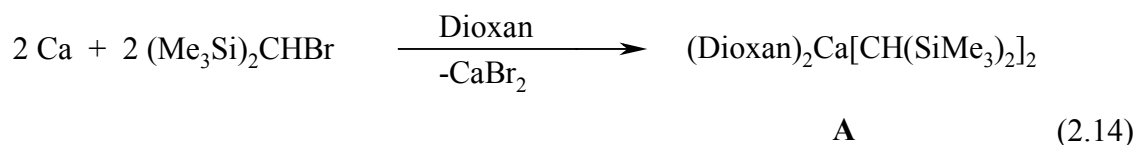
2.4.1 Einleitung

Moleküle mit schweren Erdalkalimetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen erwecken schon seit vielen Jahren das Interesse zahlreicher Arbeitsgruppen [65]. Schon vor einigen Jahren wurde die Erwartung geäußert [66], dass Alkylverbindungen der schweren Erdalkalimetalle eine Erweiterung der Palette metallorganischer Reagentien darstellen sollten. Die Anwendung von Dibenzylbarium als Polymerisationsstarter sei hier beispielhaft erwähnt [67], obwohl auch hier ähnlich wie in anderen Benzylverbindungen [68] side-on gebundene Benzylanionen vorliegen sollten. Seit Anfang unseres Jahrhunderts zählen die Grignard-Verbindungen zu den weitverbreitetsten Reagentien in der präparativen Chemie. Sie und die Lithium-Organyle zeichnen sich durch leichte Zugänglichkeit und hohe Reaktivität aus. Verbindungen mit Kohlenstoff-Calcium, -Strontium und -Barium-Bindungen sollten eine erhöhte Reaktivität und Anwendungsmöglichkeit im Vergleich zu den bekannten Lithium- und Magnesium-Organyle bieten. Die Synthese dieser Verbindungen bereitet jedoch Schwierigkeiten. Aufgrund der relativ großen Ionenradien, der niedrigen Elektronegativität und der daraus resultierenden hohen Reaktivität ist die Chemie durch sterische Wechselwirkungen bestimmt. Man ist gezwungen, die reaktiven Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen durch Wahl geeigneter Substituenten abzuschirmen. Die Schwierigkeiten in der Synthese von reinen Dialkylerdalkalimetall-Verbindungen bestehen in der niedrigen Reaktivität der Metalle einerseits und der Unlöslichkeit der Verbindungen auf der anderen Seite [20]. Jedoch führen gelöste metallorganische Spezies aufgrund der angesprochenen hohen Reaktivität oft zu Etherspaltungen, wie am Beispiel von dimerem Calcium-bis(trimethylsilyl)amid-tetrakis(trimethylsilylmethyl)aluminat gezeigt werden konnte [16].

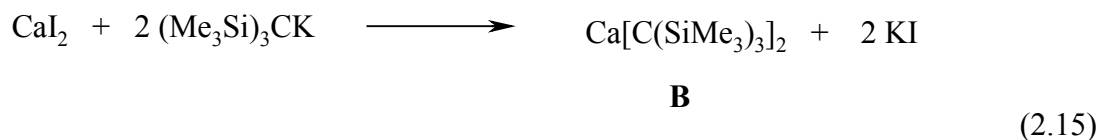
So stehen den weitverbreiteten Erdalkalimetallocenen [19] nur wenige Vertreter mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen gegenüber. Wenn möglich, wird die negative Ladung am Liganden delocalisiert wie für 2-Pyridylbenzyl [69], 2,4-Di(tert-butyl)pentadienyl [70] oder 1,3-Bis(trialkylsilyl)allyl [71] gezeigt wurde. Dies hat eine multihapto Koordination der Erdalkalimetallzentren zur Folge. Um lösliche Verbindungen zu erhalten, sind die Wahl einer geeigneten sperrigen aliphatischen Gruppe zum Schutz des Metallzentrums und auch die Koordination von neutralen Lewis-Basen passende Strategien.

Erst 1991 wurde der erste strukturelle Vertreter dieser Klasse von Lappert und Mitarbeitern publiziert [72]. Durch Cokondensation von Calcium und Brom-bis(trimethylsilyl)methan

gelang die Synthese von Bis(dioxan)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)methanid] **A** (vgl. Gl. 2.14). Die gefundene Ca-C-Bindungslänge von 248,3 pm korreliert mit dem theoretisch berechneten Wert für Dimethylcalcium [58].

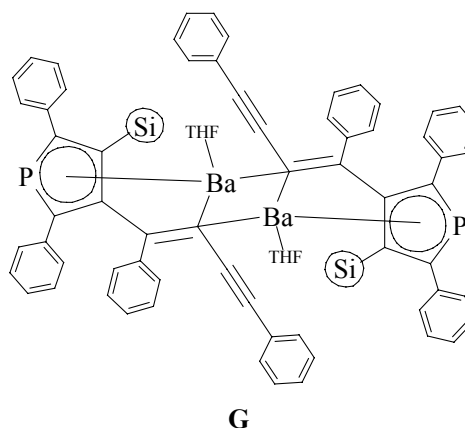
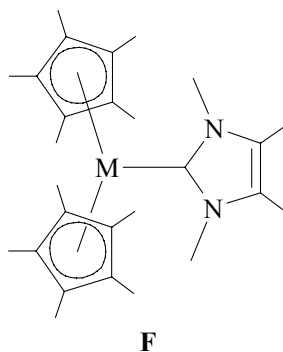
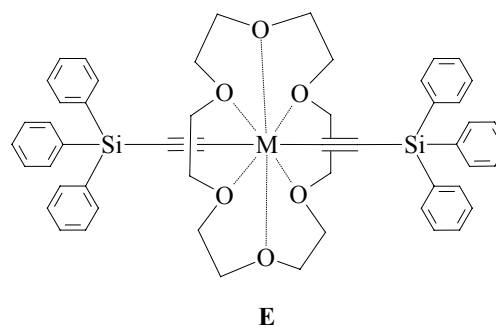
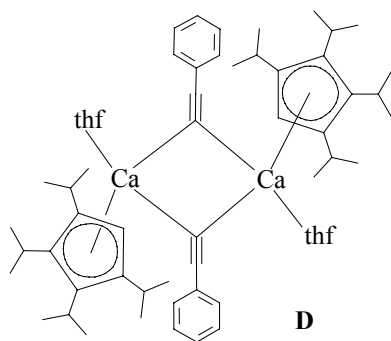
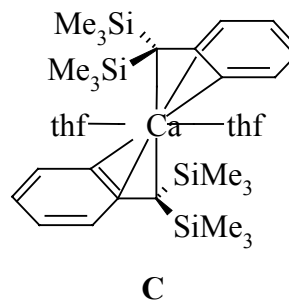
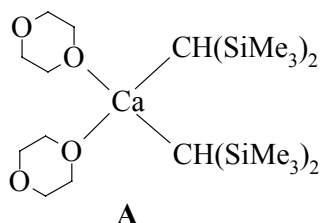


Die Cokondensationstechnik ist eine aufwendige präparative Methode, doch ist sie zum Aktivieren von reaktionsträgen Erdalkalimetallen die effektivste Methode. Durch den Einsatz von wasserfreien Halogeniden der Erdalkalimetalle kann darauf verzichtet werden und eine Chemie in Lösung ist möglich. So gelang Eaborn, Smith und Mitarbeitern [73] durch die Metathesereaktion von Calciumiodid und zwei Äquivalenten Kaliumtris(trimethylsilyl)methanid in Benzol die Synthese von Calciumbis[tris(trimethylsilyl)methanid] **B** laut Gleichung (2.15).



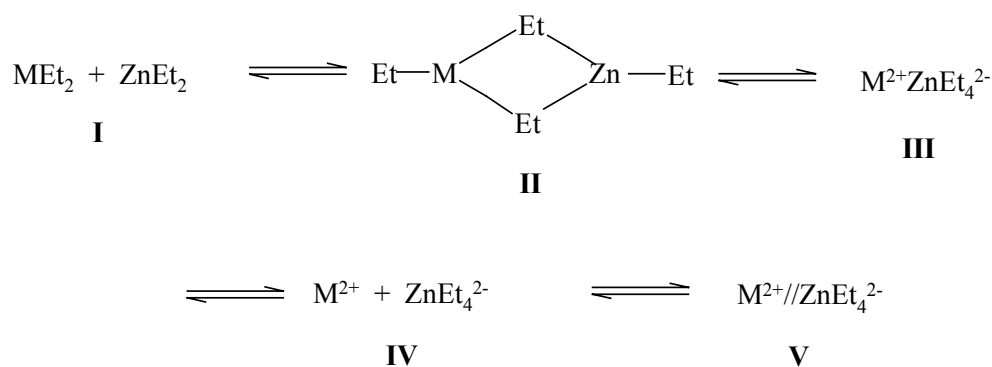
Erst kürzlich wurde die Synthese des THF-Addukts von Bis[bis(trimethylsilyl)benzyl]calcium **C** [74] publiziert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung der Bildung einer σ -Ca-C-Bindung durch Verteilung der negativen Ladung über *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatom des Aromaten unter Bildung eines Allylsystems ausweicht. Durch Synthese der zu **B** isoelektronischen Erdalkalimetallamide [75] konnte man auf die Metallierung als Synthesemethode zurückgreifen. So gelang seit Beginn der 90er Jahr durch den Einsatz geeigneter CH-acider Verbindungen die Synthese weiterer Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Verbindungen. So synthetisierten Burkey und Hanusa [76] durch Metallierung von Phenylacetylen mit $(\eta^5\text{-}^i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ das THF-Addukt von $[(\eta^5\text{-}^i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{Ca-C}\equiv\text{C-Ph}]_2$ **D**. Verwendet man anstatt der heteroleptischen Amide die Erdalkalimetallbis[bis(trimethylsilyl)amide], gelingt die Darstellung von Erdalkalimetallacetylid. Durch Verwendung von Triphenylsilylacetylen als CH-acide Komponente in Gegenwart von 18-Krone-6 konnte man die Verbindungen des Typs **E** erhalten [77]. Metall-Kohlenstoff- σ -

Bindungen wurden auch für die Carben-Addukte der Decamethylerdalkalimetallozene **F** gefunden [78]. Das dimere Bariumderivat **G** enthält als zentrales Strukturelement einen Ba_2C_2 -Cyclus mit Ba-C-Bindungslängen von 288 und 307 pm [30] (vgl. auch Kapitel 2.1).



Zinkate sind als Verbindungsklasse seit vielen Jahren von großem Interesse [79]. Die Transmetallierung von Dialkylzink durch Barium wurde schon vor 55 Jahren von Gilman und Mitarbeitern untersucht. Bariummetall wurde mit Diethyl- [80] und Dibutylzink [81] zur Reaktion gebracht und die Verbindungen als $\text{BaR}_2 \cdot \text{ZnR}_2$ beschrieben. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung führte Kaufmann ungefähr 25 Jahre später durch. Es wurde gezeigt, dass die Alkyl-Gruppen innerhalb der NMR-Zeitskala chemisch und

magnetisch äquivalent sind [82]. Kaufmann und Mitarbeiter [83] untersuchten das in Lösung vorhandene Gleichgewicht und zogen die freien Alkyl-Verbindungen BaR_2 und ZnR_2 (**I**), den Zwischenstufen-Komplex BaZnR_4 (**II**), das Kontaktionenpaar $\text{Ba}^{2+}\text{ZnR}_4^{2-}$ (**III**) [welches auch solvatisiert vorliegen kann (**IV**)], sowie die freien Ionen Ba^{2+} und ZnR_4^{2-} (**V**) in Betracht (vgl. Schema 2.3). Die ionischen Spezies dominieren in polaren Lösemitteln, während in unpolaren Solventien hauptsächlich **I** und **III** vorliegen. Bei der Zugabe von Pyridin zur Zinkat-Lösung scheidet sich ein roter Niederschlag ab, für den Kaufmann und Mitarbeiter [83] die Bildung einer Mischung von $(\text{py})_2\text{ZnR}_2$ und $(\text{py})_2\text{BaR}_2$ vorschlugen. Das Hauptinteresse der Autoren galt damals der Anwendung dieser Verbindungen als Polymerisationsstarter für Isopren [84].

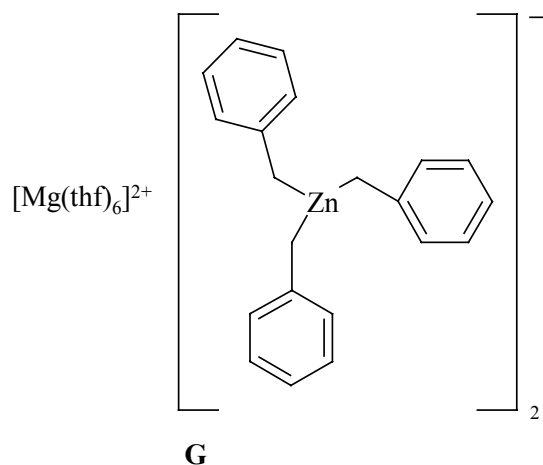


Schema 2.3: Gleichgewicht in einer Lösung mit MR_2 und ZnR_2 ($\text{M} = \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Ethyl, Butyl}$).

Für Calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)amino]zinkat} wurde die Lösemittelabhängigkeit mit NMR-spektroskopischen Experimenten aufgeklärt [85]. Während in nicht donorfähigen Lösemitteln das Gleichgewicht auf der Seite von CaR_2 und ZnR_2 liegt, stabilisieren Lewis-Basen wie THF oder 1,2-Dimethoxyethan das Zinkat $\text{Ca}\{\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\}_2$ aufgrund der koordinativen Sättigung des elektropositiven Metallzentrums durch die Sauerstoffatome. Für das Auftreten der Spezies **II** (Komplex), **III** (Kontaktionenpaar) und **V** (solvatisiertes Ionenpaar) konnten keine Hinweise gefunden werden.

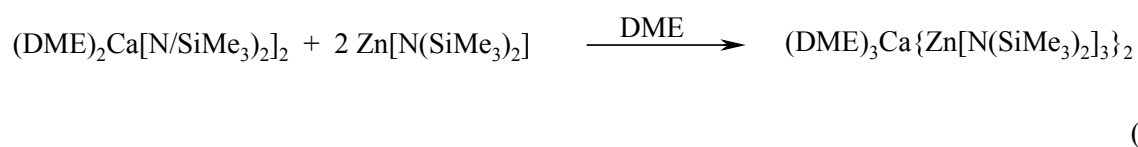
Bekannt sind strukturell charakterisierte Trialkylzinkate der Erdalkalimetalle für Magnesium. Jedoch sind unseres Wissens nach bisher keine Veröffentlichungen über die schweren Metalle der zweiten Gruppe erschienen. Die Magnesium-Zinkate kristallisieren als solvensgetrennte Ionenpaare mit trigonal planar umgebenen Zinkatomen. Während in den Triphenyl- und Tris(2,4,6-trimethylphenyl)zinkat-Anionen [86] die C-Zn-C-Winkel nahezu gleich sind, wurden für das Tribenzylzinkat-Anion **G** stark unterschiedliche C-Zn-C-Winkel von

112,8(1)°, 119,0(1)° und 128,20(9)° beobachtet [87]. In allen Fällen sind die hexakoordinierten Magnesiumatome koordinativ gesättigt und zeigen aus diesem Grund keine zusätzliche Wechselwirkung zu den Zinkat-Anionen.



2.4.2 Darstellung

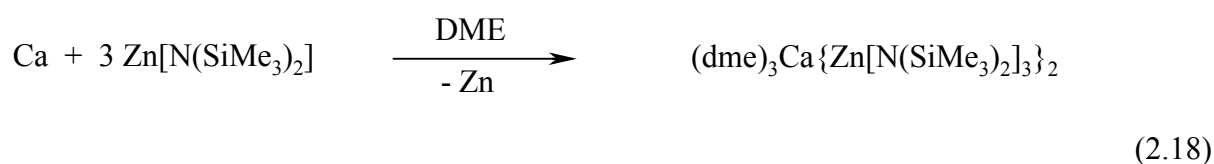
In der Literatur sind mehrere Methoden zur Darstellung von Erdalkalimetallzinkaten beschrieben. Durch die stöchiometrische Addition von (DME)₂Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [88] an Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink in DME lassen sich Tris[bis(trimethylsilyl)amido]zinkate nach Gleichung (2.16) darstellen [85].



Auf dem selben Weg wurde Hexakis(tetrahydrofuran-*O*)magnesium-bis(tribenzylzinkat) **G** dargestellt. Die Reaktion von Mg(CH₂Ph)₂(thf)₂ mit Zn(CH₂Ph)₂ in einem molaren Verhältnis von 1:2 bei Raumtemperatur liefert nach Gleichung (2.17) den Zinkat-Komplex **G** [87]. Versuche, Verbindungen der Zusammensetzung Mg(CH₂Ph)(thf)_nZn(CH₂Ph)₃ und Mg(thf)_nZn(CH₂Ph)₄ durch ein anderes stöchiometrisches Verhältnis darzustellen, gelangen nicht.



Bradley und Mitarbeiter [89] synthetisierten Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] durch Transmetallierung von Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-quecksilber mit Calciummetall in THF, die Bildung von Tris[bis(trimethylsilyl)amido]mercuraten wurde nicht beobachtet. Schon Tochtermann [79] stellte eine zunehmende „at“-Komplexstabilität vom Mercurat zum Zinkat fest. Setzt man hingegen elementares Calcium in DME mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]zink um, scheidet sich im Laufe von mehreren Stunden Zink ab. Der erste, langsam ablaufende Schritt ist auch hier ein Metall-Metall-Austausch, gefolgt von der Abfangreaktion durch das Diamidozink unter Bildung von Tris(dimethoxyethan)calcium-bis{tris[bis(trimethylsilyl)amino]zinkat} [85]. Die Nettoreaktion ist in Gleichung (2.18) aufgeführt.



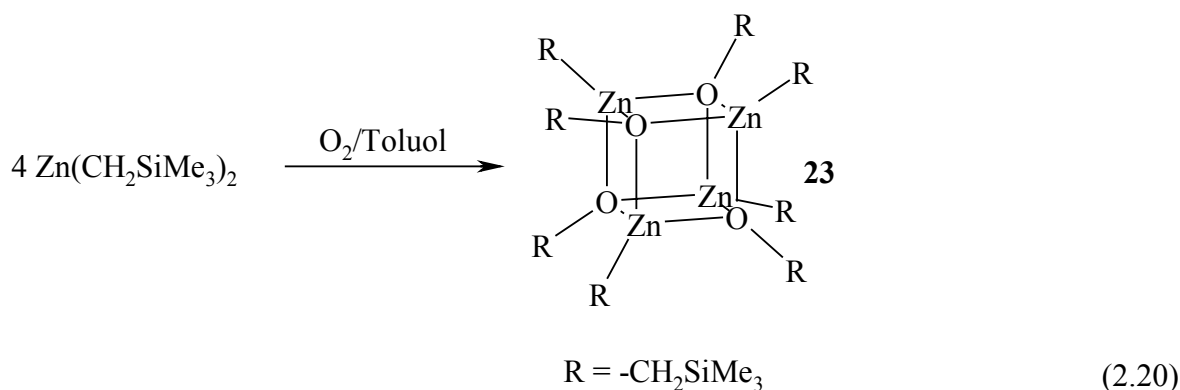
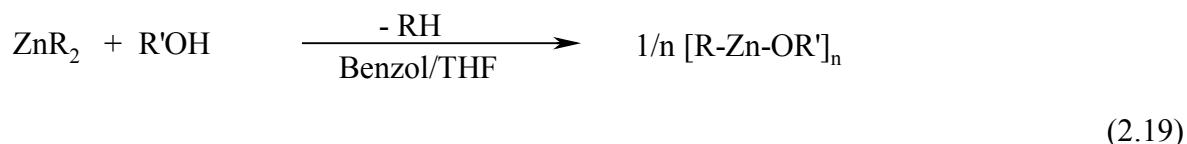
In benzolischer Lösung konnte keine Transmetallierungsreaktion zur Bildung des Zinkats nachgewiesen werden. Die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen einerseits und die Zahl der Komplexliganden andererseits sprechen für das Vorliegen getrennter Ionen in Lösung und im Festkörper.

Die Transmetallierungsreaktion hat den enormen Vorteil, dass man den Einbau von Halogeniden und Pseudohalogeniden in die organometallischen Produkte vermeiden kann. Da man auf die hohe Reaktivität der Erdalkalimetalle bei dieser Reaktion angewiesen ist, werden die Metalle Calcium, Strontium und Barium destilliert [90].

Zwingend ist das Arbeiten mit der Schlenktechnik zum Ausschluss von Wasser und Luft, da alle Verbindungen äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich sind. Lässt man Sauerstoff durch eine Lösung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink [91] in Toluol strömen, isoliert man wie in Gleichung (2.20) illustriert das tetramere Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat **23**.

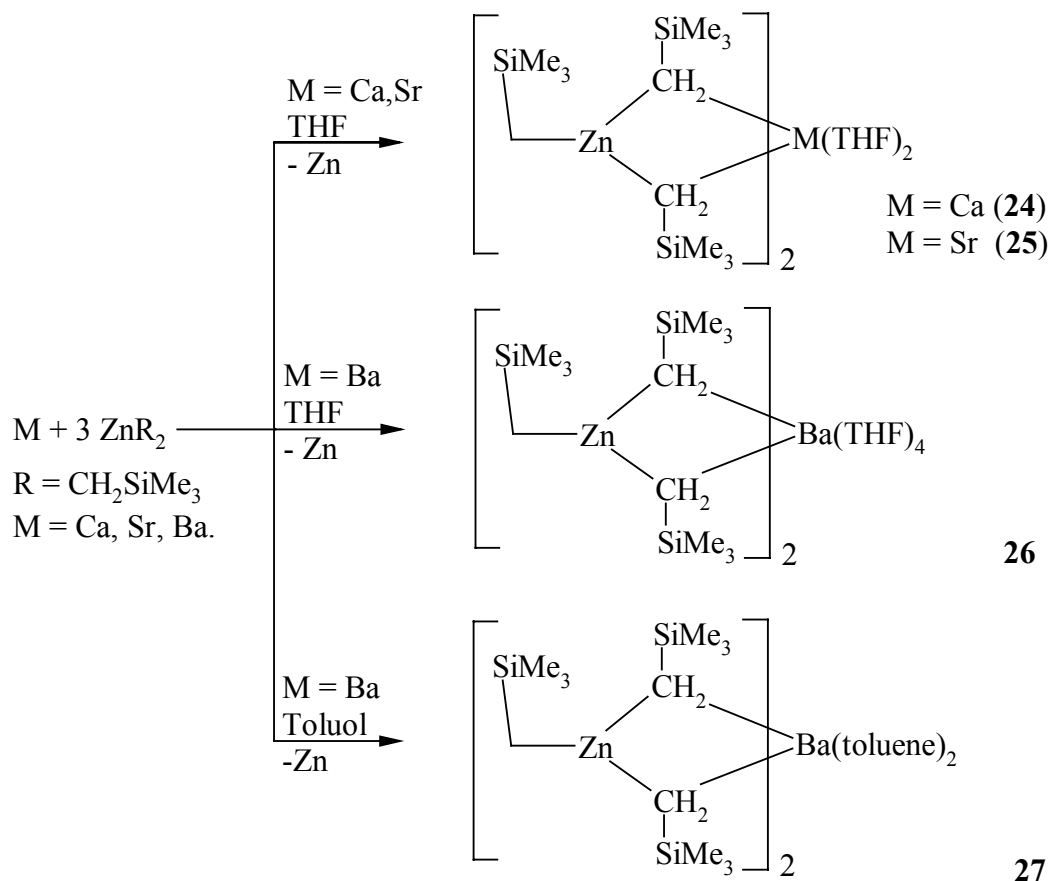
Verbindungen dieses Typs sind nicht neu, bereits vor ca. 30 Jahren erschienen erste Arbeiten, die sich gezielt mit Verbindungen des Typs $[\text{R-Zn-OR}']_n$ beschäftigten [92]. Jedoch wurden

diese Verbindungen nicht durch partielle Oxidation von Dialkylzink, sondern durch Metallierung der entsprechenden Alkohole mit Dialkylzink laut Gleichung (2.19) synthetisiert.

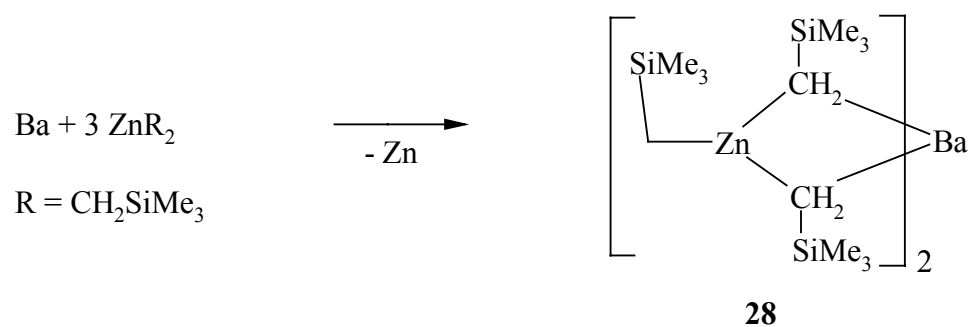


Die Transmetallierungsreaktion von Bis(trimethylsilylmethyl)zink mit Calcium, Strontium und Barium in THF bei Raumtemperatur zu den Erdalkalimetall-bis(trialkylzinkaten) ist nach 24 Stunden abgeschlossen, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt werden konnte. Die Synthese von farblosen Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium- **24**, strontium- **25** und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **26** ist in Schema 2.4 zusammengefasst [93]. Verwendet man an Stelle von THF Toluol als Lösemittel, ist nur noch Barium reaktiv genug, um Bis(trimethylsilylmethyl)zink zu transmetallieren. Aus der gelben Lösung konnten durch Einengen und Kühlen farblose Kristalle von Bis(η^6 -toluol)barium- bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **27** isoliert werden [93] (Vgl. Schema 2.4). Um die Anwesenheit von Lewis-Basen auszuschließen, wurde Heptan als Lösemittel gewählt. Die Transmetallierung gelang wiederum nur mit Barium [vgl. Gl. (2.21)], jedoch konnte das Produkt nicht kristallisiert werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung bestätigte aber die Bildung des solvensfreien Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkats] **28** [93]. Zum Zwecke des NMR-spektroskopischen Vergleichs mit **26** wurde nach Gleichung (2.22) zu **28** tropfenweise THF gegeben. Anstatt der quantitativen Bildung des THF-Addukts **26** bildete sich auch eine kleine Menge von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-

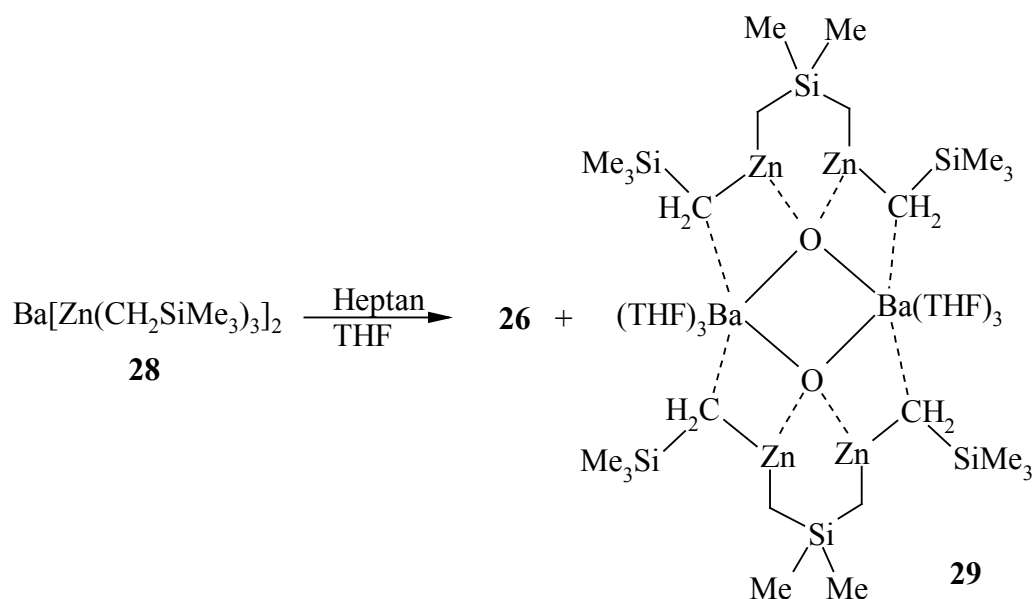
trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] **29** [93] zusammen mit Tetramethylsilan, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.



Schema 2.4: Transmetallierung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink mit den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium in THF und Toluol.



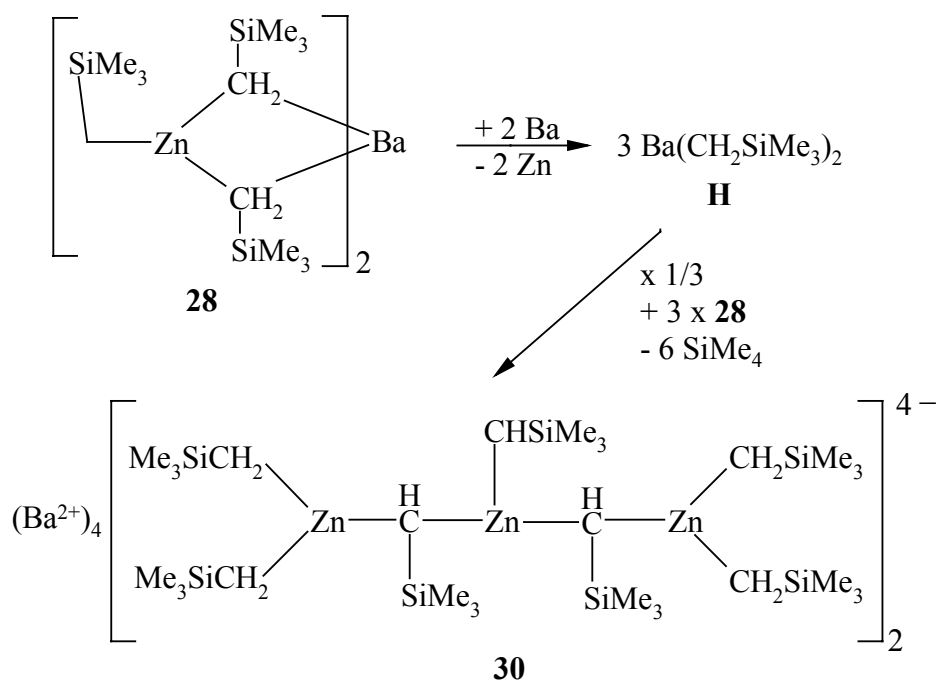
(2.21)



(2.22)

Sowohl die Interpretation von Verbindung **29** als ein Metallierungs-Spaltungsprodukt von THF als auch die Reaktion von **28** mit einer geringen Menge von Wasser und Luft in Gegenwart von THF sind mögliche theoretische Erklärungen. Das zentrale Merkmal ist ein dimeres Bariumoxid mit jeweils drei THF-Liganden an den Erdalkalimetallzentren. Die neu gebildeten $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{ZnCH}_2)_2\text{SiMe}_2$ -Moleküle entstehen durch intramolekulare Metallierungsreaktion und binden an jedes Sauerstoffatom als chelatisierende zweizählige Lewis-Säure. Eine vergleichbare Metallierungsreaktion eines Lösemittel-Moleküls wurde kürzlich für Kalium-tris(trimethylsilylmethyl)zinkat mit Benzol beobachtet, was zu heteroleptischem Phenyl-bis(trimethylsilylmethyl)zinkat führte [94].

Bei einer Reaktionsführung in Toluol oder THF bilden sich laut Schema 2.4 die entsprechenden Solvat-Addukte des Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkats], während man aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen das coligandenfreie Derivat isoliert. Wenn nun dieses in Heptan suspendierte Zinkat mit weiterem destillierten Barium durch Behandeln mit Ultraschall zur Reaktion gebracht wird, beobachtet man eine Rotfärbung des Ansatzes und die Abscheidung von elementarem Zink. Beim Kühlen dieser Lösung scheiden sich farblose Kristalle des dimeren Dibarium- $\{\text{bis}[\text{bis}(\text{trimethylsilylmethyl})\text{zink}]\text{-tris}(\text{trimethylsilylmethanido})\text{zinkat}\}$ **30** ab, während man in der überstehenden Lösung NMR-spektroskopisch Tetramethylsilan nachweisen kann. Der Bildungsmechanismus dieser Verbindung ist in Schema 2.5 dargestellt.



Schema 2.5: Reaktionsmechanismus der Bildung von dimerem Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30**

Diese drastischen Reaktionsbedingungen führen offensichtlich zu einer Transmetallierung des Tris(trimethylsilylmethyl)zinkat-Anions und zur Bildung von Bis(trimethylsilylmethyl)barium. Diese reaktive und in Lösung deshalb nicht nachweisbare Verbindung metalliert sofort eine Methylengruppe eines Zinkatanions. Dieses hieraus resultierende Dianion wirkt abermals metallierend auf eine Methylengruppe eines Zinkatanions, so daß letztlich das Triszinkat-Tetraanion gebildet wird, das sich aus Heptan dimer als Bariumsalz abscheidet. In Lösung wurde Tetramethylsilan nachgewiesen, während es keine Hinweise auf eine Wasserstoffentwicklung gibt. Zur Verdeutlichung ist Verbindung **30** in Abbildung 2.13 wiedergegeben.

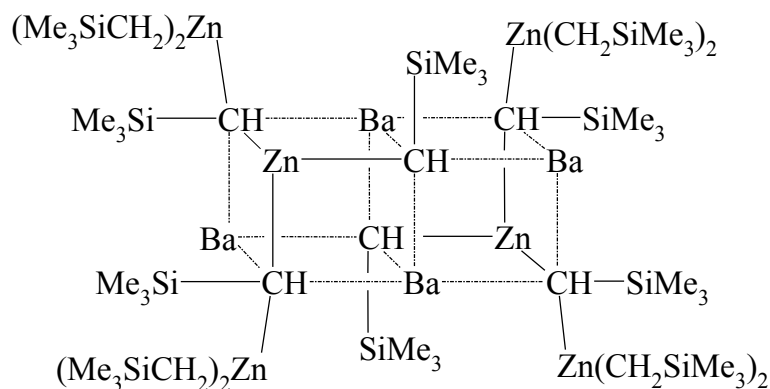


Abbildung 2.13: Konstitution von dimerem Dibariumalkyltriszinckat **30**.

Calcium und Strontium bilden in THF mit Bis(trimethylsilylmethyl)zink quantitativ die entsprechenden Zinkate, Barium hingegen bildet auch in Toluol und Heptan ein Zinkat. Ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht wurde nicht beobachtet. Ebenfalls wurde kein Hinweis auf die Bildung von Zinkaten der Formel $MZnR_4$ gefunden.

2.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten von $[Me_3SiCH_2ZnOCH_2SiMe_3]_4$ **23** liegen im charakteristischen Bereich für diesen Verbindungstyp. Die NMR-Daten des Trimethylsilylmethyl-Restes weisen nur geringfügige Unterschiede zu den für Bis(trimethylsilylmethyl)zink [91] gefundenen Werte auf. Die 1H -NMR-Resonanzen liegen für die Methylengruppen bei $\delta(CH_2) = -0,42$ und die Trimethylsilylgruppen bei $\delta(SiMe_3) = 0,2$. Entsprechendes gilt für die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Werte mit $\delta(CH_2) = -1,77$ und $\delta(SiMe_3) = 3,67$. Eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren die Methylen-Protonen des Trimethylsilylmethoxy-Restes mit einem 1H -NMR-Wert von $\delta = 4,03$. Der Trimethylsilyl-Rest besitzt eine Verschiebung von $\delta = 0,33$. Entsprechendes gilt für die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen mit $\delta(CH_2) = 63,8$ und $\delta(SiMe_3) = 3,8$. Das $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 2,54$ und $\delta = -0,81$.

Die NMR-Daten der Verbindungen **24**, **25**, **26**, **27**, und **28** sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst.

Tabelle 2.11: Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] **24** bis **28**. (Chemische Verschiebungen in [ppm]).

Verbindung	24	25	26	26	27	28
Lösemittel	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	d ₈ .THF	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹H:						
$\delta(\text{CH}_2)$	-0,91	-0,75	-0,7	-1,18	-0,7	-0,71
$\delta(\text{SiMe}_3)$	0,36	0,30	0,32	-0,16	0,16	0,19
¹³C{¹H}:						
$\delta(\text{CH}_2)$	6,79	8,32	10,98	0,96	4,76	6,07
$\delta(\text{SiMe}_3)$	4,16	3,79	3,84	3,71	3,03	3,09
²⁹Si{¹H}:						
$\delta(\text{Si})$	0,45	1,21	1,42		0,7	3,06

Im Vergleich zum Bis(trimethylsilylmethyl)zink [91] führt die Bildung der Zinkate im Allgemeinen nur zu geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung. Die δ_{C} -Werte für die α -Kohlenstoffatome zeigen unterschiedliche Tieffeldverschiebungen verglichen mit $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ $\{\delta(\text{CH}_2) = 3,8$ [91] $\}$. Die THF-Addukte zeigen die größten Abweichungen vom Edukt. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit vom Metallzentrum. Die Calcium-Verbindung **24** weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 6,79$ auf, während die Resonanzen der Strontium- **25** und Barium-Homologen **26** bei $\delta = 8,32$ und $\delta = 10,98$ liegen. Verbindung **27** zeigt mit $\delta = 4,76$ genauso wie das unsolvatisierte Zinkat **28** mit $\delta = 6,07$ eine deutlich geringere Abweichung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink. Die ¹H-NMR-Resonanzen der CH₂-Einheiten aller Zinkate **24-28** sind aufgrund der am ZnC₃-Fragment lokalisierten negativen Ladung leicht ins hohe Feld verschoben. Eine Abhängigkeit vom Metallzentrum ist nicht zu erkennen. Im Gegensatz zu den Tris[bis(trimethylsilyl)amino]zinkaten [85] sind die Trimethylsilyl-Substituenten der Tris(trimethylsilylmethyl)zinkate nahezu unbeeinflusst von

der negativen Ladung. Die Lösemittel-Abhängigkeit für die Zinkate ist erheblich, wie am Beispiel von **26** gezeigt wurde. Löst man die Verbindung in d_8 -THF, registriert man eine extreme Hochfeldverschiebung der α -Methyl-Gruppe von 10 ppm. Dies weist auf ein solvensgetrenntes Ionenpaar in THF hin, während in Toluol und Benzol das Kontaktionenpaar gebildet wird. Diese Erklärung wird bestätigt durch die von Purdy und George gefundenen Werte für Kalium-tris(trimethylsilylmethyl)zinkat [$\delta(\alpha\text{-C}) = 4,41$, $\delta(\alpha\text{-CH}_2) = -1,15$] [94]. Für Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] **29** sind die NMR-Daten in Tabelle 2.12 zusammengefasst.

Tabelle 2.12: NMR-spektroskopische Daten von Bis[tris(tetrahydrofuran)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] **29** (Chemische Verschiebungen in [ppm]).

		(ZnCH ₂ SiMe ₃)	(ZnCH ₂ SiMe ₂)	(ZnCH ₂ SiMe ₃)	(ZnCH ₂ SiMe ₂)
29	¹ H	-0,65	-0,51	0,12	0,30
	¹³ C{ ¹ H}	10,98	7,34	3,84	2,12
	²⁹ Si{ ¹ H}			0,43	1,67

2.4.4 Molekülstruktur von tetramerem Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat **23**

Für eine röntgenographische Untersuchung von Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat **23** geeignete Einkristalle erhält man durch Lagern der ungerührten toluolischen Reaktionslösung bei -20°C . Verbindung **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel 3.5.7 zusammengefasst. Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter U_{eq} der Schweratome sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Bei Verbindung **23** befinden sich zwei voneinander unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Aufgrund deren Ähnlichkeit ist in Abbildung 2.14 nur ein Molekül mit Nummerierungsschema dargestellt und die folgende Strukturdiskussion beschränkt sich auf das abgebildete Molekül. Alle Schweratome, bis auf eine, auf zwei Lagen fehlgeordnete Trimethylsilylgruppe des nicht abgebildeten Moleküls der Elementarzelle konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden

Kohlenstoffatom mitgeführt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2.13 zusammengestellt.

Das Trimethylsilylmethylzinkalkoholat **23** ist tetramer. Das strukturelle Hauptmerkmal ist eine verzerrter Würfel. Die übersichtliche Struktur leitet sich von einer in dieser Chemie grundsätzlich bekannten Zn_4O_4 -Heterocubanstruktur ab [95]. Sowohl die Zinkatome als auch die Sauerstoffatome zeigen stark verzerrte tetraedrische Umgebungen. Die Winkel innerhalb des Würfelgerüsts betragen an den Zinkatomen durchschnittlich $83,6^\circ$ und an den Sauerstoffatomen $96,0^\circ$. Die endocyclischen Winkel sind dementsprechend größer und liegen für die Zinkzentren zwischen $119,0$ und $135,4^\circ$. Gleiches gilt für die Sauerstoffatome mit stark unterschiedlichen externen Winkeln von $113,2$ bis $135,4^\circ$. Diese strukturellen Merkmale decken sich mit den für $[MeZnOMe]_4$ [96] und $[Me_3SiCH_2ZnO(1-Ad)]_4$ [97] beobachteten Werten. Die Zink-Sauerstoff-Bindungslängen betragen durchschnittlich $207,4$ pm und variieren von $204,7$ bis $210,1$ pm. Auch hier sind keine deutlichen Abweichungen zu bereits bekannten Verbindungen des Typs $[RZnOR]_4$ zu beobachten. Ein bemerkenswerter Aspekt der Struktur von Verbindung **23** ist das hohe Maß an Aggregation in Anbetracht der relativ großen Trimethylsilylmethyl-Substituenten.

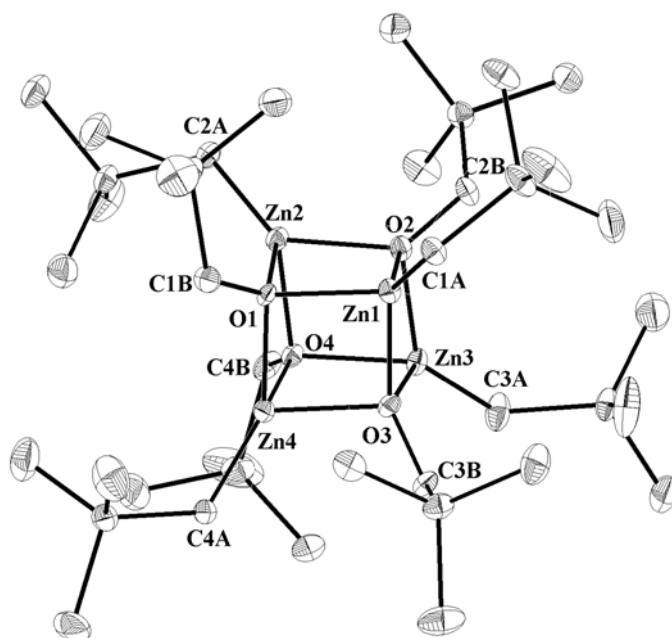


Abbildung 2.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von tetramerem Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat **23**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht wiedergegeben. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **23**.

<i>Bindungslängen</i>			
Zn1-O1	209,4(4)	Zn3-O2	206,6(4)
Zn1-O2	205,9(3)	Zn3-O3	205,9(3)
Zn1-O3	208,6(4)	Zn3-O4	207,6(4)
Zn1-C1A	197,0(5)	Zn3-C3A	194,7(6)
Zn2-O1	205,4(3)	Zn4-O1	204,7(3)
Zn2-O2	209,1(4)	Zn4-O3	210,1(4)
Zn2-O4	206,0(3)	Zn4-O4	208,6(3)
Zn2-C2A	197,1(6)	Zn4-C4A	196,8(5)
<i>Bindungswinkel</i>			
O1-Zn2-O2	82,4(1)	O2-Zn3-O3	85,5(1)
O1-Zn1-O3	82,4(1)	O2-Zn3-O4	83,2(1)
O2-Zn1-O3	84,9(1)	O3-Zn3-O4	85,5(1)
C1A-Zn1-O1	125,5(2)	C3A-Zn3-O2	135,4(2)
C1A-Zn1-O2	131,7(2)	C3A-Zn3-O3	123,0(2)
C1A-Zn1-O3	132,1(2)	C3A-Zn3-O4	128,1(2)
O1-Zn2-O2	82,6(1)	O1-Zn4-O3	83,2(1)
O1-Zn2-O4	83,8(1)	O1-Zn4-O4	83,3(2)
O2-Zn2-O4	82,9(1)	O3-Zn4-O4	84,2(1)
C2A-Zn2-O1	130,0(2)	C4A-Zn4-O1	136,3(2)
C2A-Zn2-O2	134,4(2)	C4A-Zn4-O3	119,0(2)
C2A-Zn2-O4	125,4(2)	C4A-Zn4O4	132,5(2)

2.4.5 Molekülstrukturen von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25**, ein Vergleich

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)-zinkat] **24** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25** erhält man durch Kühlen einer gesättigten toluolischen Lösung bei -20°C . Die isotypen Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln 3.5.8 und 3.5.9 zusammengestellt. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Schweratome für **24** sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die Verfeinerung der Schweratome gelang anisotrop, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie an den jeweiligen Kohlenstoffatomen mitgeführt.

Die Molekülstrukturen und die Nummerierungsschemata der isotypen Verbindungen **24** und **25** sind in den Abbildungen 2.15 und 2.16 dargestellt. Durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugte Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Die wichtigsten Bindungsparameter der Verbindungen **24** und **25** sind in Tabelle 2.14 zusammengestellt.

Die jeweils sechsfach koordinierten Metallzentren zeigen oktaedrische Umgebung mit den THF-Molekülen in einer cis-Anordnung. Der kleine Öffnungswinkel des chelatisierenden Zinkat-Anions führt zu einer Verzerrung des Oktaeders. Die Ca-O- und Sr-O-Bindungslängen liegen mit 238,6(1) pm für **24** und 253,4(4) pm für **25** im erwarteten Bereich [56].

Die Calcium-Kohlenstoffatom-Abstände in **24** betragen 265,5(2) und 271,7(2) pm. Damit sind die Abstände länger als für das Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)methanid] [72] **A** mit vierfach [Ca-C: 248,3(5) pm] [72] und dem [Ca{C(SiMe₃)₃}₂] [73] **B** mit zweifach koordiniertem Calciumatom [Ca-C: 245,9(9)]. Vergleichbar sind die Werte mit dem kürzlich publizierten Bis(trimethylsilyl)benzyl-calcium, das bei η^3 -Koordination des Calciumatoms Ca-C-Bindungslängen von 264,9(2) bis 295,9(2) pm aufweist [74]. Theoretische Berechnungen ergaben für Dimethylcalcium eine Ca-C-Bindungslänge von 248,8 pm [58].

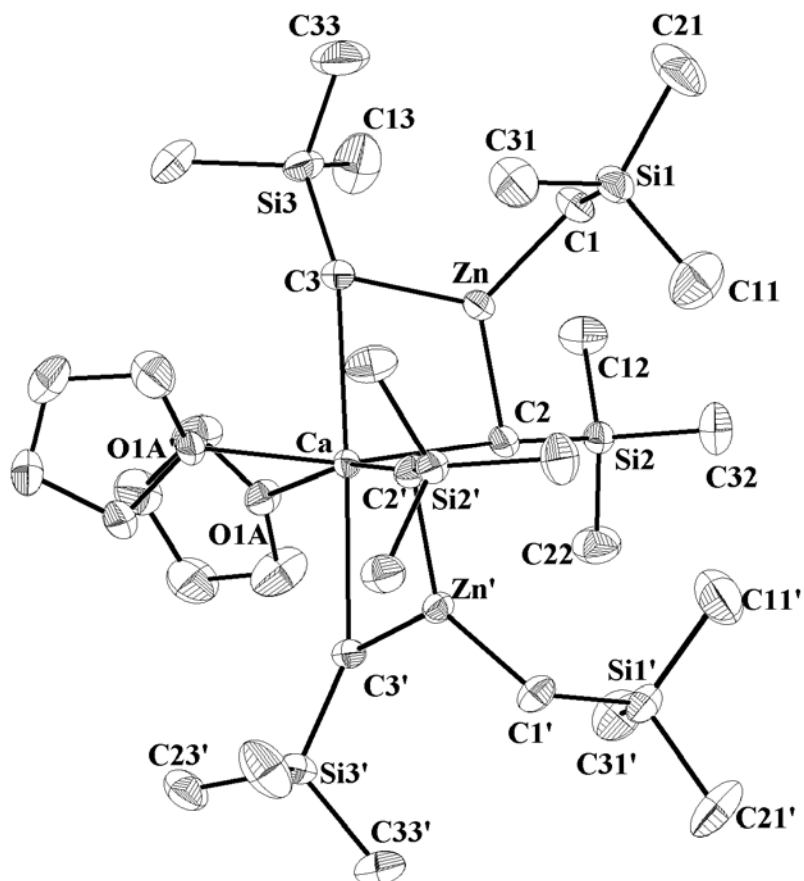


Abbildung 2.15: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermal ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die mit einem Apostroph markierten Atome sind durch C_2 -Symmetrie generiert ($-x+1, y, -z+0,5$).

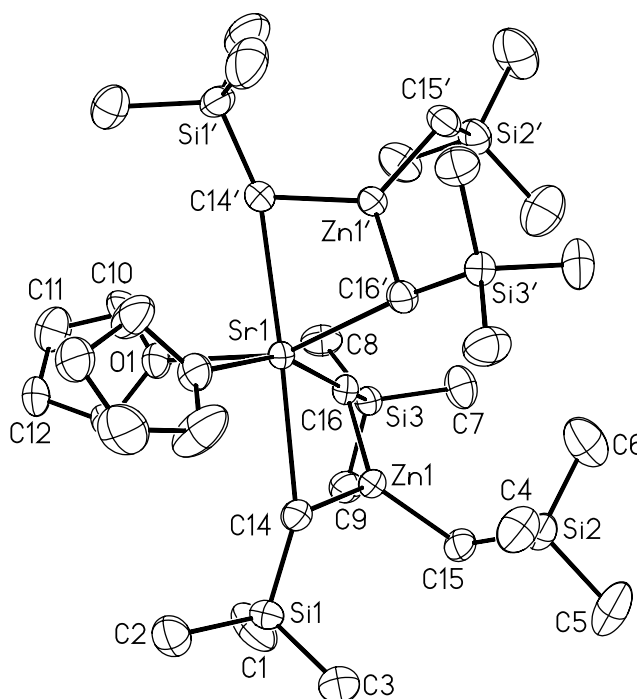


Abbildung 2.16: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die mit einem Apostroph markierten Atome sind durch C_2 -Symmetrie generiert ($-x, y, -z+0,5$).

Die Sr-C-Abstände von Verbindung **25** sind mit 280,6(8) und 285,7(4) pm deutlich länger als für Bis(triphenylsilylethynyl)-strontium (Typ **E**) [Sr-C: 269,2(4) and 272,3(4) pm] [77]. Für Dimethylstrontium ist eine Bindungslänge von 267,3 pm berechnet worden [58]. Die längeren Bindungen zwischen Metall- und Kohlenstoffatomen in **24** und **25** können der höheren Koordinationszahl der Kohlenstoffatome und der Tatsache, dass man die Bindungsverhältnisse am besten als M-C-Zn Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschreibt, zugewiesen werden. Diese M-C-Zn-Bindungen führen zu einer Verlängerung der Abstände vom Zinkatom zu den verbrückenden Methylengruppen (**24**: Zn-C2, Zn-C3; **25**: Zn-C14, Zn-C16) um ca. 10 pm im Vergleich zu den terminalen Methylengruppen Zn-C1(**24**) und Zn-C15(**25**). Die viergliedrigen Ringe MC_2Zn sind gefaltet, die Normalen der Ebenen Ca/C2/C3 und C2/Zn/C3 schließen einen Winkel von $35,8^\circ$ ein, diejenigen der Ebenen Sr1/C14/C16 und Zn1/C14/C16 zeigen einen Wert von $38,6^\circ$.

Die negative Ladung auf den α -Methylengruppen hat die Verkürzung der Si-C-Bindungen verglichen mit den Abständen zwischen Silicium und den Methyl-Kohlenstoffatomen zur Folge. Der Effekt tritt am stärksten für die terminalen Substituenten auf und kann als elektrostatische Anziehung zwischen den negativ geladenen Methylengruppen und dem partial positiven Siliciumatomen verstanden werden, aber auch durch Hyperkonjugation erklärt werden.

Tabelle 2.14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25**.

<i>Bindungslängen</i>			
	24		25
Ca-O1A	238,64(16)	Sr1-O1	253,4(4)
Ca-C2	265,5(2)	Sr1-C14	285,7(7)
Ca-C3	271,7(2)	Sr1-C16	280,6(8)
Zn-C2	208,1(2)	Zn1-C14	207,6(7)
Zn-C1	199,6(2)	Zn1-C15	201,9(6)
Zn-C3	208,0(2)	Zn1-C16	209,5(7)
Si2-C2	185,0(2)	Si1-C14	186,0(8)
Si1-C2	183,2(3)	Si2-C15	182,6(7)
Si3-C3	184,8(2)	Si3-C16	185,5(9)
<i>Bindungswinkel</i>			
O1A-Ca-O1A'	81,39(8)	O1-Sr1-O1'	79,982)
C2-Ca-C3	81,46(7)	C14-Sr1-C16	76,5(2)
C1-Zn-C2	125,63(10)	C14-Zn1-C15	120,1(3)
C2-Zn-C3	114,79(9)	C14-Zn1-C16	114,4(3)
C1-Zn-C3	119,57(10)	C15-Zn1-C16	125,4(3)

**2.4.6 Molekülstrukturen von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-
bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **26** und Bis(η^6 -Toluol)barium-
bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **27****

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-
bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **26** und Bis(η^6 -toluol)barium-
bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **27** erhält man durch Kühlen der gesättigten toluolischen
Lösungen bei -20°C . Die Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen
 $P2_1/n$ (**26**) und $C2/c$ (**27**). Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der
Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln 3.5.10 und 3.5.11
zusammengestellt. Die koordinierten Toluolmoleküle der Verbindung **27** sind stark
fehlgeordnet und nicht anisotrop verfeinert, während die Verfeinerung der restlichen
Schweratome bei beiden Verbindungen anisotrop gelang. Die Wasserstoffatome wurden unter
Vorgabe idealer Geometrie an den jeweiligen Kohlenstoffatomen unter Verwendung des
„Riding-Modells“ mitgeführt. Die Molekülstruktur und die Nummerierungsschemata sind in
den Abbildungen 2.17 für **26** und Abbildung 2.18 für **27** dargestellt.

Das größere Bariumatom zeigt in Verbindung **26** die Koordinationszahl 8. Die Ba-O-
Abstände variieren zwischen 277,9(5) und 287,3(6) pm und liegen im charakteristischen
Bereich [56]. Aufgrund des irregulären Polyeders sind die gemessenen Ba-C-Bindungslängen
von 308,5(7) und 322,8(7) pm deutlich größer als die für das Alkenylbariumphospholid **G**
[30] und das Bis(triphenylsilylethynyl)barium (Typ **E**) [77] beobachteten Abstände. Ebenso
sind die koordinativen Bindungen zwischen einem Carben und Decamethylbarocen **F** mit
einem Wert von 295,2(3) pm kürzer als die Ba-C-Bindungen dieser Drei-Zentren-Zwei-
Elektronen-Ba-C-Zn-Bindungen. Genauso wie in **24** und **25** haben die verbrückenden
Methylen-Gruppen längere Zn-C-Bindungen als der terminal gebundene
Trimethylsilylmethyl-Substituent. Die viergliedrigen BaC_2Zn -Ringe sind gefaltet. Die
Normalen der Ebenen Ba1/C1/C9 und Zn1/C1/C9 schließen einen Winkel von $35,5^\circ$ ein. Der
gegenüberliegende BaC_2Zn -Ring zeigt einen Wert von $40,9^\circ$.

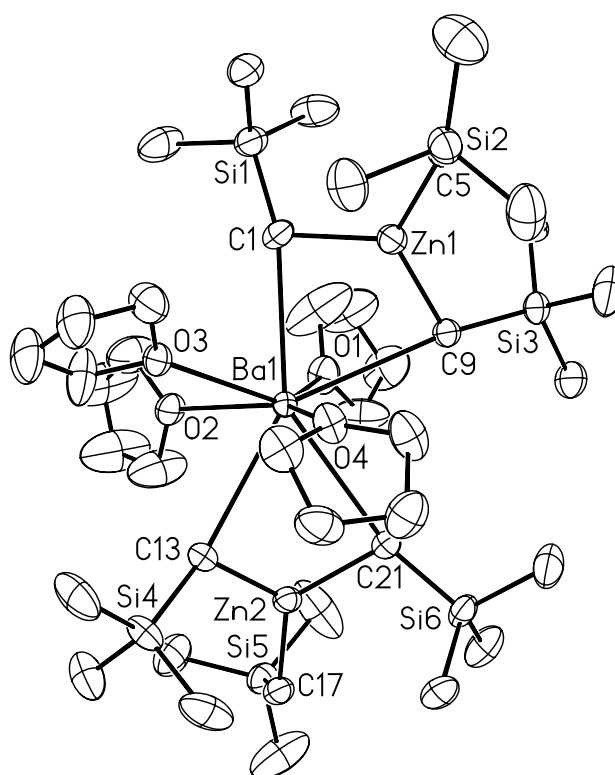


Abbildung 2.17: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **26**. Das Nummerierungsschema ist sinngemäß zu ergänzen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-O1 287,3(6), Ba1-O2 278,2(5), Ba1-O3 286,1(5), Ba1-O4 277,9(5), Ba1-C1 308,5(7), Ba1-C9 322,9(7), Ba1-C13 317,9(7), Ba1-C21 317,1(7), Zn1-C1 212,5(7), Zn1-C5 201,3(8), Zn1-C9 206,6(7), Zn2-C13 206,4(7), Zn2-C17 201,7(7), Zn2-C21 208,2(7), Si1-C1 184,6(7), Si2-C5 184,0(8), Si3-C9 185,0(7), Si4-C13 183,4(7), Si5-C17 183,6(8), Si6-C21 184,8(7).

Bindungswinkel [°]: C1-Ba1-C9 68,5(2), C13-Ba1-C21 66,2(2), C1-Zn1-C5 120,5(3), C1-Zn1-C9 116,1(3), C5-Zn1-C9 123,3(3), C13-Zn2-C17 124,0(3), C13-Zn2-C21 113,5(3), C17-Zn2-C21 122,0(3), Zn1-C1-Ba1 84,4(2), Zn1-C9-Ba1 81,6(2), Zn2-C13-Ba1 83,8(2), Zn2-C21-Ba1 83,7(2).

Im Gegensatz zu **24** und **25** zeigen die Si-C-Bindungslängen bei **26** keine deutlichen Unterschiede zwischen verbrückenden und terminalen Substituenten [Si1-C1: 184,6(7), Si2-C5: 184,0(8), Si3-C9: 185,0(7)].

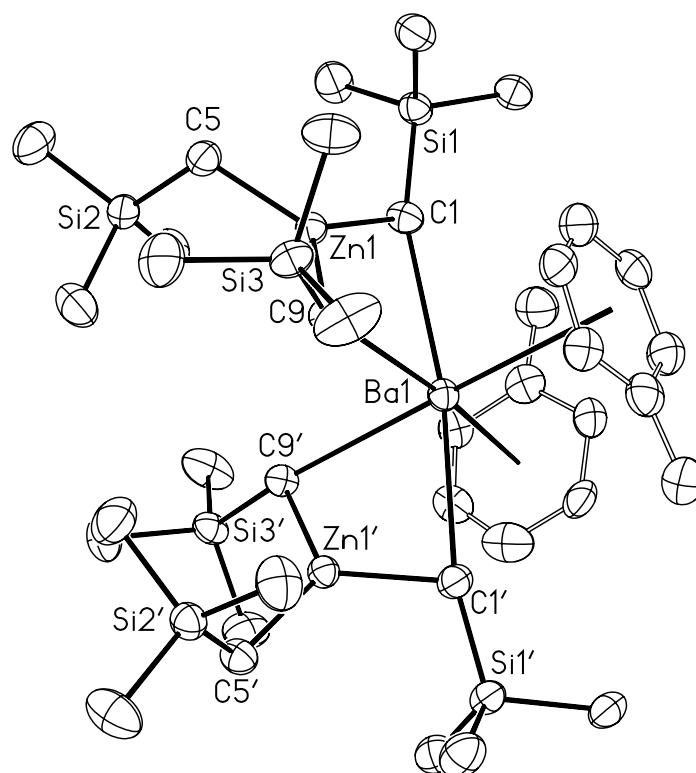


Abbildung 2.18: Molekülstruktur von Bis(η^6 -toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **27**. Das Nummerierungsschema ist sinngemäß zu ergänzen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die mit einem Apostroph markierten Atome sind durch die Symmetrieoperation $(-x, y, -z+0,5)$ generiert. Die Fehlordnung der Toluol-Liganden ist nicht wiedergegeben.

Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-C1 302,8(5), Ba1-C9 305,5(5), Zn1-C1 208,0(5), Zn1-C5 201,2(5), Zn1-C9 207,2(4), Si1-C1 185,1(5), Si2-C5 183,4(5), Si3-C9 185,4(5); Bindungswinkel [°]: C1-Ba1-C9 72,4(1), C1-Zn1-C5 119,6(2), C1-Zn1-C9 119,8(2), C5-Zn1-C9 120,6(2), Zn1-C1-Ba1 80,7(2), Zn1-C9-Ba1 80,1(1).

Das Bariumatom in Verbindung **27** ist an zwei Toluol-Moleküle und zwei Zinkat-Anionen koordiniert. Aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl sind die gemessenen Ba-C-Abstände von 302,8(5) und 305,5(5) pm kürzer als bei **26**. Die side-on Koordination von Toluol-Molekülen an weiche Metallkationen wurde schon früher beobachtet, ein Beispiel von Toluol-Barium-Wechselwirkungen ist für das Barium-trizinn(II)-tetrakis[μ_3 -tri(tert-butyl)silylphosphandiid] [98] beschrieben worden. Die charakteristische Verlängerung der

Zn-C-Bindungen der verbrückenden Methylengruppen ist in diesem Zinkat-Anion ebenfalls zu beobachten. Aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl am Metallzentrum nimmt der Schnittwinkel der Normalen der Ebenen Ba1/C1/C9 und Zn1/C1/C9 einen Wert von $31,8^\circ$ an. Wie in **26** zeigen die Si-C-Bindungslängen keine Abhängigkeit von der terminalen oder verbrückenden Anordnung der Alkylgruppen.

2.4.7 Molekülstruktur von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] **29**

Für eine röntgenspektroskopische Untersuchung geeignete Einkristalle von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan] **29** erhält man in geringen Ausbeuten durch Lagern der Verbindung in einer THF/Heptan-Lösung bei -20°C . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind im Kapitel 3.5.12 zusammengefasst. Eine numerische Absorptionkorrektur führte zur Verbesserung der Gütefaktoren. Bei allen Schweratomen gelang eine anisotrope Verfeinerung. Die Wasserstoffatome wurden unter Annahme idealer Geometrie an den Kohlenstoffatomen mit dem „Riding-Modell“ mitgeführt. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der Verbindung **29** sind in Abbildung 2.19 wiedergegeben. Die durch Inversionssymmetrie erzeugten Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet

Das zentrale Strukturelement ist ein Ba_2O_2 -Ring mit Barium-Sauerstoff-Bindungslängen von 252,4(2) und 257,0(3) pm, damit sind die Bindungen ungefähr 25 pm kürzer als die Ba-O-Abstände zu den koordinierten THF-Liganden. Diese Tatsache ist eine Konsequenz aus der starken elektrostatischen Anziehung zwischen den Dikationen und Dianionen. Aufgrund der kurzen Ba-O-Bindungen beträgt der nicht-bindende $\text{Ba}^{\cdot\cdot}\text{Ba}$ -Abstand nur 389,1(5) pm. Der zentrosymmetrische Ba_2O_2 -Ring mit einem O1-Ba1-O1'-Winkel von $80,1(8)^\circ$ ist aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der großen Dikationen zur Raute verzerrt.

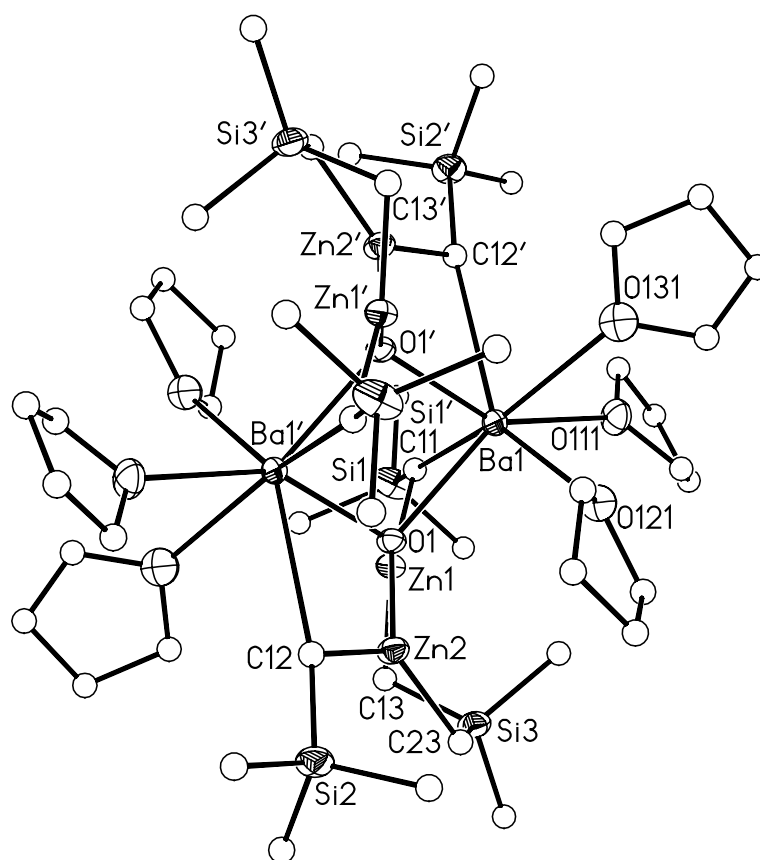


Abbildung 2.19: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)barium(μ_4 -oxid)]-bis[bis(bis(3-trimethylsilyl-2-zinka-propyl)dimethylsilan)] **29**. Durch ein Apostroph gekennzeichnete Atome werden durch das Inversionszentrum (-x, -y, -z) generiert. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% dar. Auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet. Die Fehlordnung der THF-Liganden ist nicht wiedergegeben.

Das Molekül kann als dimeres Bariumoxid mit koordinierten THF-Liganden und einer chelatisierenden zweizähligen Lewis-Säure verstanden werden. Die Zn-O-Bindungen zeigen Werte von 196,4(3) und 197,2(3) pm und sind verglichen mit anderen koordinativen Zn-O-Bindungen sehr kurz [99]. Diese Beobachtung kann der niedrigen Koordinationszahl von 3 an den Zinkatomen zugeschrieben werden. Die Ba1-C11 und Ba2-C12'-Abstände mit Werten von 324,9(4) und 318,5(4) pm sind länger als in Verbindung **26**. Grund dafür ist die Koordination der Dialkylzink-Lewis-Säure an die Sauerstoffatome. Hieraus resultiert im Gegensatz zu den Zinkaten eine geringere negative Ladung auf den Methylengruppen. Wegen

der geringeren intramolekularen Abstoßung der drei anionischen Alkylgruppen sind auch die Zn-C-Bindungen kürzer.

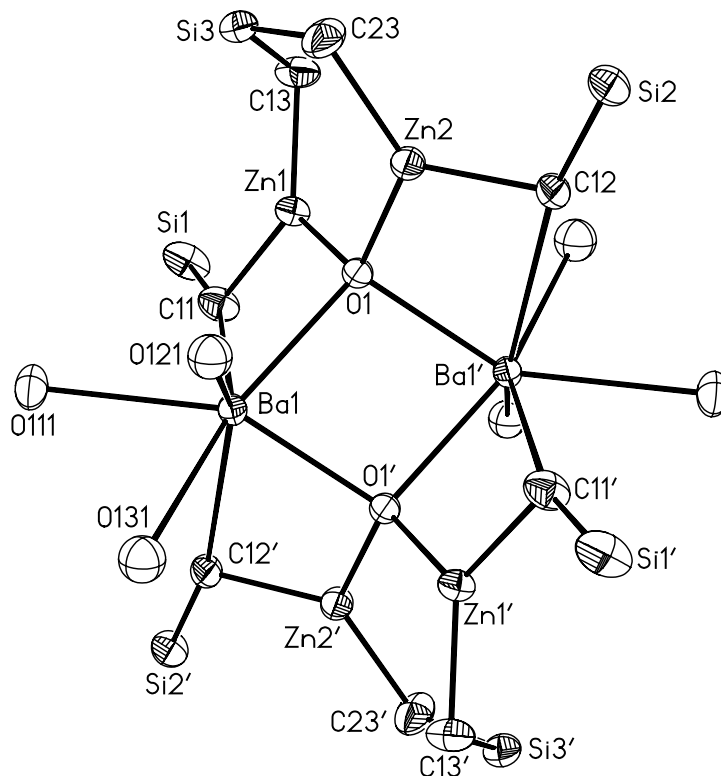


Abbildung 2.20: Struktur des inneren Fragments von **29**. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Wiedergabe der Methylgruppen, der Methyleneinheiten der THF-Liganden und der Wasserstoffatome verzichtet. Die Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% dar. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-O1 257,0(3), Ba1-O1' 251,4(2), Ba1-O111 286,3(3), Ba1-O121 279,7(9), Ba1-O131 282,4(7), Ba1-C11 324,9(4), Ba1-C12' 318,5(4), O1-Zn1 196,4(3), O1-Zn2 197,2(3), Si11-C11 182,9(5), C11-Zn1 202,5(4), Zn1-C13 199,5(4), C13-Si3 184,6(5), Si3-C23 182,1(5), C23-Zn2 200,6(4), Zn2-C12 204,3(4), C12-Si2 183,8(4). Bindungswinkel [°]: O1-Ba1-O1' 80,13(8), O1-Zn1-C11 110,0(2), O1-Zn1-C13 116,5(2), C11-Zn1-C13 132,6(2), O1-Zn2-C12 110,9(1), O1-Zn2-C23 120,1(2), C12-Zn2-C23 129,0(2), Si1-C11-Zn1 112,5(2), Zn1-C13-Si3 103,9(2), C13-Si3-C23 109,1(3), Si3-C23-Zn2 112,3(2), Zn2-C12-Si2 111,9(2).

Das innere Fragment von Verbindung **29** ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Obwohl die zwei Zinkatome von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{ZnCH}_2)_2\text{SiMe}_2$ an das selbe Sauerstoffatom binden, koordinieren die Methylengruppen C11 und C12 an unterschiedliche Bariumzentren. Aufgrund dieser Tatsache ist die Ba_2O_2 -Einheit sterisch abgeschirmt und eine weitergehende Aggregation nicht zu beobachten.

2.4.8 Molekülstruktur von dimerem Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30** erhält man durch langsames Kühlen der geringfügig eingeengten Reaktionslösung auf 5°C. Verbindung **30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Kapitel 3.5.13 zusammengestellt. Die Verfeinerung sämtlicher Schweratome gelang anisotrop, alle Wasserstoffatome der koordinierten Methanidofragmente wurden frei gefunden, die restlichen Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mitgeführt. Das Strukturmodell und das Nummerierungsschema sind in Abbildung 2.21 wiedergegeben. Eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln sind unter den entsprechenden Abbildungen zusammengestellt.

Die Molekülstruktur der Verbindung **30** läßt sich verstehen, wenn man von dem zentralen $Ba_4Zn_2C_6$ -Käfig ausgeht, der als verzerrter Doppelwürfel mit einer gemeinsamen Ba_2C_2 -Fläche aufgefaßt wird. In Abbildung 2.21 ist diese Struktur dargestellt, wobei das zentrale Strukturelement graphisch hervorgehoben ist. Verzerrungen treten einerseits durch eine fast trigonal planare Umgebung von Zn_3 auf (Winkelsumme $\Sigma CZnC$ 357.6°), andererseits sind die Ba-C-Bindungslängen deutlich größer als die Zn-C-Werte. Dieses dimere Alkyldibarium-triszinkat ist auch in der Hinsicht bemerkenswert, dass hier das zweite bisher strukturell untersuchte geminal biszinkierte Alkan [100] vorliegt. In diesem Molekül befinden sich mehrere Kohlenstoffatome mit ungewöhnlich hoher Koordinationszahl und verzerrt oktaedrischer Koordinationssphäre für C2 (Ba1', Ba2, Si2, Zn1, Zn3 und H2), C3 (Ba1, Ba1', Ba2', Si3, Zn3 und H3) und C4 (Ba1, Ba2, Si4, Zn3, Zn5 und H4), wobei die an diese Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome isotrop frei verfeinert wurden. Sowohl diese großen Koordinationszahlen als auch die teilweise auf benachbarten Atomen lokalisierten anionischen Ladungen führen zu sehr großen Zn-C-Bindungslängen von bis zu 215 pm (Zn5-C4), eine Aufweitung um 20 pm im Vergleich zu Dialkylzink [101].

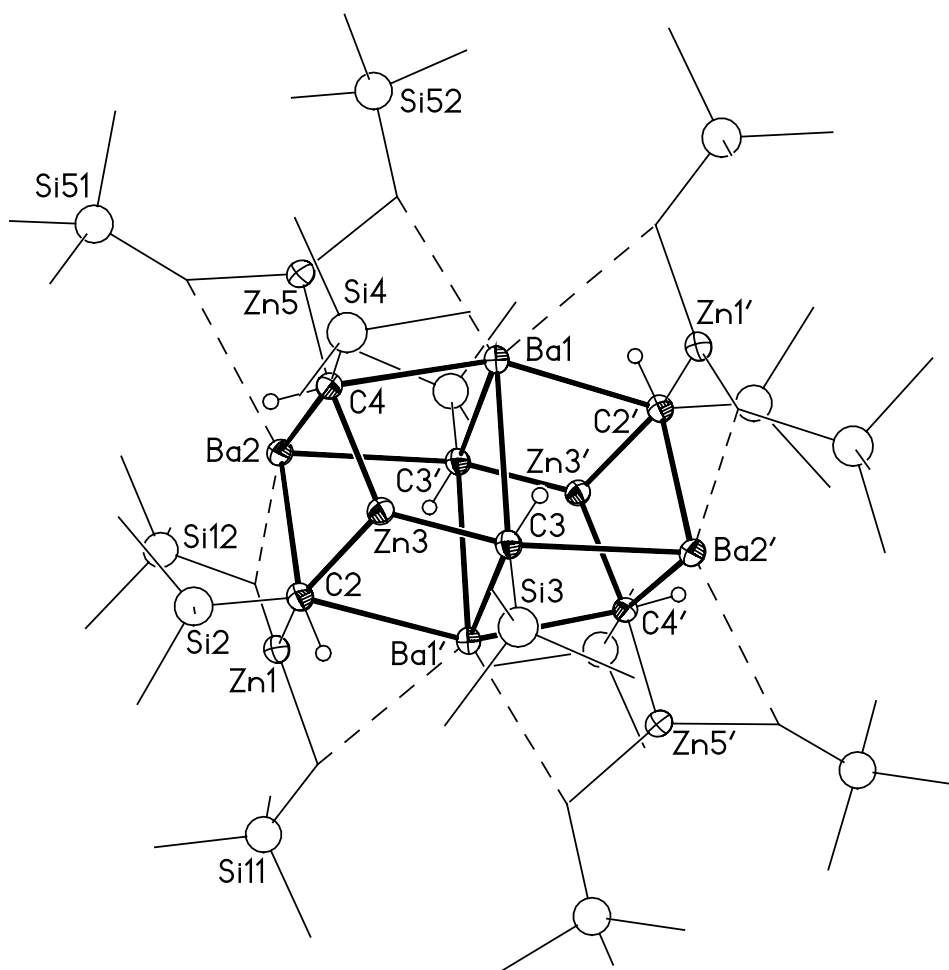


Abbildung 2.21: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 60%, die Si-Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die durch die Punktsymmetrie erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-C2' 299,4(4), Ba1-C3 320,0(4) Ba1-C3' 286,2(4), Ba1-C4 289,8(3), Ba2-C2 283,6(3), Ba2-C3' 302,8(3), Ba2-C4 299,0(4), Zn3-C2 213,0(4), Zn3-C3 207,0(3), Zn3-C4 211,2(4).

Abbildung 2.22 zeigt den tetraanionischen Tris(zinkat)-Liganden von **30**, zur Verdeutlichung der verzerrt oktaedrischen Koordination der Carbanionenzentren sind auch die Bindungen zu den Bariumatomen mit dünnen Linien dargestellt. Im Gegensatz zu den Zn-C-Bindungen zeigen die Si-C-Abstände keine Abhängigkeit von der Koordinationszahl der Kohlenstoffatome. Eine zu erwartende Si-C-Bindungsverlängerung der hypervalenten C-Atome wird durch die elektrostatische Anziehung zwischen den Carbanionen und Siliciumatomen kompensiert.

Die Barium-Kohlenstoff-Bindungslängen innerhalb des Doppelwürfels variieren von 283,6 pm (Ba2-C2) bis 320,0 pm (Ba1-C3). Die Koordinationssphären der Bariumatome werden durch agostische Bindungen zu Methylengruppen vervollständigt, die in Abbildung 2.20 durch unterbrochene Linien symbolisiert werden. Die kürzesten Ba-C-Bindungen liegen im Bereich von σ -Bindungen wie beispielsweise im Kronenether-Komplex von Barium-bis(triphenylsilylacetylid) (285 pm) [77] und im dimerem Alkenylbarium-phospholid (288 und 307 pm) [30] In den Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkaten] [93] hingegen beobachtet man deutlich längere Ba-C-Bindungen.

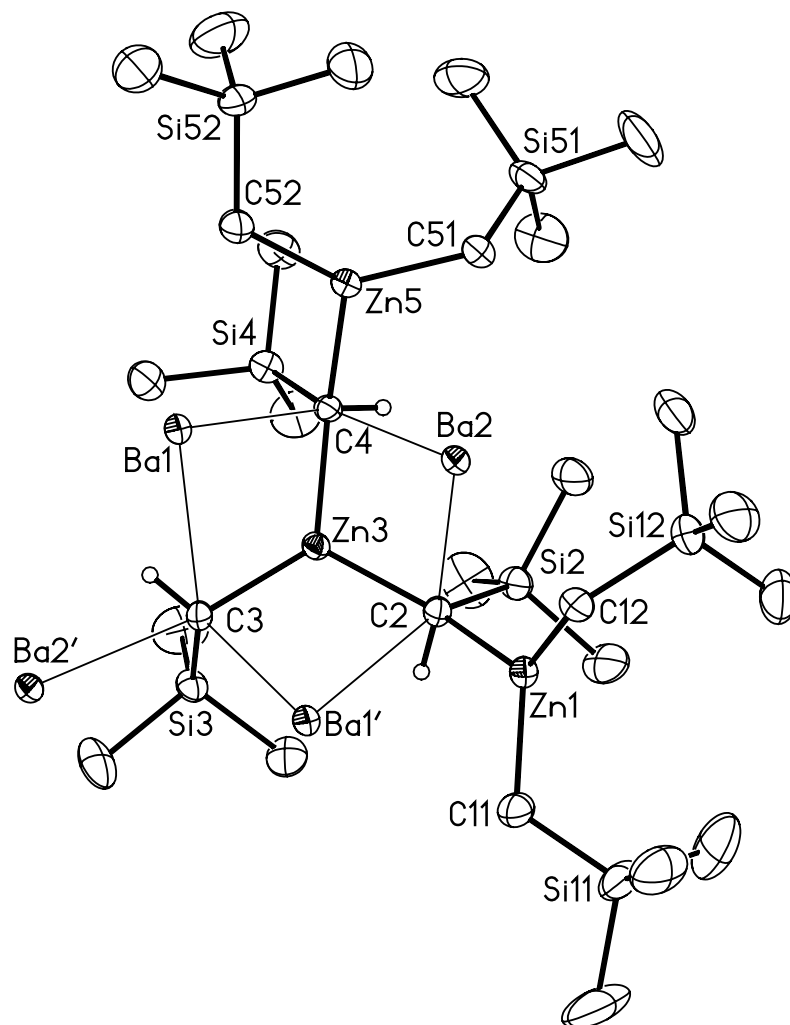


Abbildung 2.22: Struktur und Koordinationsverhalten des tetraanionischen Tris(zinkat)-Liganden von **30**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die H-Atome an C2, C3 und C4 wurden mit willkürlichen Radien dargestellt und konnten isotrop frei verfeinert werden. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-C11 202,6(4), Zn1-C12 206,3(4), Zn1-C2 214,0(4), C2-Si2 185,5(4), C2-H2 103(4), Zn3-C2 213,0(4), Zn3-C3 207,0(3), Zn3-C4 211,2(4), C3-Si3 184,3(3), C3-H3 100(5), C4-Si4 185,2(4), C4-H4 95(4), Zn5-C4 215,2(3), Zn5-C51 203,3(4), Zn5-C52 203,6(4); Bindungswinkel [°]: C11-Zn1-C12 122,1(2), C11-Zn1-C2 110,6(2), C12-Zn1-C2 124,2(2), C2-Zn3-C3 118,4(2), C2-Zn3-C4 113,2(1), C3-Zn3-C4 126,0(2), C4-Zn5-C51 112,2(2), C4-Zn5-C52 117,8(2), C51-Zn5-C52 127,9(2).

Mit der Darstellung von Verbindung **30** konnte gezeigt werden, dass die Transmetallierung von Zinkaten einen Syntheseweg zu Alkylbarium-Verbindungen darstellen kann. Durch die große Reaktivität von Dialkylbarium wurden allerdings in Lösung noch vorhandene Zinkatanionen metalliert, so dass letztlich das oben beschriebene Tetraanion isoliert wird. Die Struktur weist als zentrales Strukturfragment einen zentrosymmetrischen $\text{Ba}_4\text{Zn}_2\text{C}_6$ -

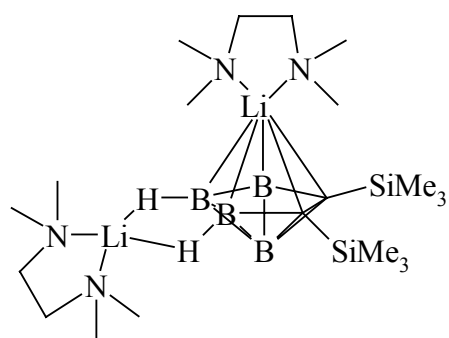
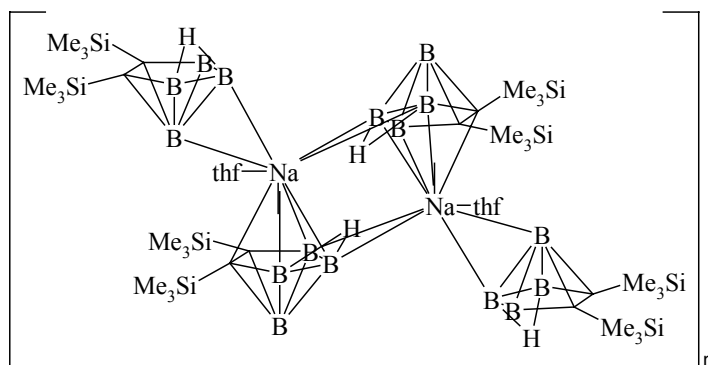
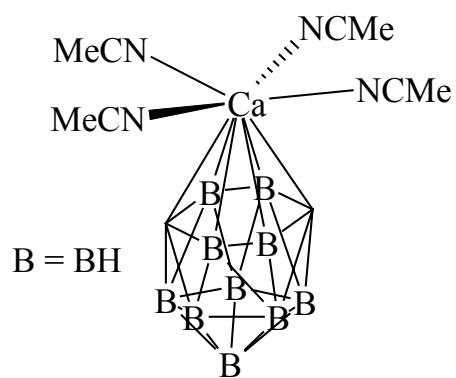
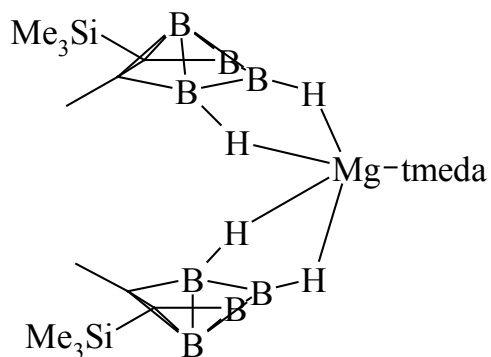
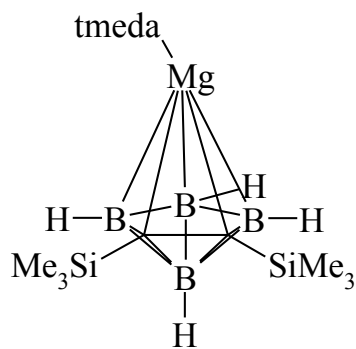
Doppelwürfel auf, in dem die Kohlenstoffatome ungewöhnlich große Koordinationszahlen von 6 aufweisen. Aufgrund der hohen anionischen Ladung treten große Zn-C-Abstände auf.

2.5 Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate]

2.5.1 Einleitung

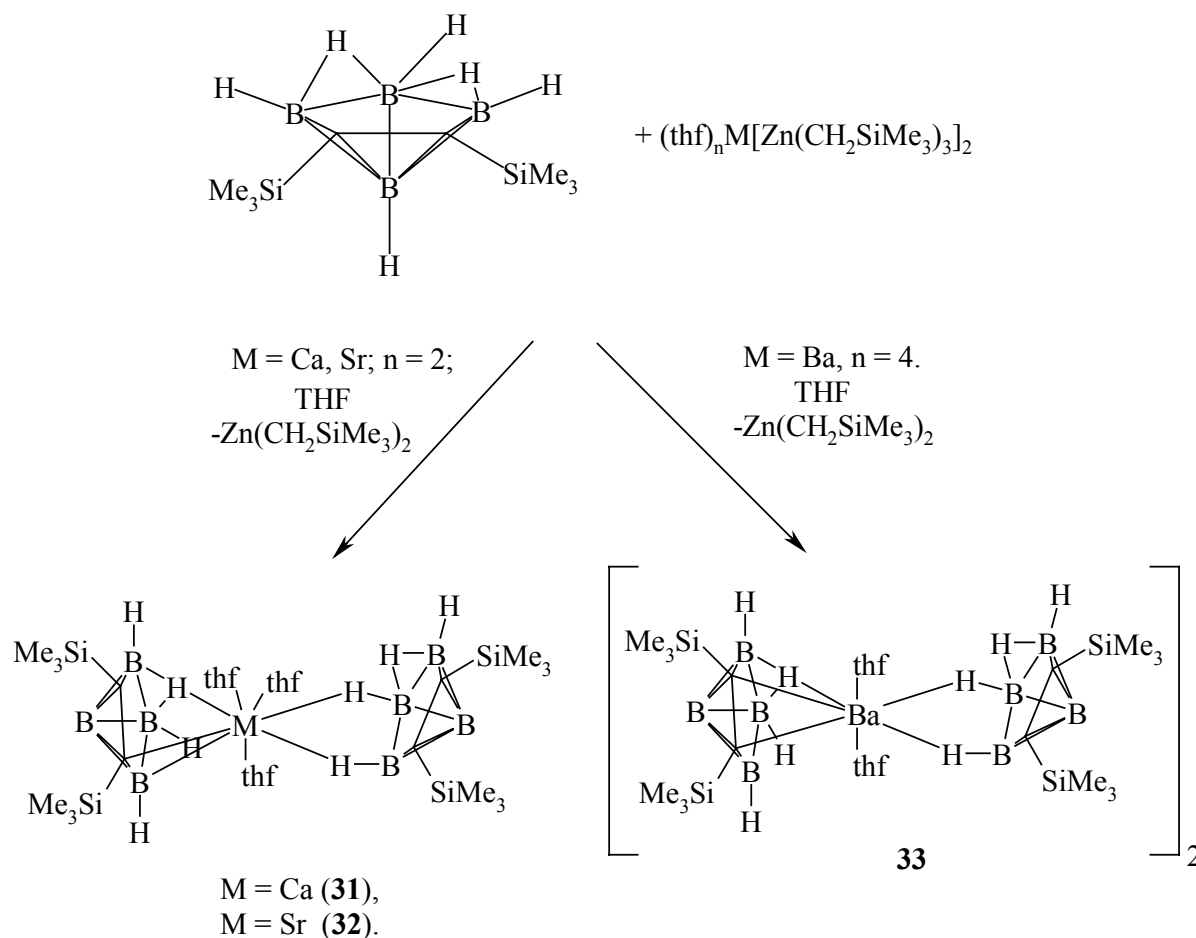
Von allen bekannten Metallboranen sind die Verbindungen der Alkalimetalle die am besten untersuchte Verbindungsklasse. Die Alkalimetall-boranate sind gängige Ausgangsverbindungen zur Synthese von Heteroboran-Clustern höherer Ordnung. Es gibt keinen Beweis für eine entscheidende Rolle der Alkalimetall-Kationen bei Reaktionen mit anderen Metallreagentien, aber es wird allgemein angenommen, dass sie keine aktive Rolle spielen [102]. Die Metall-Carborate der Gruppe 1 sind die weitverbreitetsten Edukte bei der Synthese von *p*-, *d*-, *f*-Block-Metall-Carboraten. Bei kleineren Carboranen, wie dem 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran [103] zeichnet sich ein direkter Einfluß des Metallzentrums auf die Bindungsverhältnisse ab [102c,d]. Die Dilithium-Verbindungen **A** zum Beispiel zeigt eine zwitterionische Struktur. Eine [(TMEDA)Li]⁺-Einheit besetzt die apicale Position über dem C₂B₃-Ring, während das zweite solvatisierte Lithium-Kation über zwei B-H-Brücken seitlich an den Polyeder koordiniert ist [104]. Obwohl die *closo*-Anordnung sowohl der Struktur wie auch der Anzahl der acht Elektronenpaare im Käfig entspricht, ist es nicht verstanden, warum das [(TMEDA)Li]⁺-Ion isolobal zu einer B-H-Gruppe ist. Die apicale Position müsste aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen die bevorzugte Koordinationsstelle sein. Die Verbindung kann alternativ als ein Lithium-Halbsandwich-Komplex beschrieben werden, in dem das *nido*-Carboran-Dianion an das überkappende Lithium η^5 - gebunden ist. In der Schichtstruktur von dimerem [*nido*-1-(thf)Na-2,3-SiMe₃-2,3-C₂B₄H₅]₂ **B** liegen η^5 -gebundene Natrium-Kationen vor, die oberhalb des Carboran-Zentrums leicht aus dem Zentrum herausgerückt sind. Insgesamt ist jedes Natriumatom von drei Carboraten und einem THF-Liganden umgeben. Diese Anordnung ist für Natrium-Verbindungen weit verbreitet. Tauscht man die THF-Liganden durch größere TMEDA-Liganden aus, wird das Polymer aufgelöst und es kommt zur Bildung des entsprechenden Dimers. Die Strukturen mehrerer Alkalimetall-Verbindungen sowohl der C₂B₄- als auch der C₄B₈-Carborane sind bis heute bekannt [102c,d, 105].

Geht man von den Alkali- zu den Erdalkalimetall-Boranate über, ist die Anzahl der bekannten Strukturen weitaus geringer. Mit Ausnahme einiger beachtenswerter Ausnahmen scheint die Chemie auf die zwei kleinsten Vertreter der Erdalkalimetalle Beryllium und Magnesium beschränkt zu sein [106, 107, 108, 109]. Im Gegensatz zu den Boranaten ist über das Gebiet der Erdalkalimetall-Carborate weitaus mehr berichtet worden [105]. Ein Grund dafür ist, dass die Kombination eines Kohlenstoffatoms plus eines Erdalkalimetalls isoelektronisch zu zwei Boratomen ist. Aufgrund dieser isoelektronischen Beziehung untersuchten Hawthorne und Popp die Synthese und Eigenschaften von Beryllium-Carborate im MC_2B_9 -Käfigsystem [110]. Während die Strukturen der Beryllium-Carborate nicht bestimmt werden konnten, bilden die schweren Erdalkalimetalle mit dem $[nido-7,9-C_2B_{10}H_{12}]^{2-}$ -Liganden Verbindungen, deren Strukturen untersucht werden konnten [111]. Das *closo*-1,1,1,1-(CH₃CN)₄-1,2,3,4-CaC₂B₁₀H₁₂ **C** war das erste strukturell charakterisierte Erdalkalimetall-Carborat. Die Struktur zeigt das Calciumatom, koordiniert von vier Acetonitril-Molekülen, über dem C₂B₄-Ring des Carborats. Die vergleichbare Reaktion mit Strontiumdiiodid lieferte das neuartige polymere Strontium-Carborat [*closo*-1,1,1-(CH₃CN)₃-1,2,4-SrC₂B₁₀H₁₂]_n. Die Struktur zeigt eine Käfiggeometrie vergleichbar mit der Calcium-Verbindung **C** mit dem Unterschied das ein solvatisiertes Acetonitril-Molekül durch eine Reihe von Sr-H-X-Brückenbindungen zu den benachbarten Carboraten ersetzt ist, wobei X ein Boratom der unteren Ebene des Carborats und ein Kohlenstoffatom auf dem oberen C₂B₄-Ring ist [111b]. Für Magnesium-Carborate ist die Chemie auf die 2,3-C₂B₂- und 2,4-C₂B₄-Ringsysteme beschränkt. Die Reaktionen dieser Carboransysteme mit verschiedensten Magnesiumreagentien wurde von Hosmane und Mitarbeitern untersucht und es wurde gezeigt, dass kleinste Veränderungen der Carboran- und Magnesium-Reagentien zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen [112]. Für Magnesium gelang die Synthese von Sandwich- wie auch von Halbsandwich-Verbindungen. Als Beispiele sind hier die Strukturmodelle von *commo-exo*-4,4',5,5'-Mg(tmeda)[2-(SiMe₃)-3-(Me)-2,3-C₂B₄H₅]₂ **D** und *closo*-1-Mg(tmeda)-2,3-(SiMe₃)-2,3-C₂B₄H₄ **E** aufgeführt.

**A****B****C****D****E**

2.5.2 Darstellung

Prinzipiell sind zwei Synthesemethoden zur Darstellung von Erdalkalimetall-bis(carboraten) denkbar. Zum einen bieten die bereits bekannten Alkalimetall-Carborate die Möglichkeit der Metathesereaktionen, zum anderen können die Carborane durch entsprechende metallorganische Verbindungen metalliert werden. Beide Methoden sind in der Literatur ausführlich beschrieben [104-112]. Als Beispiel sei die Synthese von *closo-exo-4,5*-[(μ -H)₂Li(tmeda)]-1-Li[(tmeda)-2,3-(SiMe₃)-2,3-C₂B₂H₄] **A** durch die Metallierung des entsprechenden Carborans mit *n*-BuLi erwähnt. Durch die Reaktion der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] mit 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran erhält man laut Schema 2.6 in annähernd quantitativer Ausbeute die entsprechenden Erdalkalimetall-bis(carborate) [M = Ca (**31**), M = Sr (**32**), M = Ba (**33**)]. Nur eine Trimethylsilylmethylgruppe des Zinkats ist in dieser Metallierungsreaktion aktiv. Ebenso reagiert das entstandene Bis(trimethylsilylmethyl)zink weder mit dem Carboran noch mit dem Carborat. Die zweifachen Metallierung eines Carborans zum Dianion konnte nicht beobachtet werden.



Schema 2.6: Darstellung der Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate]

2.5.3 Spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 2.15 bietet einen Überblick der NMR-Parameter der in C_6D_6 gelösten Verbindungen **31** – **33** sowie der Verbindung **B** zum Vergleich.

Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen aller drei Erdalkalimetall-bis(carborate) liegen in den selben Bereichen. Die chemischen Verschiebungen der apicalen Boratome zeigen mit $\delta = -50,45$ (**31**), $-50,68$ (**32**) und $-50,26$ (**33**) keine erheblichen Unterschiede zu bereits bekannten Alkalimetall- und Magnesium-carboraten [112]. Durch das Entfernen einer Wasserstoffbrücke zwischen den fundamentalen Boratomen wird die magnetische Äquivalenz aufgehoben. Jedoch sind diese drei unterschiedlichen Boratome nur für die Verbindungen **31** und **32** im ^{11}B -NMR-Spektrum zu erkennen. Für die Barium-Verbindung **33** liegen die Signale der SiCB-Atome übereinander. Sämtliche $^1J(^{11}B-^1H)$ -Kopplungen sind nicht aufgelöst. Die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome der Carborat-Liganden sind nur für Verbindung **33** bekannt und haben einen Wert von $\delta = 111,2$. Im 1H -NMR-Spektrum liegen die Signale der Trimethylsilyl-Substituenten bei $\delta = 0,59$ (**31**), $0,60$ (**32**) und $0,19$ (**33**). Die Signale der BH- und BHB-Wasserstoffatome sind nicht eindeutig zuzuordnen. Die Signale der Trimethylsilyl-Gruppen findet man in den ^{29}Si -NMR-Spektren bei $\delta = -6,15$ (**31**), $-6,14$ (**32**) und $-7,20$ (**33**).

Tabelle 2.15: Chemische Verschiebungen [ppm] der Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate] **31** – **33** sowie von dimerem [*nido*-1-(Tetrahydrofuran-*O*)Na-2,3-SiMe₃-2,3-C₂B₄H₅]₂ **B** [104], gelöst in C₆D₆.

Verbindung	31	32	33	B
¹H				
δ(SiMe ₃)	0,59	0,6	0,19	0,52
¹³C{¹H}				
δ(SiCB)	[a]	[a]	111,15	113,6
δ(SiMe ₃)	2,97	3,07	2,52	1,99
²⁹Si{¹H}				
δ(SiMe ₃)	-6,15	-6,14	-7,2	[b]
¹¹B				
δ(B _{apical})	-50,45	-50,68	-50,26	-50,76
δ(B _{basal})	-3,42	-2,53	-1,28	-3,78
δ(B _{basal})	1,20	1,03	-1,28	14,08
δ(B _{basal})	12,64	13,8	14,62	14,08

[a] Ringkohlenstoffatome sind nicht eindeutig zuzuordnen. [b] In der Literatur sind keine ²⁹Si-NMR-Parameter angegeben.

In Tabelle 2.16 sind die IR-Parameter der BH-Streckschwingungen der Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate] **31** – **33** im Vergleich zum Bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboran zusammengestellt. Eine eindeutige Abhängigkeit der BH-Streckschwingung vom Metallzentrum ist nicht zu erkennen. Die Metallierung des Carborans führt in allen Fällen zur Verschiebung der B-H-Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen.

Tabelle 2.16: IR-Daten [cm^{-1}] der BH-Streckschwingungen der Erdalkalimetall-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranate] **31** – **33**. Die IR-Spektren wurden in Substanz (Edukt) oder als Nujol-Vereidung vermessen.

Verbindung	Edukt	31	32	33
$\nu(\text{BH})$	2590	2454	2449	2445, 2424
$\nu(\text{BHB})$	1922	1934	1945	1944

2.5.4 Molekülstrukturen von Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **32** und dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33**

Zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **32** und dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33** entstehen in Form farbloser Prismen durch Kühlen der toluolischen Lösungen auf -20°C im Laufe weniger Tage. Die Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ (**32**) und $P2_1/n$ (**33**). Kristallographische Daten sowie Angaben zur Bestimmung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in den Kapiteln 3.5.14 und 3.5.15 zusammengefasst. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Schweratome von Verbindung **32** sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Die Verfeinerung der Schweratome gelang anisotrop, alle an Boratome gebundenen Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop verfeinert, die restlichen Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mitgeführt.

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **32** sind in Abbildung 2.23 dargestellt. Die dimere Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **33** sind in Abbildung 2.24 wiedergegeben. Die Koordinationssphäre eines Bariumatoms von Verbindung **33** ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Die wichtigsten Bindungsparameter der Verbindungen **32** und **33** sind in Tabelle 2.17 zusammengestellt.

In Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **32** besitzt das Strontiumatom die ungewöhnliche Koordinationszahl 8. Die Sr-O-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 255,0 pm im erwarteten Bereich [56]. Die zwei, an das Strontiumatom gebundenen Carborat-Liganden weisen unterschiedliche Koordination auf. Ein Ligand koordiniert side-on über zwei Hydridbrücken an das Metallzentrum. Die koordinierten

Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden. Die Sr-H-Abstände liegen bei 269(5) pm [Sr1-H15] und 262(5) pm [Sr1-H16]. Die Abstände zu den entsprechenden Boratomen betragen 290,0(5) [Sr1-B15] und 292,6(5) pm [Sr1-B16]. Die Bindungsverhältnisse können als Sr-H-B₂-Vier-Zentren-Bindung beschrieben werden. Der zweite Carborat-Ligand ist über ein Kohlenstoff- bzw. Boratom mit Abständen von 289,1(4) [Sr1-C23] und 299,9(6) pm [Sr1-B24] sowie einem verbrückenden Hydridatom [Sr1-H256 267(5) pm] koordiniert. Diese Bindungssituation korrespondiert mit einer Vier-Zentren-SrHB₂-Bindung. Einen Vergleich dazu bietet das stark ionische, solvatisierte Sr(BH₄)₂. In der Verbindung koordinieren die Boranat-Anionen über drei Wasserstoffatome in Form von Drei-Zentren-Sr-H-B-Bindungen an das Erdalkalimetall [113]. Der Sr-C-Abstand in **32** ist etwas größer verglichen mit denen für Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25** gefundenen Werten von 285,7(7) und 280,6(8) pm [93]. Ein Grund dafür ist die Erhöhung der Koordinationszahl am Metallzentrum. Für unterschiedlich substituierte Strontocene findet man Metall-Kohlenstoffabstände von 275 bis 282 pm [20]. Aufgrund der Koordination der Metallzentren zu den Carborat-Liganden treten bei Verbindung **32** stark unterschiedliche Sr-B-Abstände auf.

Die Koordination der Carborat-Liganden an das Metallzentrum ist im Vergleich mit den bereits bekannten Magnesium-Verbindungen deutlich verschieden [112]. Während im Falle des *commo-exo*-4,4',5,5'-Mg(tmeda)[2-(SiMe₃)-3-(Me)-2,3-C₂B₄H₅]₂ **D** die Metallzentren nur über Wasserstoffatome koordiniert sind, tritt im Falle des *closo*-1-Mg(tmeda)-2,3-(SiMe₃)-2,3-C₂B₄H₄ **E** am zweifach deprotonierten Carborat-Liganden η⁵-Koordination auf. Hier sind die Magnesiumatome jedoch deutlich in Richtung der Boratome des C₂B₃-Rings verschoben, was der bevorzugten Bindung der Boratome durch die tangential zu den C₂B₃-Ringen ausgerichteten d-Orbitalen der Metallzentren zugeschrieben werden kann [102]. Diese Beobachtung wurde bereits bei den Carborat-Verbindungen der 13. und 14. Hauptgruppe gemacht [102].

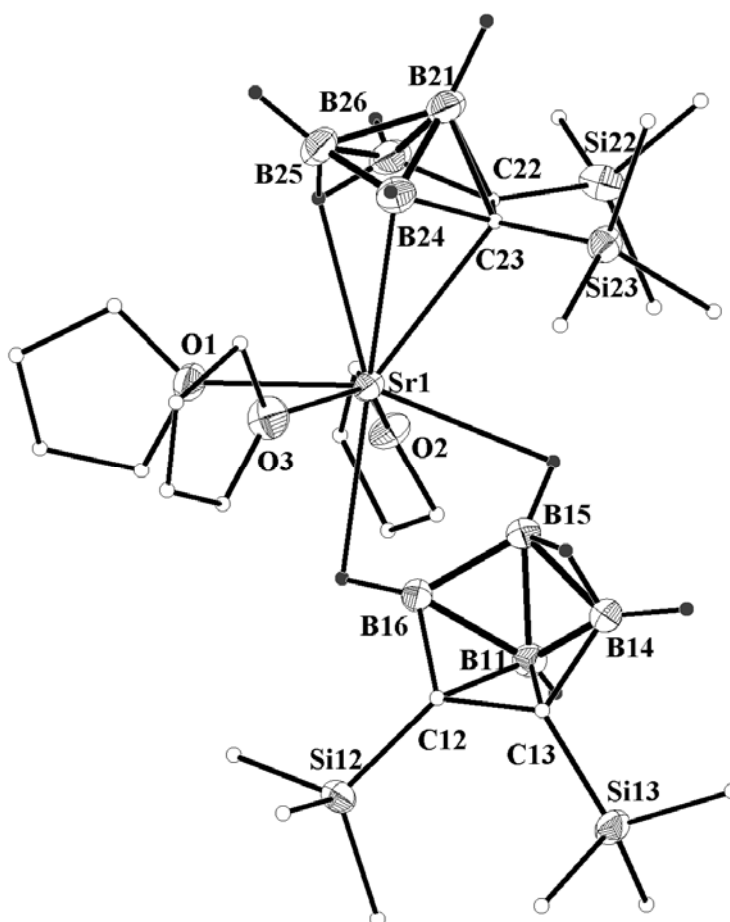


Abbildung 2.23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **32**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Methyl- und Methyliden-Kohlenstoffatome sowie die Wasserstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die Fehlordnung eines der THF-Moleküle ist nicht wiedergegeben. Die Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen

Abbildung 2.24 zeigt die Molekülstruktur von dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33**. Jedes Bariumatom besitzt die Koordinationszahl 9, was in Abbildung 2.24 verdeutlicht ist. Die Barium-Sauerstoff-Abstände der koordinierten THF-Moleküle liegen mit durchschnittlich 274 pm im erwarteten Bereich [56]. Desweiteren sind zwei Carborat-Liganden über Hydridbrücken mit Ba-H-Abständen von annähernd 290 pm an das Metallzentrum gebunden. Die entsprechenden Wasserstoffatome konnten isotrop verfeinert werden. Die Bindungsverhältnisse können entsprechend der Strontium-Verbindung als Ba-H-B₂-Vier-Zentren-Bindung beschrieben werden. Der dritte an

das Metallzentrum koordinierte Carborat-Ligand bindet über Ba-C-Kontakte von 316 pm sowie dem BHB-Brücken-Wasserstoffatom [Ba1-H356 293(4) pm] als Vier-Zentren BaHB₂-Bindung. Im stark ionischen Ba(BH₄)₂ sind die Boranat-Anionen, genauso wie im Strontium-Homologen über drei Wasserstoffatome an das Erdalkalimetall durch Drei-Zentren-Ba-H-B-Bindungen koordiniert [113]. Die Ba-C-Abstände sind vergleichbar zu den Abständen der zwischen Barium und Zink verbrückenden Trimethylsilylmethyl-Gruppen von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **26**. Die Abstände von **26** mit einer Koordinationszahl des Metallzentrums von 8 betragen 308,5(7) und 322,8(7) pm [93]. Röntgenographische Untersuchungen an unterschiedlich substituierten Barocenen ergaben Ba-C-Abstände von 290 bis 300 pm [20]. Wie im Falle der Strontium-Verbindung **32**, ist die Koordination der Carborat-Liganden unterschiedlich zu den bekannten Magnesium-Verbindungen. Auch hier variieren die Ba-B-Abstände aufgrund der Koordinationsgeometrie in einem weiten Bereich.

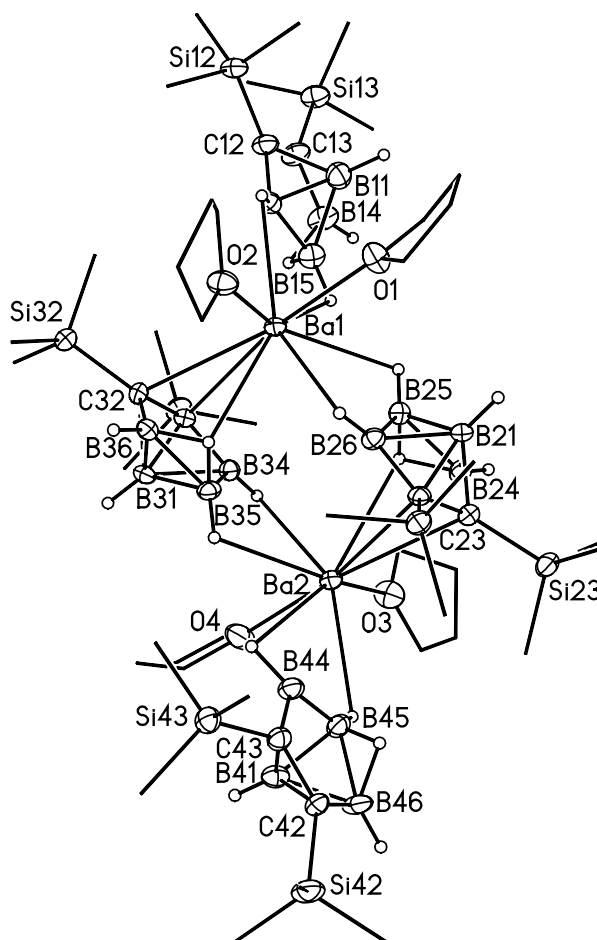


Abbildung 2.24: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33**. Die Thermal ellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die an Boratome gebundenen Wasserstoffatome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet.

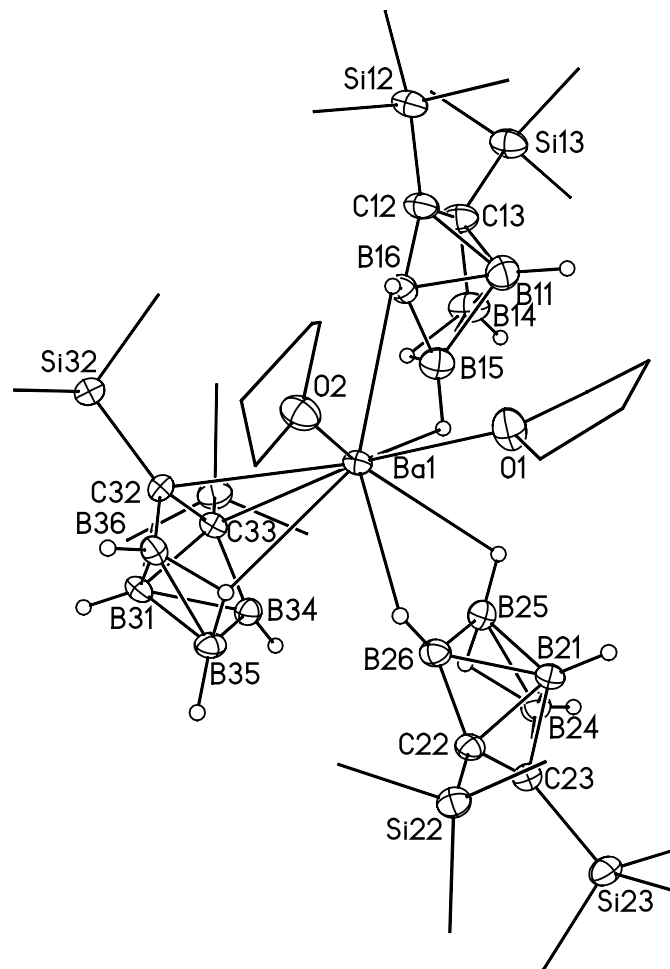


Abbildung 2.25: Die Koordinationssphäre der Bariumatome in dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33**. Die Thermal ellipsoide der Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet.

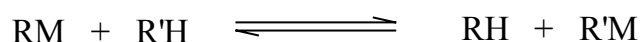
Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **32** und dimerem Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis-2,3-(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-hexaboranat] **33**.

<i>Bindungslängen</i>					
32		33			
Sr1-O1	253,1(3)	Ba1-O1	276,7(4)	Ba2-O3	272,4(3)
Sr1-O2	256,0(3)	Ba1-O2	273,9(3)	Ba2-O4	273,2(4)
Sr1-O3	255,8(3)	Ba1-B15	310,9(6)	Ba2-B44	308,7(6)
Sr1-C23	289,1(4)	Ba1-B16	314,1(6)	Ba2-B45	310,4(6)
Sr1-B24	299,9(6)	Ba1-H16	283(4)	Ba2-H44	288(4)
Sr1-B25	329,8(56)	Ba1-C33	311,3(5)	Ba2-C22	310,0(5)
Sr1-B26	328,1(7)	Ba1-B36	344,6(6)	Ba2-H245	298(5)
Sr1-H256	267(5)	Ba1-H356	293(4)	Ba2-B26	332,8(6)
Sr1-B15	290,9(5)	Ba1-B25	314,5(6)	Ba2-B34	321,4(6)
Sr1-H15	269(5)	Ba1-B26	325,1(6)	Ba2-B35	319,3(6)
Sr1-B16	292,6(5)	Ba1-H26	288(4)	Ba2-H34	283(4)
Sr1-H16	262(5)				

2.6 Metallierungsreaktionen der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]

2.6.1 Einleitung

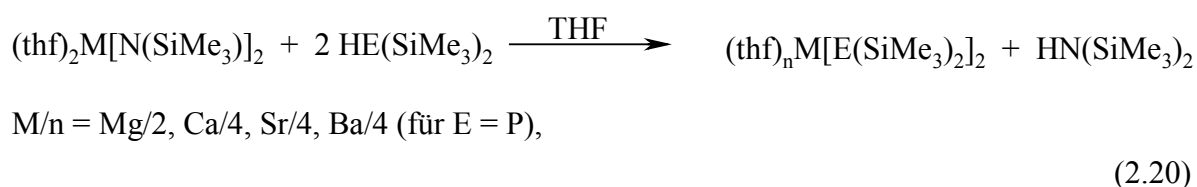
Metallierungsreaktionen sind laut Literatur als Säure-Base-Gleichgewichte zu betrachten, die mit zunehmender Acidität der CH-aciden Verbindung auf der Seite der Produkte liegen [vgl. Gl. (2.19)] [114].



(2.19)

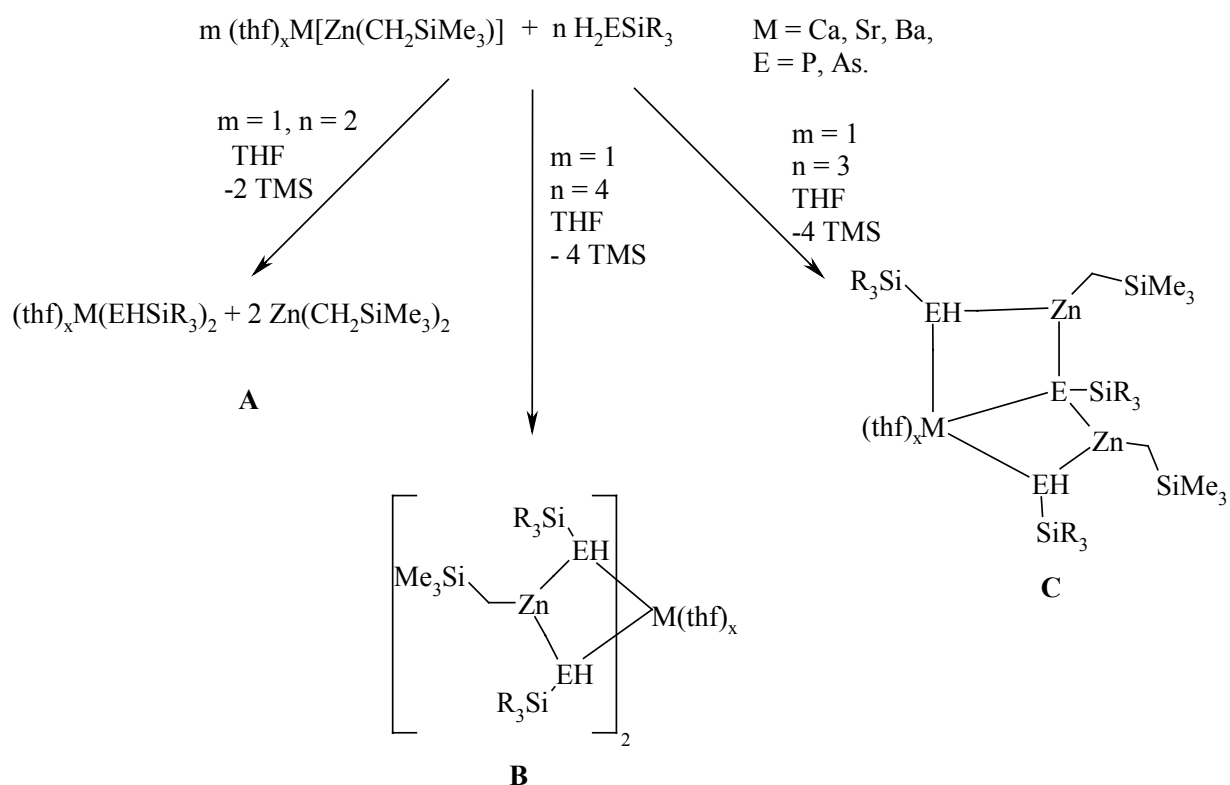
Entscheidend für die praktische Anwendung dieser Reaktion sind die Gleichgewichtslage und die Reaktionsgeschwindigkeit. Die unter Gleichung (2.19) beschriebene Reaktion ist die

allgemeine Reaktion für die Anwendung von Alkalimetall-Organyle, besonders der Lithium-Organyle in der präparativen Chemie. Der Transfer dieses Reaktionstyps auf die Dialkylerdalkalimetallverbindungen ist mit Ausnahme des Magnesium bis heute nicht gelungen. Wie schon unter Kapitel 2.4.1 beschrieben wurde, gestaltet sich die Synthese sowie die Handhabung dieser extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Verbindungen als äußerst problematisch. So konzentrierte sich das Interesse vor allem auf Erdalkalimetall-bis(amide), die ausschnittsweise bereits auf ihre Reaktivität bei der Metallierung CH-acider Verbindungen untersucht wurden. Durch den Einsatz der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] gelang die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen der Erdalkalimetall-pentelide und pentelandiide [56,98]. Die Darstellung der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanide] ist in Gleichung (2.20) wiedergegeben.



Die Magnesium-Verbindungen sind auch durch den Einsatz von Magnesium-dibutanid zur Metallierung von $\text{HE}(\text{SiMe}_3)_2$ zugänglich [115]. Ebenfalls durch den Einsatz der Erdalkalimetall-bis(amide) gelang die Synthese von Erdalkalimetall-acetylen [77]. Durch die Synthese der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] von Calcium, Strontium und Barium **24** - **26** [93] sind neue Ausgangsverbindungen zur Metallierung von CH-aciden Verbindungen gegeben. Wie unter Kapitel 2.5 beschrieben gelang durch den Einsatz dieser Verbindungen die Homometallierung von 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarbahexaboran zu den entsprechenden Erdalkalimetall-bis(carboraten) [vgl. Schema 2.6]. Somit sollte auch die Metallierung von primären Phosphanen und Arsanen des Typs H_2ESiR_3 (R = Alkyl) möglich sein. Prinzipiell sind dabei mehrere Reaktionswege denkbar, zur Verdeutlichung sind einige davon in Schema 2.7 zusammengefasst. Vergleichbar mit der Homometallierungsreaktion zu den Erdalkalimetall-bis(carboraten) verläuft Variante **A** zu Erdalkalimetall-bis(penteliden) unter Abspaltung von Tetramethylsilan und Bis(trimethylsilylmethyl)zink, mögliche Folgereaktionen des dabei entstehenden Dialkylzinks sind nicht berücksichtigt. Ebenfalls möglich ist die ein- oder mehrfache Metallierung der Tris(trimethylsilylmethyl)zinkat-Anionen durch die entsprechenden Äquivalente Phosphan oder Arsan. Dieser Reaktionstyp ist unter Variante **B** für die Metallierung von 4 Äquivalenten Pentelan beschrieben. Ein Schritt weiter geht Variante **C** mit einer intramolekularen

Metallierung zu einem verbrückten Triphosphazinkat-Anion. Dies ist nur eine kleine Auswahl möglicher Reaktionswege der Metallierungsreaktionen der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]. Entscheidend für den Reaktionsweg dürfte das Metallzentrum, das Lösemittel und die Anzahl der Äquivalente von CH-acider Verbindung sein.

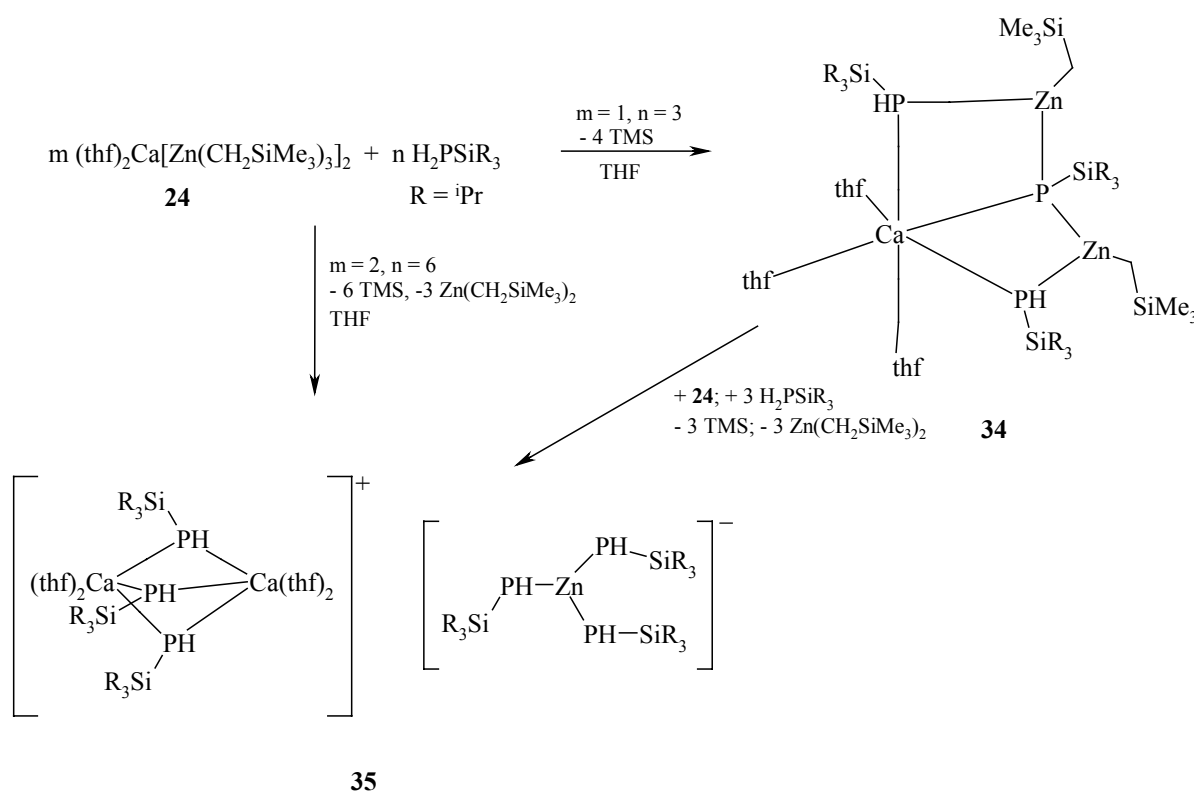


Schema 2.7: Mögliche Reaktionswege der Metallierung von primären Phosphanen und Arsanen durch Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate].

2.6.2 Metallierungsreaktionen mit Triisopropylsilylphosphan

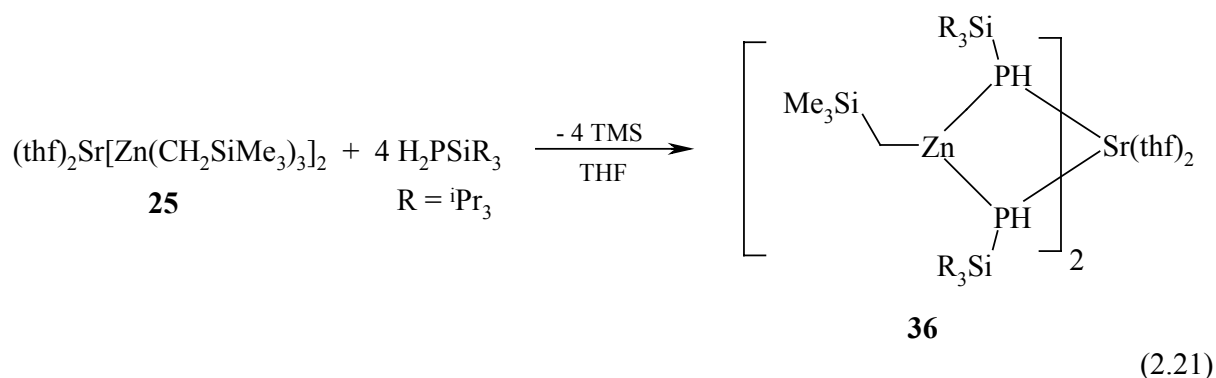
Bisher gibt es noch keine Ergebnisse von Transmetallierungsreaktionen der Erdalkalimetall-bis(zinkate). Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Möglichkeiten dieses Reaktionstyp zur Synthese neuartiger Phosphanyl- oder Arsanyl-Zinkate zu untersuchen. Der Vorteil der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] liegt in der leichten Abspaltung von Tetramethylsilan bei der Metallierung.

Triisopropylsilylphosphan **A** wurde unter Anlehnung an die Literaturvorschrift von Westerhausen und Löw synthetisiert [116]. Bei der Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** mit sechs Äquivalenten Triisopropylsilylphosphan in Tetrahydrofuran konnten wir zwei Produkte isolieren. Als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 88% bezogen auf eingesetztes Zinkat konnten wir Tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] **34** isolieren. Analysenrein erhält man **34** durch Auskristallisieren aus toluolischer Lösung bei -20°C . Wird die abgetrennte Mutterlauge erneut bei -20°C gelagert, bilden sich im Laufe mehrerer Tage Kristalle von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(trimethylsilylphosphanyl)zinkat **35** in sehr geringer Ausbeute. Weitere Versuche Verbindung **35** gezielt zu synthetisieren schlugen fehl. Aufgrund der geringen Ausbeute von **35** gelang zum Nachweis nur die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse, weitere Daten konnten nicht vollständig erhoben werden. Der Nachweis der Verbindung ermöglicht uns die Aufstellung von Schema 2.8.



Schema 2.8: Umsetzung von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** mit Triisopropylsilylphosphan. Erläuterungen siehe Text.

Nach den erzielten Ergebnissen bei der Metallierungsreaktion von Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** überprüften wir die Übertragbarkeit auf Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25** [93]. Bei der Umsetzung von **25** mit Triisopropylsilylphosphan konnten wir Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] **36** isolieren. Die Reaktion ist unter Gleichung (2.21) wiedergegeben.



2.6.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **34**, **36** und **A** sind in Tabelle 2.17 aufgeführt. Die Phosphoratome in Verbindung **34** und **35** liegen vierfach koordiniert vor. Man kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal des Edukts $\text{H}_2\text{PSi}^{\text{iPr}_3}$ zweifelsfrei zuordnen. Das für Verbindung **34** erwartete AB_2X -Spinsystem konnte nicht zugeordnet werden. Gleiches gilt für das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **35**, welches für das binukleare Kation ein $\text{A}, \text{A}', \text{A}'', \text{X}, \text{X}', \text{X}''$ -Spinsystem aufweisen sollte. Verbindung **36** zeigt dagegen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta = -271,8$ auf. Mögliche Kopplungen der Phosphoratome über die Metallzentren hinweg konnten nicht beobachtet werden, gleiches gilt für die Kopplungen im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **34** und **36** unterscheiden sich nur unwesentlich. Aufgrund der stark verbreiterten Signale ist eine Unterscheidung des Phosphandiid-Substituenten von den Phosphanid-Substituenten in Verbindung **34** nicht möglich. Die Signale der Trisisopropylsilyl-Reste liegen mit Werten um $\delta = 1$ im erwarteten Bereich. Die Verschiebungen für die Methylen-Gruppen der Trimethylsilylmethyl-Substituenten an den entsprechenden Zinkatomen betragen $\delta = 0,19$ (**34**) und $0,12$ (**36**). Sie sind im Vergleich mit den Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkaten] deutlich zu tiefem Feld

verschoben. Grund dafür ist die Verteilung der negativen Ladung auf die Phosphor-Substituenten. Die Resonanzen der Trimethylsilyl-Gruppen liegen bei $\delta = 0,47$ (**34**) und $0,30$ (**36**).

Tabelle 2.18: Ausgewählte chemische Verschiebungen δ der Verbindungen **34** und **36** gelöst in C_6D_6 im Vergleich zum Triisopropylsilylphosphan **A** [ppm].

Verbindung	34	36	A
1H			
$\delta(PHSi^iPr)$	1,30	1,32	1,00
$\delta(PHSiCH)$	1,30	1,32	1,00
$\delta(PSi^iPr)$	1,30	-	-
$\delta(PSiCH)$	1,30	-	-
$\delta(PH)$		-	1,00
$^{13}C\{^1H\}$			
$\delta(PHSi^iPr)$	19,90	19,75	19,12
$\delta(PHSiC)$	14,83	14,44	13,19
$\delta(PSi^iPr)$	20,61	-	-
$\delta(PSiC)$	15,68	-	-
$^{31}P\{^1H\}$			
$\delta(PH)$	[a]	-271,75	-273,9
$\delta(P)$	[a]	-	-
$^{29}Si\{^1H\}$			
$\delta(PHSi^iPr)$	22,59	24,75	21,33
$\delta(PSiiPr)$	[a]	-	-

[a] Signal im Spektrum nicht zweifelsfrei zuzuordnen.

Ein weiterer Beleg für die Verbindungen sind die im Infrarotspektrum auftretenden νPH -Schwingungsbanden bei 2264 (**34**) und 2289 (**36**) cm^{-1} . Die Banden erscheinen im Vergleich zur PH -Bande von Triisopropylsilylphosphan mit 2301 cm^{-1} [116] erwartungsgemäß bei kleineren Wellenzahlen.

3.6.4 Molekülstrukturen von Tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] 34, Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat 35 und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] 36.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] **34**, Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat **35** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] **36** scheiden sich aus toluolischer Lösung bei -20°C im Laufe einiger Tage ab. Verbindung **34** und **35** kristallisieren in den triklinen Raumgruppen $P 1$ bzw. $P \bar{1}$, Verbindung **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Kristallographische Daten zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen sind in den Kapiteln 3.5.16, 3.5.17 und 3.5.18 zusammengestellt. Die Verfeinerung der Schweratome in **34**, **35** und **36** gelang anisotrop. Alle Wasserstoffatome von **34** und **35** wurden unter Vorgabe idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mitgeführt, gleiches gilt für Verbindung **36**. Die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter von **34**, **35** und **36** sind den Tabellen 3.6, 3.7 bzw. 3.8 zu entnehmen.

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **34** ist in Abbildung 2.26 wiedergegeben. Das Zinkatom Zn_2 ist auf zwei Lagen fehlgeordnet, die Fehlordnung ist nicht wiedergegeben. Das Calciumatom ist verzerrt oktaedrisch von drei THF-Liganden und den drei Phosphoratomen des dianionischen, dreizähligen Liganden umgeben. Die gefundenen Ca-O-Abstände liegen mit 236,2(7) bis 238,2(6) pm im erwarteten Bereich [56]. Der Mittelwert der drei Calcium-Phosphor-Bindungslängen beträgt 294,3 pm ist fast identisch mit dem Wert des bekannten Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(triisopropylsilylphosphanids) [116], das eine Ca-P-Bindungslänge von 294,7(1) pm aufweist. Der dreizählige Ligand kann als zwei, über eine Triisopropylsilylphosphandiid-Einheit verbrückte heteroleptische (Triisopropylsilylphosphanyl-trimethylsilylmethyl)zink-Fragmente beschrieben werden. Die endständigen Phosphoratome P1 und P3 sind unter Berücksichtigung der gebundenen Wasserstoffatome vierfach durch Ca_1 , $\text{Zn}(n)$, $\text{Si}(n)$ und

H(n) koordiniert. Die unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome berechneten Winkelsummen für P1 und P2 betragen 355,1 bzw. 356,4° und weisen auf trigonal pyramidale Umgebung hin.

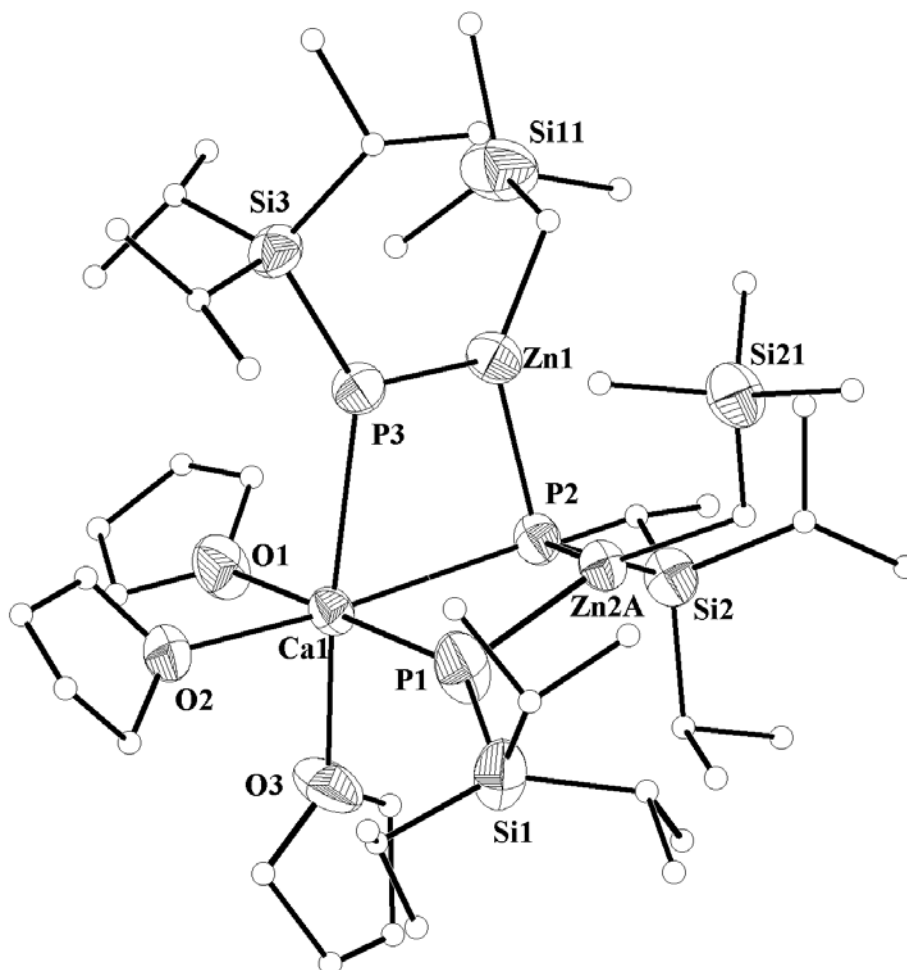


Abbildung 2.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tris(tetrahydrofuran-O)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphopropanediid] **34**. Alle Kohlenstoffatome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Fehlordnung von Zn2 auf zwei Lagen ist nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1-O1 236,2(7), Ca1-O2 236,7(2), Ca1-O3 238,2(6), Ca1-P1 293,2(3), Ca1-P2 292,9(2), Ca1-P3 296,7(2), Zn1-P2 237,3(2), Zn1-P3 240,4(2) , Zn2A-P1 244,0(3), Zn2A-P2 245,0(3), Zn1-C1 196,9(9), Zn2A-C2A 208,2(12), P1-Si1 219,2(4), P2-Si2 223,3(3), P3-Si3 232,2(3); Bindungswinkel [°]: P1-Ca1-P2 82,3(8), P1-Ca1-P3 86,089), P2-Ca1-P3 73,2(6), P1-Zn2A-P2 104,2(9), P2-Zn1-P3 94,8(8).

Die P(n)-Si(n)-Bindungslängen liegen mit 222 pm im charakteristischen Bereich für vierfach koordinierte Phosphoratome [56]. Die Zn-P-Bindungslängen variieren zwischen 237,3(2) und 244,0(3) pm. Der Vergleich mit dimerem Bis[bis(trimethylsilylphosphanyl)]zink zeigt, dass sich die Zn-P-Abstände zu den vierfach koordinierten und verbrückend auftretenden Bis(trimethylsilyl)phosphanyl-Substituenten ebenfalls um 240 pm bewegen [117,118]. Die Öffnungswinkel des durch die drei koordinierten Phosphoratome gebildeten dreizähligen Liganden sind deutlich verschieden und betragen für P1-Zn2A-P2 104,2(9)° bzw. für P2-Zn1-P3 94,8(8)°. Dieser signifikante Unterschied, der auch in den stark unterschiedlichen Zn-C-Bindungslängen der Zinkatome zu den Trimethylsilylmethyl-Substituenten [Zn1-C1 196,9(9) pm; Zn2A-C2A 208,2(10) pm] auftritt, ist teilweise auf die Fehlordnung an Zn2 zurückzuführen.

Verbindung **35** kristallisiert als getrenntes Ionenpaar. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema sind Abbildung 2.26 zu entnehmen. Die Teilstruktur des Kations bzw. des Anions sind in der Abbildung 2.27 und 2.28 verdeutlicht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Erläuterungen zu den entsprechenden Abbildungen wiedergegeben. Das Ionenpaar besteht aus einem binuklearen Kation und einem Zinkat-Anion. Der geometrische Grundkörper des Kations ist eine trigonale Bipyramide mit den Calciumatomen in den apikalen Positionen. Die drei verbrückenden Phosphanidliganden sind in der Äquatorialebene angeordnet. Dieses Strukturelement ist von homoleptischen oder heteroleptischen Erdalkalimetall-bis(phosphanide) wie dem Tris(tetrahydropyran-*O*)dicalcium-[bis(trimethylsilyl)amid]-tris[μ -triisopropylsilylphosphanid] **B** [119] bekannt. Pro Calciumatom sind drei THF-Moleküle terminal gebunden und vervollständigen die verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Ca-O-Abstände liegen zwischen 237,2(6) und 242,8(5) pm im charakteristischen Bereich [56]. Innerhalb des Bicyclus variieren die Metall-Phosphor-Bindungslängen in einem Bereich von 294,5(2) bis 302,2(9) pm.

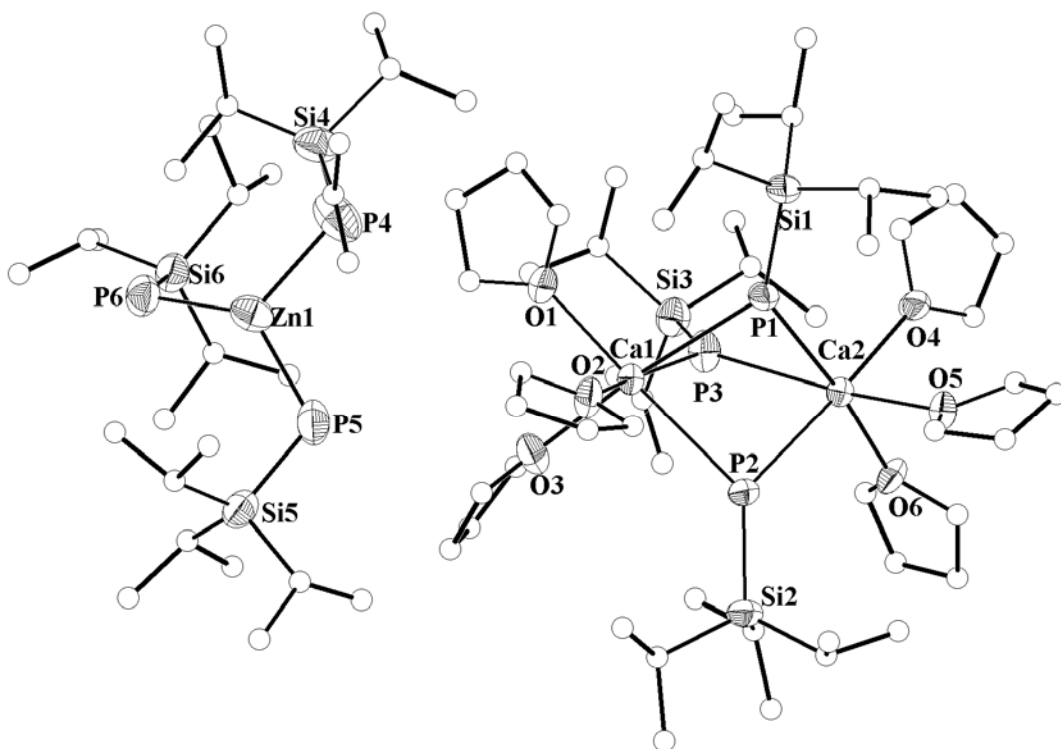


Abbildung 2.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]-tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat **35**. Alle Kohlenstoffatome sind mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

Die Ca(n)-P(n)-Bindungslängen sind verglichen mit Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis(triisopropylsilylphosphanid) [116] mit 294,7(1) pm etwas größer, aber vergleichbar mit den Werten von Verbindung **B**. Die endocyclischen Winkel Ca1P(n)Ca2 nehmen Werte von 84° an und sind fast identisch mit den Winkeln von Verbindung **B** mit 83°. Die verbrückenden Phosphoratome P(n) sind durch Ca1, Ca2, H(n) und Si(n) vierfach koordiniert. Die unter Vernachlässigung von H(n) errechneten Winkelsummen an den Phosphoratomen sind deutlich verschieden. P1 und P2 weisen trotz einer tetraedrischen Umgebung Winkelsummen von 356 bzw. 346° auf; P2 ist mit einer Winkelsumme von annähernd 360° trigonal planar umgeben.

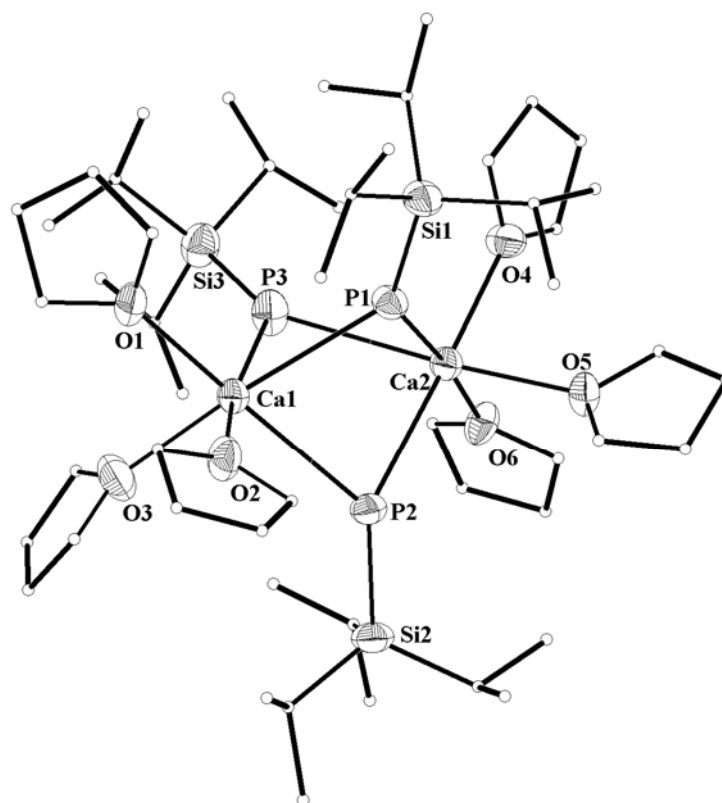


Abbildung 2.27: Teilstruktur des Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-Kations von **35**. Die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1-O1 237,2(6), Ca1-O2 242,8(5), Ca1-O3 240,1(5), Ca1-P1 301,7(2), Ca1-P2 296,9(2), Ca1-P3 301,4(2), Ca2-O4 237,6(4), Ca2-O5 241,3(4), Ca2-O6 240,8(5), Ca2-P1 302,9(2), Ca2-P2 294,5(2), Ca2-P3 301,0(3), P1-Si1 223,7(2), P2-Si2 223,2(2), P3-Si3 223,0(3); Bindungswinkel [°]: Ca1-P1-Ca2 83,6(5), Ca1-P2-Ca2 85,9(6), Ca1-P3-Ca2 84,0(6), P1-Ca1-P2 75,9(6), P1-Ca1-P3 78,7(5), P2-Ca1-P3 83,8(6), P1-Ca2-P2 76,1(5), P1-Ca2-P3 78,6(6), P2-Ca2-P3 84,3(7),.

Die P-Si-Bindungsabstände liegen mit 223 pm im charakteristischen Bereich für vierfach koordinierte Phosphoratome [116,120]. Polycyclische Grundkörper sind aber nicht allein ein Merkmal von Erdalkalimetall-Phosphor-Verbindungen. Auch eine Vielzahl polycyclischer Erdalkalimetall-alkoxide und -siloxide sind bereits beschrieben [121].

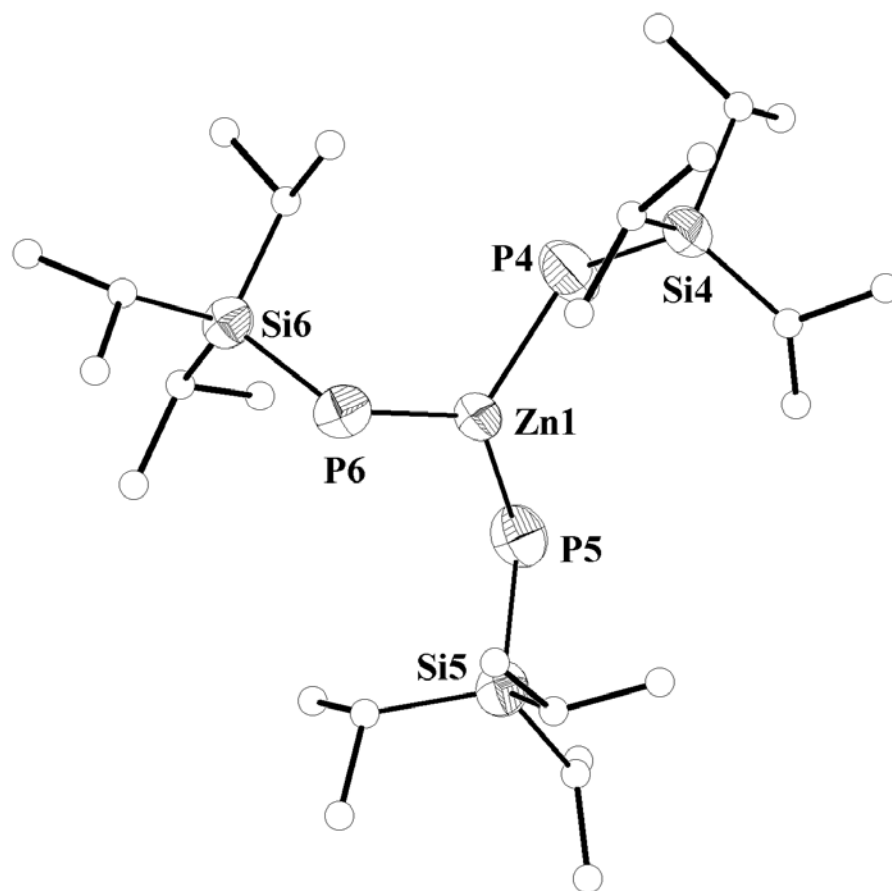


Abbildung 2.28: Teilstruktur des Tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat-Anions von **36**. Die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermal ellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-P4 238,1(3), Zn1-P5 233,8(3), Zn1-P6 231,7(3), P4-Si4 227,1(4), P5-Si5 221,7(3), P6-Si6 225,6(3); Bindungswinkel [°]: P4-Zn1-P5 107,2(1), P4-Zn1-P6 121,6(1), P5-Zn1-P6 128,6(9), Zn1-P4-Si4 114,8(1), Zn1-P5-Si5 112,5(1), Zn1-P6-Si6 195,8(1).

Dem Zinkatom des Tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat-Anions kommt eine Winkelsumme von fast 360° zu, es ist also trigonal planar umgeben. Die Zn-P(n)-Bindungslängen variieren von 227,1(4) bis 233,8(3) pm. Sie liegen im Bereich der terminalen Zn-P-Bindungen des dimeren Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]zinks mit 230 pm, sind aber deutlich kleiner als die Bindungslängen zu den verbrückenden Phosphanyl-Substituenten mit 240 pm [117,118]. Gleiches gilt für die Phosphanyl-Substituenten von Verbindung **34**. Ein weiteres Zinkat mit drei Zn-P-Bindungen ist das Dianion $[(\text{IZn})_6(\text{PSiMe}_3)_4]^{2-}$ mit einer heteroadamantanartigen Struktur und Zn-P-Abständen zwischen 230 und 240 pm [122].

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)-strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] **36** sind in Abbildung 2.29 wiedergegeben. Das sechsfach koordinierte Strontiumatom zeigt oktaedrische Umgebung mit den THF-Molekülen in einer trans-Anordnung. Die Struktur ist vergleichbar mit Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **25** mit dem Unterschied, dass aufgrund des größeren Raumannspruchs der Triisopropylsilylphosphanyl-Substituenten diese ausschließlich in der äquatorialen Ebene liegen. Die Sr-O-Bindungslängen liegen mit 249 pm im erwarteten Bereich [56].

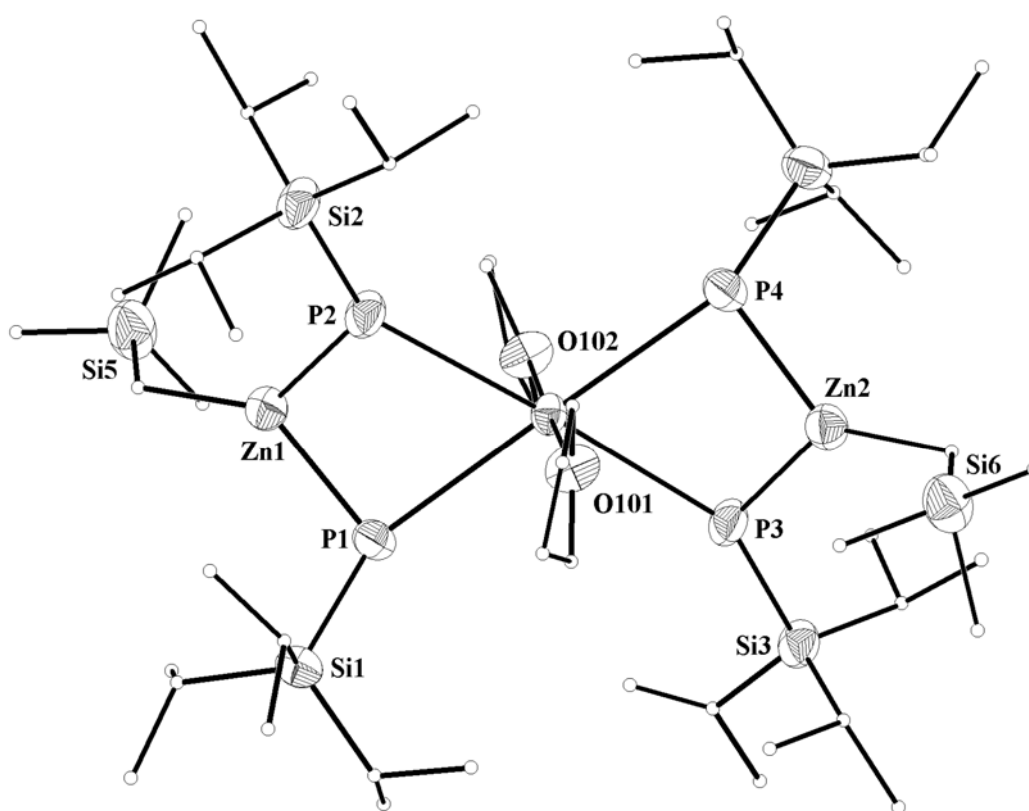


Abbildung 2.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis(tetrahydrofuran-*O*)-strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] **36**. Die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr1-O101 249,7(5), Sr1-O102 249,8(5), Sr1-P1 313,4(2), Sr1-P2 309,5(2), Sr1-P3 308,6(2), Sr1-P4 311,9(2), Zn1-P1 241,5(2), Zn1-P2 237,8(2), Zn2-P3 238,2(2), Zn2-P4 241,2(2), P1-Si1 223,5(3), P2-Si2 223,2(3), P3-Si3 222,5(3), P4-Si4 222,9(3). Bindungswinkel [°]: P1-Sr1-P2 70,7(6), P3-Sr1-P4 71,9(6), P2-Sr1-P3 177,2(7), P1-Sr1-P4 179,0(6), P1-Zn1-P2 97,5(8), P3-Zn1-P4 98,9(8).

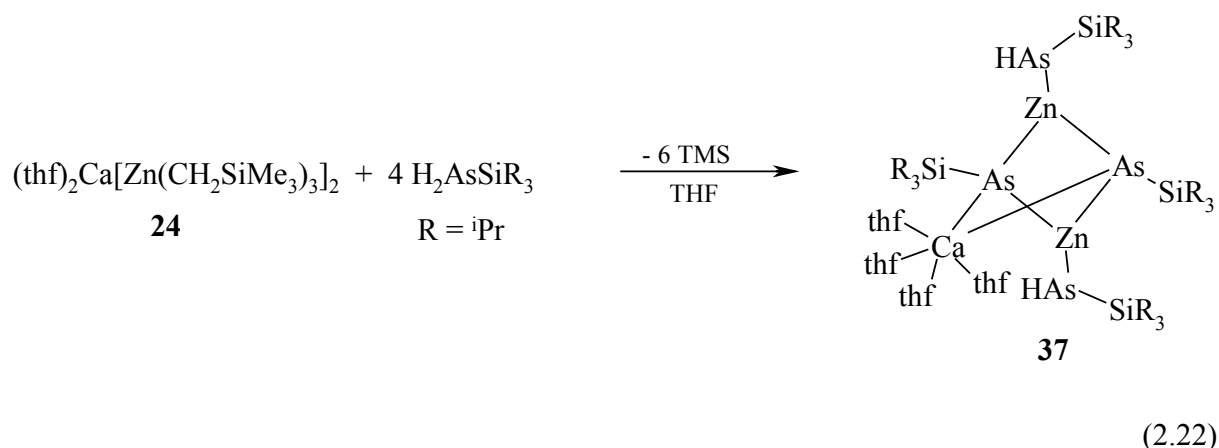
Die Sr-P(n)-Bindungslängen variieren von 308,6(2) bis 313,4(2) pm. Die Abstände sind im Schnitt etwas größer als der für Tetrakis(tetrahydropyran-*O*)strontium-bis[bis(dimethylisopropylsilyl)phosphanid] [123] beobachtete Wert von 308,9 pm. Die vier umgebenden Phosphoratome haben eine nahezu quadratisch planare Anordnung. Die Winkelsumme ΣPSr1P beträgt fast 360° . Die trans-ständigen Phosphoratome schließen Winkel von 179,0(6) bzw. 177,2(7) $^\circ$ ein, die apikalen THF-Liganden von 178,3(2).

Die Phosphoratome P(n) werden von Sr1, Zn(n), Si(n) und H(n) vierfach koordiniert. So weisen die jeweils trans-ständigen Atome P1, P4 sowie P2, P3 unter Vernachlässigung der entsprechenden Wasserstoffatome berechnete Winkelsummen von 335 bzw. 360° auf. P1 und P4 sind tetraedrisch, P2 und P3 trigonal pyramidal umgeben. Die P-Si-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 223 pm im charakteristischen Bereich für vierfach koordinierte Phosphoratome.

Die Zn-P-Bindungslängen betragen 237,8(2) und 238,2(2) pm. Verglichen mit den Werten des Tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat-Anions von durchschnittlich 230 pm sind sie deutlich größer. Sie liegen im Bereich der verbrückenden Phosphanyl-Substituenten von dimerem Bis[bis(trimethylsilyl)phosphanyl]zink mit 240 pm [117,118]. Die Winkelsummen an den dreifach koordinierten Zinkatomen weisen Werte von ca. 360° auf. Die Zinkatome befinden sich somit in einer trigonal planaren Umgebung.

3.6.5 Darstellung und Molekülstruktur von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid]

In Anlehnung an die Ergebnisse der Metallierung von Triisopropylsilylphosphan mit Erdalkalimetall-bis(zinkaten) dehnten wir unsere Untersuchung auf das nächst höhere homologe Pentelan aus. Triisopropylsilylarsan wurde unter Anlehnung an die Literaturvorschrift von Westerhausen und Mitarbeiter [116] durch die Umsetzung von (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumarsanid mit der stöchiometrischen Menge Triisopropylsilylchlorid dargestellt. Triisopropylsilylarsan wird nach Gleichung (2.23) durch Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** quantitativ metalliert. Aus der Lösung konnten wir Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] **37** isolieren.



Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen NMR-Spektren von **37** sind in Tabelle 2.19 zusammengefasst. Die chemischen Verschiebungen der Triisopropylsilyl-Substituenten liegen mit Werten um $\delta = 1,2$ und $1,4$ für die ^1H -NMR-Messungen im erwarteten Bereich triisopropylsilylsubstituierter Arsane [124] sowie der Erdalkalimetall-bis(arsanide) [125]. Gleiches gilt für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten. Im Vergleich mit Triisopropylsilylarsan [124] sind die Werte der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte zu tiefem Feld verschoben. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man nur das Signal des Arsanid-Substituenten bei $\delta = 28,9$. Das hohe Quadrupolmoment des Arsens führt möglicherweise zur Verbreiterung des Arsanid-Signals, so dass es im Spektrum nicht beobachtet werden kann.

Tabelle 2.19: NMR-spektroskopische Daten von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] **37** und Triisopropylsilylarsan. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben (Lösemittel: C₆D₆).

Verbindung	37	H ₂ AsSi ⁱ Pr ₃
¹ H		
s(AsHSi ⁱ Pr)	1,23	1,01
s(AsHSiCH)	1,18	1,00
s(AsSi ⁱ Pr)	1,40	-
s(AsSiCH)	1,40	-
s(AsH)	-1,05	0,35
¹³ C{ ¹ H}		
s(AsHSi ⁱ Pr)	20,07	19,50
s(AsHSiC)	14,98	13,80
s(AsSi ⁱ Pr)	20,69	-
s(AsSiC)	15,21	-
²⁹ Si{ ¹ H}		
δ(AsHSi ⁱ Pr)	28,90	27,00

Die IR-Parameter der AsH-Gruppen von **37** sind leicht zu identifizieren und liegen bei den zu erwartenden Wellenzahlen [126], die antisymmetrische Streckschwingung beobachtet man bei $\nu_{\text{as}} = 2084 \text{ cm}^{-1}$, die symmetrische Streckschwingung bei $\nu_{\text{s}} = 2068 \text{ cm}^{-1}$.

Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] **37** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Kristallstrukturbestimmung sind in Kapitel 3.5.19 zusammengestellt. Die Verfeinerung der Schweratome gelang anisotrop, die Wasserstoffatome wurden unter Voraussetzung idealer Geometrie am entsprechenden Kohlenstoffatom mitgeführt. Eine numerische Absorptionskorrektur führte zur Verbesserung der Gütefaktoren. In der Einheitszelle befinden sich zwei Toluol-Moleküle die isotrop verfeinert wurden. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **37** sind in Abbildung 2.30 dargestellt.

Der Grundkörper der Struktur ist ein CaZn_2As_2 -Bicyclus. Das Calciumatom wird von 4 THF-Liganden und zwei Arsanyl-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ca-O-Abstände betragen im Durchschnitt 239 pm und liegen im charakteristischen Bereich [56]. Die Ca-As-Bindungslängen zu dem verbrückenden Arsandiid-Substituenten weisen Werte von 294,8(4) und 299,9(4) pm auf. Verglichen mit monomeren Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[triisopropylsilylarsanid] (306,2 pm) [46] und Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)arsanid] (300 pm) [127] zeigen sie keine signifikanten Unterschiede. Jedes Zinkatom $\text{Zn}(n)$ ist durch eine terminale Arsanid- und zwei verbrückende Arsandiid-Einheiten dreifach koordiniert. Die Zn-As-Bindungslängen zu den verbrückenden Arsandiid-Substituenten sind mit 246 pm um 5 pm größer als zu den terminalen Arsanid-Gruppen mit 241 pm. Im Vergleich dazu weisen die verbrückenden Trimethylsilylarsanyl-Substituenten im dimerem Bis[bis(trimethylsilyl)arsanyl]zink Zn-As-Abstände von 248 und 251 pm auf, die terminalen Substituenten Abstände von 238 pm [128]. Die Winkelsummen an beiden Zinkatomen nehmen einen Wert von 358° ein und weisen auf eine nahezu trigonal planare Umgebung der Zinkatome hin. Die As(n)-Si(n)-Bindungslängen liegen für die verbrückenden Arsandiid-Substituenten bei 231 pm, für die terminalen Arsanid-Einheiten bei 234 pm und sind im erwarteten Bereich [125,129].

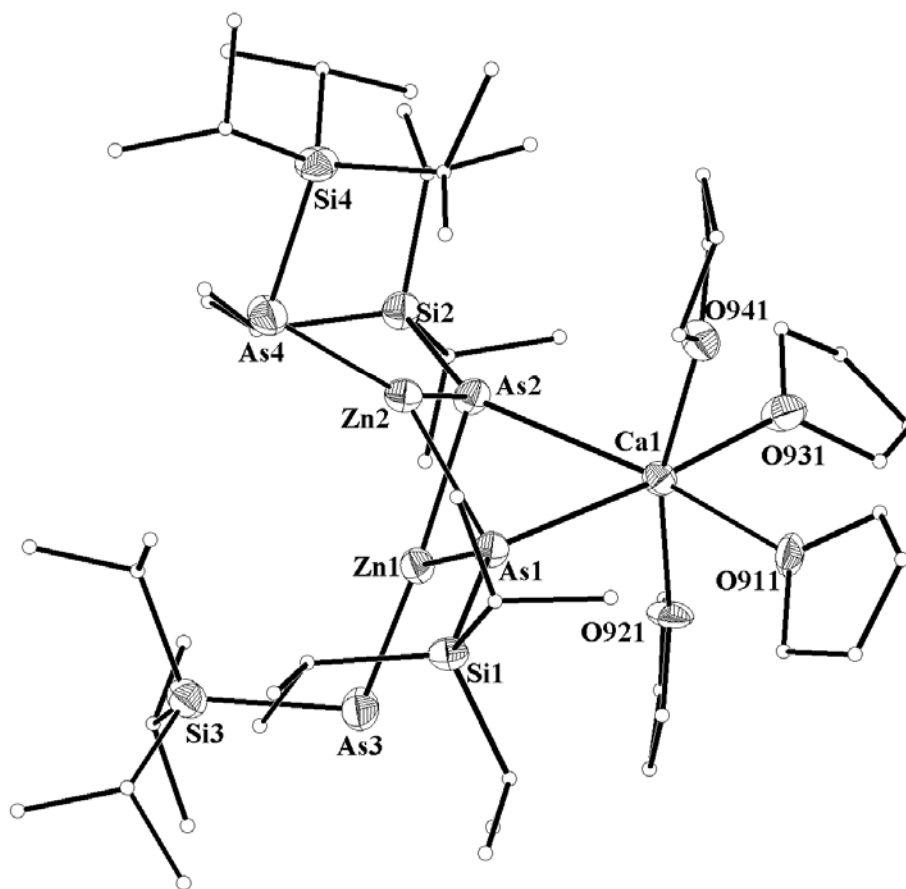


Abbildung 2.30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] 37. Die Kohlenstoffatome wurden mit willkürlichen Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Die Thermalellipsoide der restlichen Schweratome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Auf die Wiedergabe der in der Einheitszelle befindlichen Toluol-Moleküle wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1-O911 238,9(1), Ca1-O921 238,4(1), Ca1-O931 238,1(1), Ca1-O941 238,9(1), Ca1-As1 294,8(4), Ca1-As2 299,9(4), Zn1-As1 246,8(3), Zn1-As2 246,2(3), Zn1-As3 241,0(3), Zn2-As1 245,3(3), Zn2-As2 246,5(3), Zn2-As4 241,9(3), As1-Si1 231,2(5), As2-Si2 231,6(5), As3-Si3 234,8(5), As4-Si4 234,5(3); Bindungswinkel [°]: As1-Ca1-As2 71,0(8), As1-Zn1-As2 89,0(8), As1-Zn2-As2 89,3(8), Zn1-As1-Zn2 72,7(8), Zn1-As2-Zn2 72,6(8).

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Fa. Linde, Reinheitsgrad 4,8) mit der Standard-Schlenk-Technik [130] durchgeführt. Angesetzte NMR-Rohre wurden unter Vakuum abgeschmolzen. Die verwendeten Lösemittel wurden nach üblichen Verfahren [131] getrocknet und unter Argon destilliert, deuterierte Solventien entgast und ebenfalls mit Argon gesättigt. Alle verwendeten Reagenzien wurden trocken unter Argon gelagert. Die Aktivierung der Metalle erfolgte durch Destillation oder gegebenenfalls mit einem Branson Sonifer 450 Ultraschallgerät.

Die Kernresonanzspektren wurden nach der Fourier-Transform-Methode aufgenommen. Dafür standen die Geräte GSX 270 und EX 400 der Firma Jeol zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beziehen sich auf die Signale des Lösemittels, bezogen auf Tetramethylsilan. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde als externer Standard 85proz. Phosphorsäure und für die ^{29}Si -NMR-Spektren Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben, positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebungen. Zur Angabe der Multiplizität der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, ihre Vorzeichen wurden nicht bestimmt.

Für die Aufzeichnungen und die Bearbeitung der Schwingungsspektren wurden die Fourier-Transform-Infrarotspektrometer Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR verwendet. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibungen, Flüssigkeiten in Reinsubstanz zwischen KBr-Platten vermessen. Die von Nujol überlagerten Banden werden nicht aufgeführt. Zur Abschätzung der Intensität in den IR-Spektren dienten folgende Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

Elementaranalysen wurden an den Geräten Analyser Elementar Vario EL und Analyser 240 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Teilweise wurde dabei V_2O_5 als Katalysator zugesetzt. Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Apparatur der Firma Büchi (Melting Point B 540) bestimmt.

3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1.1 Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien

Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien wird entsprechend der Negishi-Methode [33] durch Umsetzung von Zirconocendichlorid mit zwei Äquivalenten 3-Hexin und n-Butyllithium hergestellt.

3.1.2 Bis(trimethylsilylmethyl)zink

Bis(trimethylsilylmethyl)zink wird durch die Umsetzung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid und Zinkdichlorid in Diethylether nach einer Literaturvorschrift von Wilkinson [91] in guten Ausbeuten dargestellt.

3.1.3 Triisopropylsilylphosphan

Durch Lithiierung von PH_3 bei -78°C dargestelltes (Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumphosphanid [132] wird nach der Literaturvorschrift von Westerhausen und Löw [116] in THF bei $+4^\circ\text{C}$ mit der äquivalenten Menge an Triisopropylsilylchlorid umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösemittels und anschließender fraktionierter Vakuumdestillation erhält man Triisopropylsilylphosphan in hohen Ausbeuten.

3.1.4 Triisopropylsilylarsan

(Dimethoxyethan-*O,O'*)lithiumarsanid, dargestellt durch Lithiierung von Arsan bei -78°C [133], wird in situ bei -10°C mit der stöchiometrischen Mengen an Triisopropylsilylchlorid umgesetzt [124]. Nachdem alle im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt worden sind, erhält man das Produkt durch Destillation bei vermindertem Druck in 80proz. Ausbeute.

3.2 Phosphole, Arsole, Stibole sowie deren Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen

3.2.1 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylphosphol 1

Zu einer Lösung von 2,26 g (5,85 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 25 mL THF tropft man bei Raumtemperatur 0,52 mL (5,85

mmol) Phosphortrichlorid. Die Farbe der Lösung hellt sich dabei augenblicklich auf. Die Lösung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend destilliert man das Lösemittel im Vakuum ab und nimmt den gelb-bräunlichen Rückstand in 20 mL Pentan auf. Die gelbe Suspension wird über eine GIV-Fritte mit Kieselgur filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und es bleibt ein gelbes, viskoses Öl zurück. *Ausbeute*: 0,93 g (3,83 mmol); 66 %.

NMR-Daten [ppm] [34]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,82$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,14 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,01 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,24-2,52 (m, 4H, 2x- CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 14,18$ (d,- CH_3 , $^4\text{J}_{\text{PC}} = 5,7$ Hz); 15,90 (d,- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7,2$ Hz); 20,43 (s,- CH_2 -); 20,53 (d,- CH_2 -, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 20,7$ Hz); 144,18 (d,-C3 und -C4, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 21,4$ Hz); 149,43 (d, -C2 und -C5, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 11,5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, C_6D_6): $\delta = 73,81$ (breites s).

IR-Daten [kapillar, cm^{-1}]:

2879 vs, 2733 m, 2623 m, 2213 m, 2096 m, 1737 m, 1728 m, 1703 s, 1657 m, 1628 m, 1607 m, 1573 s, 1530 m, 1510 m, 1465 s, 1379 s, 1358 m, 1325 s, 1295 s, 1267 s, 1240 vs, 1172 vs, 1151 s, 1116 s, 1102 s, 1050 vs, 1038 vs, 974 vs, 932 vs, 841 s, 822 s, 779 s, 738 s, 694 m, 635 m, 544 m, 521 m, 479 m, 434 w, 315 w

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{PCl}$: 242,71 g mol $^{-1}$) [%]:

C: 62,66 (62,47); H: 8,95 (8,74)

3.2.2 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylarsol 2

Zu einer Lösung von 1,45 g (3,67 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 25 mL THF tropft man bei Raumtemperatur 0,32 mL (3,67 mmol) frisch destilliertes Arsenrichlorid. Die Lösung wird 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend destilliert man das Lösemittel im Vakuum ab und nimmt den gelb-bräunlichen Rückstand in 30 mL Pentan auf. Die gelbe Suspension wird über eine GIV-Fritte mit Kieselgur filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und ein gelb-oranges, viskoses Öl bleibt zurück. *Ausbeute*: 0,92 g (3,35 mmol); 92%.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,82$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,8$ Hz); 1,12 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,88 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,38 (m, 4H, 2x- CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 14,16$ (s,- CH_3); 15,71 (s,- CH_3); 20,88 (s,- CH_2 -); 22,28 (s,- CH_2 -); 149,82 (s,-C3 und -C4); 151,37 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [kapillar, cm^{-1}]:

2966 vs, 2934 vs, 2874 vs, 1713 vw, 1691 vw, 1647 vw, 1574 vw, 1456 s, 1377 m, 1346 vw, 1316 vw, 1294 vw, 1260 vw, 1228 vw, 1150 vw, 1093 vw, 1062 w, 1052 w, 982 vw, 963 vw, 946 vw, 867 vw, 818 w, 798 vw, 756 w, 732 vw, 708 vw, 612 vw, 540 vw, 461 vw, 367 s, 330 w, 302 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{AsClC}_{12}\text{H}_{20}$: 274,65 g mol $^{-1}$) [%]:

C: 51,68 (52,47); H: 7,02 (7,34).

3.2.3 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol 3

Man löst 1,91 g (4,95 mmol) 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 25 mL THF und gibt im Argon-Gegenstrom 1,13 g (4,95 mmol) Antimontrichlorid hinzu. Man rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Dann wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der gelbe Rückstand in 30 mL Pentan aufgenommen. Dabei erhält man eine Suspension, die über einer GIV-Fritte filtriert wird. Man destilliert das Lösemittel im Vakuum ab und isoliert eine gelb-orangenes, viskoses Öl. *Ausbeute*: 1,27 g (3,95 mmol); 80%.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,87$ (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,2$ Hz); 1,13 (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}}=7,2$ Hz); 1,98 (m,4H, 2x - CH_2 -); 2,38 (m,4H, 2x- CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 14,26$ (s,- CH_3); 16,95 (s,- CH_3); 22,47 (s,- CH_2 -); 24,92 (s,- CH_2 -); 153,54 (s, -C3 und-C4); 157,59 (s,-C2 und-C5).

IR-Daten [kapillar, cm⁻¹]:

2967 vs, 2931 vs, 2872 s, 1766 vw, 1735 vw, 1710 vw, 1670 vw, 1721 vw, 1584 vw, 1559 vw, 1550 vw, 1506 vw, 1456 s, 1376 m, 1311 w, 1284 vw, 1259 vw, 1223 vw, 1179 vw, 1156 vw, 1105 vw, 1090 vw, 1063 w, 1050 w, 962 vw, 943 vw, 922 vw, 884 vw, 866 vw, 817 vw, 784 vw, 729 vw, 698 vw, 578 vw, 529 vw, 443 vw, 403 vw, 331 m, 316 m, 281 vw.

Elementaranalyse (berechnet für SbClC₁₂H₂₀: 321,53 g mol⁻¹) [%]:

C: 40,24 (44,83); H: 5,47 (6,27).

3.2.4 1-Iodo-2,3,4,5-tetraethylbismol 4

Zu einer Lösung von 1,93 g (2,34 mmol) 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 30 mL THF gibt man bei Raumtemperatur 0,37 g (4,5 mmol) Bismuttriiodid im Argongegenstrom und lässt 72 Stunden rühren. Das Lösemittel wird dann bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Der tieforangefarbene, hoch viskose Rückstand wird in Heptan aufgenommen. Durch Filtrieren über eine GIV-Fritte trennt man von entstandenem Zirconocenchlorid ab und erhält eine orange Lösung. Nachdem alle im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt wurden, erhält man **4** als oranges, hochviskoses Öl. *Ausbeute*: 0,67 g (1,34 mmol); 33%.

NMR-Daten [ppm]:

¹H-NMR (270,168 MHz, C₆D₆): δ = 1,01 (t,6H, 2x-CH₃, ³J_{HH}=7,6 Hz); 1,17 (t,6H, 2x-CH₃, ³J_{HH}=7,6 Hz); 2,23 (m,4H, 2x -CH₂-); 2,43 (m,4H, 2x-CH₂-).

¹³C{¹H}-NMR (67,941 MHz, C₆D₆): δ = 15,28 (s,-CH₃); 17,37 (s,-CH₃); 21,40 (s,-CH₂-); 23,95 (s,-CH₂-); 147,34 (s, -C3 und-C4); 149,34 (s,-C2 und-C5).

Elementaranalyse (berechnet für C₁₂H₂₀BiI: 500,18 g mol⁻¹) [%]:

C: 27,69 (28,81); H: 3,65 (4,03).

3.2.5 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-biphospholyl 5

Zu einer Lösung von 0,62 g (2,6 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylphosphol in 20 mL THF gibt man bei Zimmertemperatur im Argon-Gegenstrom 0,25 g (6,2 mmol) Calcium. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend trennt man

überschüssiges Calcium und entstandenes Calciumchlorid durch Filtration mittels einer GIV-Fritte ab. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum bleibt ein gelbes Öl zurück.
Ausbeute: 0,98 g (2,51 mmol); 96%.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,99$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,19 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,29 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,49 (m, 4H, 2x- CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67,941 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,26$ (pt,- CH_3 , $|^4\text{J}_{\text{PC}} + ^5\text{J}_{\text{PC}}| = 4,1$ Hz); 17,48 (pt, - CH_3 , $|^3\text{J}_{\text{PC}} + ^4\text{J}_{\text{PC}}| = 9,4$ Hz); 20,84 (s,- CH_2 -); 21,88 (pt,- CH_2 -, $|^2\text{J}_{\text{PC}} + ^3\text{J}_{\text{PC}}| = 19,9$ Hz); 142,87 (breites s,-C3 und -C4); 146,6 (pt,-C2 und -C5, $|^1\text{J}_{\text{PC}} + ^2\text{J}_{\text{PC}}| = 11,5$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, C_6D_6): $\delta = - 23,88$.

IR-Daten [kapillar, cm^{-1}]:

2964 vs, 2926 vs, 2867 vs, 1649 vw, 1582 vw, 1459 vs, 1373 vs, 1340 vw, 1317m, 1305 m, 1262 w, 1240 w, 1210 w, 1202 w, 1188 m, 1149 m, 1115 w, 1096 m, 1052 s, 1025 m, 966 w, 934 w, 886 w, 837 w, 816 w, 774 vw, 739 vw, 716 vw, 625 w, 553 w, 497 vw, 450 w, 422 w, 385 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{P}_2 : 390,50 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C : 71,45 (73,81); H : 10,29 (10,32)

3.2.6 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-diarsolyl 6

Zu einer Lösung von 0,67 g (2,44 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylarsol in 20 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,48 g (3,5 mmol) Barium. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Anschließend trennt man überschüssiges Barium sowie entstandenes Bariumchlorid durch Filtration mittels einer GIV-Fritte ab. Durch Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl. *Ausbeute:* 0,98 g (2,38 mmol); 98%.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,01$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,17 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,25(m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,49 (m, 4H, 2x, - CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67,941 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,28$ (s, - CH_3); 17,37 (s, - CH_2 -); 21,4 (s, - CH_3); 23,95 (s, - CH_2 -); 147,34 (s, -C3 und -C4); 149,34 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [kapillar, cm^{-1}]:

2987 vs, 2923 vs, 2872 vs, 2718 vw, 2608 vw, 2416 vw, 1756 vw, 1527 w, 1454 vs, 1374 vs, 1312 m, 1300 m, 1260 w, 1236 w, 1195 vw, 1135 m, 1112 s, 1082 m, 1051 s, 1028 w, 965 w, 929 w, 871 w, 825 m, 774 w, 729 w, 704 vw, 611 vw, 543 vw, 487 vw, 462 vw, 354 w, 303 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{As}_2$: $478,40 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C : 60,01 (60,25); H : 8,44 (8,43).

3.2.7 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-distibolyl 7

Zu einer Lösung von 1,07 g (3,32 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylstibol in 30 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,35 g (4,0 mmol) Strontium. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Anschließend trennt man überschüssiges Strontium sowie entstandenes Strontiumchlorid durch Filtration mittels einer GIV-Fritte ab. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück. *Ausbeute*: 1,77g (3,09 mmol); 93%.

NMR-Daten [ppm]:

^1H -NMR (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,03$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$); 1,15 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2 \text{ Hz}$); 2,25 (m, 4H, 2x - CH_2 -); 2,72 (m, 4H, 2x - CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,16$ (s, - CH_3); 18,93 (s, - CH_3); 23,04 (s, - CH_2 -); 26,52 (s, - CH_2 -); 150,26 (s, -C3 und -C4); 153,34 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [kapillar, cm^{-1}]:

2987 vs, 2923 vs, 2872 vs, 2718 vw, 2608 vw, 2416 vw, 1756 vw, 1527 w, 1454 vs, 1374 vs, 1312 m, 1300 m, 1260 w, 1236 w, 1195 vw, 1135 m, 1112 s, 1088mm, 1051 s, 1028 w, 965 w, 929 w, 871 w, 825 m, 774 w, 729 w, 704 vw, 611 vw, 543 vw, 487 vw, 462 vw, 354 w, 303 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₄₀Sb: 572,082 g mol⁻¹) [%]:

C : 50,74 (50,39); H : 7,04 (7,05).

3.2.8 Kalium-2,3,4,5-tetraethyl-λ³-phospholid 8

0,60 g (2,51 mmol) Phosphol werden in 25 ml THF gelöst und im Argongegenstrom 0,24 g (6,14 mmol) Kalium hinzu gegeben. Die Lösung rührt man 7 Tage bei Raumtemperatur. Anschließend entfernt man alle im Vakuum flüchtigen Anteile, nimmt den braunen Rückstand in 30 ml Toluol auf und trennt von entstandenen Niederschlägen mittels Filtration durch eine GIV-Fritte ab. Man entfernt das Lösemittel zu ca. 2/3 und erhält durch Kühlen auf -20°C farblose Einkristalle. *Ausbeute*: 0,37 g (1,58 mmol); 63%.

Zersetzungsbereich: > 280°C.

NMR-Daten [ppm]:

¹H-NMR (399,785 MHz, Toluol-d₈): δ = 0,96 (t, H, 4x-CH₃, ³J_{HH}= nicht aufgelöst); 1,21 (t, H, 4x-CH₃, ³J_{HH}= nicht aufgelöst); 2,62 (q, 4H, 2x-CH₂-, ³J_{HH}= nicht aufgelöst); 2,78(q, 4H, 2x-CH₂-, ³J_{HH}= nicht aufgelöst);

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, Toluol-d₈): δ = 16,76 (s, -CH₃); 18,92 (d, -CH₃, ³J_{PC} = 12,9 Hz); 21,28 (s, -CH₂-); 23,53 (d, -CH₂-, ²J_{PC} = 26,9 Hz); Ringkohlenstoffatome im Spektrum nicht sichtbar.

³¹P{¹H}-NMR (161,835 MHz, Toluol-d₈): δ = 87,1 (breites s).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

3168 w, 2605 w, 2402 vw, 1495 w, 1463 sh, 1450 vs, 1438 sh, 1399 sh, 1386 sh, 1366 vs, 1319 sh, 1312 vs, 1272 w, 1261 w, 1229 vw, 1206 vw, 1149 s, 1113 w, 1093 vs, 1046 vs, 1015 s, 990 w, 967 w, 944 w, 930 w, 889 w, 839 m, 812 w, 769 sh, 761 sh, 745 s, 727 sh, 693 w, 636 w, 546 s, 506 m, 464 w, 422 vs, 296 sh, 281 w.

Elementaranalyse (berechnet für C₁₂H₂₀KP : 234,36 g mol⁻¹) [%]:

C: 57,40 (61,50); H: 8,22 (8,60).

3.2.9 Semi(tetrahydrofuran-O)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethyl-λ³-stibolid) 9

Zu einer Lösung von 1,65 g (5,13 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol **3** in 25 mL THF gibt man 0,33 g (8,44 mmol) Kalium. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur entfernt

man alle im Vakuum flüchtigen Anteile und nimmt den Rückstand in 30 mL Heptan auf. Man trennt von entstandenem Niederschlag mittels Filtration durch eine GIV-Fritte ab. Durch Umkristallisieren aus Benzol bei +4°C erhält man gelbe Einkristalle von **9**. *Ausbeute*: 3,69 g (5,47 mmol); 72%.

Zersetzungsbereich: > 165°C.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): δ = 1,01 (t, H, 4x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,41 (m, 4H, THF); 2,43 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,83 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 3,52 (m, 4H, THF).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): δ = 16,05 (s, - CH_3); 21,22 (s, - CH_3); 23,74 (s, - CH_2 -); 25,50 (THF); 29,14 (s, - CH_2 -); 67,65 (THF); 139,42 (s, -C3 und -C4); 169,07 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1688 vw, 1641 vw, 1579 w, 1559 w, 1472 vs, 1402 s, 1372 vs, 1342 w, 1309 s, 1259 vs, 1174 vw, 1144 w, 1078 vs, 1061 vs, 1050 vs, 1024 vs, 996 s, 925 m, 912 m, 900 m, 861 m, 847 m, 810 vs, 756 s, 721 m, 696 m, 644 w, 612 w, 531 vw, 521 vw, 482 vw, 438 vw, 388 m, 366m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{K}_2\text{O}_{0,5}\text{Sb}_2$: 686,31 g mol $^{-1}$) [%]:

C: 45,21 (45,50); H: 6,50 (6,46).

3.2.10 Dimeres (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 10

Man löst 0,93 g (3,83 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylphosphol in 25 mL THF und gibt bei 0°C im Argon-Gegenstrom 0,12 g (5 mmol) Magnesiumgranulat zu. Anschließend wird die Reaktionslösung bei 0°C in einem 1:1 (Schall : Ruhezeit)-Rhythmus 4 Stunden mit Ultraschall behandelt. Nachdem die Lösung weitere 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, destilliert man das Lösemittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Die Lösung wird über eine GIV-Fritte filtriert und bei -18°C im Kühlschrank gelagert, wobei sich feine, gelbliche Kristalle abscheiden. *Ausbeute*: 1,34 g (3,2 mmol); 84%.

Zersetzungsbereich: >235°C.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,25$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,37 (m, 4H, THF); 1,54 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,65 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,86 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 3,61 (m, 4H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,3$ (s, - CH_3); 17,2 (d, - CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 8,7$ Hz); 20,8 (s, - CH_2 -); 21,6 (d, - CH_2 -, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 20$ Hz); 25,3 (THF); 68,7 (THF); 143,0 (breites s, C3 und C4); 147,4 (breites s, C2 und C5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, C_6D_6): $\delta = 49,2$.

IR-Daten [KBr, cm^{-1}]:

2967 vs, 2923 s, 2850 s, 1638 m, 1580 w, 1559 w, 1463 m, 1452 m, 1413 w, 1375 w, 1342 sh, 1319 w, 1304 w, 1264 vw, 1230 w, 1175 w, 1142 w, 1116w, 1099 w, 1062 m, 1055 m, 1031 w, 984 w, 966 w, 922 vw, 889 vw, 875 vw, 717 m, 621 m, 557 sh, 441 m, 316w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{MgPOCl}$: $327,13 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 55,21 (58,75); H: 8,09 (8,63)

3.2.11 (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorid 11

Man löst 1,13 g (4,13 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylarsol in 30 mL THF und gibt bei 0°C im Argon-Gegenstrom 0,18 g (4,32 mmol) Magnesiumgranulat zu. Anschließend wird die Reaktionslösung bei 0°C in einem 1:1 (Schall : Ruhezeit)-Rhythmus 4 Stunden mit Ultraschall behandelt. Nachdem die Lösung weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, destilliert man das Lösemittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in Toluol auf. Die Lösung wird über eine GIV-Fritte filtriert und bei -18°C im Kühlschrank gelagert, wobei sich ein gelbes Pulver abscheidet. *Ausbeute*: 0,54 g (2,77 mmol); 67%.

Zersetzungsbereich: $> 235^\circ\text{C}$.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,02$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,24 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,45 (THF); 2,27 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,59 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 3,79 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,25$ (s,-CH₃); 16,91 (s,-CH₂-); 21,33 (s,-CH₃); 23,72 (s,-CH₂-); 25,25 (THF); 68,72 (THF); 148,58 (breites s, -C3 und -C4); 149,18 (breites s,-C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

3655 m, 3340 m, 3172 w, 2418 m, 1672 vw, 1598 w, 1542 vw, 1451 vs, 1375 vs, 1345 sh, 1313 s, 1299 sh, 1261 m, 1234 m, 1194 sh, 1177 m, 1138 sh, 1093 s, 1060 sh, 1052 vs, 1031 vs, 963 sh, 919 n, 875 s, 826 sh, 804 s, 776 sh, 721 s, 640 m, 521 s, 403 s, 298 m, 288m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{AsMgClO}$: 371,06 g mol⁻¹) [%]:

C: 51,24 (51,79); H : 7,18 (7,61)

3.2.12 (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -stibolidchlorid 12

0,1 g (4,1 mmol) Magnesiumspäne werden in 10 mL THF vorgelegt und 4 Stunden bei 0°C in einem 2:1 (Schall : Ruhezeit)-Rhythmus mit Ultraschall behandelt. Zu dieser Suspension tropft man bei Raumtemperatur 1,23 g (3,81 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylstibol gelöst in 25 mL THF. Die Lösung wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor man alle im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt. Man nimmt den braunen Rückstand in Toluol auf und filtriert über eine GIV-Fritte. Durch Trocknen im Hochvakuum erhält man ein braunes Pulver.

Ausbeute: 1,77 g (3,20 mmol); 84%.

Zersetzungsbereich: > 245°C.

NMR-Daten [ppm]:

^1H -NMR (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,03$ (t, 6H, 2x-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,23 (t, 6H, 2xCH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,48 (4H, THF); 2,27 (m, 4H, 2x-CH₂-); 2,86 (m, 4H, 2x-CH₂-); 3,82 (4H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,18$ (s,-CH₃); 17,95 (s,-CH₃); 22,84 (s,-CH₂-); 25,37 (s, THF); 26,26 (s,-CH₂-); 68,77 (s, THF); 150,12 (breites s, -C3 und -C4); 154,67 (breites s,-C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1583 vw, 1534 vw, 1474 sh, 1450 vs, 1373 vs, 1346 w, 1309 s, 1258 w, 1223 w, 1177 vw, 1141 w, 1120 sh, 1091 sh, 1061 vs, 1027 vs, 987 sh, 961 m, 917 m, 882 s, 818 sh, 798 m, 727 m, 692 sh, 673 m, 635 m, 591 m, 518 s, 438 m, 412 m, 346 m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{SbMgOCl}$: $417,91 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 45,68 (45,97); H : 6,35 (6,75)

3.2.13 Dimeres Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid 13

Zu einer Lösung von 0,62 g (2,6 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol in 20 mL THF gibt man bei 0°C im Argon-Gegenstrom 0,25 g (6,2 mmol) Calcium im Überschuss. Diese Reaktionslösung wird 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man das Lösemittel im Vakuum abdestilliert hat, wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend über eine GIV-Fritte filtriert. Durch Kühlen der Lösung auf -18°C scheiden sich farblose Kristalle ab. *Ausbeute:* 1,55 g (2,82 mmol); 61%.

Zersetzungsbereich : $>250^\circ\text{C}$

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, THF- d_8): $\delta = 1,21$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,22 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,76 (m, 8H, THF); 2,53 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,79 (dq, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8,0$ Hz); 3,62 (m, 8H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, THF- d_8): $\delta = 16,14$ (s, $-\text{CH}_3$); 18,74 (br s, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{PC}} =$ nicht aufgelöst); 21,55 (s, $-\text{CH}_2$ -); 23,54 (d, $-\text{CH}_2$ -, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 21,6$ Hz); 134,19 (br. s, $-\text{C}3$ und $-\text{C}4$, $^2\text{J}_{\text{PC}} =$ nicht aufgelöst); 147,64 (d, $-\text{C}2$ und $-\text{C}5$, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 45,0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, THF- d_8): $\delta = 72,5$.

IR-Daten [Nujol; cm⁻¹]:

3575 s, 1604 vw, 1485 vs, 1470 vs, 1448 vs, 1405 w, 1371 vs, 1369 vs, 1344 m, 1315 vs, 1297 m, 1250 m, 1233 m, 1198 m, 1175 m, 1156 m, 1140 m, 1097 m, 1075 s, 1052 vs, 1021 vs, 971 w, 959 w, 914 s, 896 sh, 870 vs, 806 w, 786 vw, 749 vw, 729 s, 694 m, 676 m, 603 vw, 596 m, 536 vw, 490 vw, 465 w, 420 s, 347 m, 336 m.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₃₆PCaO₂Cl : 414,99 g mol⁻¹) [%]:

C: 53,38 (57,88); H: 7,75 (8,74).

3.2.14 Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5-tetraethyl-λ³-arsolidchlorid 14

0,14 g (3,5 mmol) Calcium werden bei 0°C 6 Stunden in einem 2:1 (Schall : Ruhezeit)-Rhythmus mit Ultraschall behandelt. Zu dieser Suspension tropft man 0,93 g (3,39 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylarsol, gelöst in 20 mL THF. Diese Reaktionslösung wird 9 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man trennt überschüssiges Calcium ab und entfernt alle im Vakuum flüchtigen Anteile. Der Rückstand wird in 20 mL Toluol aufgenommen. Durch Kühlen der Lösung auf -18°C scheidet sich ein gelbes Pulver ab. *Ausbeute*: 1,13 g (2,47 mmol); 73%.

Zersetzungsbereich: >245°C.

NMR-Daten [ppm]:

¹H-NMR (399,785 MHz, THF-d₈): δ = 1,02 (t, 6H, 2x-CH₃); 1,29 (t, 6H, 2x-CH₃); 1,77 (THF); 2,58 (q, 4H, 2x-CH₂-); 2,78 (q, 4H, 2x-CH₂-); 3,62 (THF).

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, THF-d₈): δ = 15,67 (s, -CH₃); 18,62 (s, -CH₃); 22,75 (s, -CH₂-); 25,46 (THF); 25,54 (s, -CH₂-); 67,42 (THF); 135,62 (d, -C3 und -C4); 160,53 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol; cm⁻¹]:

1470 sh, 1451 s, 1402 w, 1371 s, 1341 w, 1312 m, 1295 w, 1261 w, 1220 vw, 1196 sh, 1176 vw, 1136 w, 1062 sh, 1033 vs, 973 sh, 953 vw, 913 sh, 884 s, 838 sh, 835 w, 828 w, 803 w, 741 w, 674 w, 665 sh, 577 w, 530 w, 521 sh, 489 w, 447 w, 420 m, 380 m, 330 m, 320 m, 306 m.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₃₆AsCaO₂Cl : 458,938 g mol⁻¹) [%]:

C: 51,56 (52,34); H: 8,01 (7,91).

3.2.15 Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolidchlorid 15

0,2 g (5 mmol) destilliertes Calcium wird in 10 mL THF 6 Stunden bei 0°C in einem 2:1 (Schall : Ruhezeit)-Rhythmus mit Ultraschall behandelt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und tropft 1,23 g (3,81 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol zu. Die Lösung rührt man 7 Tage, bevor man von überschüssigem Calcium abtrennt und alle im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt. Den gelbbraunen Rückstand löst man in 10 mL Toluol und filtriert nochmals über eine GIV-Fritte. Anschließend wird das Produkt bei 10^{-2} mbar 24 Stunden getrocknet und man erhält ein braunes Pulver. *Ausbeute* : 1,35 g (2,67 mmol); 68%.

Zersetzungsbereich: > 230°C.

NMR-Daten [ppm]

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, d_8 -Toluol): δ = 1,06 (t, 6H, 2x-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,45 (t, 6H, 2x-CH₃, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz); 1,52 (m, 8H, THF); 2,53 (q, 4H, 2x-CH₂-, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,83 (q, 4H, 2x-CH₂-, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 3,67 (m, 8H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, d_8 -Toluol): δ = 15,61 (s, -CH₃); 20,99 (s, -CH₃); 24,37 (s, -CH₂-); 25,40 (s, THF); 29,32 (s, -CH₂-); 68,33 (s, THF); 143,32 (s, -C3 und -C4); 172,89 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol; cm⁻¹]:

3648 w, 3567 w, 3362 w, 2601 w, 2410 vw, 1681 w, 1644 w, 1580 m, 1537 sh, 1517 sh, 1475 vs, 1424 vs, 1398 sh, 1381 sh, 1371 vs, 1345 sh, 1309 vs, 1225 w, 1178 w, 1143 sh, 1118 m, 10670 vs, 1050 vs, 1022 sh, 964 sh, 918 w, 904 sh, 883 sh, 865 m, 817 sh, 783 m, 717 m, 672 m, 664 sh, 640 m, 608 m, 527 m, 505 m, 412 w, 354 m, 314m.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₃₆SbCaO₂Cl : 505,786 g mol⁻¹) [%]:

C: 47,37 (47,49); H: 7,23 (7,17).

3.2.16 (Tetrahydrofuran-*O*)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 16

Zu einer Lösung von 2,02 g (4,6 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylphosphol in 20 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,7 g (7,99 mmol) destilliertes Strontium. Man läßt bei Raumtemperatur 5 Tage rühren. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über eine GIV-Fritte filtriert. Dann entfernt man alle im Vakuum flüchtigen Anteile, wobei man ein braunes Pulver erhält. *Ausbeute*: 1,55 g (2,82 mmol); 61%.

Schmelzbereich: 178-178°C.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,21$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,36 (m, 2H, THF); 1,48 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,3$ Hz); 2,61 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,79 (dq, 4H, 2x - CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2,2$ Hz); 3,44 (m, 2H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67,941 MHz, C_6D_6): $\delta = 16,88$ (s, - CH_3); 19,43 (d, - CH_3 , $^3\text{J}_{\text{PC}} = 11,6$ Hz); 21,59 (s, - CH_2 -); 23,81 (d, - CH_2 -, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 26,9$ Hz); 25,06 (THF); 69,97 (THF); 134,50 (d, -C3 und -C4, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,8$ Hz); 148,581 (d, -C2 und -C5, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 44,1$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, C_6D_6): $\delta = 78,73$.

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

3670 m, 3157 m, 2615 m, 2418 w, 1707 m, 1686 sh, 1631 sh, 1620 m, 1578 s, 1569 sh, 1559s, 1495 sh, 1472 vs, 1444 vs, 1371 vs, 1339 sh, 1312 vs, 1284 sh, 1239 m, 1229 m, 1205 m, 1169 sh, 1149 s, 1118 vs, 1097 s, 1051 vs, 1028 sh, 966 w, 935 w, 911 sh, 886 w, 838 w, 815 w, 771 m, 739 w, 716 sh, 624 vw, 602 vw, 590 vw, 553 w, 502 w, 427 vw, 386w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{SrO}$: 550,22 g mol $^{-1}$) [%]:

C: 60,46 (61,12); H: 8,09 (8,79).

**3.2.17 (Tetrahydrofuran-*O*)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolid) 17;
Tetrakis(dimethoxyethan-*O,O'*)decastrontium-hexakis(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -
decatetrakishydroxid 19**

Zu einer Lösung von 1,0 g 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylarsol 30 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,46 g (5,25 mmol) destilliertes Strontium. Man rührt bei Raumtemperatur 4 Tage. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über einer GIV-Fritte filtriert und bei -21°C im Kühlschrank gelagert, wobei sich ein gelbes Pulver der Verbindung **17** abscheidet.

Durch Zugabe von feuchtem DME und Kühlen auf -18°C erhält man im Laufe weniger Tage farblose Einkristalle von **19**.

Verbindung **17**:

Ausbeute: 1,54 g (2,41 mmol); 67%.

Schmelzbereich: $185-189^\circ\text{C}$

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,15$ (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,38 (THF); 1,51 (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,57 (q,4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,87 (q, 4H, 2x - CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 3,48 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 16,32$ (s, - CH_3); 19,79 (s, - CH_2 -); 22,25 (s, - CH_3); 25,06 (THF); 25,88 (s,- CH_2 -); 68,57 (THF); 135,99 (d,-C3 und -C4); 162,68 (s,-C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1712 w, 1611 w, 1587 w, 1571 w, 1558 w, 1527 m, 1606 w, 1454 s, 1374 s, 1313 m, 1300 m, 1260 m, 1236 m, 1194 w, 1134 m, 1112 m, 1090 m, 1003 m, 963 m, 928 m, 870 s, 844 m, 825 m, 774 w, 759 w, 729 m, 703 m, 664 m, 609 w, 541 m, 489 m, 484 m, 463 w, 424 w, 357 m, 351 m, 326m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{SrAs}_2\text{OC}_{28}\text{H}_{48}$: $638,152 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 52,29 (52,70); H: 7,30 (7,58).

Verbindung **19**:

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,15$ (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,38 (THF); 1,51 (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,57 (q,4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,87 (q, 4H, 2x - CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 3,48 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 16,32$ (s, - CH_3); 19,79 (s, - CH_2 -); 22,25 (s, - CH_3); 25,06 (THF); 25,88 (s,- CH_2 -); 68,57 (THF); 135,99 (d,-C3 und -C4); 162,68 (s,-C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1712 w, 1611 w, 1587 w, 1571 w, 1558 w, 1527 m, 1606 w, 1454 s, 1374 s, 1313 m, 1300 m, 1260 m, 1236 m, 1194 w, 1134 m, 1112 m, 1090 m, 1003 m, 963 m, 928 m, 870 s, 844 m, 825 m, 774 w, 759 w, 729 m, 703 m, 664 m, 609 w, 541 m, 489 m, 484 m, 463 w, 424 w, 357 m, 351 m, 326m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{88}\text{H}_{174}\text{Sr}_{10}\text{As}_6\text{O}_{22}$: 2910,067g mol^{-1}) [%]:

C: 33,45 (36,63); H: 5,68 (6,03).

3.2.18 (Tetrahydrofuran-*O*)strontium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid) **18**

Zu einer Lösung von 1,23 g (3,91 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylstibol 30 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,48 g (5,54 mmol) destilliertes Strontium. Man rührt bei Raumtemperatur 8 Tage und trennt anschließend von überschüssigem Strontium ab. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über einer GIV-Fritte gefiltert und bis zu einem Druck von 10^{-2} mbar 24 Stunden getrocknet. Dabei erhält man ein braunes Pulver. *Ausbeute*: 2,06 g (2,85 mmol); 73%.

Zersetzungsbereich: $>200^\circ\text{C}$.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,07$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 1,37 (m, 4H, THF); 1,50 (t,6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,54 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); 2,87 (q, 4H, 2x- CH_2 -, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 3,49 (m, 4H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,59$ (s, $-\text{CH}_3$); 20,93 (s, $-\text{CH}_3$); 24,19 (s, $-\text{CH}_2-$); 25,32 (THF); 29,14 (s, $-\text{CH}_2-$); 68,34 (THF); 142,93 (d, $-\text{C}3$ und $-\text{C}4$); 173,26 (s, $-\text{C}2$ und $-\text{C}5$).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

3679 w, 3651 w, 3156 w, 2725 w, 2608 w, 2410 vw, 1715 vw, 1687 vw, 1638 vw, 1578 w, 1560 sh, 1515 sh, 1457 vs, 1400 s, 1373 vs, 1346 sh, 1260 m, 1248 sh, 1208 sh, 1190 w, 1143 sh, 1109 s, 1077 sh, 1061 s, 1023 m, 982 w, 966 w, 923 w, 906 w, 859 m, 808 w, 760 w, 721 w, 694 w, 669 sh, 611 vw, 475 w, 403 vw, 350 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{SrSb}_2\text{OC}_{28}\text{H}_{48}$: $731,809 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 45,84 (45,55); H: 6,51 (6,61).

3.2.19 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) 20

Zu einer Lösung von 0,65 g (2,5 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol in 20 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,5 g (3,6 mmol) destilliertes Barium. Man rührt bei Raumtemperatur 72 Stunden. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Heptan aufgenommen. Diese Lösung wird über einer GIV-Fritte gefiltert und bei -18°C im Kühlschrank gelagert, wobei sich feine, gelbliche Kristalle bilden. *Ausbeute:* 1,07 g (2,03 mmol); 81%.

Schmelzbereich: 194-199°C

NMR-Daten [ppm]:

^1H -NMR (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,15$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,32 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,29 (q, 4H, 2x- CH_2- , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,69 (m, 4H, 2x- CH_2-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 16,48$ (s, $-\text{CH}_3$); 18,9 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{PC}} = 8,7$ Hz); 21,5 (s, $-\text{CH}_2-$); 23,7 (d, $-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{PC}} = 23,0$ Hz); 137,9 (breites s, $-\text{C}3$ und $-\text{C}4$); 149,3 (d, $-\text{C}2$ und $-\text{C}5$, $^1J_{\text{PC}} = 35,3$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161,835 MHz, C_6D_6): $\delta = 82,6$ (s, breit).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

3436 s, 1998 vw, 1683 vw, 1632 w, 1578 vw, 1561 vw, 1459 s, 1377 m, 1309 w, 1297 w, 1244 m, 1165 s, 1135 vs, 1045 vs, 1026 s, 1000 w, 985 w, 963 w, 873 vw, 841 vw, 823 vw, 779 vw, 732 w, 714 w, 688 w, 648 w, 558 m, 535 m, 493 w, 468 w, 388 w.

Elementaranalyse (berechnet für BaP₂C₂₄H₄₀: 527,86 g mol⁻¹) [%]:

C: 47,03 (54,60); H: 5,63 (7,60).

3.2.20 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl-λ³-arsolid) 21

Zu einer Lösung von 0,96 g (3,50 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5,-tetraethylarsol in 30 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,87 g (6,33 mmol) destilliertes Barium. Man rührt bei Raumtemperatur 72 Stunden. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Diese Lösung wird über eine GIV-Fritte gefiltert und bei -18°C im Kühlschrank gelagert, wobei sich ein fein kristalliner, gelblicher Niederschlag abscheidet. *Ausbeute* : 1,66 g (2,70 mmol); 77%.

Zersetzungsbereich: 210-215°C

NMR-Daten [ppm]:

¹H-NMR (399,785 MHz, C₆D₆): δ = 1,22 (t, 6H, 2x-CH₃, ³J_{HH} = 7,6 Hz); 1,53 (t, 6H, 2x-CH₃, ³J_{HH} = 7,6 Hz); 2,60 (m, 4H, 2x-CH₂-); 2,69 (m, 4H, 2x -CH₂-).

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, C₆D₆): δ = 16,47 (s, -CH₃); 19,47 (s,-CH₂-); 22,31 (s,-CH₃); 25,31 (THF); 25,69 (s,-CH₂-); 136,62 (s,-C3 und -C4); 163,34 (s,-C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

1562 w, 1529 sh, 1471 sh, 1452 s, 1374 m, 1313 w, 1260 vw, 1237 vw, 1214 vw, 1135 w, 1114 vw, 1050 m, 1028 sh, 1009 vw, 961 w, 930 w, 848 vs, 827 sh, 752 m, 717 s, 663 m, 628 sh, 540 w, 462 m, 445 m, 422 m, 392 s, 343 m.

Elementaranalyse (berechnet für BaAs₂C₂₄H₄₀ : 615,752 g mol⁻¹) [%]:

C : 46,22 (46,81); H : 6,53 (6,55).

3.2.21 Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid) 22

Zu einer Lösung von 1,23 g (3,81 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol in 20 mL THF gibt man im Argon-Gegenstrom 0,64 g (4,66 mmol) destilliertes Barium. Man rührt bei Raumtemperatur 7 Tage. Anschließend wird das überschüssige Barium abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wird in 25 mL Toluol aufgenommen und die Lösung über einer GIV-Fritte filtriert. Durch Kühlen auf -18°C bildet sich ein feiner, gelblicher Niederschlag, von dem die Mutterlauge abgetrennt wird. Durch Trocknen bei 10^{-2} mbar erhält man ein braunes Pulver. *Ausbeut* : 2,03 g (2,86 mmol); 75%.

Zersetzungsbereich: $>225^\circ\text{C}$.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,15$ (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 1,53 (t, 6H, 2x- CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 2,59 (m, 4H, 2x- CH_2 -); 2,90 (m, 4H, 2x- CH_2 -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 15,61$ (s, - CH_3); 21,09 (s, - CH_3); 24,34 (s, - CH_2 -); 25,22 (THF); 29,02 (s, - CH_2 -); 68,22 (s, THF) 143,1 (s, -C3 und -C4); 174,04 (s, -C2 und -C5).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1472 w, 1447 m, 1403 w, 1370 m, 1308 m, 1286 sh, 1259 w, 1243 w, 1210 sh, 1191 w, 1140 sh, 1113 s, 1063 vs, 1024 sh, 1014 m, 966 vs, 925 vw, 903 vw, 857 s, 833 w, 8176 w, 759 w, 729 w, 693 w, 672 w, 608 w, 535 w, 514 w, 489 w, 464 w, 411m, 377 w, 366 sh, 348 w, 320 sh, 307 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{BaSb}_2\text{C}_{24}\text{H}_{40}$: $709,409 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 40,31 (40,63); H: 5,80 (5,68).

3.3 Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]

3.3.1 Tetrameres Trimethylsilylmethylzink-trimethylsilylmethanolat 23

Durch eine Lösung aus 0,94 g (3,92 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 20 mL Toluol lässt man bei Raumtemperatur 10 Sekunden lang Luft strömen. Die Lösung wird anschließend

zur Hälfte eingeengt und bei -20°C gelagert. Innerhalb von mehreren Tagen scheiden sich farblose Einkristalle ab. *Ausbeute*: 2,75 g (2,69 mmol); 69%.

Schmelzpunkt: 162°C .

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,42$ (s, 2H, $-\text{CH}_2-$); 0,16 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$); 0,33 (s, 9H, $-\text{SiMe}_3$); 4,03 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = -1,77$ (s; $-\text{CH}_2-$); 3,67 (s, $-\text{SiMe}_3$); 3,80 (s, $-\text{SiMe}_3$); 63,77 (s; $-\text{OCH}_2$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,81$ (s), 2,54 (s).

IR-Daten [Nujol; cm^{-1}]:

3677 m, 1919 w, 1846 w, 1613 sh, 1595 m, 1460 s, 1398 m, 1378 m, 1348 w, 1312 m, 1284 m, 1247 vs, 1196 m, 1071 sh, 1024 s, 975 m, 914 vs, 885 sh, 860 vs, 826 sh, 746 vsm 722 sh, 710 sh, 677 s, 605 w, 568 m, 540 m, 489 m, 436 s, 348 m, 299 m, 278m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{O}_4\text{Si}_8\text{Zn}_4$: $1023,28 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C : 39,80 (40,07); H : 9,22 (9,25)

3.3.2 Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 24

Zu 0,94 g (3,92 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 20 mL THF gibt man bei Raumtemperatur 0,28 g (5,93 mmol) destilliertes Calcium. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die farblose Lösung von überschüssigem Calcium und entstandenem Zink mittels einer GIV-Fritte ab. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. Durch Kühlen auf -20°C erhält man im Laufe einiger Tage farblose Kristalle. *Ausbeute*: 0,99 g (1,19 mmol); 91%.

Schmelzpunkt : 122°C .

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,91$ (s, 2H,-CH₂-); 0,36 (s, 9H,-SiMe₃); 1,44 (THF); 3,59 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 4,16$ (s, -SiMe₃; $^1\text{J}_{\text{CSi}} = 48,1$ Hz); 6,79 (breites s; -CH₂-); 25.29 (THF); 68.44 (THF).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79,425 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,45$ (s).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2114 w, 2082 w, 2009 w, 1979 w, 1949 w, 1919 w, 1853 w, 1593 w, 1493 sh, 1476 w, 1419 s, 1351 m, 1291 sh, 1245 vs, 995 vs, 948 vs, 855 vs, 822 sh, 746 vs, 726 sh, 697 vs, 680 vs, 667 sh, 613 s, 596'5 s, 552 s, 501 s, 441 s, 360 vs, 298 m, 274 s.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{CaSi}_6\text{Zn}_2$: 838,37 g mol⁻¹) [%]:

C : 40,00 (45,84); H : 8,48 (9,86).

3.3.3 Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 25

Zu 0,94 g (3,92 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 20 mL THF gibt man bei Raumtemperatur 0,52 g (5,93 mmol) destilliertes Strontium. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die farblose Lösung von überschüssigem Strontium mittels einer GIV-Fritte ab. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. Durch Kühlen auf -20°C erhält man im Laufe einiger Tage farblose Kristalle. *Ausbeute*: 1,03 g (1,16mmol); 79%.

Schmelzpunkt : 135°C.

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,75$ (s, 2H,-CH₂-); 0,30 (s, 9H,-SiMe₃); 1,42 (THF); 3,55 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,79$ (s, -SiMe₃; $^1\text{J}_{\text{CSi}} = 48,7$ Hz); 8.32 (breites s; -CH₂-); 25.29 (THF); 68.44 (THF).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 1,21$ (s).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

3670 w, 3619 w, 1608 s, 1586 s, 1507 sh, 1473 m, 1436 s, 1400 m, 1383 sh, 1349 m, 1307 m, 1287 m, 1247 vs, 1204 m, 1072 w, 1031 m, 976 m, 938 s, 857 vs, 826 vs, 747 s, 720 s, 694 sh, 681 m, 620 vw, 604 vw, 566 w, 5345 w, 507 sh, 491 w, 456 sh, 434 w, 396 sh, 372 w, 353 w, 323 w.

Elementaranalyse (berechnet für C₃₂H₈₂O₂Si₆SrZn₂: 885,88 g mol⁻¹) [%]:

C: 38,09 (38,86); H: 8,33 (8,96).

3.3.4 Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 26

Zu 1,34 g (5,58 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 20 mL THF gibt man bei Raumtemperatur 0,94 g (6,85 mmol) destilliertes Barium. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die farblose Lösung von überschüssigem Barium mittels einer GIV-Fritte ab. Das Lösemittel wird im Vakuum zu 2/3 abdestilliert. Durch Kühlen auf -20°C erhält man im Laufe einiger Tage farblose Kristalle. *Ausbeute*: 1,77 g (1,64 mmol); 88%.

Schmelzpunkt: 73°C.

NMR-Daten [ppm] :

¹H-NMR (399,785 MHz, C₆D₆): δ = -0,70 (s, 2H,-CH₂-); 0,32 (s, 9H,-SiMe₃); 1,41 (THF); 3,58 (THF).

¹³C {¹H}-NMR (100,536 MHz, C₆D₆): δ = 3,84 (s, -SiMe₃; ¹J_{CSi} = 48,4 Hz); 10,98 (breites s; -CH₂-); 25,22 (THF); 68,36 (THF).

²⁹Si-NMR (53,674 MHz, C₆D₆): δ = 1,42 (br. s).

IR-Daten [Nujol; cm⁻¹]:

2703 m, 2623 w, 1581 m, 1557 w, 1549 w, 1412 m, 1367 w, 1346 sh, 1279 s, 1243 vs, 1199 vs, 1149 vs, 1126 vs, 1099 s, 1075 s, 1041 vs, 1023 vs, 967 vs, 901 vs, 855 vs, 827 vs, 747 vs, 721 sh, 693 s, 673 s, 650 m, 602 m, 544 m, 522 m, 510 m, 501 m, 437 w, 348 m, 323 m, 297m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{20}H_{49}O_2Ba_{0.5}Si_3Zn$: $539,90 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 41,74 (44,49); H: 8,76 (9,15).

3.3.5 Bis(η^6 -Toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 27

Zu 0,97 g (4,10 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 25 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur 0,85 g (6,1 mmol) destilliertes Barium. Die Lösung wird 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die gelbe Lösung von überschüssigem Barium mittels einer GIV-Fritte ab. Das Lösemittel wird im Vakuum zur Hälfte abdestilliert. Durch Kühlen auf -20°C erhält man im Laufe weniger Stunden farblose Einkristalle. *Ausbeute*: 0,47g (1,28 mmol); 93%.

Zersetzungsbereich : $110-115^\circ\text{C}$.

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,70$ (s, 2H, -CH₂-); 0,16 (s, 9H, -SiMe₃); 2,13 (s; 3H, -CH₃); 7,16 – 7,45 (m, 5H, C₆H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,03$ (s, -SiMe₃; $^1J_{\text{CSi}} = 49,6 \text{ Hz}$); 4,76 (breites s; -CH₂-); 21,3 (s, -CH₃); 125,1 (s, para-C, Toluol); 128,3 (s, meta-C, Toluol); 129,1 (s, ortho-C, Toluol); 133,1 (s, ipso-C, Toluol).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,70$ (breites s).

IR-Daten [Nujol; cm^{-1}]:

1581 m, 1492 w, 1478 sh, 1471 w, 1436 s, 1371 w, 1284 w, 1243 vs, 1025 vw, 921 sw, 858 vs, 823 vs, 743 s, 720 sh, 697 w, 678 w, 604 vw, 548 sh, 462 m, 454 m, 443 m, 439 m, 382 m, 379 m, 360 m, 347m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{19}H_{41}Ba_{0.5}Si_3Zn = 487,83 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 42,69 (46,77); H: 7,00 (8,47).

**3.3.6 Solvensfreies Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 28;
Bis[tris(tetrahydrofuran)barium(μ_4 -oxid)]bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinkapropyl)dimethylsilan] 29.**

Zu 0,94 g (3,92 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink in 20 mL Heptan gibt man bei Raumtemperatur 0,72 g (5,24 mmol) destilliertes Barium. Die Lösung wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtriert man die gelbe Lösung von überschüssigem Barium mittels einer GIV-Fritte ab. Das Heptan wird im Vakuum zu 2/3 abdestilliert. Durch Kühlen auf + 4°C konnte nur ein farbloses Pulver von **28**, die Gewinnung von Einkristallen gelang uns nicht. Durch Zugabe einiger Tropfen THF und Kühlen auf -20 °C erhält man im Laufe von 12 Stunden wenige Kristalle von **29**.

Verbindung 28:

Zersetzungsbereich: > 145°C.

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,71$ (s, 2H, -CH₂-); 0,19 (s, 9H, -SiMe₃).

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,09$ (s, -SiMe₃); 6,07 (breites s; -CH₂-).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,06$

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1577 w, 1465 s, 1454 sh, 1377 m, 1242 s, 1174 w, 1153 sh, 1015 sh, 919 s, 852 s, 822 s, 772 s, 741 s, 720 s, 678 sh, 514 m, 476 m, 473 m, 417 m, 341 m, 308 m, 278m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{BaSi}_6\text{Zn}_2$: 791,41 g mol^{-1}) [%]:

C: 35,89 (36,42); H: 8,27 (8,41).

Verbindung 29:

Ausbeute: 0,13 mg (0,17 mmol); 4,4%.

Zersetzungsbereich: > 240°C .

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.65$ (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$); -0.51 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$); 0.12 (s, 18H, $-\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)$); 0.30 (s, 9H, $-\text{CHSiMe}_3$); 1.41 (THF); 3.58 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.84$ (s, $-\text{SiMe}_3$; $^1J_{\text{CSi}} = 48,4$ Hz); 10.98 (breites s; $-\text{CH}_2$); 25.22 (THF); 68.36 (THF).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.43$ (CH_2SiMe_3); 1.67 (CH_2SiMe_2).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

1582 m, 1559 m, 1472 m, 1439 sh, 1422 m, 1370 m, 1370 w, 1286 w, 1247 s, 1042 s, 949 s, 941 s, 925 s, 860 vs, 832 s, 744 s, 716 m, 695 s, 676 s, 604 m, 465 s, 4554 s, 331 m, 298 m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{BaSi}_3\text{Zn}_2$: 761,02 g mol $^{-1}$) [%]:

C: 38,04 (37,41); H: 7,49 (7,41).

3.3.7 Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} 30

0,94 g (3,92 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)zink werden in 20 ml Heptan vorgelegt. Zu der Lösung gibt man im Argon-Gegenstrom einen Überschuss von 0,58 g (4,22 mmol) destilliertem Barium und lässt 72 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nachdem NMR-spektroskopisch ermittelten vollständigen Umsatz zu **29** gibt man weiteres Barium zur Lösung. Anschließend wird der Ansatz 40 Stunden mit Ultraschall behandelt. Danach trennt man von überschüssigem Barium und entstandenem Zink mittels einer GIV-Fritte ab. Die Lösung wird zur Hälfte im Vakuum eingengt. Durch Kühlen auf $+4^\circ\text{C}$ scheiden sich im Laufe weniger Tage farblose Kristalle ab. *Ausbeute* : 0,64g (0,60 mmol); 76%.

Zersetzungsbereich: $>195^\circ\text{C}$

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = -0,65$ (br. s, $-\text{CH}_2$ -); $0,20 - 0,37$ (m, $-\text{SiMe}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (69,941 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,50$ (br. s, $-\text{SiMe}_3$); 7.68 (breites s; $-\text{CH}_2$ -).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,00$ (TMS).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

1582 m, 1473 w, 1437 w, 1384 sh, 1373 w, 1353 sh, 1287 sh, 1245 vs, 1165 vw, 1132 vw, 1096 vw, 1051 w, 1023 w, 930 s, 856 vs, 838 sh, 829 sh, 745 s, 718 sh, 697 sh, 685 sh, 513 w, 480 w, 465 sh, 424 sh, 363 w, 347 w, 319sh.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₈H₇₄Ba₂Si₇Zn₃: 1078,32g mol⁻¹) [%]:

C: 30,87 (31,18); H: 6,91 (6,92).

3.4 Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranate]

3.4.1 Tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 31

Zu einer Lösung von 0,62 g (0,70 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calciumbis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 10 mL THF werden 0,31 g (1,40 mmol) Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaborane getropft. Die Lösung wird für einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man alle im Vakuum flüchtigen Anteile und nimmt den Rückstand in 5 mL Toluol auf. Durch Kühlen auf -20°C scheidet sich ein farbloses Pulver ab. *Ausbeute*: 0,33 g (0,53 mmol); 76%.

Zersetzungsbereich: > 105°C.

¹H-NMR (270,168 MHz, C₆D₆): δ = 0,59 (s, 18H, SiMe₃); 1,27 (THF); 3,50 (4H, THF).

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, C₆D₆): δ = 2,97 (s, SiMe₃); 25,04 (s, THF); 68,84 (s, THF); Ringkohlenstoffatome nicht sichtbar.

¹¹B{¹H}-NMR (86,680 MHz, C₆D₆): δ = -50,45 [br, 1B, apikal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst], -3,42 [br, 1B, basal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst]; 1,20 [br, 1B, basal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst]; 12,64 [br, 2B, basal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst].

²⁹Si{¹H}-NMR (53,674 MHz, C₆D₆): δ = -6,15.

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2554 s, 2484 sh, 1934 vw, 1883 sh, 1605 w, 1473 m, 1449 s, 1396 s, 1282 sh, 1249 vs, 1214 sh, 1191 s, 1156 m, 1112s, 1106 sh, 1065 vs, 1026 m, 997 sh, 978 m, 962 m, 932 m, 856 sh,

836 vs, 74 s, 685 m, 625 w, 559 vw, 526 vw, 504 vw, 484 vw, 411 m, 384 m, 373 sh, 334 sh, 323 m, 306 m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{63}B_8CaO_3Si_4$: $694,78 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 47,78 (48,41); H: 10,02 (10,30).

3.4.2 Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 32

In eine Lösung von 0,58 g (0,65 mmol) Bis(tetrahydrofuran)strontium bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 25 mL THF werden 0,29 g (1,33 mmol) Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran zugetropft. Die Lösung wird für einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man alle im Vakuum flüchtigen Anteile und nimmt den farblosen Rückstand in 10 mL Toluol auf. Durch Kühlen auf -20°C scheiden sich im Verlauf von wenigen Stunden farblose Einkristalle ab. *Ausbeute*: 0,37 g (0,55 mmol); 84%.

Zersetzungsbereich: $> 110^\circ\text{C}$

NMR-Daten [ppm]:

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,60$ (s, 18H, SiMe₃); 1,40 (THF); 3,67 (4H, THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 3,07$ (s, SiMe₃); 25,09 (s, THF); 68,97 (s, THF); Ringkohlenstoffatome nicht sichtbar.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (86,680 MHz, C_6D_6): $\delta = -50,68$ [br, 1B, apikal BH, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst], -2,53 [br, 1B, basal BH, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst]; 1,03 [br, 1B, basal BH, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst]; 13,80 [br, 2B, basal BH, $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H}) =$ nicht aufgelöst].

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = -6,14$.

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

2589 sh, 2578 vs, 2565 sh, 2550 sh, 2541 vs, 2529 sh, 2500 sh, 2449 vs, 1945 m, 1929 m, 1528 vw, 1487 sh, 1475 w, 1462 sh, 1448 w, 1404 m, 1369 w, 1344 w, 1309 sh, 1295 sh, 1249 vs, 1203 m, 1182 m, 1132 m, 1071 w, 1032 vs, 998 sh, 988 m, 964 m, 931 m, 915 sh,

860 sh, 833 vs, 754 vs, 682 s, 631 m, 632 m, 603 sh, 548 vw, 524 w, 482 vw, 415 m, 401 w, 384 m, 373 w, 351 sh, 309 m, 287 w.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{62}B_8SrO_3Si_4$: 669,20 g mol⁻¹) [%]:

C: 45,21 (45,30); H: 8,64 (9,64).

3.4.3 Dimeres Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 33

1.29 g (5.88 mmol) Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaborane werden zu einer Lösung von 2.64 g (2.44 mmol) Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)bariumbis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 15 mL THF getropft. Die Lösung wird für einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man alle im Vakuum flüchtigen Anteile und nimmt den farblosen Rückstand in 10 mL Toluol auf. Durch Kühlen auf -20°C scheiden sich im Verlauf von wenigen Tagen farblose Einkristalle ab. *Ausbeute*: 0,73 g (1,78 mmol); 73%.

Zersetzungsbereich: > 185°C.

NMR-Daten [ppm]:

¹H-NMR (399,785 MHz, THF-d₈): δ = 0,19 (s, 18H, SiMe₃); 1,78 (4H, THF); 3,63 (4H, THF).

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, THF-d₈): δ = 2,52 (s, SiMe₃); 25,47(s, THF); 67,43(s, THF); 111,15 (s, br, SiCB).

¹¹B{¹H}-NMR (86,680 MHz, THF-d₈): δ = -50,26 [br, 1B, apikal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst], -1,28 [br, 1B, basal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst]; 14,62 [br, 2B, basal BH, ¹J(¹¹B-¹H) = nicht aufgelöst].

²⁹Si{¹H}-NMR (53,674 MHz, THF-d₈): δ = -7,20.

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2589 sh, 2579 s, 2556 sh, 2545 sh, 2535 sh, 2501 m, 2445 s, 2424 s, 2378 br m, 1944 m, 1927 m, 1872 br m, 1496 m, 1472 m, 1459 m, 1447 m, 1404 s, 1369 m, 1343 m, 1250 s, 1205 m, 1182 s, 1162 sh, 1073 m, 1035 s, 998 m, 987 m, 961 m, 931 s, 858 s, 841 sh, 834 vs, 753 s, 683 s, 664 sh, 626 m, 590 m, 524 m, 479m, 413 s, 386 s 373 m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{63}B_8BaO_2Si_4$: $718,912 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 38,04 (40,10); H: 8,47 (8,69)

3.5 Metallierungsreaktionen der Erdalkalimetall- bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]

3.5.1 Tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl –1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] **34**; Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)- tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat **35**

0,73 g (0,87 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] werden in 10 mL THF gelöst und 1,24 mL (5,22 mmol) Triisopropylsilylphosphan bei Raumtemperatur zugetropft. Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung zu 2/3 eingengt. Bei -20°C bilden sich nach 8 Stunden farblose Einkristalle. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und die Kristalle von **34** im Vakuum getrocknet. Die restliche Lösung wird erneut bei -20°C gelagert, wobei sich im Verlauf von einigen Tagen kleine farblose Einkristalle von **35** abscheiden.

Verbindung 34:

Ausbeute: 0,86 g (0,77 mmol); 88%.

Schmelzbereich: ab 100°C Farbänderung zu rot, ab 140°C Verkohlung.

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (270,168 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,19$ (s, $-\text{CH}_2-$); 0,47 (s, $-\text{SiMe}_3$); 1,30 (m, PHSi^iPr); 1,41 (m, PHSi^iPr); 1,46 (THF); 3,74 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67,941 MHz, C_6D_6): $\delta = 4,73$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 5,09 (breites s; $-\text{CH}_2-$); 14,83 (br. s, PHSiCHMe_2); 15,68 (d, PSiCHMe_2 , $^2J_{\text{CP}} = 7,8 \text{ Hz}$); 19,90 (s, PHSiCHMe_2); 20,61 (d, PSiCHMe_2 , $^3J_{\text{CP}} = 2,3 \text{ Hz}$); 25,18 (THF); 69,0 (THF).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109,354 MHz, C_6D_6): $\delta = -271,81$ (br. s, PHSi^iPr_3)

^{29}Si -NMR (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,53$ (s, SiMe_3); 22,59 (d, PHSi^iPr_3 , $^1J_{\text{PSi}} = 15,8 \text{ Hz}$); 22,99 (br. s, PSi^iPr_3).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2283 sh, 2264 vs (vPH), 1460 vs, 1412 sh, 1396 sh, 1378 m, 1362 m, 1344 w, 1311 vw, 1294 w, 1249 sh, 1237 vs, 1192 vw, 1138 vw, 1070 s, 1030 cs, 1016 sh, 991 s, 168 sh, 916 vs, 881 vs, 855 vs, 821 vs, 744 sh, 727 s, 673 sh, 650 vs, 630 sh, 583 vs, 564 sh, 546 sh, 511 s, 474 s, 446 w, 429 w, 414 w, 365 vw, 312 sh, 398 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₄₇H₁₀₉O₃P₃Si₅CaZn₂ = 1126,587 g mol⁻¹) [%]:

C: 49,88 (50,11); H: 9,83 (9,75).

3.5.3 Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium

bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)trimethylsilylmethyl]zinkat **36**

Zu einer Lösung von 0,87 g (0,98 mmol) **26** in 10 mL THF tropft man bei Raumtemperatur 0,93 mL (3,92 mmol) Triisopropylsilylphosphan. Nach 1 Stunde ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum kein Edukt mehr sichtbar und man entfernt alle im Vakuum flüchtigen Anteile. Den farblosen Rückstand nimmt man in ca. 10 mL Toluol auf. Durch Kühlen auf -20°C scheiden sich im Verlauf von einigen Tagen farblose Einkristalle von **36** ab. Ausbeute: 1,09 g (0,84 mmol); 86%.

Schmelzbereich: zunächst Farbänderung nach rot, ab 160 °C Verkohlung.

NMR-Daten [ppm] :

¹H-NMR (399,785 MHz, C₆D₆): δ = 0,12 (s, 2H,-CH₂-); 0,30 (s, 9H,-SiMe₃); 1,16 (m, SiCHMe₂); 1,23 (br. s, SiCHMe₂); 1,52 (THF); 3,72 (THF).

¹³C{¹H}-NMR (100,536 MHz, C₆D₆): δ = 3,72 (s, -SiMe₃); 4,37 (breites s; -CH₂-); 14,44 (s, SiCHMe₂); 19,75 (s, SiCHMe₂); 25,32 (THF); 68,57 (THF).

³¹P{¹H}-NMR (109,354 MHz, C₆D₆): δ = -271,81 (br. s, PHSiⁱPr₃)

²⁹Si-NMR (53,674 MHz, C₆D₆): δ = 0,73 (s, SiMe₃); 24,75 (s, SiⁱPr₃).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2289 m (vPH), 2261 sh, 1517 w, 1473 sh, 1462 s, 1411 sh, 1382 m, 1364 m, 1345 w, 1313 vw, 1289 w, 1250 sh, 1239 s, 1199 w, 1161 sh, 1070 m, 1032 s, 1015 m, 1010 sh, 993 s, 969

sh, 918 s, 882 vs, 855 s, 822 s, 743 m, 725 m, 675 sh, 657 s, 636 ms, 582 s, 564 m, 511 s, 475 m, 445 w, 428 w, 410 w, 366 vw, 352 vs, 314 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{52}H_{126}O_2P_4Si_6SrZn_2 = 1294,38 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 48,06 (48,25); H: 9,91 (9,81).

3.5.3 Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] 37

Zu einer Lösung von 0,73 g (0,87 mmol) Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 10 mL THF werden bei Raumtemperatur 0,73 ml (3,48 mmol) getropft. Dabei färbt sich die Lösung augenblicklich gelb. Nach einer Stunde Rühren werden alle im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt und der gelbe Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen. Bei -20°C scheiden sich nach 24 Stunden Kristalle in Form gelblicher Plättchen ab. Ausbeute: 0,82 g (0,59 mmol); 68%.

Schmelzbereich: zunächst Farbänderung zu rot, ab 140°C Verkohlung

NMR-Daten [ppm] :

$^1\text{H-NMR}$ (399,785 MHz, C_6D_6): $\delta = -1,05$ (s, AsH); 1,18 (m, AsHSiCHMe₂); 1,23 (br. s, AsHSiCHMe₂); 1,40 (m, AsSiCHMe₂); 1,40 (m, AsHSiCHMe₂); 1,55 (THF); 3,78 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,536 MHz, C_6D_6): $\delta = 14,98$ (s, AsHSiCHMe₂); 15,21 (s, AsSiCHMe₂); 20,07 (s, AsHSiCHMe₂); 20,69 (s, AsSiCHMe₂); 25,1 (THF); 68,85 (THF).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (53,674 MHz, C_6D_6): $\delta = 28,89$ (s, AsHSiⁱPr₃).

IR-Daten [Nujol, cm^{-1}]:

2084 sh, 2068 s (vAsH), 1460 s, 1380 w, 1361 w, 1344 vwm 1294 vw, 1235 sh, 1225 w, 1180 vw, 1158 vw, 1069 m, 1031 vs, 1016 sh, 990 s, 916 m, 880 vs, 652 s, 635 sh, 570 s, 532 sh, 502 s, 465 m, 422 vw, 383 w, 359 sh.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{52}H_{114}O_4As_4Si_4CaZn_2 = 1386,36 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 44,86 (45,05); H: 8,10 (8,29).

3.6 Kristallographische Arbeiten

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze der Verbindungen **8, 9, 10, 13, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37** wurden von den Herren Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth, Prof. Dr. M. Westerhausen, Dr. T. Habereeder, Dipl.-Chem. M. Warchhold, Dipl.-Chem. S. Schneiderbauer Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und Dipl.-Chem. M. Vogt am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor, einem Stoe IPDS mit Flächendetektion sowie auf einem Kappa-CCD vermessen. Die Kristalle wurden zuvor mit perfluoriertem Öl ummantelt und sorgfältig auf einer Glaskapillare montiert. Die Messungen erfolgten im kühlenden Stickstoffstrom bei -90°C .

Alle Kristallstrukturbestimmungen wurden mit graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die Auswertung der Datensätze erfolgte mit dem Programm SHELXTL-PLUS [134] und SIR-97 [135], die Verfeinerung mit SHELXL-93 und SHELXL-97 [136] auf Personal-Computern. Die Lösung der Strukturen gelang mit direkten Methoden, für die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß wurde die Funktion $\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]$ minimalisiert. Bei der Berechnung fanden für die Schweratome die Atomformfaktoren für die Neutralelemente nach Cromer und Mann [137] und für die Wasserstoffatome die Atomformfaktoren nach Stewart, Davidson und Simpson [138] Anwendung. Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogramm Resview [139], XP [134] und Diamond erstellt.

3.6.1 Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen $0,33 \times 0,26 \times 0,12 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcm* [140], Messtemperatur -90°C , $a = 5,5429(4) \text{ \AA}$, $b = 14,1007(12) \text{ \AA}$, $c = 16,6737(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 1303,2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 504$, $d_{\text{ber}} = 1,19450(18) \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0,494 \text{ mm}^{-1}$, Messbereich $2,44^{\circ} < 2\theta < 28,05^{\circ}$, 8677 gemessene Reflexe, 1624 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0714$), 1173 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, keine Restraints, 107 verfeinerte Parameter, 15-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,0935, R_1 (alle Reflexe) = 0,0567, $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0,0882$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0567$, Gütefaktor $s = 0,931$, max./min. Restelektronendichte $0,377/-0,381 \text{ e \AA}^{-3}$, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Stoe IPDS mit Flächendetektor.

Tabelle 3.1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **6**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
K	6861.9(9)	1704.7(4)	2500	33.1(1)
P	1867.6(12)	564.4(4)	2500	20.9(1)
C(1)	1858(3)	1444.1(10)	1750.8(9)	17.3(3)
C(11)	1690(3)	1212.3(14)	868.9(10)	26.9(4)
C(21)	-897(4)	1122.3(17)	574.1(12)	37.4(5)
C(2)	1866(3)	2362.3(10)	2072.1(8)	16.4(3)
C(12)	1931(3)	3245.6(11)	1559.5(10)	26.2(4)
C(22)	4455(4)	3536.1(14)	1299.3(13)	36.9(5)

3.5.2 Semi(tetrahydrofuran-*O*)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -stibolid)

Kristallographische Arbeiten:

Kristallabmessungen $0,15 \times 0,10 \times 0,10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe C2/c [140], Messtemperatur $-100(2)^\circ\text{C}$, $a = 11,4558(8) \text{ \AA}$, $b = 18,3306(14) \text{ \AA}$, $c = 30,601(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,078(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 6328,8(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $F(000) = 2712$, $d_{\text{ber}} = 1,430 \text{ mg m}^{-3}$, $\mu = 1,983 \text{ mm}^{-1}$, Messbereich $2,70^\circ < 2\theta < 55,44^\circ$, 11180 gemessene Reflexe, 5197 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0463$), 3250 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 5197 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 12 Restraints, 330 verfeinerte Parameter, 16-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,1530, R_1 (alle Reflexe) = 0,1005, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1330, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,0560, Gütefaktor $s = 1,023$, max./min. Restelektronendichte $1,328/-0,4964 \text{ e \AA}^{-3}$, keine Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor.

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **9** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-156891 angefordert werden.

3.5.3 Dimeres (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10**

Kristallographische Arbeiten:

Kristallabmessungen 0,30 x 0,20 x 0,15 mm³, monoklin, Raumgruppe *P* 2₁/*n* [140], Messtemperatur -90°C, *a* = 8,1837(8) Å, *b* = 14,1821(10) Å, *c* = 15,5427(12) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,565(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 1803.2(3) Å³, *Z* = 2, *F*(000) = 704, *d*_{ber} = 1,205 g cm⁻³, $\mu = 0,330$ mm⁻¹, Messbereich $3,88^\circ < 2\theta < 51,82^\circ$, 12151 gemessene Reflexe, 3439 symmetrieunabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0,0406), 2867 Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*), 3439 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 206 verfeinerte Parameter, 17-fache Überbestimmung, *wR*₂ (alle Reflexe) = 0,1029, *R*₁ (alle Reflexe) = 0,0444, *wR*₂ (*I* > 2 σ (*I*)) = 0,0994, *R*₁(*I* > 2 σ (*I*)) = 0,0356, Gütefaktor *s* = 1,083 max./min. Restelektronendichte 0,404/-0,452 e Å³, keine Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Stoe IPDS mit Flächendetektor.

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **10** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-156891 angefordert werden.

3.5.4 Dimeres Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **13**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,05 x 0,05 x 0,10 mm³, monoklin, Raumgruppe *C*2/*c* [140], Messtemperatur -73(3)°C, *a* = 33,1042(9) Å, *b* = 16,7534(5) Å, *c* = 18,1360(6) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,564(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 10054,6(5) Å³, *Z* = 8, *F*(000) = 3904, *d*_{ber} = 1,192 g cm⁻³, $\mu = 0,436$ mm⁻¹, Messbereich $2,0^\circ < 2\theta < 55,0^\circ$, 28981 gemessene Reflexe, 4683 symmetrieunabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0,075), 3539 Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*), 4683 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 497 verfeinerte Parameter, 9-fache Überbestimmung, *wR*₂ (alle Reflexe) = 0,2071, *R*₁ (alle Reflexe) = 0,0437, *wR*₂ (*I* > 2 σ (*I*)) = 0,0620, *R*₁(*I* > 2 σ (*I*)) = 0,0707, Gütefaktor *s* = 1,230, max./min. Restelektronendichte 0,749/-0,581 e Å³, keine Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Stoe IPDS mit Flächendetektor.

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **13** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-156890 angefordert werden.

3.5.5 Barium-(bis-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -phospholid) **20**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,05 x 0,05 x 0,10 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur -100°C, a = 10,0145(6) Å, b = 11,3470(7) Å, c = 11,6889(7) Å, α = 108,2060(1)°, β = 93,4070(1)°, γ = 98,3700(1)°, V = 1240,53(13) Å³, Z = 2, F(000) = 540, d_{ber} = 1,413 g cm⁻³, μ = 1,737 mm⁻¹, Messbereich 3,70° < 2 θ < 58,32°, 7460 gemessene Reflexe, 3919 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0320), 3276 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 3919 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 252 verfeinerte Parameter, 16-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,0659, R_1 (alle Reflexe) = 0,0437, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,0620, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0,0304, Gütefaktor s = 1,001, max./min. Restelextronendichte 0,468/-0,557 e Å³, keine Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **20** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-157000 angefordert werden .

3.5.6 Tetrakis(dimethoxyethan-*O,O'*)pentakisstrontium-tris(2,3,4,5-tetraethylarsolid)- μ -decatetrakishydroxid **19**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,22 x 0,08 x 0,06 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 15,0445(2) Å, b = 16,3555(2) Å, c = 16,6387(2) Å, α = 113,4466(4)°, β = 113,1950(5)°, γ = 97,8275(6)°, V = 3,237,51(7) Å³, Z = 1, F(000) = 1456, d_{ber} = 1,493 g cm⁻³, μ = 5,657 mm⁻¹, Messbereich 2,90° < 2 θ < 44,00°, 33187 gemessene Reflexe, 7905 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0527), 6660 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$,

7905 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 584 verfeinerte Parameter, 14-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,1630, R_1 (alle Reflexe) = 0,0584, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1366, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0,0420, Gütefaktor s = 1,173, max./min. Restelektronendichte 1,716/ -1,210 e \AA^3 , numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Tabelle 3.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **19**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	5701.1(5)	2225.2(5)	1108.8(6)	31.4(2)
Sr(2)	2698.9(5)	-793.8(5)	-1593.4(5)	30.3(2)
Sr(3)	6308.7(5)	1889.2(5)	3279.5(5)	33.2(2)
Sr(4)	3637.8(5)	764.6(5)	1183.5(5)	32.8(2)
Sr(5)	5275.9(5)	-701.8(5)	1659.4(6)	33.0(2)
O(1)	4971(4)	2384(4)	2235(4)	37.0(13)
O(2)	4712(4)	527(4)	2555(4)	37.9(13)
O(3)	5445(3)	711(3)	1270(4)	30.0(12)
O(4)	3899(4)	980(3)	-333(4)	35.2(13)
O(5)	3606(4)	-1011(4)	28(4)	33.7(12)
O(6)	2699(4)	-2418(3)	-2531(4)	34.4(12)
O(7)	2985(4)	-550(4)	-2852(4)	36.7(13)
As(1)	5509.6(7)	3135.3(6)	-323.8(7)	42.5(3)
C(11)	4872(7)	3622(6)	467(7)	43(2)
C(111)	3744(7)	3473(7)	0(8)	60(3)
C(211)	3433(9)	4047(8)	-506(10)	81(4)
C(21)	5592(7)	4175(6)	1474(7)	46(2)
C(121)	5290(10)	4696(7)	2258(8)	65(3)
C(221)	5341(12)	5674(8)	2459(11)	95(4)
C(31)	6652(7)	4243(6)	1719(7)	44(2)
C(131)	7548(8)	4846(7)	2799(8)	66(3)
C(231)	8103(10)	5844(8)	3068(9)	89(4)
C(41)	6781(6)	3742(6)	905(7)	40(2)
C(141)	7781(8)	3702(7)	963(9)	60(3)
C(241)	8248(9)	4368(9)	710(11)	87(4)
As(2)	1120.6(6)	-225.8(7)	-791.8(7)	46.4(3)
C(12)	614(6)	-1517(6)	-1817(7)	42(2)
C(112)	448(8)	-2340(7)	-1634(8)	59(3)
C(212)	699(10)	-2077(10)	-579(10)	89(4)
C(22)	385(6)	-1594(6)	-2732(6)	36.1(19)
C(122)	-94(7)	-2554(7)	-3700(7)	56(3)
C(222)	-1259(8)	-2985(8)	-4177(8)	79(4)
C(32)	600(6)	-708(6)	-2730(7)	41(2)
C(132)	378(8)	-657(8)	-3677(8)	66(3)
C(232)	-703(10)	-683(11)	-4268(10)	106(5)

C(42)	1007(6)	74(6)	-1805(7)	46(2)
C(142)	1298(8)	1110(7)	-1558(10)	73(3)
C(242)	480(11)	1543(9)	-1564(14)	117(6)
As(3)	6621.3(9)	2169.6(7)	5415.6(7)	58.2(3)
C(13)	7852(7)	2775(7)	5478(7)	53(2)
C(113)	8812(9)	2492(8)	5736(9)	75(3)
C(213)	8683(14)	1590(12)	5786(13)	125(6)
C(23)	7777(7)	3514(6)	5279(6)	48(2)
C(123)	8666(8)	4113(7)	5312(8)	69(3)
C(223)	9421(9)	4932(8)	6319(10)	96(4)
C(33)	6811(7)	3664(6)	5061(6)	43(2)
C(133)	6609(9)	4477(7)	4878(8)	62(3)
C(233)	6729(9)	5339(7)	5823(9)	83(4)
C(43)	6101(7)	3042(7)	5088(7)	56(3)
C(143)	5012(9)	3083(9)	4846(10)	77(3)
C(243)	4375(10)	2305(10)	4866(11)	95(4)
C(1A)	2649(10)	2679(9)	1521(10)	83(4)
O(1A)	2585(5)	1889(5)	1653(6)	65.9(19)
C(2A)	1871(12)	1624(14)	1940(13)	118(6)
C(3A)	1844(10)	883(10)	2143(12)	90(4)
O(4A)	2437(5)	379(6)	1952(6)	72(2)
C(4A)	2404(9)	-311(10)	2230(11)	89(4)
C(1B)	3574(12)	-2217(9)	2142(12)	101(5)
O(1B)	4329(6)	-1368(5)	2516(6)	69(2)
C(2B)	5148(13)	-1014(10)	3535(10)	96(4)
C(3B)	5989(12)	-1412(10)	3577(10)	94(4)
O(4B)	6363(6)	-1219(5)	3007(5)	69(2)

3.5.7 Tetrameres (Trimethylsilylmethyl)zinktrimethylsilylmethanolat 23

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,67 x 0,45 x 0,16 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 21,661(3) Å, b = 10,8256(2) Å, c = 24,350(3) Å, α = 89,771(2)°, β = 100,307(2)°, γ = 96,148(2)°, V = 5584,9(1) Å³, Z = 4, F(000) = 2176, d_{ber} = 1,217 g cm⁻³, μ = 1,896 mm⁻¹, Messbereich 3,92° < 2 θ < 48,16°, 24590 gemessene Reflexe, 7905 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0486), 10172 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 15921 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 12 Restraints, 858 verfeinerte Parameter, 19-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,115, R_1 (alle Reflexe) = 0,0752, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1081, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0,0468, Gütefaktor s = 0,864, max./min. Restelektronendichte 1,038/ -1,138 e Å⁻³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Tabelle 3.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **23**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	3024.1(3)	3729.3(6)	4446.8(3)	29.0(1)
C(1A)	3644(2)	2964(5)	4999(2)	35.1(14)
Si(1A)	3461.7(8)	2081.0(19)	5613.4(8)	51.6(5)
C(11A)	2974(3)	553(6)	5444(3)	61(2)
C(21A)	3054(4)	3032(9)	6042(4)	86(3)
C(31A)	4215(4)	1696(10)	6052(4)	102(4)
Zn(2)	1986.0(3)	3067.3(6)	3401.0(3)	29.6(1)
C(2A)	1497(3)	1797(5)	2872(3)	42.2(15)
Si(2A)	1396.1(7)	2023.4(15)	2116.5(7)	37.1(4)
C(12A)	628(3)	2619(8)	1839(4)	72(2)
C(22A)	2044(3)	3155(6)	1926(3)	59.2(19)
C(32A)	1395(3)	509(6)	1744(3)	54.7(18)
Zn(3)	1927.8(3)	5284.8(6)	4185.0(3)	30.3(1)
C(3A)	1437(3)	6397(7)	4510(3)	54.7(18)
Si(3A)	1473.2(8)	6466.2(17)	5271.7(8)	42.4(4)
C(13A)	890(4)	5299(8)	5498(4)	78(2)
C(23A)	2274(4)	6262(11)	5668(4)	97(3)
C(33A)	1287(4)	8043(7)	5489(4)	79(3)
Zn(4)	2897.7(3)	5432.3(5)	3406.0(3)	29.2(1)
C(4A)	3392(3)	6730(5)	3050(3)	36.6(14)
Si(4A)	3891.5(8)	6462.2(16)	2529.3(8)	45.3(5)
C(14A)	4574(4)	5619(9)	2843(4)	87(3)
C(24A)	4226(5)	7991(7)	2289(4)	95(4)
C(34A)	3466(4)	5551(8)	1916(4)	81(3)
O(1)	2941.2(15)	3589(3)	3578.6(15)	26.6(8)
C(1B)	3447(3)	3059(5)	3363(3)	42.5(16)
Si(1B)	3472.7(8)	1315.8(15)	3381.8(8)	39.7(4)
C(11B)	3016(3)	557(6)	3891(3)	57.7(19)
C(21B)	4317(3)	1075(8)	3572(4)	79(3)
C(31B)	3155(4)	636(7)	2680(3)	74(2)
O(2)	2054.4(15)	3422(3)	4254.5(16)	30.1(9)
C(2B)	1765(2)	2747(5)	4677(3)	37.8(14)
Si(2B)	973.6(7)	1817.7(15)	4461.8(8)	37.3(4)
C(12B)	1069(3)	297(6)	4152(3)	55.2(18)
C(22B)	453(3)	2761(7)	3965(3)	60(2)
C(32B)	665(3)	1541(7)	5127(3)	63(2)
O(3)	2895.0(14)	5579(3)	4265.6(16)	28.3(8)
C(3B)	3188(2)	6771(5)	4514(3)	34.3(14)
Si(3B)	4039.1(7)	6849.0(15)	4855.9(8)	42.1(4)
C(13B)	4109(4)	6342(8)	5587(3)	69(2)
C(23B)	4359(3)	8531(7)	4846(4)	76(3)

C(33B)	4460(3)	5902(6)	4442(3)	47.4(17)
O(4)	1929.3(15)	4952(3)	3346.4(15)	27.7(8)
C(4B)	1365(3)	5266(5)	2977(3)	40.5(15)
Si(4B)	1378.9(8)	6840.8(16)	2656.2(9)	48.9(5)
C(14B)	1762(3)	8062(6)	3170(3)	61(2)
C(24B)	1832(4)	6836(7)	2070(4)	73(2)
C(34B)	560(4)	7087(9)	2357(5)	113(4)
Zn(5)	2902.3(3)	-1347.0(5)	-1577.8(3)	29.8(1)
C(5A)	3393(3)	-2427(5)	-1934(3)	38.0(14)
Si(5A)	3876.1(8)	-1931.8(16)	-2467.3(9)	45.7(5)
C(15A)	4553(4)	-768(8)	-2191(4)	88(3)
C(25A)	3419(4)	-1252(9)	-3087(4)	93(3)
C(35A)	4211(5)	-3318(8)	-2708(5)	105(4)
Zn(6)	1995.5(3)	633.9(6)	-1601.2(3)	29.6(1)
C(6A)	1502(3)	1694(6)	-2121(3)	40.4(15)
Si(6A)	1342.6(10)	1356.8(17)	-2877.0(8)	52.4(5)
C(16A)	577(4)	378(8)	-3091(5)	114(4)
C(26A)	1983(4)	534(7)	-3090(4)	80(3)
C(36A)	1309(5)	2841(8)	-3270(4)	97(3)
Zn(7)	3033.4(3)	430.5(6)	-554.1(3)	30.4(1)
C(7A)	3664(2)	1408(6)	7(3)	39.3(14)
Si(7A)	3479.5(9)	2142(2)	630.2(10)	70.6(7)
C(17A)	3046(5)	928(12)	1025(4)	124(5)
C(27A)	3002(3)	3481(8)	470(4)	82(3)
C(37A)	4220(4)	2776(14)	1093(5)	164(7)
Zn(8)	1923.6(3)	-1583.0(6)	-799.5(3)	31.2(1)
C(8A)	1313(4)	-2775(8)	-520(3)	77(3)
Si(8A)	1408.9(13)	-3091(2)	241.6(10)	77.6(8)
C(18A_1)	1646(10)	-4700(11)	414(11)	122(3)
C(28A_1)	2156(7)	-2049(18)	619(10)	122(3)
C(38A_1)	799(8)	-2840(02)	676(10)	122(3)
C(18A_2)	2105(5)	-3689(14)	602(8)	122(3)
C(28A_2)	703(6)	-4386(12)	267(8)	122(3)
C(38A_2)	1161(7)	-1772(11)	601(8)	122(3)
O(5)	2958.5(15)	535(3)	-1416.9(15)	27.3(8)
C(5B)	3454(3)	1301(5)	-1634(3)	42.9(16)
Si(5B)	3472.7(8)	3030.7(15)	-1626.5(8)	41.1(4)
C(15B)	3027(3)	3564(6)	-1106(3)	53.1(18)
C(25B)	4309(3)	3662(7)	-1462(4)	77(3)
C(35B)	3133(4)	3588(7)	-2332(3)	73(2)
O(6)	1940.0(15)	-1287(3)	-1641.6(15)	27.1(8)
C(6B)	1377(2)	-1873(5)	-2004(3)	35.8(14)
Si(6B)	1413.2(7)	-3452.0(14)	-2303.9(8)	40.0(4)
C(16B)	1814(4)	-4431(6)	-1764(3)	65(2)
C(26B)	580(3)	-4095(8)	-2556(5)	99(4)
C(36B)	1833(4)	-3306(8)	-2908(3)	68(2)
O(7)	2888.6(15)	-1470(3)	-715.3(16)	31.4(9)
C(7B)	3171(3)	-2523(6)	-445(3)	46.7(17)
Si(7B)	4039.2(8)	-2269.7(17)	-139.9(9)	49.4(5)
C(17B)	4340(4)	-3817(7)	-154(5)	95(3)
C(27B)	4145(4)	-1748(8)	594(4)	83(3)

C(37B)	4452(3)	-1131(7)	-556(3)	58(2)
O(8)	2064.8(15)	343(3)	-751.3(15)	29.3(8)
C(8B)	1787(3)	949(6)	-332(3)	49.1(17)
Si(8B)	987.7(7)	1505.3(15)	-544.6(8)	37.2(4)
C(18B)	453(3)	348(7)	-1011(3)	62(2)
C(28B)	1043(4)	3056(7)	-875(4)	75(2)

3.5.8 Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 24

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,32 x 0,16 x 0,16 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 21,0033(1) Å, b = 11,8781(7) Å, c = 20,0273(1) Å, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 91,604(8)^\circ$, $\gamma = 90,0^\circ$, V = 4994,4(6) Å³, Z = 1, F(000) = 1816, $d_{\text{ber}} = 1,115 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1,230 \text{ mm}^{-1}$, Messbereich $3,94^\circ < 2\theta < 47,90^\circ$, 13987 gemessene Reflexe, 3883 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0345$), 3029 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 3883 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 204 verfeinerte Parameter, 19-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,0654, R_1 (alle Reflexe) = 0,0388, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,0629, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0269$, Gütefaktor s = 0,918, max./min. Restelektronendichte 0,547/ - 0,281 e Å³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Stoe IPDS mit Flächendetektor.

Tabelle 3.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für Verbindung 24. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn	5574.4(1)	-2465.9(2)	1412.9(1)	26.8(1)
Ca	5000	-1052.6(5)	2500	22.6(1)
C(1)	6067.9(11)	-3707(2)	998.9(12)	37.4(6)
Si(1)	6502.9(3)	-4640.4(6)	1579.8(4)	40.0(1)
C(11)	5942.1(17)	-5631(3)	1984.0(18)	78.4(10)
C(21)	7117.5(17)	-5502(3)	1157.1(18)	79.6(11)
C(31)	6928.0(14)	-3830(3)	2258.3(15)	61.3(8)
C(2)	4596.1(10)	-2463(2)	1550.9(11)	31.6(5)
Si(2)	4203.2(3)	-3193.0(5)	834.7(3)	28.9(1)
C(12)	4572.8(13)	-2783(2)	34.5(12)	45.9(7)
C(22)	3345.0(12)	-2791(3)	756.7(14)	52.5(8)
C(32)	4261.5(15)	-4744(2)	940.4(15)	54.4(8)
C(3)	6043.6(10)	-1010(2)	1728.9(11)	29.9(5)

Si(3)	6536.3(3)	-465.1(6)	1050.7(3)	37.7(1)
C(13)	6097.8(19)	-603(3)	231.5(14)	73.4(10)
C(23)	6701.6(13)	1066(2)	1171.6(14)	51.5(7)
C(33)	7314.3(15)	-1219(3)	1011(2)	82.9(12)
O(1A)	4490.2(7)	470.6(13)	1921.1(8)	33.6(4)
C(1A)	4817.9(14)	1330(2)	1564.5(16)	56.7(8)
C(2A)	4369.7(16)	2293(2)	1486.6(18)	63.3(9)
C(3A)	3725.7(14)	1809(3)	1595.3(18)	66.8(9)
C(4A)	3826.7(13)	607(3)	1753.0(17)	63.4(9)

3.5.9 Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 25

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,30 x 0,20 x 0,01 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c [140], Messtemperatur -106(2)°C, a = 21,146(6) Å, b = 12,042(3) Å, c = 20,385(5) Å, α = 90,0°, β = 91,556(4)°, γ = 90,0°, V = 5189(2) Å³, Z = 4, F(000) = 1888, d_{ber} = 1,134 g cm⁻³, μ = 2,102 mm⁻¹, Messbereich 3,85° < 2θ < 58,54°, 14276 gemessene Reflexe, 4489 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0952), 2762 Reflexe mit I > 2σ(I), 4489 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 216 verfeinerte Parameter, 21-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,1759, R₁ (alle Reflexe) = 0,1279, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0,1464, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0658, Gütefaktor s = 0,972, max./min. Restelektronendichte 0,674/-0,622 e Å³, Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung 25 ist unter der Internetadresse <http://pubs.acs.org> frei erhältlich [93].

3.5.10 Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] 26

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,30 x 0,20 x 0,20 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 18,596(3) Å, b = 17,488(2) Å, c = 18,650(3) Å, α = 90,0°, β = 100,461(2)°, γ = 90,0°, V = 5964,2(2) Å³, Z = 4, F(000) = 2280, d_{ber} = 1,203 g cm⁻³, μ = 1,602 mm⁻¹, Messbereich 3,22° < 2θ < 46,52°, 25808 gemessene Reflexe, 8399 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0717), 5331 Reflexe mit I > 2σ(I), 8399 für die

Verfeinerung verwendete Reflexe, keine Restraints, 496 verfeinerte Parameter, 17-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,1275, R_1 (alle Reflexe) = 0,1044, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1082, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0,0526, Gütefaktor s = 1,01, max./min. Restelektronendichte 1,575/-0,765 e \AA^3 , Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **26** ist unter der Internetadresse <http://pubs.acs.org> frei erhältlich [93].

3.5.11 Bis(η^6 -Toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **27**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,40 x 0,30 x 0,30 mm³, monoklin, Raumgruppe C2/c [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 22,060(4) Å, b = 11,838(2) Å, c = 22,577(4) Å, α = 90,0°, β = 116,458(3)°, γ = 90,0°, V = 5278,1(2) Å³, Z = 4, $F(000)$ = 2040, d_{ber} = 1,228 g cm⁻³, μ = 1,797 mm⁻¹, Messbereich $4,02^\circ < 2\theta < 57,96^\circ$, 14968 gemessene Reflexe, 5041 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0297), 4118 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 5041 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 12 Restraints, 304 verfeinerte Parameter, 17-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,1253, R_1 (alle Reflexe) = 0,0579, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1145, $R_1(I > 2\sigma(I))$ = 0,0449, Gütefaktor s = 1,114, max./min. Restelektronendichte 1,076/-1,527 e \AA^3 , Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **27** ist unter der Internetadresse <http://pubs.acs.org> frei erhältlich [93].

3.5.12 Bis[tris(tetrahydrofuran)barium (μ_4 -oxide)]-bis[bis(3-trimethylsilyl-2-zinkapropyl)dimethylsilane] **29**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,3 x 0,4 x 0,2 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n [140], Messtemperatur -73(2)°C, a = 15,142(1) Å, b = 15,2230(2) Å, c = 15,812(1) Å, α = 90,0°, β = 100,21(1)°, γ = 90,0°, V = 3587,0(5) Å³, Z = 2, $F(000)$ = 1560, d_{ber} = 1,409 g cm⁻³, μ =

2,536 mm⁻¹, Messbereich 3,74° < 2θ < 51,78°, 24871 gemessene Reflexe, 6925 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0324), 5372 Reflexe mit I > 2σ(I), 6925 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 10 Restraints, 307 verfeinerte Parameter, 23-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,0911, R₁ (alle Reflexe) = 0,0482, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0,0818, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0323, Gütefaktor s = 0,979 max./min, Restelektronendichte 1,015/-0,699 e Å³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: STOE-IPDS

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **29** ist unter der Internetadresse <http://pubs.acs.org> frei erhältlich [93].

3.5.13 Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,25 x 0,15 x 0,07 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur -73(2)°C, a = 13,977 (1) Å, b = 14,219 (2) Å, c = 14,456(1) Å, α = 98,85(1)°, β = 110,37(1)°, γ = 108,89(1)°, V = 2430,4(4) Å³, Z = 1, F(000) = 1560, d_{ber} = 1,474 g cm⁻³, μ = 3,244 mm⁻¹, Messbereich 3,6° < 2θ < 51,8°, 17137 gemessene Reflexe, 8753 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0271), 6775 Reflexe mit I > 2σ(I), 8753 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 373 verfeinerte Parameter, 23-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,0589, R₁ (alle Reflexe) = 0,0355, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0218, Gütefaktor s = 0,923 max./min. Restelektronendichte 0,597/-0,700 e Å³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **30** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-157452 angefordert werden.

3.5.14 Tris(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 32

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,51 x 0,40 x 0,20 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c [140], Messtemperatur -73(2)°C, a = 16,899(1) Å, b = 15,214(2) Å, c = 19,115(2) Å, α = 90,0°, β = 115,68(4)°, γ = 90,0°, V = 4428,9(8) Å³, Z = 4, F(000) = 1584, d_{ber} = 1,112 g cm⁻³, μ = 1,351 mm⁻¹, Messbereich 2,68° < 2θ < 46,00°, 57607 gemessene Reflexe, 6156 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0722), 5217 Reflexe mit I > 2σ(I), 6156 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 446 verfeinerte Parameter, 14-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,1667, R₁ (alle Reflexe) = 0,0630, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0,1304, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0436, Gütefaktor s = 1,209, max./min. Restelektronendichte 0,777/-0,880 e Å³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Tabelle 3.5: Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x 10³) für Verbindung 32. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	6954.7(2)	974.8(3)	3801.3(2)	35.9(1)
B(11)	8441(3)	-826(3)	5605(3)	41.8(12)
C(12)	7451(3)	-1353(3)	5317(2)	35.5(9)
Si(12)	7059.1(8)	-2463.3(8)	4879.8(7)	45.6(3)
C(121)	7827(4)	-3396(4)	5320(4)	78.3(17)
C(122)	5992(3)	-2674(4)	4914(3)	71.0(16)
C(123)	6838(5)	-2485(4)	3830(3)	76.5(18)
C(13)	7916(3)	-1126(3)	6157(2)	38.5(10)
Si(13)	8340.0(8)	-1853.0(9)	7031.2(7)	48.9(4)
C(131)	9350(3)	-2469(4)	7149(4)	81.7(19)
C(132)	8650(5)	-1165(4)	7920(3)	84(2)
C(133)	7485(4)	-2645(4)	7028(3)	63.6(14)
B(14)	8253(4)	-167(4)	6280(3)	42.9(12)
B(15)	7968(4)	226(4)	5334(3)	44.5(12)
B(16)	7411(3)	-597(4)	4780(3)	40.1(11)
B(21)	6821(4)	3526(4)	3649(3)	55.2(15)
C(22)	7707(3)	2841(3)	4000(3)	46.9(11)
Si(22)	8877.5(10)	3245.3(10)	4446.2(9)	58.2(4)
C(221)	9191(5)	3577(5)	3659(4)	93(2)
C(222)	9644(3)	2341(4)	5022(4)	73.1(16)
C(223)	9025(4)	4249(4)	5053(4)	80.6(18)

C(23)	7107(3)	2750(3)	4386(3)	42.5(10)
Si(23)	7321.0(8)	2943.6(9)	5427.6(7)	46.4(3)
C(231)	7060(4)	4125(4)	5542(3)	70.3(16)
C(232)	6552(4)	2213(4)	5643(3)	74.3(16)
C(233)	8440(3)	2667(4)	6185(3)	61.1(14)
B(24)	6124(4)	2717(4)	3802(4)	56.5(15)
B(25)	6066(4)	2831(4)	2919(3)	64.5(17)
B(26)	7202(5)	2872(4)	3103(3)	62.5(17)
O(1)	6207(2)	438(2)	2412.5(17)	55.1(9)
C(101)	5540(4)	849(4)	1740(3)	80(2)
C(102)	5132(4)	142(4)	1152(3)	81.3(18)
C(103)	5764(4)	-590(4)	1405(4)	80.5(18)
C(104)	6285(5)	-465(4)	2216(3)	93(2)
O(2)	8262.9(19)	536(2)	3537.7(17)	49.6(8)
C(201)	8433(4)	895(4)	2920(3)	68.3(16)
C(202)	8961(4)	238(5)	2744(4)	83.1(19)
C(203)	9279(4)	-401(4)	3392(3)	66.4(14)
C(204)	8974(4)	-56(4)	3955(3)	67.7(16)
O(3)	5435(2)	529(3)	3664(2)	60.4(9)
C(31A)	4657(8)	1119(8)	3509(8)	87(4)
C(32A)	3960(12)	488(12)	3419(12)	114(6)
C(33A)	4216(7)	-294(8)	3523(7)	75(3)
C(34A)	5171(8)	-314(9)	3651(8)	88(4)
C(31B)	4602(10)	552(12)	2987(10)	93(5)
C(32B)	3891(11)	385(13)	3082(11)	81(5)
C(33B)	4369(12)	8(14)	4033(12)	104(6)
C(34B)	5263(12)	83(13)	4260(11)	108(6)

3.5.15 Dimeres Bis(tetrahydrofuran-*O*)barium-bis[bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-nido-hexaboranat] 33

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,4 x 0,1 x 0,1 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n [140], Messtemperatur -100(2)°C, a = 21,008(5) Å, b = 18,865(5) Å, c = 21,882(6) Å, α = 90,0°, β = 111,89(5)°, γ = 90,0°, V = 8047(4) Å³, Z = 4, F(000) = 2992, d_{ber} = 1,187 g cm⁻³, μ = 1,126 mm⁻¹, Messbereich 2,94° < 2θ < 57,94°, 46140 gemessene Reflexe, 12938 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0919), 7545 Reflexe mit I > 2σ(I), 12938 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 783 verfeinerte Parameter, 17-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,0810, R₁ (alle Reflexe) = 0,0869, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0,0721, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0390, Gütefaktor s = 0,844, max./min. Restelektronendichte 0,606/-0,805 e Å⁻³, Absorptionskorrektur SABADS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Das Tabellenwerk zu den Ortskoordinaten und Auslenkungsparametern der Atome von Verbindung **33** kann beim Cambridge Crystallographic Data Centre [141] unter der Hinterlegungsnummer CCDC-154161 angefordert werden.

3.5.16 Tris(tetrahydrofuran-O)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] **34**

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,25 x 0,2 x 0,2 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur – 100(2)°C, $a = 12,3774(2)$ Å, $b = 12,5211(2)$ Å, $c = 12,5763(2)$ Å, $\alpha = 110,5(2)^\circ$, $\beta = 99,3(2)^\circ$, $\gamma = 105,8(2)^\circ$, $V = 1684,5(4)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 610$, $d_{\text{ber}} = 1,111$ g cm⁻³, $\mu = 0,979$ mm⁻¹, Messbereich $3,56^\circ < 2\theta < 58,2^\circ$, 9692 gemessene Reflexe, 9581 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0207$), 4726 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 9581 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 12 Restraints, 541 verfeinerte Parameter, 18-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,1490, R_1 (alle Reflexe) = 0,1038, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1364, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0567$, Gütefaktor $s = 0,810$, max./min. Restelektronendichte 0,447/ - 0,307 e Å³, Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Tabelle 3.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für Verbindung **35**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1504.8(8)	1132.0(8)	569.6(8)	88.7(4)
Zn(2A)	-1430.5(12)	-1042.8(11)	-587.2(11)	72.8(6)
Zn(2B)	-406(3)	-1611(3)	-2013(3)	82.7(14)
Ca(1)	798.5(12)	-2043.6(13)	649.0(14)	71.6(4)
P(1)	-1435(2)	-3122(2)	-1208(3)	129.7(12)
P(2)	108.0(19)	106.4(19)	1304(2)	78.8(6)
P(3)	1694(2)	-695(2)	-739(2)	85.1(7)
Si(1)	-3044(2)	-4672(3)	-2333(4)	131.2(13)
Si(2)	-595(2)	1269(2)	2590(2)	90.9(8)
Si(3)	2820(2)	-613(3)	-1949(2)	92.7(8)
Si(11)	3569(4)	3915(3)	2069(4)	157.1(14)
Si(21)	-2074(3)	-165(4)	-2753(3)	127.5(11)
O(1)	2613(6)	-1229(7)	2113(7)	119(2)

O(2)	1348(6)	-3766(6)	-127(7)	118(2)
O(3)	101(7)	-2810(7)	1992(7)	135(3)
C(1)	2263(10)	2833(9)	815(11)	137(4)
C(2A)	-2535(9)	-540(11)	-1595(9)	124(3)
C(2B)	-1270(17)	-1123(17)	-3412(14)	222(8)
C(11)	-2960(04)	-6234(19)	-2620(03)	440(02)
C(12)	-3410(03)	-7040(03)	-3930(03)	420(02)
C(13)	-3370(04)	-5950(04)	-1530(04)	450(02)
C(14)	-3430(03)	-5020(06)	-3985(16)	760(07)
C(15)	-2320(03)	-4710(03)	-4310(03)	377(17)
C(16)	-3980(05)	-4110(05)	-4060(05)	590(04)
C(17)	-4361(10)	-4218(13)	-2553(15)	190(6)
C(18)	-4360(03)	-3730(03)	-1254(18)	387(17)
C(19)	-5492(12)	-5313(13)	-3288(14)	197(6)
C(21)	-1530(13)	1920(14)	1803(12)	157(5)
C(22)	-2290(17)	2504(17)	2600(17)	246(10)
C(23)	-864(13)	2698(11)	1279(12)	155(5)
C(24)	632(17)	2496(17)	3897(13)	203(8)
C(25)	410(03)	3380(04)	4750(04)	860(08)
C(26)	1426(13)	2054(14)	4481(14)	197(6)
C(27)	-1592(18)	274(17)	3126(14)	183(7)
C(28)	-2686(14)	-766(16)	2021(19)	193(7)
C(29)	-2130(04)	1100(03)	3840(04)	530(04)
C(31)	2465(15)	-2197(16)	-3065(15)	184(7)
C(32)	3353(17)	-2346(18)	-3760(17)	270(11)
C(33)	1351(17)	-2982(17)	-3646(16)	234(9)
C(34)	2594(15)	416(17)	-2682(15)	189(7)
C(35)	3508(18)	640(02)	-3418(18)	257(11)
C(36)	1977(18)	1128(16)	-2570(17)	228(9)
C(37)	4403(11)	-26(19)	-1040(15)	160(6)
C(38)	4819(18)	1100(03)	-262(18)	335(19)
C(39)	4642(14)	-780(03)	-440(02)	340(02)
C(101)	3307(18)	60(02)	2716(18)	225(9)
C(102)	4220(02)	340(03)	3420(02)	320(02)
C(103)	4444(17)	-580(06)	3410(03)	540(05)
C(104)	3360(02)	-1650(02)	2660(02)	323(15)
C(111)	3070(02)	5078(15)	3200(02)	327(14)
C(113)	4180(04)	3240(03)	3030(04)	950(02)
C(112)	4730(02)	4900(03)	1730(03)	400(02)
C(201)	808(13)	-4985(13)	-466(17)	201(7)
C(202)	1210(02)	-5560(02)	-1689(19)	253(11)
C(203)	2350(03)	-4870(02)	-1140(04)	550(05)
C(204)	2335(15)	-3769(17)	-510(03)	328(18)
C(211)	-3381(14)	-210(02)	-3801(16)	250(10)
C(212)	-989(15)	1284(17)	-2070(15)	217(8)
C(301)	-340(04)	-3830(02)	1940(03)	510(03)
C(302)	-900(03)	-3958(16)	2810(02)	380(03)
C(303)	-930(03)	-3080(03)	3280(02)	318(18)
C(304)	-20(04)	-2140(04)	2980(02)	820(02)

3.5.17 Bis[tris(tetrahydrofuran-*O*)calcium]tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanid)zinkat 35

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,3 x 0,2 x 0,3 mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ [140], Messtemperatur -100(2)°C, $a = 15,5852(5)$ Å, $b = 17,971(6)$ Å, $c = 21,860(8)$ Å, $\alpha = 109,2(5)^\circ$, $\beta = 97,1(5)^\circ$, $\gamma = 110,8(7)^\circ$, $V = 5294(3)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 1880$, $d_{\text{ber}} = 1,075$ g cm⁻³, $\mu = 0,528$ mm⁻¹, Messbereich $2,04^\circ < 2\theta < 55,4^\circ$, 29298 gemessene Reflexe, 14960 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0701$), 7079 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 14960 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 938 verfeinerte Parameter, 16-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,2200, R_1 (alle Reflexe) = 0,1562, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1833, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,0711, Gütefaktor $s = 0,952$, max./min. Restelektronendichte 0,852/-0,564 e Å³, Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Siemens-Diffraktometer P4 mit SMART-Area-Detektor

Tabelle 3.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für Verbindung 35. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	9739.5(9)	8018.8(9)	2584.1(6)	41.0(4)
Ca(2)	11697.7(9)	10069.3(8)	2435.4(6)	40.2(4)
P(1)	9772.8(12)	9735.9(12)	2658.9(9)	43.0(5)
P(2)	11645.0(12)	9311.1(12)	3445.0(8)	44.6(5)
P(3)	10573.9(15)	8214.4(13)	1448.9(9)	56.4(6)
Si(1)	8684.8(14)	10232.4(13)	2517.5(10)	51.2(6)
Si(2)	12862.1(14)	9235.9(14)	4011.5(9)	52.8(6)
Si(3)	10422.9(16)	7382.7(14)	391.6(10)	57.5(6)
O(1)	8165(4)	7060(4)	1961(2)	63.1(14)
O(2)	9131(4)	8088(3)	3558(2)	58.9(14)
O(3)	9877(4)	6721(3)	2559(3)	71.2(15)
O(4)	11656(3)	10662(3)	1613(2)	52.4(12)
O(5)	12369(3)	11556(3)	3245(2)	53.9(12)
O(6)	13234(4)	10237(4)	2308(2)	52.3(13)
C(11)	7554(5)	9626(6)	2723(4)	82(3)
C(12)	7704(6)	9319(6)	3265(4)	98(3)
C(13)	6955(6)	10129(7)	2891(6)	121(4)
C(14)	9131(6)	11436(5)	3037(5)	82(3)
C(15)	9436(7)	11676(6)	3792(5)	115(4)
C(16)	9919(6)	11977(5)	2799(5)	101(3)
C(17)	8332(6)	10030(6)	1589(4)	88(3)
C(18)	8079(7)	9127(7)	1101(4)	101(3)
C(19)	7568(6)	10340(7)	1418(5)	115(4)

C(21)	12502(7)	8394(7)	4387(5)	108(3)
C(22)	11717(8)	8294(9)	4656(6)	165(6)
C(23)	13331(7)	8490(7)	4912(5)	139(5)
C(24)	13485(5)	8885(6)	3352(4)	74(3)
C(25)	12900(6)	8043(6)	2778(4)	99(3)
C(26)	14464(5)	8950(6)	3617(4)	98(3)
C(27)	13727(5)	10328(5)	4672(3)	62(2)
C(28)	13310(6)	10726(6)	5219(4)	97(3)
C(29)	14171(6)	10990(6)	4370(4)	89(3)
C(31)	11198(9)	6775(7)	379(5)	124(4)
C(32)	11935(12)	7021(11)	826(6)	279(14)
C(33)	11052(9)	6152(8)	-338(5)	161(5)
C(34)	9159(7)	6590(6)	-47(4)	97(3)
C(35)	8798(9)	5939(8)	212(6)	160(5)
C(36)	8467(7)	6994(8)	-82(6)	135(4)
C(37)	10704(7)	8060(6)	-129(4)	81(3)
C(38)	11746(8)	8698(7)	98(4)	121(4)
C(39)	10396(7)	7593(7)	-893(4)	125(4)
C(101)	7662(7)	6136(7)	1664(5)	92(3)
C(102)	6849(8)	5933(8)	1081(5)	124(4)
C(103)	6814(9)	6778(9)	1229(6)	136(4)
C(104)	7512(8)	7377(7)	1807(6)	136(5)
C(201)	9535(6)	8828(6)	4196(4)	81(3)
C(202)	8989(8)	8614(8)	4648(5)	124(4)
C(203)	8275(9)	7749(7)	4296(5)	130(5)
C(204)	8256(6)	7484(6)	3578(4)	85(3)
C(301)	10157(9)	6198(7)	2046(6)	142(4)
C(302)	10420(11)	5645(9)	2277(8)	173(6)
C(303)	10206(10)	5739(9)	2906(8)	171(6)
C(304)	9720(9)	6322(7)	3012(6)	148(5)
C(401)	10805(6)	10554(6)	1225(4)	92(3)
C(402)	11048(9)	10961(11)	765(8)	224(10)
C(403)	11989(8)	11373(8)	886(5)	121(4)
C(404)	12406(6)	11087(6)	1357(4)	78(3)
C(501)	12693(6)	12324(5)	3111(4)	66(2)
C(502)	12843(7)	13095(5)	3757(4)	90(3)
C(503)	12738(9)	12698(6)	4261(4)	122(4)
C(504)	12224(6)	11795(5)	3914(4)	69(2)
C(601)	14081(6)	10990(6)	2650(4)	65(2)
C(602)	14901(6)	10729(6)	2582(5)	89(3)
C(603)	14456(7)	9839(7)	2068(5)	101(3)
C(604)	13466(6)	9629(6)	1834(4)	79(3)
Zn(1)	5806.9(7)	4302.0(6)	2592.2(4)	67.6(3)
P(4)	5475(2)	5351.3(18)	2296.1(14)	101.9(9)
P(5)	7251.3(17)	5044.7(15)	3407.3(12)	78.1(7)
P(6)	5025.4(16)	2830.4(15)	1919.4(10)	67.9(6)
Si(4)	4244(2)	5575.7(17)	2612.3(12)	79.3(8)
Si(5)	7386.8(16)	4379.9(15)	4082.8(11)	65.6(7)
Si(6)	5467.5(16)	2649.6(14)	958.1(10)	61.4(6)
C(41)	4109(9)	6380(8)	2231(6)	121(4)
C(42)	3806(12)	5924(13)	1467(8)	250(10)

C(43)	4994(12)	7216(10)	2507(9)	227(10)
C(44)	3213(8)	4569(10)	2256(8)	193(7)
C(45)	3457(17)	3944(8)	2493(8)	348(16)
C(46)	2254(8)	4698(9)	2266(9)	228(8)
C(47)	4542(9)	6127(9)	3540(5)	154(5)
C(48)	5262(11)	6316(11)	4000(6)	223(9)
C(49)	3827(9)	6514(8)	3802(5)	152(5)
C(51)	7606(6)	3423(6)	3574(4)	83(3)
C(52)	8432(7)	3634(7)	3292(5)	114(4)
C(53)	7633(8)	2832(7)	3958(6)	144(5)
C(54)	6339(6)	3982(5)	4405(4)	62(2)
C(55)	5516(6)	3221(6)	3877(4)	87(3)
C(56)	6013(7)	4667(6)	4749(5)	119(4)
C(57)	8383(8)	5212(12)	4868(7)	178(8)
C(58)	8475(9)	4928(11)	5441(6)	211(8)
C(59)	9137(12)	5775(10)	4834(9)	226(9)
C(61)	4702(7)	1505(6)	304(4)	97(3)
C(62)	4429(8)	809(6)	554(5)	124(4)
C(63)	5092(7)	1233(6)	-319(4)	112(3)
C(64)	6749(6)	2878(6)	1076(4)	77(3)
C(65)	7018(7)	2299(7)	1360(5)	109(3)
C(66)	7411(6)	3846(6)	1522(5)	98(3)
C(67)	5213(6)	3415(6)	629(4)	82(3)
C(68)	5538(8)	3460(6)	9(4)	122(4)
C(69)	4184(7)	3296(7)	530(5)	125(4)

3.5.17 Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-

[bis(triisopropylsilylphosphanyl)trimethylsilylmethylzinkat] 36

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,4 x 0,3 x 0,2 mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ [140], Messtemperatur $-93(2)^\circ\text{C}$, $a = 13,162(1) \text{ \AA}$, $b = 23,186(1) \text{ \AA}$, $c = 25,143(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,77(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7561,7(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 2784$, $d_{\text{ber}} = 1,1370(1) \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1,543 \text{ mm}^{-1}$, Messbereich $3,14^\circ < 2\theta < 48,16^\circ$, 40475 gemessene Reflexe, 11887 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0777$), 6139 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 11887 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 344 verfeinerte Parameter, 35-fache Überbestimmung, wR_2 (alle Reflexe) = 0,2107, R_1 (alle Reflexe) = 0,1290, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0,1860, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0705$, Gütefaktor $s = 0,887$, max./min. Restelektronendichte 0,852/ -0,564 e \AA^{-3} , Absorptionskorrektur SADABS.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Tabelle 3.8: Atomkoordinaten($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **36**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	2424.4(5)	95.5(3)	7474.9(3)	41.0(2)
Zn(1)	586.6(7)	214.8(4)	8591.6(4)	53.9(3)
Si(5)	-1541(2)	914.6(13)	8615.9(13)	82.7(8)
C(5)	-569(8)	430(4)	8969(4)	81(3)
C(15)	-1071(19)	1595(11)	8431(10)	243(11)
C(25)	-2080(02)	571(12)	7957(11)	273(13)
C(35)	-2718(17)	992(9)	8905(9)	214(9)
Zn(2)	4250.0(7)	-69.9(4)	6387.1(4)	55.0(3)
Si(6)	6398(2)	-769.4(13)	6457.0(12)	77.0(8)
C(6)	5438(7)	-315(4)	6044(4)	79(3)
C(16)	6070(02)	-1052(13)	7038(13)	308(16)
C(26)	7660(02)	-679(12)	6390(11)	273(13)
C(36)	6180(03)	-1515(17)	6198(16)	400(02)
P(1)	721.8(17)	-562.1(9)	7967.4(8)	51.8(5)
Si(1)	585(2)	-1377.4(10)	8424.5(10)	59.6(6)
C(11)	1779(9)	-1386(5)	8983(5)	101(3)
C(111)	2057(15)	-1983(8)	9215(8)	180(7)
C(211)	1702(12)	-986(6)	9425(6)	138(5)
C(21)	-591(8)	-1388(5)	8756(4)	83(3)
C(121)	-769(11)	-1982(6)	9003(6)	120(4)
C(221)	-1588(11)	-1183(6)	8397(6)	125(4)
C(31)	644(10)	-2018(5)	7973(5)	105(4)
C(131)	-308(11)	-2060(6)	7545(6)	134(5)
C(231)	1640(11)	-2046(6)	7735(6)	124(4)
P(2)	2228.0(17)	637.9(10)	8577.5(8)	54.5(5)
Si(2)	2928.0(18)	1192.8(11)	9269.0(9)	61.3(6)
C(12)	2955(9)	790(5)	9948(4)	91(3)
C(112)	3626(12)	244(6)	9971(6)	141(5)
C(212)	1951(10)	652(6)	10070(5)	122(4)
C(22)	2123(9)	1836(5)	9265(4)	93(3)
C(122)	1820(11)	2122(6)	8731(5)	127(5)
C(222)	2521(12)	2284(6)	9723(6)	136(5)
C(32)	4328(8)	1303(4)	9221(4)	79(3)
C(132)	4449(11)	1657(6)	8717(5)	124(4)
C(232)	4989(10)	1569(6)	9728(5)	121(4)
P(3)	2613.7(17)	-503.4(10)	6400.1(8)	55.1(5)
Si(3)	2086.5(18)	-1146.0(10)	5754.8(8)	56.4(6)
C(13)	798(13)	-1426(7)	5817(7)	144(5)
C(113)	219(14)	-1771(8)	5295(8)	176(7)
C(213)	177(15)	-1244(9)	6106(8)	183(7)
C(23)	3075(9)	-1731(5)	5866(4)	89(3)
C(123)	2863(13)	-2209(7)	5438(7)	157(6)
C(223)	3282(10)	-1979(5)	6431(5)	107(4)
C(33)	2045(7)	-830(4)	5061(4)	66(2)

C(133)	3070(8)	-653(5)	4938(4)	93(3)
C(233)	1286(10)	-325(6)	4947(5)	119(4)
P(4)	4099.4(17)	744.5(9)	6965.3(8)	55.4(5)
Si(4)	4266.2(19)	1529.9(10)	6476.3(10)	60.4(6)
C(14)	4153(10)	2210(6)	6872(5)	109(4)
C(114)	3254(13)	2227(7)	7174(7)	157(6)
C(214)	5141(13)	2263(7)	7334(7)	156(6)
C(24)	3158(10)	1538(6)	5869(5)	107(4)
C(124)	3257(13)	1104(7)	5465(7)	151(6)
C(224)	2151(14)	1432(8)	6012(7)	172(7)
C(34)	5444(9)	1520(5)	6162(5)	99(3)
C(134)	5593(13)	2072(7)	5841(7)	149(6)
C(234)	6452(11)	1387(6)	6530(6)	125(4)
O(101)	3969(4)	-440(2)	7940(2)	63.5(15)
C(101)	4037(11)	-1032(6)	7988(6)	126(5)
C(201)	4850(02)	-1106(12)	8493(10)	240(11)
C(301)	5428(14)	-608(8)	8576(7)	157(6)
C(401)	4845(8)	-166(5)	8270(4)	89(3)
O(102)	908(4)	659(2)	7015(2)	59.0(14)
C(102)	81(8)	424(5)	6627(4)	88(3)
C(202)	-687(12)	855(6)	6503(6)	132(5)
C(302)	-343(13)	1379(8)	6748(7)	154(6)
C(402)	643(10)	1221(6)	7155(6)	117(4)

3.5.18 Tetrakis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsa-cyclobutandiid] x 2 Toluol 37

Kristallographische Daten:

Kristallabmessungen 0,3 x 0,2 x 0,2 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/c [140], Messtemperatur -93(2)°C, a = 22,420(7) Å, b = 15,022(6) Å, c = 24,726(1) Å, α = 90,0°, β = 105,91(3)°, γ = 90,0°, V = 8008,8(6) Å³, Z = 4, F(000) = 3320, d_{ber} = 1,306 g cm⁻³, μ = 2,402 mm⁻¹, Messbereich 3,20° < 2θ < 39,62°, 26738 gemessene Reflexe, 7218 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0,0746), 4976 Reflexe mit I > 2σ(I), 7218 für die Verfeinerung verwendete Reflexe, 0 Restraints, 756 verfeinerte Parameter, 10-fache Überbestimmung, wR₂ (alle Reflexe) = 0,291, R₁ (alle Reflexe) = 0,1347, wR₂ (I > 2σ(I)) = 0,2380, R₁(I > 2σ(I)) = 0,0844, Gütefaktor s = 1,189, max./min. Restelektronendichte 0,826/-1,746 e Å⁻³, numerische Absorptionskorrektur.

Diffraktometer: Kappa-CCD

Tabelle 3.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für Verbindung **37**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	7320.9(16)	2534(2)	2481.0(14)	27.8(9)
As(1)	7176.8(9)	1408.9(10)	3413.8(7)	28.7(6)
As(2)	7170.9(9)	3709.0(10)	3415.9(7)	31.1(6)
As(3)	5287.6(9)	2464.0(13)	3270.5(8)	43.5(6)
As(4)	8214.9(9)	2485.5(13)	5081.8(8)	42.9(6)
Zn(1)	6395.9(9)	2557.1(12)	3435.1(8)	30.3(6)
Zn(2)	7695.6(9)	2553.9(12)	4086.5(8)	30.7(6)
Si(1)	7068(2)	-46(3)	3676(2)	29.6(13)
C(11)	6453(9)	-609(10)	3084(8)	39(5)
C(21)	5831(9)	-146(12)	2881(8)	52(6)
C(31)	6352(9)	-1588(11)	3219(8)	54(6)
C(41)	6874(11)	-81(12)	4384(7)	52(6)
C(51)	6215(10)	174(13)	4348(8)	58(6)
C(61)	7054(12)	-967(13)	4690(8)	75(8)
C(71)	7824(9)	-648(11)	3770(9)	50(6)
C(81)	8372(9)	-228(14)	4212(9)	62(6)
C(91)	8022(11)	-763(14)	3218(10)	83(8)
Si(2)	7038(2)	5154(3)	3688(2)	33.0(14)
C(12)	6732(10)	5173(12)	4359(8)	50(6)
C(22)	6461(11)	6047(13)	4471(9)	70(7)
C(32)	7180(11)	4800(13)	4867(8)	68(7)
C(42)	7800(8)	5770(10)	3847(8)	35(5)
C(52)	7762(9)	6749(11)	3913(10)	62(6)
C(62)	8236(9)	5549(13)	3468(9)	62(7)
C(72)	6431(9)	5764(11)	3124(7)	42(5)
C(82)	5781(10)	5387(12)	2987(10)	71(7)
C(92)	6606(10)	5915(13)	2568(8)	66(7)
Si(3)	5089(2)	2670(3)	4146(2)	39.8(14)
C(13)	4424(12)	3530(16)	4001(11)	80(8)
C(23)	3842(12)	3210(02)	3564(13)	117(11)
C(33)	4620(12)	4443(15)	3871(12)	99(10)
C(43)	4890(10)	1582(15)	4440(9)	66(7)
C(53)	4558(12)	915(15)	4009(10)	93(9)
C(63)	4522(14)	1750(02)	4885(12)	126(12)
C(73)	5750(9)	3198(13)	4686(7)	48(5)
C(83)	6321(10)	2567(13)	4896(9)	68(7)
C(93)	5616(13)	3609(19)	5215(10)	114(11)
Si(4)	9280(2)	2771(3)	5261(2)	39.2(14)
C(14)	9622(8)	2220(13)	4726(8)	49(5)
C(24)	9652(11)	1226(13)	4774(10)	70(7)
C(34)	10272(10)	2586(14)	4723(9)	67(7)
C(44)	9385(10)	4005(13)	5217(10)	67(7)
C(54)	9147(13)	4555(15)	5616(12)	108(10)
C(64)	9129(11)	4346(15)	4596(11)	90(9)
C(74)	9681(9)	2333(14)	5968(8)	59(6)

C(84)	9346(10)	2438(15)	6434(8)	73(8)
C(94)	10370(11)	2619(19)	6208(11)	105(10)
O(911)	7455(6)	1374(7)	1864(5)	41(3)
C(911)	7909(13)	1290(15)	1562(11)	96(10)
C(912)	8039(11)	365(17)	1537(12)	91(9)
C(913)	7507(12)	-112(14)	1587(11)	79(8)
C(914)	7120(11)	553(12)	1790(10)	67(7)
O(921)	6255(5)	2603(7)	1949(5)	38(3)
C(921)	5814(11)	1931(13)	1828(9)	63(6)
C(922)	5176(11)	2350(14)	1598(10)	68(7)
C(923)	5313(12)	3294(17)	1553(15)	118(12)
C(924)	5941(13)	3444(14)	1803(13)	101(10)
O(931)	7430(6)	3577(7)	1784(5)	43(3)
C(931)	7269(14)	3351(16)	1183(8)	98(10)
C(932)	7116(16)	4244(15)	909(10)	112(12)
C(933)	7254(10)	4938(13)	1326(9)	68(7)
C(934)	7621(11)	4477(12)	1838(9)	68(7)
O(941)	8429(5)	2549(7)	2741(5)	38(3)
C(941)	8784(9)	3322(14)	2812(12)	84(9)
C(942)	9410(9)	3108(13)	3133(11)	69(7)
C(943)	9449(9)	2119(13)	3118(10)	64(6)
C(944)	8809(10)	1839(14)	3060(12)	83(8)
C(951)	11789(13)	2791(15)	3880(11)	71(7)
C(952)	12262(13)	2461(14)	3717(12)	64(6)
C(953)	12248(14)	2318(17)	3153(19)	111(11)
C(954)	11639(16)	2486(17)	2758(14)	99(9)
C(955)	11168(15)	2819(19)	2966(17)	107(11)
C(956)	11222(11)	2979(16)	3514(13)	76(7)
C(957)	11830(14)	2940(02)	4489(14)	119(11)
C(961)	10617(12)	267(13)	3506(11)	66(7)
C(962)	10803(12)	507(14)	3024(14)	75(8)
C(963)	10434(16)	406(16)	2469(13)	82(8)
C(964)	9846(15)	57(16)	2407(10)	77(9)
C(965)	9629(11)	-224(13)	2850(13)	65(7)
C(966)	10032(12)	-97(13)	3390(12)	69(8)
C(967)	11030(12)	336(18)	4116(12)	114(11)

4. Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den Alkalimetall-pentoliden erweckt das Gebiet der Erdalkalimetall-bis(pentolide) erst seit einigen Jahren das Interesse einiger Arbeitsgruppen. Westerhausen et al. konnten vor einigen Jahren bei der Umsetzung von Diphenylbutadiin mit Calcium- und Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] die Bildung von Erdalkalimetall-bis(phospholid) nachweisen. Ein alternativer Weg nutzt die Metallierung von 1-Chlor-substituierten Pentolen durch Erdalkalimetalle zu Nutze. Ebenso wie den Erdalkalimetall-bis(pentoliden) wird den metallorganischen Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle mit Erdalkalimetall-Kohlenstoffatom- σ -Bindungen seit einigen Jahren starkes Interesse entgegen gebracht. Die meisten Vertreter dieser Substanzklasse zeichnen sich durch ihr schlechtes Löslichkeitsverhalten in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus. Zudem ist noch kein allgemeines Syntheseprinzip zur Darstellung von Verbindungen aller schweren Erdalkalimetalle bekannt. Den Verbindungen dieser Klasse kommt ein hohes Maß an Reaktivität sowie Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit zu, was ihre Synthese und Handhabung erschwert. Trotzdem gewähren diese Verbindungen einen interessanten Einblick in die metallorganische Chemie der zweiten Hauptgruppe.

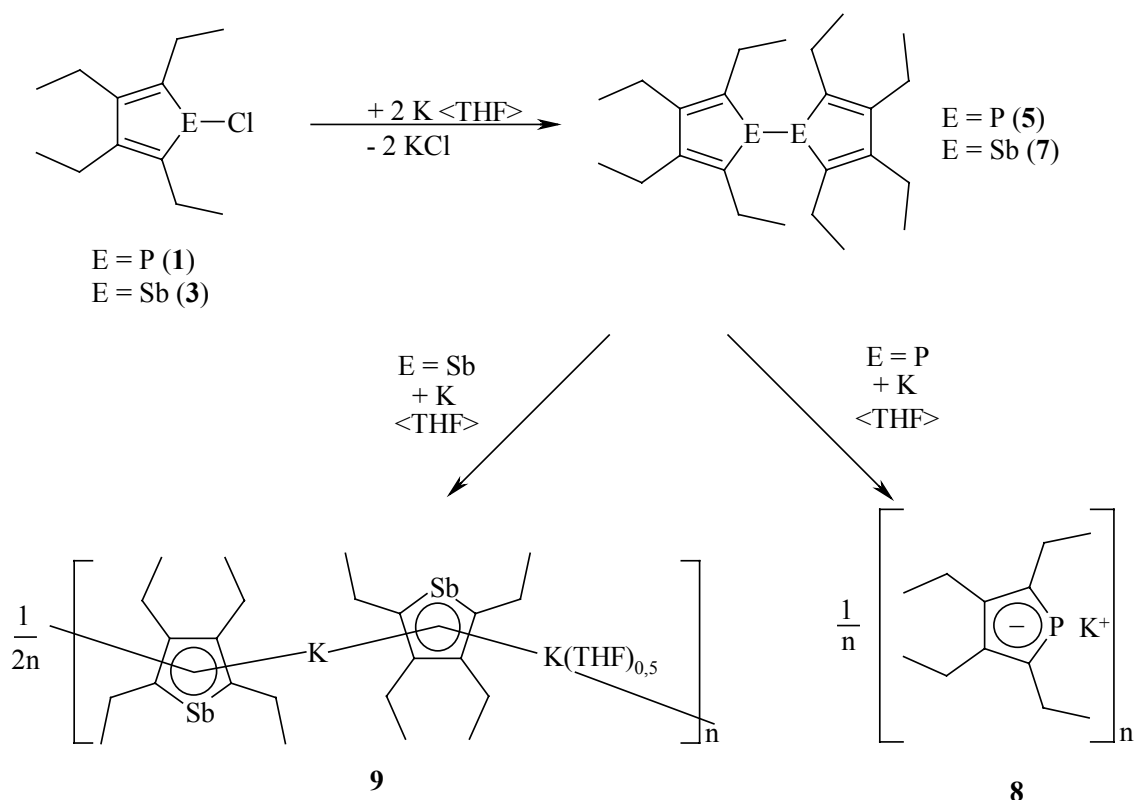
Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Themengebiete. Im ersten Teil beschäftigten wir uns mit der Erweiterung des Spektrums der Alkalimetall- und Erdalkalimetall-pentolide, dabei lag unser Hauptinteresse in der Synthese und Strukturaufklärung von Metall-Pentoliden der Elemente Phosphor bis Antimon, wobei die Synthesen und Strukturaufklärungen des ersten Kalium-Stibolids und des Barium-Phospholids gelangen.

Ein weiteres Ziel lag in der Untersuchung der Transmetallierung von Dialkylzink-Verbindungen mit aktivierten Erdalkalimetallen. Das Hauptaugenmerk auf eine mögliche Synthese von metallorganischen Verbindungen mit Erdalkalimetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen gerichtet, gelang die Charakterisierung einer ganzen Reihe von Erdalkalimetall-bis(zinkaten). Zuletzt beschäftigten wir uns mit dem Einsatz der von uns dargestellten Erdalkalimetall-bis(zinkate) in Metallierungsreaktionen gegenüber CH-acider Verbindungen.

Zur Darstellung der Alkalimetall- und Erdalkalimetall-pentolide wählten wir als Edukte die 1-Chlor-substituierten Pentole. Diese Verbindungen sind durch Transmetallierung entsprechender Zirconacyclopentadiene mit Penteltrichlorid leicht zugänglich. Die Umsetzung der 1-Chlor-substituierten Pentole mit Metallen der 1. bzw. 2. Hauptgruppe führt

in einem ersten Reaktionsschritt zu den entsprechenden Dipentolylen. Bis zu dieser Stufe zeigt die Reaktion eine nur geringfügige Abhängigkeit vom eingesetzten Metall.

Die Reduktion von Octaethyldiphospholyl **5** und Octaethyldistibolyl **7** mit Kaliummetall in THF führt zur Bildung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8** und Semi(tetrahydrofuran-O)biskalium-bis(2,3,4,5-tetraethylstibolid) **9**. Das Reaktionsschema 4.1 verdeutlicht die Darstellung anschaulich.



Reaktionsschema 4.1: Ergebnisse der Darstellung von Alkalimetall-tetraethylpentoliden.

Die Verbindungen zeichnen sich durch die Ausbildung ungewöhnlicher Festkörperstrukturen aus. Verbindung **8** kristallisiert in einer hochsymmetrischen polymeren Kettenstruktur. Jedes Kaliumatom liegt zwischen zwei parallelen Phospholid-Liganden. Aufgrund der geringen endocyclischen Bindungslängendifferenz Δ [$\Delta = d(\text{C2C3}) - d(\text{C3C4})$] von nur 2,6 pm, liegt bei den Pentoliden ein weitgehend aromatisches Anion vor, das an Kaliumkationen η^5 -gebunden vorliegt.

Im Vergleich dazu weist die analoge Stibolid-Verbindung **9** eine völlig andere Festkörperstruktur auf. Verbindung **9** bildet ebenfalls Ketten aus, in denen Kalium-Kationen und Stibolid-Anionen alternierend auftreten, jedoch beobachtet man wie in Abbildung 4.1 wiedergegeben drei kristallographisch und chemisch unterschiedliche Metallzentren. K1 liegt

zwischen zwei parallelen Stibolidanionen, an K3 ist ein THF-Ligand gebunden und erzwingt eine nichtparallele Anordnung der benachbarten Stibolidsubstituenten, wohingegen K2 engen Kontakt zur benachbarten Kette zeigt, was zur Ausbildung einer gewellten Schichtstruktur führt.

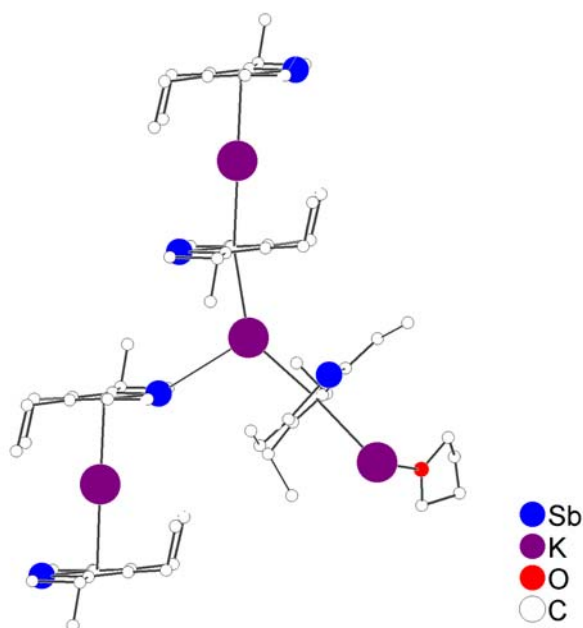
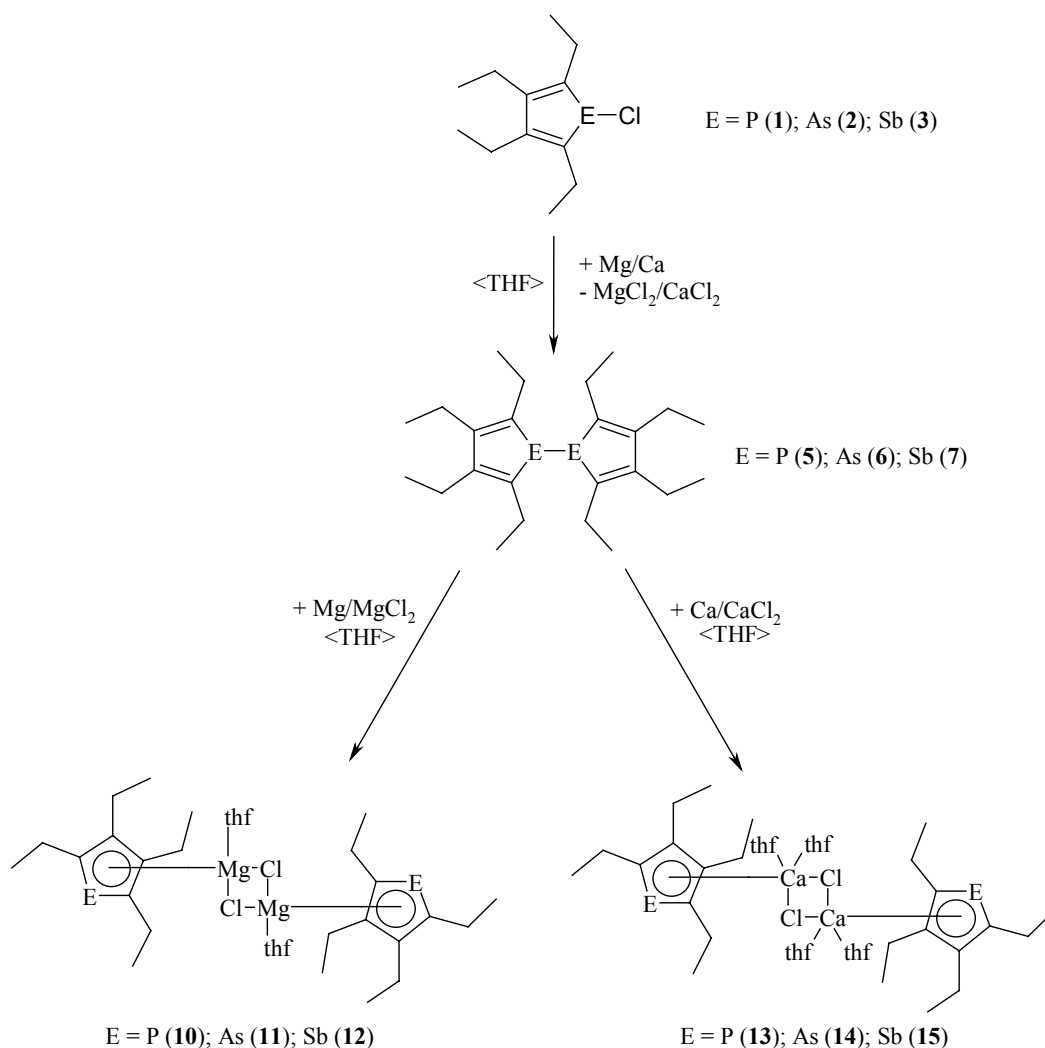


Abbildung 4.1: Ausschnitt aus dem Kugelstabmodell von Verbindung **9**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

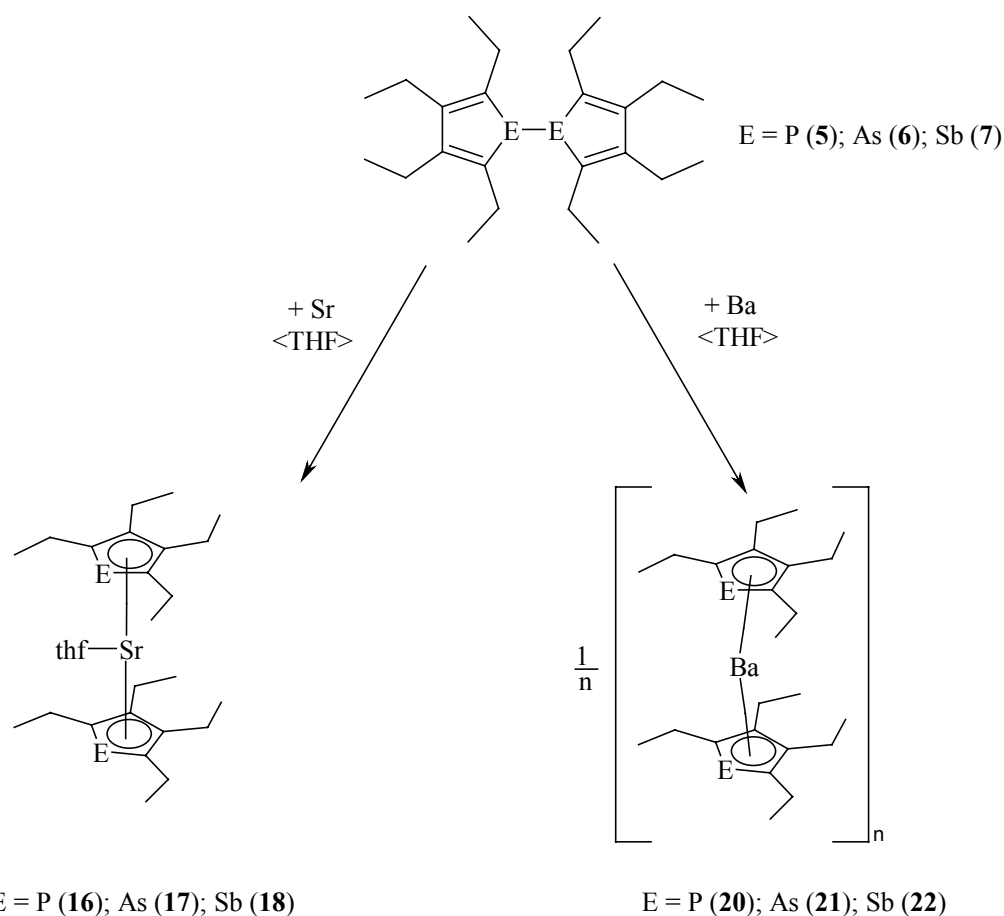
Auch hier sind die Heterocyclen eindeutig η^5 an die Metallzentren koordiniert. Die K-Sb-Abstände innerhalb der einzelnen Ketten weisen durchschnittlich 352 pm auf, während der K-Sb-Kontakt zwischen den Ketten 362 pm beträgt.

Bei den Umsetzungen der 1-Chlor-substituierten Pentole mit den schweren Erdalkalimetallen Magnesium, Calcium, Strontium und Barium isolierten wir abhängig vom Metallzentrum vier unterschiedliche Produkte. Ebenso wie bei den Alkalimetallen konnte bei allen Erdalkalimetallen in einem ersten Schritt die Bildung der Dipentolyde nachgewiesen werden. Während Strontium und Barium die Pentel-Pentel-Bildung der entsprechenden Dipentolyde unter Bildung von Erdalkalimetall-bis(pentoliden) reaktiv spaltet [vgl. Reaktionsschema 4.3], gelingt diese Reaktion mit den leichteren Homologen Calcium und Magnesium nicht. Erst der Zusatz der stöchiometrischen Menge Metalldichlorid führt zur Bildung der heteroleptischen Magnesium- und Calcium-pentolidchloride [vgl. Reaktionsschema 4.2].



Reaktionsschema 4.2: Darstellung chlorverbrückter Erdalkalimetallpentolide durch reduktive Spaltung einer Pentel-Pentel-Bindung.

Um den Einfluß der Erdalkalimetallatomgröße auf die Reaktion detaillierter beschreiben zu können, wurden die Kristallstrukturen der dimeren Verbindungen von (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **10** und Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-2,3,4,5,-tetraethyl- λ^3 -phospholidchlorid **13** bestimmt. Alle heterocyclischen Liganden sind η^5 an die Metallatome koordiniert. Die Abstände der Magnesiumatome zu den Ringkohlenstoffatomen liegen im Bereich von 247 bis 249 pm, für die vergleichbare Calcium-Verbindung im weiten Bereich von 277 bis 287 pm. Der Metall-Phosphor-Abstand beträgt für Verbindung **10** 262 pm, für **13** findet man Werte von 295 bzw. 297 pm.

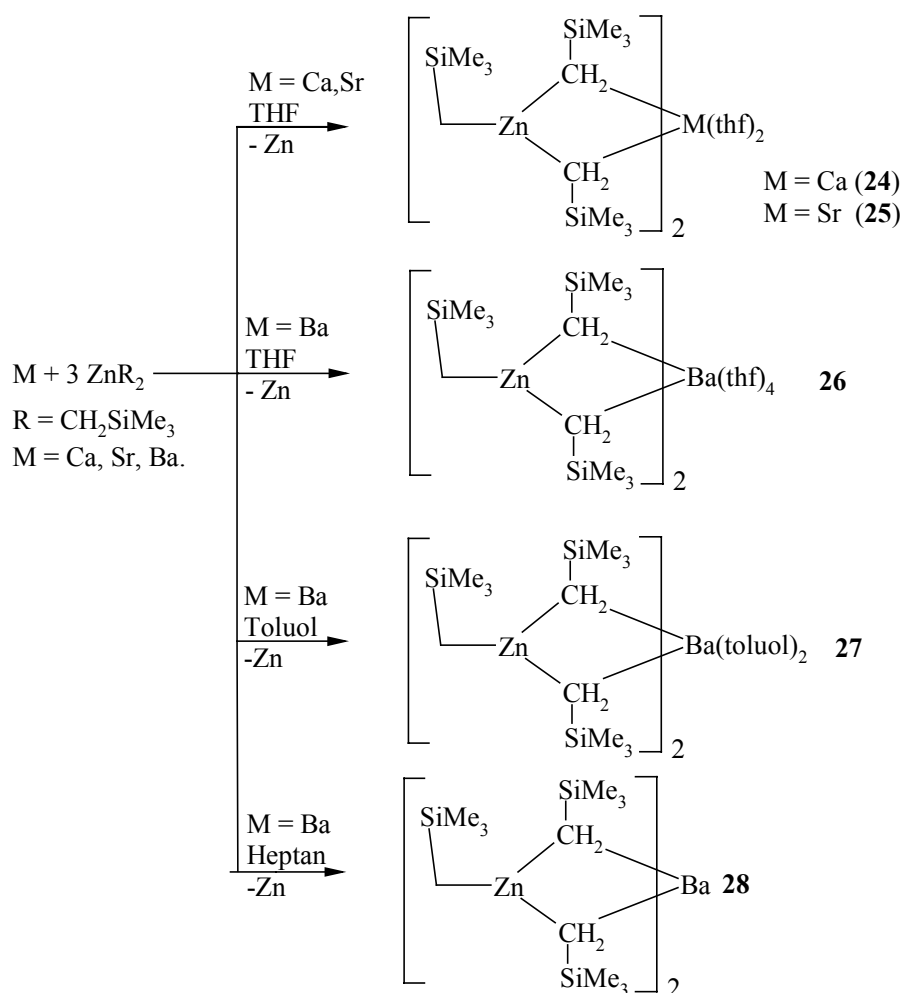


Reaktionsschema 4.3: Darstellung von Erdalkalimetall-bis(pentolide) durch reduktive Spaltung von Dipentolylen.

Die Umsetzung von **5**, **6** und **7** mit einem Überschuß von Strontium oder Barium führt durch Bruch der Pentel-Pentel-Bindung zur Bildung der Erdalkalimetall-bis(pentolide). Während die Barium-Verbindungen (**20**, **21**, **22**) ohne neutralen Co-Liganden am Metallatom kristallisieren, verbleibt bei den Strontium-Verbindungen (**16**, **17**, **18**) ein THF-Molekül in der Koordinationssphäre des Metallzentrums. Die von Verbindung **20** angefertigte Röntgenstrukturanalyse zeigt jedes Bariumatom an zwei Phospholid-Anionen η^5 -koordiniert, während zwei weitere Phospholid-Liganden über die Phosphoratome σ -gebunden auftreten wobei ein eindimensionaler Strang gebildet wird. Die η^5 -koordinierten Phospholid-Liganden sind gegeneinander verkippt, der daraus resultierende Winkel zwischen den Zentren der Ringe und dem Metallzentrum beträgt 142° . Die Abstände der Metallzentren zu den Ringkohlenstoffatomen liegen aufgrund der Winkelung im weiten Bereich von 306 bis 318 pm. Die Ba-P-Abstände zu den Heteroatomen der η^5 -koordinierten Heterocyclen nehmen

Werte von 324 und 329 pm an und sind ungefähr 20 pm kürzer als die Kontakte zu den η^1 -gebundenen Phosphoratomen.

Neben den Erdalkalimetall-pentoliden mit η^5 -gebundenen Heterocylen beschäftigten wir uns mit der Transmetallierung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink durch aktivierte Erdalkalimetalle zur Darstellung von Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Wir konnten zeigen, dass destilliertes Calcium und Strontium nur in THF mit Bis(trimethylsilylmethyl)zink zu den Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkaten] reagieren, während Barium reaktiv genug ist, um sowohl in THF als auch in Toluol und Heptan das entsprechende Zinkat zu bilden. Eine Übersicht über die Reaktionen ist in Reaktionsschema 4.4 wiedergegeben.



Reaktionsschema 4.4: Darstellung von Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkaten] durch Transmetallierung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink.

Von großem Interesse waren die Bindungsverhältnisse der Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate]. Zur Klärung dieser Frage wurden die

Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **24**, **25**, **26** und **27** angefertigt. In allen Verbindungen ist das Erdalkalimetall an vier verbrückende Methylen-Gruppen gebunden. Je nach Lösemittel wird die Koordinationssphäre der Metallzentren durch als Lewis-Basen wirkende Lösemittel-Moleküle ergänzt. Die Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Zink-Bindungsverhältnisse lassen sich als Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen beschreiben. Die gefundenen Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Abstände sind durchschnittlich 20 pm länger als die berechneten Werte der entsprechenden Dimethylerdalkalimetall-Verbindungen.

Zu einem interessanten Ergebnis führte die Transmetallierung von solvensfreiem Barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] mit einem Überschuss an Barium und gleichzeitiger Ultraschall-Behandlung. Aus der roten Reaktionslösung konnten wir Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30** isolieren. Die Verbindung ist in mehrfacher Hinsicht interessant. Die Festkörperstruktur der dimeren Verbindung **30** weist als Grundgerüst einen $Ba_4Zn_2C_6$ -Käfig auf, der als verzerrter Doppelwürfel mit einer gemeinsamen Ba_2C_2 -Fläche vorliegt. Das Strukturmodell von **30** ist in Abbildung 4.2 anschaulich dargestellt.

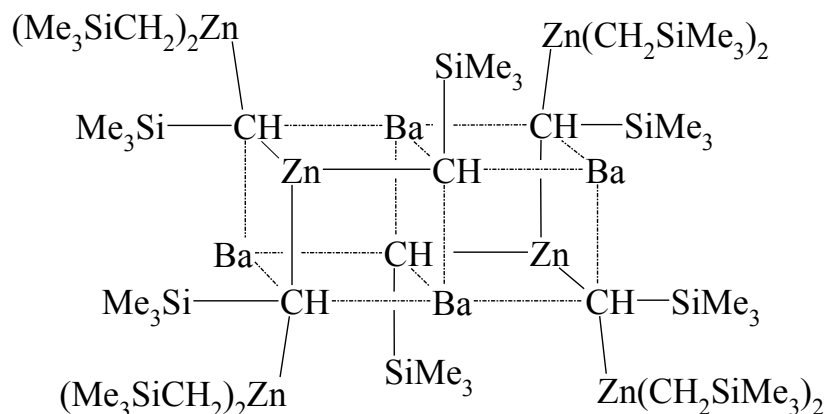


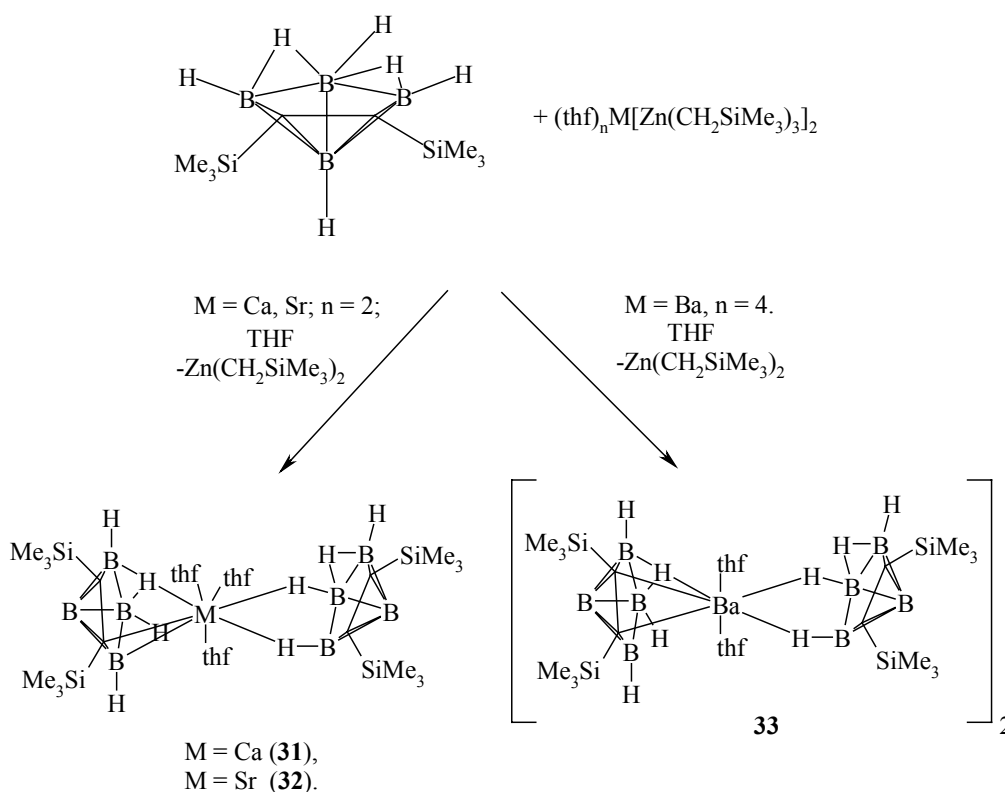
Abbildung 4.2: Strukturmodell von dimerem Dibarium-{bis[bis(trimethylsilylmethyl)zink]-tris(trimethylsilylmethanido)zinkat} **30**.

Die Ba-C-Abstände innerhalb des flächenverknüpften Doppelwürfels liegen im Bereich von 283 bis 320 pm. Die Koordinationssphären der Metallzentren werden durch agostische Bindungen zu Methylen-Gruppen ergänzt. Verbindung **30** ist das bisher zweite strukturell untersuchte geminal biszinkierte Alkan. Die gefundenen Zink-Kohlenstoff-Abstände liegen im Bereich von 206 bis 215 pm. Sowohl diese großen Koordinationszahlen als auch die

teilweise auf benachbarten Atomen lokalisierten anionischen Ladungen führen zu diesen großen Zn-C-Abständen, die Aufweitung im Vergleich zu entsprechenden Dialkylzinkverbindungen liegt bei etwa 20 pm.

Durch den Einsatz der von uns synthetisierten Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] in Metallierungsreaktionen mit CH-aciden Verbindungen konnte eine Reihe neuartiger Verbindungen dargestellt werden.

Bei der Umsetzung der THF-Addukte der Erdalkalimetall-bis(zinkate) von Calcium, Strontium und Barium mit 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran konnten wir die entsprechenden Erdalkalimetall-bis(carborate) isolieren. Bei der Metallierung ist jeweils nur ein Trimethylsilylmethyl-Substituent aktiv, auch eine Folgereaktion der Carborate mit gebildetem Bis(trimethylsilylmethyl)zink wurde nicht beobachtet. Diese Syntheseroute bietet eine Alternative zu der bisher genutzten Methathese von Alkalimetall-Carboraten mit Erdalkalimetall-dihalogeniden.



Reaktionsschema 4.5: Reaktion von Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkaten] mit 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2,3-dicarba-*nido*-hexaboran.

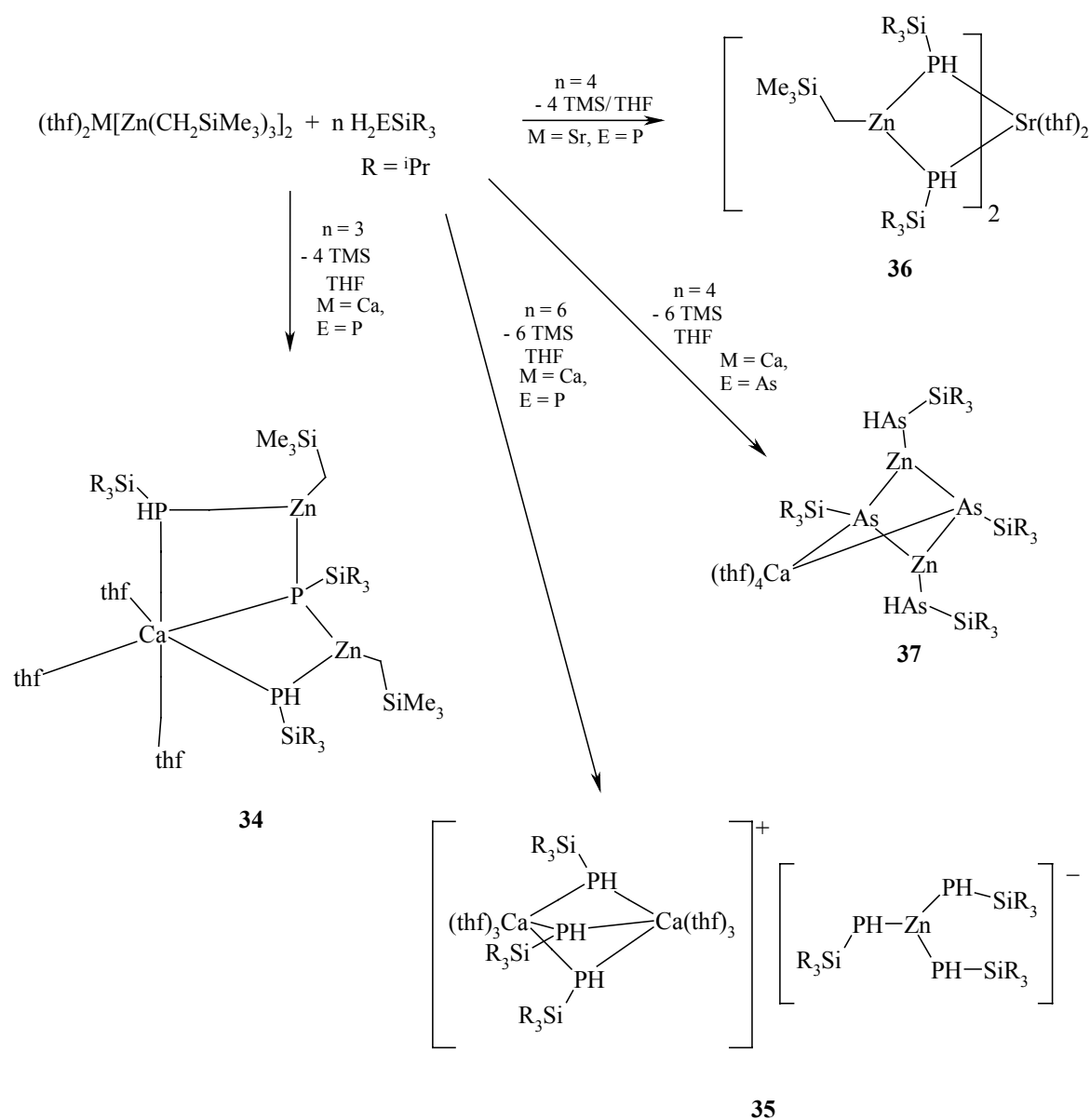
Die von Verbindung **32** und **33** angefertigten Röntgenstrukturanalysen zeigen unterschiedliche Koordination der Carborat-Liganden an die Metallzentren. Ein Ligand

koordiniert über zwei hydridische Wasserstoffatome an das Erdalkalimetall. Die Bindungsverhältnisse können als Metall-H-B₂-Vier-Zentren-Bindung beschrieben werden. Die Sr-H-Abstände in **32** liegen bei 269 und 262 pm, in Verbindung **33** wurden Ba-H-Abstände von annähernd 290 pm gefunden. Unterschiedlich ist die Koordination des zweiten Liganden. Verbindung **32** zeigt die Bindung über ein Brückenwasserstoffatom, sowie über jeweils ein Bor- und ein Kohlenstoffatom. Die homologe, dimere Barium-Verbindung **33** koordiniert ebenfalls über ein Brückenwasserstoffatom sowie über die beiden Kohlenstoffatome.

Durch Metallierung von Triisopropylsilylphosphan und -arsan eröffnet sich von der Verbindungsklasse der Erdalkalimetall-bis(zinkate) aus ein Zugang zu neuartigen Erdalkalimetall-zinkaten. So führt die Umsetzung des Calcium-Derivats **24** mit drei Äquivalenten Triisopropylsilylphosphan zur Bildung von Tris(tetrahydrofuran-O)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylphosphanyl)-1,3-bis(trimethylsilylmethyl)-2-triisopropylsilyl-1,3-dizinka-2-phosphapropandiid] **34**. Das von drei THF-Liganden und den drei Phosphoratomen des dreizähligen Liganden verzerrt oktaedrisch umgebenes Calciumatom weist Ca-P-Abstände von 292 bis 296 pm auf. Aus der von Verbindung **34** abgetrennten Mutterlauge kann man durch erneutes Kühlen Bis[tris(tetrahydrofuran-O)calcium]-tris(μ -triisopropylsilylphosphanid)-tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat **35** isolieren. Verbindung **35** kristallisiert als getrenntes Ionenpaar. Das binukleare Kation entspricht einer trigonalen Bipyramide mit den Calciumatomen in den apikalen Positionen. Drei THF-Liganden pro Calciumatom vervollständigen die verzerrt oktaedrische Umgebung der Metallzentren. Die Ca-P-Bindungslängen innerhalb des Bicyclus variieren von 294 bis 302 pm. Das Zinkatom im Tris(triisopropylsilylphosphanyl)zinkat-Anion ist trigonal planar umgeben. Die Zn-P-Abstände liegen im Bereich von 231 bis 238 pm.

Bei der Umsetzung von **24** mit Triisopropylsilylarsan konnten wir Tetrakis(tetrahydrofuran-O)calcium-[1,3-bis(triisopropylsilylarsanyl)-2,4-bis(triisopropylsilyl)-1,3-dizinka-2,4-diarsacyclobutandiid] **37** isolieren. Das zentrale Strukturelement ist ein Zn₂As₂-Vierling mit zwei terminalen Arsanyl-Substituenten an den Zinkatomen. Das Calciumatom ist über die endocyclischen Arsanyl-Gruppen koordiniert, die gefundenen Ca-As-Bindungsabstände betragen 295 und 300 pm. Die endocyclischen Zn-As-Bindungslängen sind im Vergleich zu den terminalen Arsanyl-Liganden um 5 pm länger. Eine Überblick über die Reaktionen von Calcium-bis(zinkat) **24** mit primären Pentelen bietet Reaktionsschema 4.6.

Bei der Umsetzung des Strontium-Derivats **25** mit Triisopropylsilylphosphan isoliert man das zu den Calcium-Verbindungen **34** und **35** verschiedene Bis(tetrahydrofuran-*O*)strontium-bis[bis(triisopropylsilylphosphanyl)(trimethylsilylmethyl)zinkat] **36**. Durch den Ersatz der vier verbrückenden Trimethylsilylmethyl-Substituenten von **25** durch Triisopropylsilylphosphanyl-Reste erhält man ein von vier Phosphoratomen quadratisch planar umgebenes Strontiumatom. Die oktaedrische Umgebung wird durch zwei THF-Liganden in den apikalen Positionen vervollständigt. Die Strontium-Phosphor-Bindungslängen bewegen sich im Bereich von 308 bis 313 pm. Die Reaktion ist ebenfalls in Schema 4.6 aufgeführt.



Reaktionsschema 4.6: Umsetzung von Calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **24** mit primären Silylpentanen.

5. Literaturverzeichnis

- [1] (a) N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg (Hrsg.): *Lehrbuch der anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101 Aufl. **1995**, 1123; (b) K. Nützel, E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler (Hrsg.): *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. XIII/2a, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1973**; (c) B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem. Libr.* **3**, *Organomet. Chem. Rev.* **1977**,1; (d) W. E. Lindsell in Sir G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Ed.): *Comprehensive Organometallic Chemistry – The Synthesis, Reactions and Structures of organometallic Compounds*, Vol. I, Pergamon Press, New York **1982**.
Sowie jeweils zitierte Literatur.
- [2] E. Beckmann, *Chem. Ber.* **1905**, *38*, 904.
- [3] (a) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002; (b) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2463.
- [4] K. Ziegler, H. Friotzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434.
- [5] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 7.
- [6] E. F. Hayes, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3740.
- [7] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1397.
- [8] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner **1993**, 439.
- [9] E. H. Bray, I. Capelier, R. Saussez, *Tetrahedron*, **1971**, *27*, 5523
- [10] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394.
- [11] C. Sendlinger, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold; *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2453.
- [12] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3207.
- [13] M. Westerhausen, C. Birg, H. Piotrowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2173.
- [14] M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, *18*, 2491.
- [15] T.-Y. Her, Ch.-Ch. Chang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99.
- [16] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209.
- [17] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68.

- [18] (a) G. M. Schwab, E. O. Fischer, J. Voitländer, *Naturwissenschaften* **1954**, *41*, 228. (b) G. Wilkinson, F. H. Cotton, *Chemistry and Industry* **1954**, 3078. Wilkinson, F. H. Cotton, *Chemistry and Industry* **1954**, 3078.
- [19] (a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969. (b) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1. (c) P. Jutzi, *Chem. in unserer Zeit* **1999**, *33*, 342.
- [20] (a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345. (b) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023. (c) D. J. Burkey T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41. (d) M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 117.
- [21] M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233.
- [22] (a) E. J. Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694. (b) A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4413. (c) L. Nyulászi, U. Bergsträsser, M. Regitz, P. v. R. Schleyer, *New. J. Chem.* **1998**, 651.
- [23] (a) D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. chem. Rev.* **1987**, *79*, 279. (b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429. (c) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1. (d) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201. (e) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon: Phosphorus: The Carbon Copy; Wiley: Chichester, **1998**, Chap. 8.3 and 8.4, p. 203.
- [24] L. Ciche, J. Galy, G. Thiollet, F. Mathey, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 1344
- [25] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. Pilolek, R. Rousseau, *Organometallics* **1994**, *13*, 4067.
- [26] A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, S. Pilolek, D. B. Puvanik, C. Elschenbroich, A. Behrendt, *Organometallics* **1995**, *14*, 2689.
- [27] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Organometallics* **2000**, *19*, 219.
- [28] M. D. Francis, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **2000**, 2026.
- [29] (a) F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1993**, *12*, 19. (b) F. Nief, F. Mathey, *Synlett* **1991**, 745.
- [30] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6722.
- [31] (a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310. (b) P. J. Fagan, V. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *115*, 1880.
- [32] C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hava, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4099.
- [33] (a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829. (b) D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, *10*, 825.

- [34] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899.
- [35] M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, *19*, 2393.
- [36] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, D. B. Dhananjay, S. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743.
- [37] (a) Z. Zheng, *Dissertation*, Universität Stuttgart **1995**; (b) G. Becker, G. Ditten, K. Hübler, U. Hübler, K. Merz, M. Niemeyer, N. Seidler, M. Westerhausen, Z. Zheng in N. Auer, J. Weis (Hrsg.): *Organosilicon Chemistry II – From Molecules to Materials*, VCH Weinheim **1996**.
- [38] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5025.
- [39] (a) G. Kaufmann, F. Mathey, *Phosphorus* **1974**, *4*, 231; (b) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 725; (c) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008.
- [40] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 492.
- [41] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372.
- [42] G. D. Fong, R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *70*, 197.
- [43] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, *Organometallics* **1994**, *13*, 4067
- [44] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, *Organometallics* **1994**, *13*, 4067
- [45] A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 1491.
- [46] C. Birg, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München 2000.
- [47] (a) J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882. (b) R. A. Anderson, R. Blom, J. M. Boncella, J. C. Burns, H. V. Volden, *Acta Chem. Scand.* **1987**, *A41*, 24.
- [48] M. del Mar Conejo, R. Fernández, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, K. C. Ruiz, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1949.
- [49] R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843.
- [50] (a) T. K. Hollis, J. K. Burdett, B. Bosnich, *Organometallics* **1993**, *12*, 3385. (b) A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2887.
- [51] N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Holleman-Wiberg), 101. Ed., W. de Gruyter: Berlin, **1995**; Anhang IV, p. 1838.
- [52] A. J. Ashe, III, S. Al-Ahmad, S. Pilotek, D. B. Puranik, *Organometallics* **1995**, *14*, 2689.

- [53] M. J. McCormick, S. C. Sockwell, C. E. H. Davies, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics*, **1989**, 8, 2044.
- [54] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6012.
- [55] (a) M. Westerhausen, M. H. Digeser, B. Wieneke, H. Nöth, J. Knizek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 517. (b) M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722.
- [56] (a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, 2, 89. (b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157.
- [57] (a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Org. Chem.* **1993**, 463, 51. (b) M. Westerhausen, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 877. (c) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2421. (d) M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1035. (e) M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiberg, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743.
- [58] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491.
- [59] (a) W. Fischer, E. Hellner, A. Chakidakis, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6227. (b) J. C. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 843. (c) J. J. Daly, F. Sanz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2388. (d) P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 269. (e) T. C. Wong, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 2840. Für weitere Informationen siehe: (a) F. Mathey, *Rev. Heteroat. Chem.* **1992**, 6, 1. (b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon: Phosphorus: The Carbon Copy, Wiley: Chichester, **1998**, Kapitel 8.5, 235.
- [60] R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zenneck, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1619.
- [61] (a) G. de Lauzon, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 158, C33. (b) G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 994. (c) P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, I. Marziano, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 305.
- [62] K. G. Caulton, M. H. Crhisholm, S. R. Drake, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1970.
- [63] D. R. Lide jr., *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 473.
- [64] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 106.

- [65] (a) B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem. Libr., Organomet. Chem. Rev.* **1977**, *3*, 1. (b) W. A. Wojtczak, P. F. Fleig, M. J. Hampden-Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 215.
- [66] J. J. Eisch, R. B. King: *Organometallic Synthesis*, Vol. 2; Academic Press, New York, **1981**; S. 101.
- [67] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, *19*, 1325.
- [68] S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 225.
- [69] M. G. Gardiner, C. L. Raston, H. Viebrock, *Chem. Commun.* **1996**, 1795
- [70] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2191.
- [71] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, V.G. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 217.
- [72] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724.
- [73] C. Eaborn, S.A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- [74] F. Keil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *19*, 5010.
- [75] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96.
- [76] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971.
- [77] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 354.
- [78] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375.
- [79] W. Tochtermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351.
- [80] H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 520.
- [81] H. Gilman, A. H. Haubein, G. O'Donnell, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 922.
- [82] Y. Kawakami, Y. Yasuda, T. Tsuruta, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, *44*, 1164.
- [83] F. Kaufmann, A. Geraudelle, B. Kaempf, F. Schué, A. Deluzarche, A. Maillard, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 13.
- [84] F. Kaufmann, S. Alev, A. Collet F. Schué, B. Kaempf, A. Deluzarche, *Europ. Polym. J.* **1976**, *12*, 209.

- [85] M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 131.
- [86] M. Krieger, G. Geiseler, K. Harms, J. Merle, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1387.
- [87] E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, J. Boersma, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 181.
- [88] F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler, F. A. Segitz, *Z. anor. Allg. Chem.* **1924**, *141*, 162.
- [89] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959.
- [90] P. Ehrlich, H.J. Seifert, in Brauer, G (Ed.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. 2, 3. Ed., F. Enke, Stuttgart, **1978**; 917. J. Evers, A. Weiss, E. Kaldis, J. Muheim, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 83. E. Kaldis, J. Muheim, J. Evers, A. Weiss, *J. Less-Common Met.* **1973**, *31*, 169.
- [91] (a) S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, C5; (b) S. Moorhouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2187; (c) D. M. Heinekey, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1463; (d) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 175.
- [92] (a) J. G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 425; (b) J. Boersma, J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 291.
- [93] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereeder, M. Vogt, M. Warchold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, *20*, 893.
- [94] A. P. Purdy, C. F. George, *Organometallics* **1992**, *11*, 1955.
- [95] Vgl: I. Haiduc und J. J. Zuckermann, *Basic Organometallic Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, 67-70.
- [96] H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 194; H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1982**, *B36*, 2046.
- [97] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3379.
- [98] M. Westerhausen, M. Krofta, N. Wiberg, J. Knizek, H. Nöth, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1489.
- [99] M. Melnik, J. Skoršepa, K. Györyová, C. E. Holloway; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 1.

- [100] Der erste strukturelle Nachweis eines geminal dizinkierten Alkans gelang Andrew und Mitarbeitern: P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 779.
- [101] (a) M. Melnik, J. Skoršepa, K. Györyová, C. E. Holloway, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 1; (b) C. Eaborn, J. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *154*, 125; (c) A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1982**, *36*, 159; (d) M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 25.
- [102] H. Beall, D. F. Gaines; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1999**, *64*, 747-766. (b) L. Barton, D. K. Srivastava; in *Comprehensive Organometallic Chemistry (COMC) II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson; Eds., Elsevier Science Ltd.:Oxford **1995**, Vol. 1, Kapitel 8. 275-372. (c) A. K. Saxena, J. A. Maguire, N. S. Hosmane; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2421. (d) G. Rana, J. A. Maguire, S. N. Hosmane, N. S. Hosmane; *Main Group Met. Chem.*, **2000**, *23*, 529.
- [103] N. S. Hosmane, N. N. Sirmokadam, M. N. Mollenhauer, *J. Organomet. Chem* **1985**, *279*, 359.
- [104] N. S. Hosmane, A. K. Saxena, R. D. Barreto, H. Zhang, J. A. Maguire, L. Jia, Y. Wang, A. R. Oki, K. V. Grover, S. J. Whitten, K. Dawson, M. A. Tolle, U. Siriwardane, T. Demissie, J. S. Fagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 3001.
- [105] (a) N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 13. (b) N. S. Hosmane, *Current Science* **2000**, *78*, 475. (c) N. S. Hosmane, T. Demissie, H. Zhang, J. A. Magurie, W. N. Lipscomb, F. Baumann, W. Kaim, *Organometallics* **1998**, *17*, 293. (d) N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, T. Demissie, T. J. Colacot, M. B. Ezhova, K-J. Lu, D. Zhu, T. G. Gray, S. C. Helfert, S. N. Hosmane, J. D. Collins, F. Baumann, W. Kaim, W. N. Lipscomb, *Organometallics* **2000**, *19*, 497.
- [106] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. H. Morris, D. F. Hillenrand, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1516.
- [107] D. F. Gaines, J. L. Walsh, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1238
- [108] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1242
- [109] D. F. Gaines, K. M. Coleson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2185.
- [110] (a) G. Popp, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6553; (b) G. Popp, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem* **1971**, *10*, 391.
- [111] (a) R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4962; (b) R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2191.

- [112] (a) N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *17*, 1426; (b) N. S. Hosmane, D. Zhu, J. E. McDonald, H. Zhang, J. A. Maguire, T. G. Gray, S. C. Helfert, *Organometallics* **1998**, *17*, 1426.
- [113] M. Bremer, H. Nöth, M. Thomann, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 455.
- [114] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, **1993**, 3.Aufl, Teubner Verlag
- [115] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *621*, 877.
- [116] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213.
- [117] (a) S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5636; (b) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 160.
- [118] M. Westerhausen, W. Schwarz, B. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 287.
- [119] M. H. Digeser, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **1998**.
- [120] (a) M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1035; (b) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2421.
- [121] (a) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, W. E. Streib, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1492; (b) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1349; (c) P. S. Coan, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5019; (d) S. R. Drake, W. e. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3205; (e) D. C. Bradley, M. Hasan, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, O. F. Z. Khan, R. G. Pritchard, J. O. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1992**, 575; (f) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, J. C. Hiffman, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1970; (g) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 816; (h) W. A. Herrmann, N. W. Huber, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 102.
- [122] A. Eichhöfer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 762.
- [123] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, J. Knizek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 215.
- [124] M. Westerhausen, M. Wienecke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 249.
- [125] M. Westerhausen N. Makropoulos, H. Piotrowski, M. Warchhold, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *70*, 614.
- [126] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1981) 254.
- [127] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 106.

- [128] M. Westerhausen, W. Schwarz, B. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1439.
- [129] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 187.
- [130] D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [131] D. Perrin, W. Amarengo, P. Perrin: *Purification of laboratory chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York **1981**.
- [132] (a) K. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 222. (b) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Chem.* **1990**, 27, 228.
- [133] G. Becker, D. Käshammer, O. Mundt, M. Westerhausen, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* **1996**, 3, 189.
- [134] Programmsystem SHELXTL-PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison / Wisconsin (USA) **1989**.
- [135] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, 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.
- [136] G. M. Sheldrick, Programmsystem SHELXL-93 / SHELXL-97, Göttingen (a) **1993** / **1997**.
- [137] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst. A* **1968**, 24, 321.
- [138] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [139] Resview-Programmsystem, H. Schwenk-Kircher, Universität München **1997**.
- [140] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables of Crystallography*, Vol. A, *Space-group Symmetry*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (NL), 2. Aufl. **1984**.
- [141] Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U. K.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN:

Name Christian Gückel
Geburtsdatum 31. Juli 1973
Geburtsort München
Familienstand ledig

AUSBILDUNG:

09/1979 – 07/1983 Grundschule Söcking

09/1983 – 07/1992 Gymnasium Starnberg

10/1992 – 10/1993 Wehrdienst im 4./GEBJGBTL 233 in Mittenwald

10/1993 – 09/1998 Studium der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-
Universität München
seit 01/1999 Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. Westerhausen auf dem
Gebiet der metallorganischen Chemie

06/1999 – 08/1999 Forschungsaufenthalt am United College Dublin bei
Dr. Mathias Tacke

ANSTELLUNGEN:

04/1998 – 08/1998 Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

01/1999– 05/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter nach BAT IIA/2 am Institut für
Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München

seit 06/1999 Stipendiat der Ludwig-Maximilians-Universität München