

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

**Synthese und Reaktivität trialkylsilyl- und phosphanylsubstituierter
2-Pyridylmethamine und 8-Aminochinoline**

Alexander Kalisch

aus

München

2005

ERKLÄRUNG:

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

EHRENWÖRTLICHE VERSICHERUNG:

Diese Dissertation wurde selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, 27. Juni 2005

Alexander Kalisch

Dissertation eingereicht am 27. Juni 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
2. Gutachter: Prof. Dr. T. M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 22. Juli 2005

Für Genovefa Stadler

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis Juli 2005 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen

angefertigt.

Meinem Doktorvater möchte ich sehr herzlich für seine Hilfsbereitschaft und ein immer offenes Ohr danken.

Meinen Laborkollegen Dipl.-Chem. Brigitte Stein, Dr. Manfred Oßberger, Dipl.-Chem. Gerhard Sapelza, Dr. Alexander Kneifel, Dipl.-Chem. Thomas Rotter, Dipl.-Chem. Rainer Kränzle, Ivonne Lindner, Dipl. Chem. Karolin Löhnwitz, Dr. Sabine Weinrich, Dr. Diana Angebrandt und Dipl. Chem. Atilla Nal möchte ich für das sehr freundschaftliche Arbeitsklima danken, durch welches die Höhen und vor allem die Tiefen dieser Promotion erträglich waren. Ein großer Dank gilt auch meinen Forschungspraktikanten Stefanie Jakob und Christian Rauhut für ihren tapferen Einsatz.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen danke ich Dr. M. Oßberger, Dr. P. Mayer und Dr. H. Görls.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff und Herrn P. Mayer bedanke ich mich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren. Bei den Mitarbeitern der Analytik-Abteilungen, Frau Käser, Herrn Schultz, Frau Kiesewetter, 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.

Ein besonderer Dank gilt Oliver Neukum, Daniela Thaler und meinen Eltern für die jahrelange seelische (und körperliche) Unterstützung, vor allem in schweren Zeiten.

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Gang der Untersuchung | 6 |
| 2.1 Metallierung und oxidative Kupplung mono- und bis-substituierter 2-Pyridylmethylamine | 6 |
| 2.1.1 Einleitung | 6 |
| 2.1.2 Einfach Silyl- bzw Phosphanyl-substituierte 2-Pyridylmethylamine | 9 |
| 2.1.2.1 Einleitung | 9 |
| 2.1.2.2 Synthese | 10 |
| 2.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung | 14 |
| 2.1.2.4 Molekülstruktur von Tri- <i>tert</i> -butylsilylamino- trifluorsulfonat 6 | 17 |
| 2.1.3 Unerwartetes Ergebnis bei Kohlenstoff-substituiertem 2-Pyridyl- methylamin | 18 |
| 2.1.3.1 Einleitung | 18 |
| 2.1.3.2 Synthese | 20 |
| 2.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung | 21 |
| 2.1.3.4 Molekülstruktur von 1-Amino-1-pyridyl-2,2- dimethylpropan A9 | 23 |
| 2.1.4 Silicium- und Phosphor N,N-bis(trialkylsilyl)- und (phosphanyl)- substituierte 2-Pyridylmethylamine und deren Reaktionen mit Metallalkylen und –amiden der 12.-14. Gruppe. | 26 |
| 2.1.4.1 Einleitung | 26 |
| 2.1.4.2 Homoleptische N,N-bis-substituierte 2- Pyridylmethylamine | 26 |
| 2.1.4.2.1 Synthese | 26 |
| 2.1.4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung | 27 |
| 2.1.4.2.3 Molekülstruktur von 2-Pyridylmethyl-N,N-bis (diphenylphosphanyl)amin 3 | 29 |
| 2.1.4.3 Heteroleptische N,N-bissubstituierte 2- Pyridylmethylamine | 30 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 2.1.4.3.1 | Synthese | 30 |
| 2.1.4.3.2 | Spektroskopische Charakterisierung | 31 |
| 2.1.4.4 | Reaktionen der heteroleptischen bissubstituierten 2-Pyridylmethylamine mit Metallalkylen und –amiden. | 33 |
| 2.1.4.4.1 | Synthese und Reaktivität | 33 |
| 2.1.4.4.2 | Spektroskopische Charakterisierung | 34 |
| 2.1.5 | 1/1 Komplexe der mono-substituierten 2-Pyridylmethylamine mit Metallalkylen und –chloriden der 12., 13. und 14. Gruppe und deren oxidative C-C-Kupplung | 37 |
| 2.1.5.1 | Einleitung | 37 |
| 2.1.5.2 | Reaktionen mit Dimethylzink..... | 38 |
| 2.1.5.2.1 | Synthese und Reaktivität | 38 |
| 2.1.5.2.2 | Spektroskopische Charakterisierung | 42 |
| 2.1.5.2.3 | Molekülstrukturen von 14 , 15 und 19 | 45 |
| 2.1.5.3 | Metallierte 1/1 Komplexe trialkylsilylsubstituierter 2-pyridylmethylamine mit Trialkylalananen und –indanen | 54 |
| 2.1.5.3.1 | Einleitung | 54 |
| 2.1.5.3.2 | Synthese und Reaktivität | 55 |
| 2.1.5.3.3 | Spektroskopische Charakterisierung | 57 |
| 2.1.5.4 | Komplexe mit Germanium(II)-und –(IV)halogeniden und Germanium(IV)- alkylen | 61 |
| 2.1.5.4.1 | Synthese | 61 |
| 2.1.5.4.2 | Spektroskopische Charakterisierung | 63 |
| 2.1.5.4.3 | Molekülstruktur von 31 | 66 |
| 2.1.5.5 | Reaktionen mit Zinn(II)chloriden und Zinn- und Blei(II)- bis[bis(trimethylsilyl)amid] | 67 |
| 2.1.5.5.1 | Einleitung | 67 |
| 2.1.5.5.2 | Synthese und Reaktivität | 68 |
| 2.1.5.5.3 | Spektroskopische Charakterisierung | 74 |
| 2.1.5.5.4 | Molekülstruktur von 37 | 79 |

| | |
|--|------------|
| 2.1.5.6 Bildung einer biradikalischen Verbindung bei der Umsetzung von 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan A9 mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] | 82 |
| 2.1.5.6.1 Einleitung | 82 |
| 2.1.5.6.2 Synthese | 82 |
| 2.1.5.6.3 Spektroskopische Charakterisierung | 84 |
| 2.2 Synthese silyl- und phosphanyl-verbrückter 2-Pyridylmethylamin-Liganden und deren Reaktionen mit Dialkylzink und Triethylalan | 85 |
| 2.2.1 Einleitung | 85 |
| 2.2.2 Synthese | 87 |
| 2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung | 90 |
| 2.2.4 Reaktionen der verbrückten 2-Pyridylmethylamin-Liganden mit Dialkylzink und Triethylalan..... | 92 |
| 2.2.4.1 Reaktivität | 92 |
| 2.2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung | 94 |
| 2.2.4.3 Molekülstrukturen von 45 , 46 und 47 | 96 |
| 2.3 Synthese trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierter 8-Amino-chinoline und Umsetzung mit Zinkalkylen, Triethylalan und Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]..... | 105 |
| 2.3.1 Einleitung | 105 |
| 2.3.2 Synthese | 107 |
| 2.3.3 Spektroskopische Charakterisierung | 109 |
| 2.3.4 Molekülstruktur von 50 | 112 |
| 2.3.5 Reaktionen von 8-Aminochinolin sowie von trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 8-Aminochinolin mit Metallalkylen und –amiden | 113 |
| 2.3.5.1 Synthese und Reaktivität | 113 |
| 2.3.5.2 Spektroskopische Charakterisierung | 116 |
| 2.3.5.3 Molekülstrukturen von 57 und 58 | 118 |

| | |
|---|------------|
| 3. Experimenteller Teil | 123 |
| 3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und Analytik | 123 |
| 3.2 Darstellungen und Umsetzungen | 124 |
| 3.2.1 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin 1 | 124 |
| 3.2.2 2-Pyridylmethyl-bis-trimethylsilylamin A3 | 125 |
| 3.2.3 2-Pyridylmethyl-diphenyl-phosphanylamin 2 | 126 |
| 3.2.4 2-Pyridylmethyl-bis-diphenylphosphanylamin 3 | 127 |
| 3.2.5 2-Pyridylmethyl-di- <i>tert</i> -butyl-phosphanylamin 4 | 128 |
| 3.2.6 2-Pyridylmethyl-tri- <i>tert</i> -butylsilylamin 5 | 129 |
| 3.2.7 1-Amino-1-pyridyl-2,2-ethyl-methylbutan 8 | 130 |
| 3.2.8 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan A9 | 131 |
| 3.2.9 1-Amino-1-pyridyl-2 methylpropan A10 | 132 |
| 3.2.10 N-diphenylphosphanyl-N-trimethylsilyl-2-pyridylmethyl-amin 9 | 133 |
| 3.2.11 N-diphenylphosphanyl-N-triisopropylsilyl-2-pyridylmethyl-amin 10 | 134 |
| 3.2.12 N-diphenylphosphanyl-N- <i>tert</i> -butyldimethylsilyl-2-pyridylmethylamin 11 | 135 |
| 3.2.13 [(2-Pyridylmethyl)(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl-diphenylphosphanyl)-amino]triethylalan 12 | 136 |
| 3.2.14 [(2-Pyridylmethyl)(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl-diphenylphosphanyl)-amino] Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] 13 | 137 |
| 3.2.15 Umsetzung von N-diphenylphosphanyl-N- <i>tert</i> -butyldimethylsilyl-2-amino-methylpyridin 11 mit Dimethylzink | 138 |
| 3.2.16 Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenyl-phosphanyl)amid 14 | 138 |
| 3.2.17 Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan 15 | 140 |
| 3.2.18 Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan 16 | 140 |
| 3.2.19 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trimethylsilyl-amido)-ethan 17 | 141 |
| 3.2.20 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)ethan 18 | 142 |
| 3.2.21 Bis (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen-tetra-methylzink 19 | 143 |

| | | |
|--------|---|------------|
| 3.2.22 | [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)-amino]trimethylalan 20 | 144 |
| 3.2.23 | [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanyl)-amino]trimethylalan 21 | 144 |
| 3.2.24 | [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido]dimethylalan 22 | 145 |
| 3.2.25 | [(2-Pyridylmethyl)(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]dimethylalan 23 | 146 |
| 3.2.26 | [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanylsilyl)amido]dimethylalan 24 | 147 |
| 3.2.27 | [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanyl)amido]diethylalan 25 | 147 |
| 3.2.28 | Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin A1 mit Triethylindan | 148 |
| 3.2.29 | [(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]iodgerman 28 | 149 |
| 3.2.30 | [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido]trichlorgerman 29 | 150 |
| 3.2.31 | [(2-Pyridylmethyl)(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]trichlorgerman 30 | 151 |
| 3.2.32 | Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin 1 mit n-BuLi und Germanium(IV)chlorid | 151 |
| 3.2.33 | [(2-Pyridylmethyl)(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]-Zinnchlorid 33 | 152 |
| 3.2.34 | [(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]-Zinnchlorid 34 | 153 |
| 3.2.35 | Zinn(II)-1,2-bis(trimethylsilylamido)-1,2-dipyridylethan 35 | 153 |
| 3.2.36 | [(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]-Zinn[bis(trimethylsilyl)amid] 36 | 154 |
| 3.2.37 | Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan 37 durch Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin 2 mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] | 155 |
| 3.2.38 | Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan 37 durch Umsetzung von Methylzink-2-pyridylmethyl-(diphenyl-phosphanyl)amid 14 mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] | 156 |
| 3.2.39 | Blei(II)-1,2-bis(triisopropylsilyl-amido)-1,2-dipyridylethan 38 | 157 |
| 3.2.40 | Blei(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan 39 | 157 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.2.41 | Umsetzung von 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan A10 mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] | 158 |
| 3.2.42 | Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan 41 | 159 |
| 3.2.43 | Bis(2-pyridylmethylamin)dimethylsilan 42 | 160 |
| 3.2.44 | Bis(2-pyridylmethylamin)phenylphosphan 43 und Bis(2-pyridylmethyl- amino-phenylphosphino)amin 44 | 161 |
| 3.2.45 | Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan 41 mit Dimethylzink | 162 |
| 3.2.46 | Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan 41 mit Diethylzink | 163 |
| 3.2.47 | Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)phenylphosphan 43 mit Triethylalan | 163 |
| 3.2.48 | Triisopropylsilyl-8-aminochinolin 48 | 164 |
| 3.2.49 | N-Diphenylphosphanyl-8-aminochinolin 49 | 165 |
| 3.2.50 | N- <i>Tert</i> -butyl-dimethylsilyl-8-aminochinolin A38 | 166 |
| 3.2.51 | N-triisopropylsilyl-5-diphenylphosphanyl-8-aminochinolin 50 | 167 |
| 3.2.52 | Umsetzung von N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin 48 mit Dimethylzink | 168 |
| 3.2.53 | Umsetzung von N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin 49 mit Dimethylzink | 169 |
| 3.2.54 | Zink(II)-bis(8-Aminochinolin) 58 | 170 |
| 3.2.55 | Zinn(II)-bis(N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin) 55 | 171 |
| 3.2.56 | Zinn(II)-bis(N- N- <i>Tert</i> -butyl-dimethylsilyl-8-aminochinolin) 56 | 172 |
| 3.2.57 | Zinn(II)-bis(N-diphenylphosphanyl-8-aminochinolin) 57 | 172 |
| 4. | Kristallographische Untersuchungen | 174 |
| 4.1 | Zu Kapitel 2.1.3: Verbindung A9 | 175 |
| 4.2 | Zu Kapitel 2.1.4: Verbindung 3 | 176 |
| 4.3 | Zu Kapitel 2.1.5: Verbindungen 14, 15, 19, 31 und 37 | 178 |
| 4.4 | Zu Kapitel 2.2: Verbindungen 45, 46 und 47 . | 184 |
| 4.5 | Zu Kapitel 2.3: Verbindungen 50, 57 und 58 | 190 |
| 5. | Zusammenfassung | 195 |

| | | |
|-----------|-----------------------------|------------|
| 6. | Literaturverzeichnis | 205 |
| 6.1 | Literatur zu Kapitel 1 | 205 |
| 6.2 | Literatur zu Kapitel 2.1 | 206 |
| 6.3 | Literatur zu Kapitel 2.2 | 211 |
| 6.4 | Literatur zu Kapitel 2.3 | 212 |

Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|-----------------|------------------------|---------------|---------------------|
| Å | Angström | min | Minuten |
| <i>Abb.</i> | Abbildung | ml | Milliliter |
| ber. | Berechnet | mmol | Millimol |
| ^t Bu | <i>tert</i> -Butyl | n.b. | nicht bestimmbar |
| °C | Grad Celsius | nm | Nannometer |
| cm | Zentimeter | NMR | Kern-Spin-Resonanz |
| δ | chemische Verschiebung | s | Singulett |
| d | Tage | d | Dublett |
| Et | Ethyl | dd | Dublett vom Dublett |
| Fa. | Firma | t | Triplett |
| g | Gramm | q | Quartett |
| gef. | gefunden | m | Multiplett |
| h | Stunden | Hz | Hertz |
| HV | Hochvakuum | <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| ⁱ Pr | <i>iso</i> -Propyl | $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |
| IR | Infrarot-Spektroskopie | Ph | Phenyl |
| | vw | pm | Picometer |
| | w | ppm | parts per million |
| | m | Pyr | Pyridyl |
| | s | R | Rest |
| | vs | RT | Raumtemperatur |
| | br | T | Temperatur |
| | sh | <i>Tab.</i> | Tabelle |
| K | Kelvin | THF | Tetrahydrofuran |
| <i>Kap.</i> | Kapitel | Tol | Toluol |
| L | Ligand | | |
| LM | Lösungsmittel | | |
| μ | Absorptionskoeffizient | | |
| M | molare Masse, Metall | | |
| MS | Massenspektrometrie | | |
| Me | Methyl | | |
| mg | Milligramm | | |

1. Einleitung

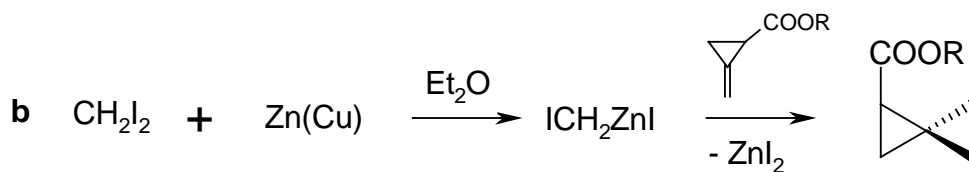
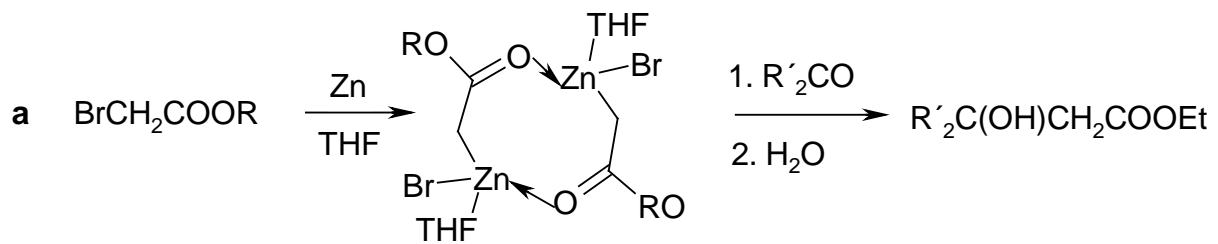
Die metallorganische Chemie stellt seit ihrer Begründung durch *Cadet* Mitte des 17. Jahrhunderts ^[1] ein schnell wachsendes und wichtiges Forschungsgebiet dar. Ohne metallorganische Verbindungen wäre zum Beispiel die Herstellung moderner Werkstoffe auf Polymerbasis wie die Ethylen- und Propylenpolymerisation durch *Ziegler* undenkbar.

Zinkorganische Verbindungen sind seit ihrer erstmaligen Darstellung durch *Frankland* ^[2] im Jahre 1848 bekannt, sie waren die ersten metallorganischen Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen ^[3]. Bei der äquimolaren Umsetzung von Ethyliodid mit elementarem Zink erhielt Frankland Zinkiodid, Ethylzinkiodid und Diethylzink (*Gleichung 1.1*).



Gleichung 1.1: Darstellung der ersten metallorganischen Verbindung mit Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Nach über fünfzigjähriger Nutzung von Zinkorganyle als Alkylierungsreagenzien zum Beispiel durch *Freund* (1865), der Dialkylzinkverbindungen mit Carbonsäuren zu Estern umsetzte ^[4], oder *C. Friedel* und *J. M. Crafts* für die Darstellung von Organochlorsilanen ^[1], wurden sie Ende des 19. Jahrhunderts von den reaktiveren und einfacher zu handhabenden Grignard-Verbindungen verdrängt ^[5]. Trotzdem sind auch heute noch bei vielen organischen Synthesen Zinkorganyle beteiligt, als erwähnenswerte Beispiele seien hier die *Reformatsky*-Reaktion, bei der α -Bromester in β -Hydroxyester überführt werden ^[6, 7] und die *Simmons-Smith*-Reaktion, bei der mit Hilfe von Organozinkcarbenoiden die Synthese von Cyclopropanringen gelingt ^[8, 9], genannt (*Gleichung 1.2*).



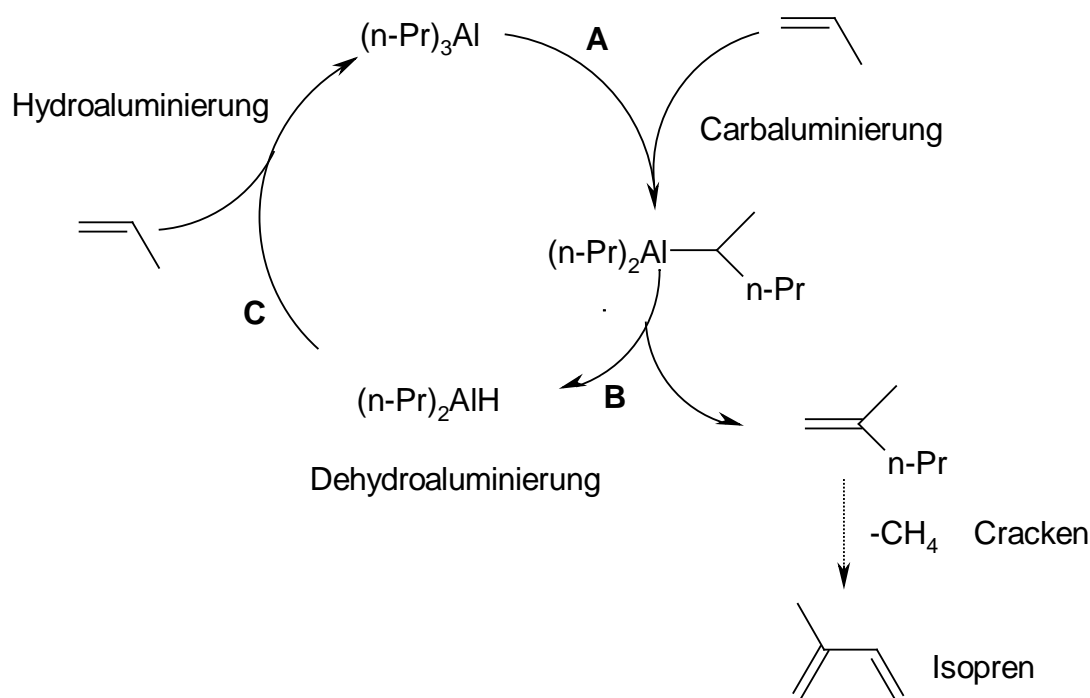
Gleichung 1.2: Bildung von β -Hydroxyestern aus α -Bromestern über eine dimere zinkorganische Zwischenstufe bei der *Reformatsky*-Reaktion (**a**) und einer funktionalisierten Cyclopropanverbindung über ein Organozink-carbenoid bei der *Simmons-Smith*-Reaktion (**b**).

Durch ihre vielfältigen Anwendungen in Synthese und Technik sind auch die Organozinnverbindungen nach wie vor Gegenstand intensiver Forschung. So dienen sie in der Großtechnik unter anderem als Stabilisatoren für PVC, aber auch als Bio- und Fungizide ^[1]. Durch die hohe Toxizität und starke Umweltgefährdung alkylierter Zinnverbindungen ging diese Anwendung in den letzten Jahrzehnten jedoch stark zurück.

Die technische Anwendung der Bleiorganyle gipfelte in der Verwendung des 1852 erstmals von *C.J. Löwig* und *M.E. Schweizer* aus Na/Pb-Legierung und Methyljodid dargestellten Tetraethylbleis. Dieses wurde ab 1922 über 70 Jahre als Antiklopffmittel für Otto-Treibstoff eingesetzt, jedoch wegen seiner Toxizität und vor allem der Wirkung als Katalysatorgift durch andere Stoffe wie Benzol ersetzt. Obwohl die technische Bedeutung der Bleiorganyle im Abnehmen begriffen ist, so zeigt es doch aufgrund der bereitwilligen Disproportionierung von Organobleiverbindungen mittlerer Oxidationsstufe zu Pb^0 und Pb^{IV} und der Schwäche und Polarisierbarkeit der Bleibindungen eine hohe Reaktivität, da sowohl ionische als auch radikalische Reaktionswege möglich sind.

Die hochreaktiven Aluminium-organischen Verbindungen rückten erst seit den bahnbrechenden Arbeiten von *K. Ziegler* ^[10, 11, 12] in den Vordergrund des Interesses,

obwohl seit über einem Jahrhundert bekannt (*Gleichung 1.3*). Durch ihre bereitwillige Addition an Alkene und Alkine, die hohe Regio- und Stereoselektivität solcher Carbaluminierungen und der verwandten Hydroaluminierungen und durch den geringen Preis des aktiven Metalles sind aluminiumorganische Verbindungen mittlerweile geschätzte Polymerisationsstarter in der Kunststoffsynthese. Hierbei sind durch geeignete Wahl der Liganden am Metallatom auch die Polymerisation von Kunststoffen mit spezifischer Taktizität und somit die Erzeugung von Polymeren mit hochselektiven Materialeigenschaften möglich.



Gleichung 1.3: Die von Ziegler entdeckte mehrstufige Insertion von Ethylen in Al-C-Bindungen ist als „Aufbaureaktion“ (A) bekannt geworden. Wird anstelle von Ethylen ein anderes 1-Alken, z.B. Propylen eingesetzt, erfolgt nur eine einfache Einschiebung in die Al-C-Bindung. Die katalytische Dimerisierung von Propen ist Grundlage der Isoprenarstellung (B). Die Olefinpolymerisation unter Verwendung von Mischkatalysatoren ($\text{Et}_3\text{Al/TiCl}_4$) wurde als Ziegler/Natta-Niederdruckverfahren bekannt (C).

Auch bei biologischen Prozessen spielen Metalle, hier im besonderen das Zink, eine wichtige Rolle ^[13]. Als Beispiele für die vielen Enzyme, deren aktives Zentrum ein Zinkatom enthält, sollen das Insulin, das im festen Zustand von einem zentralen Zinkatom zusammengehalten und somit im Körper gespeichert werden kann und die Superoxid-Dismutase, die das Zellgift Superoxid in Peroxid und Sauerstoff umwandelt, genannt werden.

Ein sehr bekanntes Beispiel ist die Katalyse des $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ Gleichgewichtes durch die Carboanhydrase in den roten Blutkörperchen ^[14] (Abbildung 1.1).

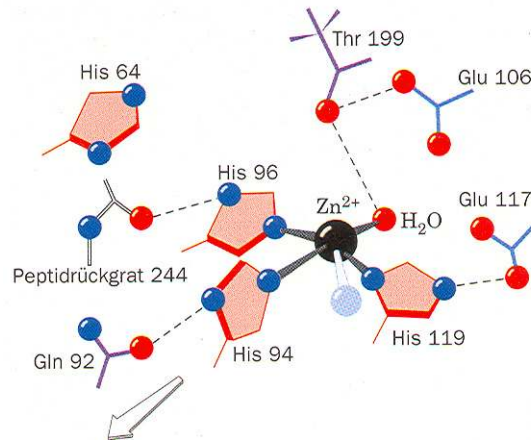
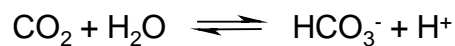


Abbildung 1.1: Das aktive Zentrum der humanen Carboanhydrase. Der hell gezeichnete Ligand am Zn^{2+} weist auf eine mögliche fünfte Koordinationsstelle des Zn^{2+} -Ions hin. Der Pfeil zeigt auf die Öffnung des aktiven Zentrums ^[15].

Die Carboanhydrase gehört zu den Metalloenzymen, bei denen das Metallion fest an das Enzymprotein gebunden ist und das die Hydratisierung von CO_2 zu Hydrogencarbonat nach Gleichung 1.4 katalysiert:



Gleichung 1.4: Hydratisierung von CO_2 zu Hydrogencarbonat.

Das Enzym-gebundene Zinkion enthält ein sehr reaktionsfähiges Hydroxylion. Dieses wird zunächst an CO_2 addiert. Der entstehende Komplex wird mit Wasser abgespalten und die reaktionsfähige OH-Gruppe am Zink regeneriert. Als Produkte entstehen HCO_3^- und H^+ ^[16] (Abbildung 1.2)

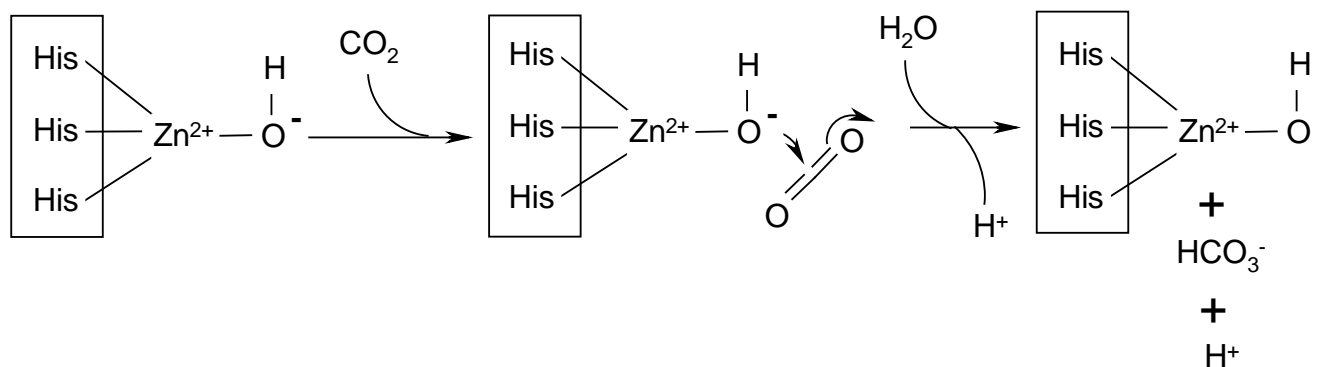


Abbildung 1.2: Wirkungsweise der humanen Carboanhydrase.

Auch die Carboxypeptidase und die Alkoholdehydrogenase sind zwei bekannte, zinkhaltige Enzyme, die den Abbau von Peptiden bzw. von Alkohol im Körper katalysieren. Dabei ist speziell die Zink-Stickstoff-Bindung von großem Interesse, da in den Enzymen die Aminosäure Histidin an das Zink koordiniert ist. Durch die Art dieser Zink-Stickstoff-Koordination wird erst der räumliche Aufbau der Peptide erreicht, der die hochselektive Arbeit der einzelnen Enzyme ermöglicht. Ein großes Interesse liegt daher in der Darstellung und Untersuchung von Verbindungen, die als Modellsubstanzen für die Bindungssituation des Zinks in biologischer Umgebung dienen können ^[17].

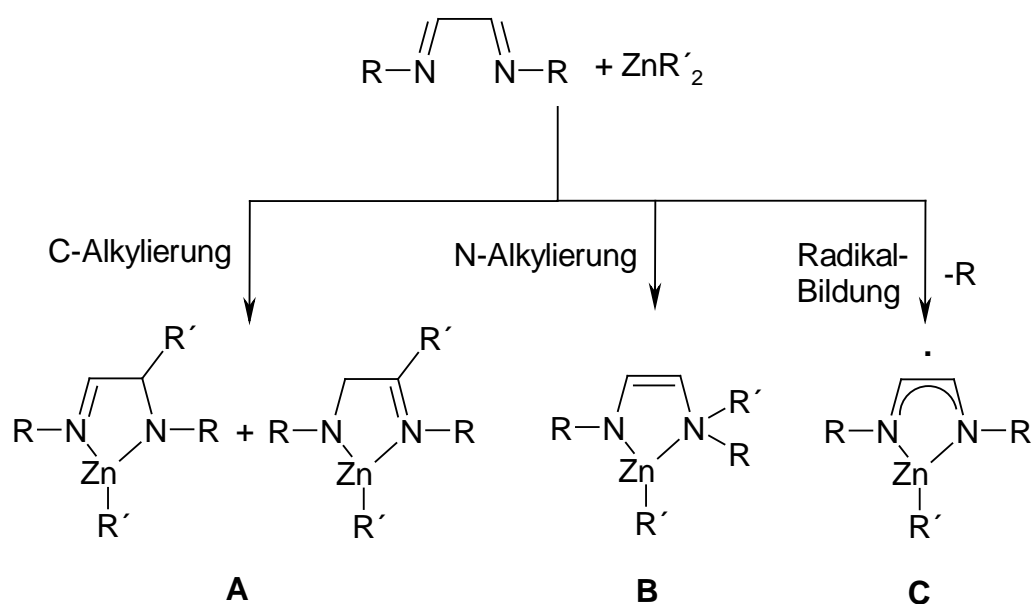
2. Gang der Untersuchungen

2.1 Metallierung und oxidative Kupplung mono- und bis-substituierter 2-Pyridylmethamine

2.1.1 Einleitung

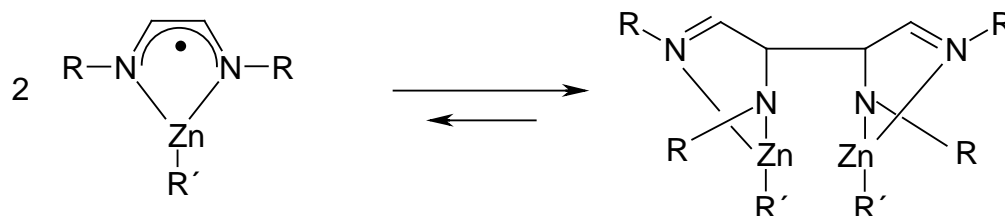
Zinkverbindungen mit Pyridin und Pyridylderivaten sind aufgrund der Stabilisierung durch die Lewis Säure/Base Wechselwirkung eine gut untersuchte Substanzklasse. Außer der Stabilisierung von Dialkylzinkverbindungen ^[1, 2, 3] und geminaler Bis(alkylzink)-alkandiide ^[4] können mehrzählige Azaliganden auch als Modellsubstanzen für Enzyme angesehen werden ^[5] und deren Bindungsverhältnisse und Reaktionen an Metallzentren untersucht werden.

Die Bildung von 1/1-Komplexen von 1,4-Di(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien (DAB) oder *N-tert*-butyl-pyridin-2-carbaldimin (PYCA) ^[6] und deren Folgereaktionen wurden bereits von *Van Koten et al.* untersucht ^[6, 7, 8] (Gleichung 2.1). Abhängig vom am Zink gebundenen Alkylsubstituenten und den Reaktionsbedingungen sind drei Reaktionswege beobachtet worden: Die C-Alkylierung **A**, die N-Alkylierung **B** und die Radikalbildung **C** nach homolytischer Zn-C-Bindungsspaltung.



Gleichung 2.1: Reaktionen von 1,4-Di(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien mit Dialkylzink

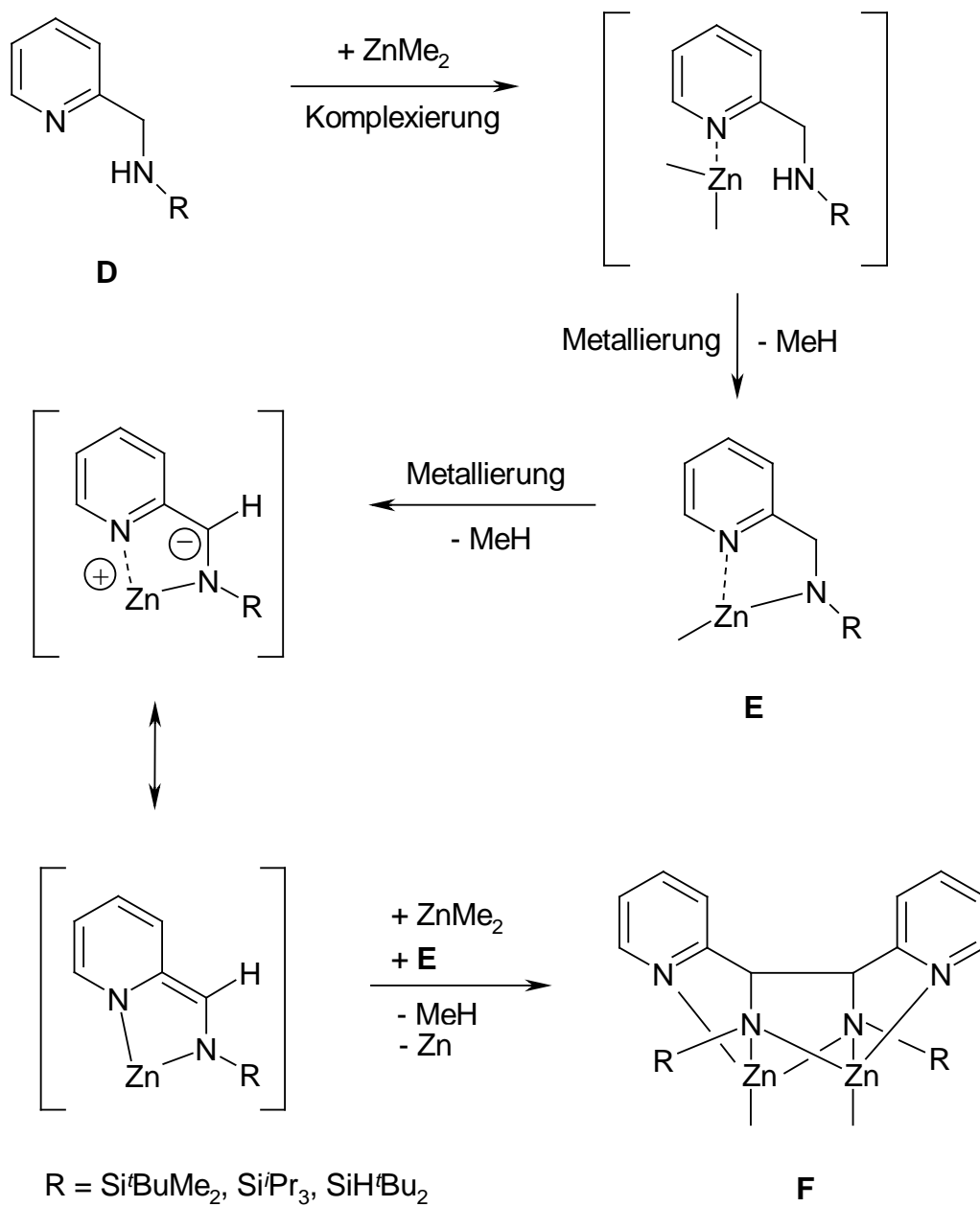
Im Verlauf der radikalischen Reaktion kommt es zu einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht und über Dimerisierung zu einem C-C-Knüpfungsprodukt. Hierbei tritt keine Veränderung der Oxidationsstufe des Zinks von +2 auf ^[9] (*Gleichung 2.2*).



Gleichung 2.2: Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch C-C-Bindungsknüpfung und -spaltung

Eine oxidative C-C-Kupplung wurde von *Westerhausen et al.* mit Trialkylsilylgeschützten Aminomethylpyridinen durchgeführt. Der Mechanismus dieser ionisch verlaufenden C-C-Kupplung ist in *Gleichung 2.3* erläutert^[10, 11]. Durch Umsetzung der Tri(Alkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine **D** mit einem Überschuß an Dimethylzink kommt es im ersten Schritt zur Bildung des 1/1 Komplexes **E**^[12, 13]. Eine weitere Metallierung erfolgt an der Methylen-Gruppe unter Bildung einer dianionischen Zwischenstufe, die auch mesomer als Bisamid formuliert werden kann, bei dem der aromatische Zustand des Pyridylrestes aufgehoben ist. Mit einem weiteren Äquivalent Dimethylzink und **E** kommt es unter Bildung von Methan und elementarem Zink zur oxidativen C-C-Kupplung und es entsteht **F**. Triebkraft dieses Reaktionsschrittes ist der Energiegewinn durch die Rearomatisierung des Pyridylsubstituenten.

Während die Größe des Alkylrestes am Zink die Reaktionsgeschwindigkeit der C-C-Kupplung beeinflusst, kann der Substituent am Amid-Stickstoff die Reaktivität des Aminomethylpyridins beeinflussen. Ersetzt man den Pyridyl-Rest durch einen Phenyl-Rest, findet keine C-C-Kupplung statt



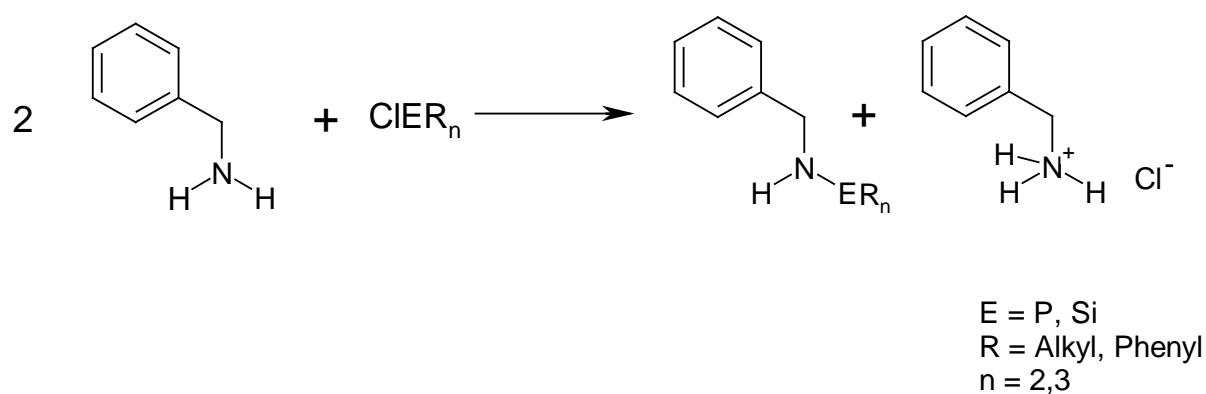
Gleichung 2.3: Mechanismus der oxidativen C-C-Kupplung. Die Verbindungen in eckigen Klammern konnten nicht isoliert werden.

2.1.2 Einfach Silyl- bzw Phosphanyl-substituierte 2-Pyridylmethyamine

2.1.2.1 Einleitung

Während die Synthese ^[14] Trialkylsilyl- und Diphenylphosphanyl-substituierter Pyridine aufgrund ihrer vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten gegenüber Metallen durch die Anwesenheit eines „harten“ (Stickstoff) und eines „weichen“ (Phosphor) Donoratoms ^[16] in einem Molekül in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde, gibt es auf dem Gebiet der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilyl- und diphenylphosphanylamine relativ wenig Erkenntnisse. Doch gerade die zusätzliche Methylengruppe zwischen Aromat und Aminofunktion eröffnet eine Vielzahl interessanter Reaktionsmöglichkeiten sowohl als zusätzliche Koordinationsstelle für Metalle als auch als Angriffspunkt für Redoxreaktionen ^[10].

Die Darstellung der trialkylsilylsubstituierten Amine kann auf unterschiedliche Wege erfolgen: So können die Amine wie bei *Rees et al* ^[15] direkt mit den Silyl- bzw. Phosphanylchloriden umgesetzt werden. Der hierbei entstehende Chlorwasserstoff wird durch das in doppelter stöchiometrischer Menge eingesetzte Amin abgefangen, wobei sich das Hydrochlorid bildet (*Gleichung 2.4*):

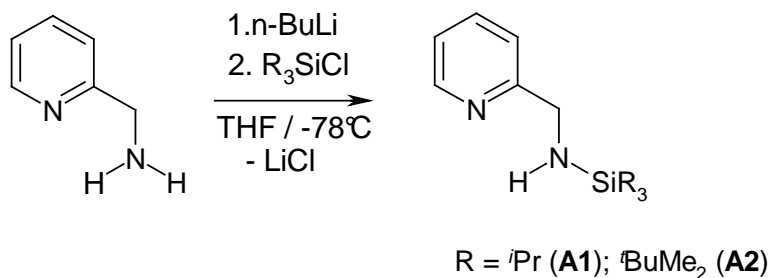


Gleichung 2.4: Darstellung Silyl- bzw Phosphanylsubstituierter Aminomethylpyridine durch direkte Umsetzung mit den Chloriden.

Bei dieser Methode geht allerdings die Hälfte des eingesetzten Amines verloren. Eine Alternative zur Darstellung Trialkylsilyl-substituierter Aminomethylpyridine bietet die vorangehende Metallierung des Amines mit Alkylolithium und eine sich anschließende Umsetzung mit Trialkylsilylchloriden.

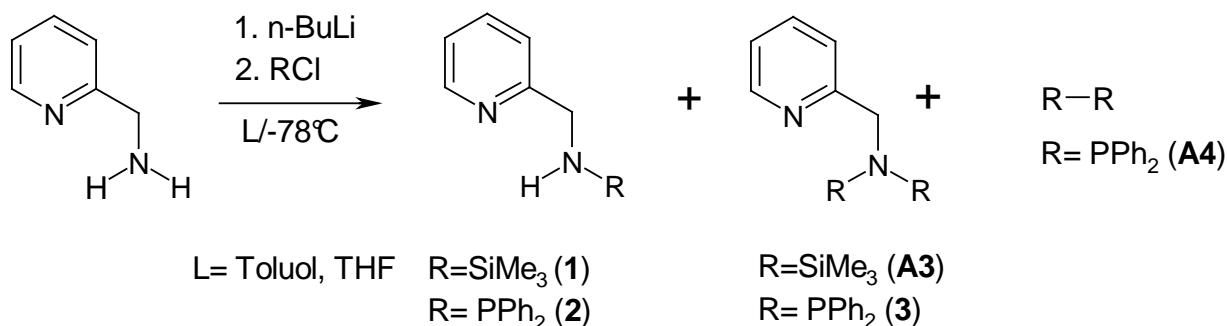
2.1.2.2 Synthese

Die Synthese der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilyl- und -diphenylphosphanylamine **A1**, **A2** und **A3** sowie **1**, **2**, **3**, **4** und **6** erfolgt durch Metallierung mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit Silyl- und Phosphanylchloriden (*Gleichung 2.5*).



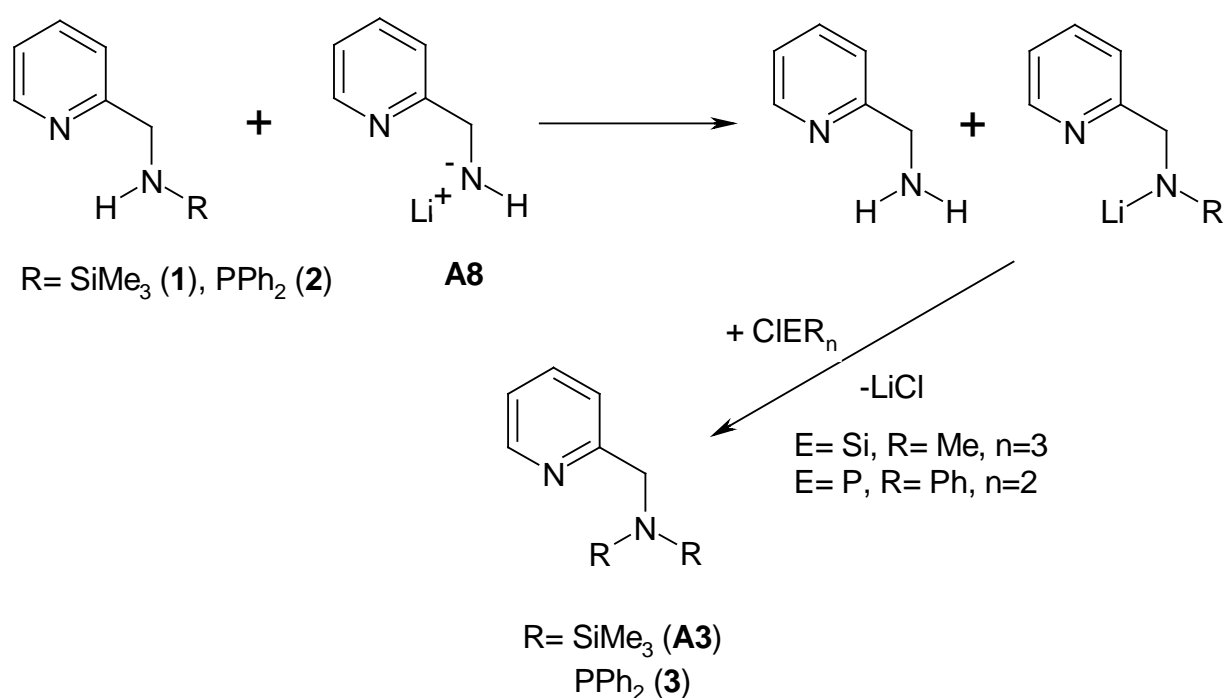
Gleichung 2.5: Darstellung trialkylsilylsubstituierter Aminomethylpyridine durch Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Trialkylsilylchloriden.

Während diese Reaktion mit Triisopropylsilylchlorid und *tert*-Butyl-dimethylsilylchlorid quantitativ zu den gewünschten monosubstituierten Trialkylsilyl-substituierten Aminomethylpyridinen **A1** und **A2** führt ^[10], stellt sich die Situation der Umsetzung des Lithium-2-pyridylmethylamids **A8** mit Trimethylsilylchlorid zum 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** und mit Diphenylchlorphosphan zum 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** anders dar: Hier entstehen neben den gewünschten monosubstituierten Produkten auch die Bis-substituierten Aminomethylpyridine **A3** und **3** und die Kopplungsprodukte der Silyl-/Phosphanylchloride (**A4**) (*Gleichung 2.6*):



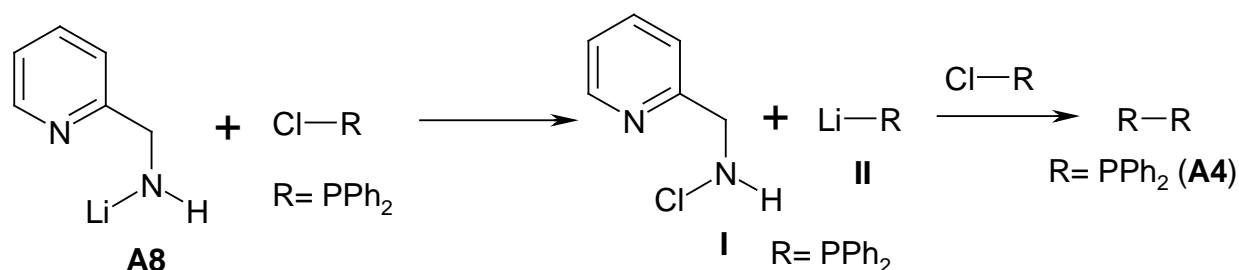
Gleichung 2.6: Darstellung Silyl- bzw Phosphanylsubstituierter Aminomethylpyridine durch Lithiierung und anschließende Metathese mit den Chloriden.

Es fällt auf, daß der Anteil der Nebenprodukte umso höher ist, je langsamer die Silyl- und Phosphanylchloride während der Umsetzung zu dem Lithiumamid zugegeben werden. Dies kann durch einen parallel zur Metathese verlaufenden Metall-Wasserstoff-Austausch beziehungsweise Metall-Halogen-Austausch erklärt werden. Bei der Umsetzung des Lithiumamids mit den Silyl-/ Phosphanylchloriden wird ein bereits monosubstituiertes Amin deprotoniert. Es entsteht wieder ein freies Amin und ein mono-substituiertes Lithiumamid **IV**, welches mit einem weiteren Silyl-/Phosphanylchlorid bis-substituiertes Amin (**3**, **A3**) bildet. (Gleichung 2.7)



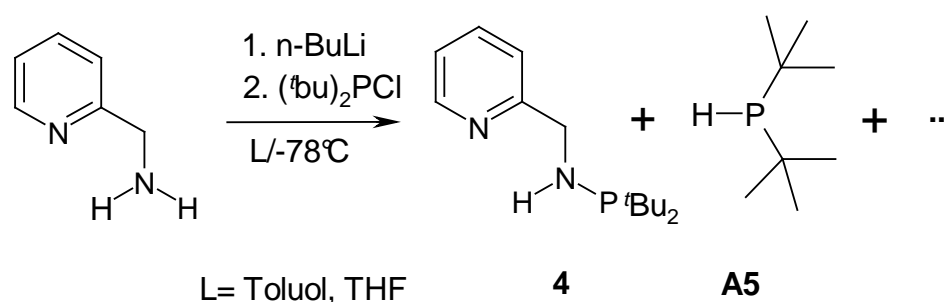
Gleichung 2.7: Bildung des bis-substituierten Aminomethylpyridins durch Metall-Wasserstoffaustausch.

Bei dem an Stelle der Metathese (Gleichung 2.7) stattfindenden Lithium-Chlor-Austausch bildet sich neben dem Chloramin auch Lithiumdiphenylphosphanid **I**, das mit noch vorhandenem Diphenylphosphanylchlorid zum Bis-diphenylphosphan reagiert (Gleichung 2.8).



Gleichung 2.8: Bildung des Bis-diphenylphosphans durch Halogen-Metallaustausch. Die mit römischen Ziffern nummerierten Verbindungen konnten nicht isoliert werden.

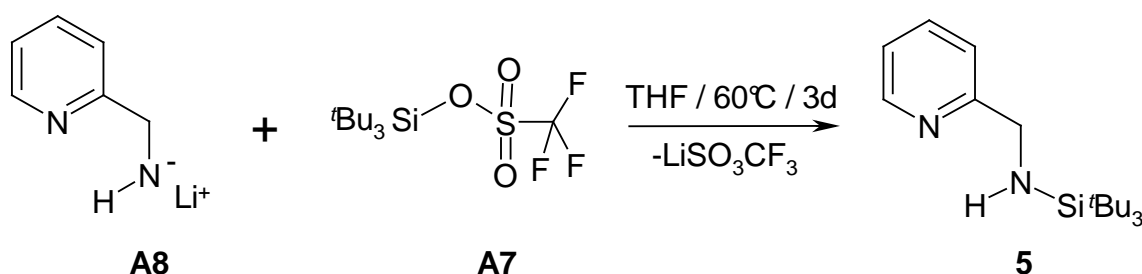
Setzt man das Lithium-2-pyridylmethylamid **A8** mit Di-*tert*-butylphosphorchlorid um, so erhält man ein Gemisch verschiedener Verbindungen, die nur zum Teil identifiziert werden können. Im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Experiment kann beobachtet werden, daß mehrere 2-Aminomethylpyridyl-Spezies entstehen. Das Hauptprodukt ist das 2-Pyridylmethyl-di-*tert*-butylphosphanylamin **4**, daneben entsteht noch ein weiteres Produkt, das noch nicht identifiziert ist. Ob auch das Bis-substituierte Aminomethylpyridin entstanden ist kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt die Bildung einer Vielzahl verschiedener Phosphorverbindungen. Ein identifiziertes Nebenprodukt ist ebenfalls Di-*tert*-butylphosphan **A5** ^[27]. Die Bildung des P-P Kopplungsproduktes Tetraphenyldiphosphan kann nicht beobachtet werden ^[28] (*Gleichung 2.9*).



Gleichung 2.9: Der Umsatz von Lithium-2-pyridylmethylamid mit Di-*tert*-butylphosphorchlorid führt zu einem Gemisch verschiedener, nur zum Teil identifizierter Produkte.

Die Darstellung eines 2-(Aminomethyl)pyridins mit einem sterisch stark überladenen Trialkylsilylsubstituenten wird in Form des 2-Pyridylmethyl-tri-*tert*-butylsilylamins **5** realisiert. Mono- und di(*tert*-Butyl)-substituierte Silicium-Verbindungen wurden bereits

1948 von *Whitmore et al.* [55, 56] in Form des N-Trimethylsilyl-2-aminopyridin und N-Bis(trimethylsilyl)-2-aminomethylpyridin vorgestellt. Der Zugang zu Tri-*tert*-butyl-substituierten Siliciumverbindungen wurde erst 28 Jahre später durch *Weidenbruch et al.* [54] beschrieben. Hier wurde Di-*tert*-butyldichlorsilan zu Di-*tert*-butyldifluorsilan umgesetzt. Reaktion der Fluorverbindung mit *tert*-Butyllithium ergibt das Tri-*tert*-butylsilan. Später entwickelte *Wiberg et al.* [57-59] eine einfachere und effizientere Synthese. Es zeigt sich allerdings, daß die Reaktivität des Tri-*tert*-butylsilylchlorides nicht ausreicht, um diese Gruppe analog der Reaktion in *Gleichung 2.5* zu übertragen. Um eine höhere Reaktivität zu erreichen wird eine bessere Abgangsgruppe für das Tri-*tert*-butylsilan benötigt. Hier bietet sich das entsprechende Trifluormethansulfonat an [60]. Tri-*tert*-butylsilan wird mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt und bildet unter Wasserstoffentwicklung das entsprechende Sulfonat **A7**. Dieses wird dann entsprechend *Gleichung 2.5* mit dem Lithium-2-pyridylmethylamid **A8** umgesetzt. Hierbei sollte unter Bildung des Lithium-trifluormethansulfonat-salzes das gewünschte Produkt **5** zugänglich sein (*Gleichung 2.10*).

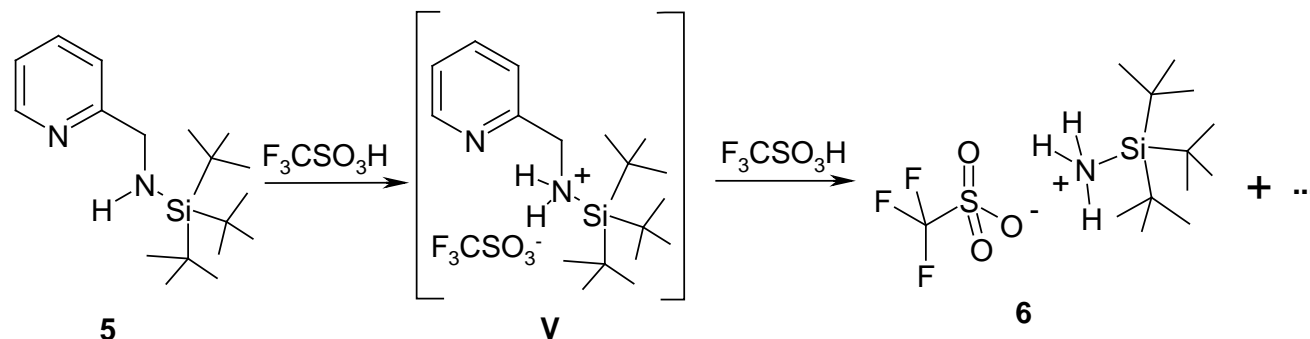


Gleichung 2.10: Darstellung von 2-Pyridylmethyl-tri-*tert*-butylsilylamin **5** durch Umsetzung von Lithium-2-pyridylmethylamin **A8** mit Tri-*tert*-butylsilyl-trifluormethansulfonat **A7**.

Bei der NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchung der Produkte stellt sich jedoch heraus, daß sich Tri-*tert*-butylsilylamino-trifluormethylsulfonat **6** gebildet hat.

Verbindung **6** weist darauf hin, daß sich im ersten Schritt das gewünschte N-substituierte 2-Aminomethylpyridin **5** gebildet hat. Dann wird **5** von Trifluormethansulfonsäure protoniert, welche sich noch als Verunreinigung im Tri-*tert*-

butylsilyl-trifluormethansulfonat **A7** befand und spaltet Tri-*tert*-butylsilylamino-trifluormethansulfonat **6** ab (Gleichung 2.11).



Gleichung 2.11: Reaktion des 2-Pyridylmethyl-tri-*tert*-butylsilylamin 6 mit Trifluormethansulfonsäure

Bei der Umsetzung von Lithium-2-pyridylmethyramid **A8** mit sublimiertem Sulfonat **A7**, das keine Sulfonsäure mehr enthält, entsteht das gewünschte 2-Pyridylmethyl-tri-*tert*-butylsilylamin **5**.

2.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Spektroskopischen Daten der Verbindungen **1**, **2** und **4**, **5** sowie **A1** und **A2** sind zum Vergleich in *Tabelle 2.1* wiedergegeben, die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 2.1* zu entnehmen. Der Einfluß der Substituenten auf die Pyridylgruppe ist wie bei den Verbindungen **A1** und **A2** gering^[10]. Die deutlichsten Unterschiede treten in der chemischen Verschiebung der Methylengruppe C6 auf. Das 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** zeigt im 1H -NMR eine Resonanz bei $\delta = 4.03$ und somit keine Verschiebung im Vergleich zu den Verbindungen **A1** und **A2**, anders als das 2-Pyridylmethyl-tri-*tert*-butylsilylamin **5**. Hier stellt man beim H6 mit $\delta = 4.25$ im Vergleich mit den anderen 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen eine überraschend starke Verschiebung von 0.20 ppm zum tiefen Feld hin fest. Das N-terminale Proton weist bei **1** im Vergleich zu Verbindung **A1** und **A2** eine Tieffeld-Verschiebung von 0.2 ppm auf und zeigt Resonanz bei $\delta = 1.49$. Verbindung **5** zeigt ebenfalls eine Tieffeld-Verschiebung des Amino-Protons bei $\delta = 1.95$, die aber mit 0.65 ppm deutlich stärker ausfällt.

Die Phosphor-substituierten Verbindungen **2** und **4** zeigen in den ^1H -NMR-Spektren ebenfalls nur einen geringen Einfluß der Substituenten auf die Pyridylprotonen. Deutliche Unterschiede ergeben sich auch hier bei den Methylenprotonen H6. Beide Verbindungen sind im Vergleich zu den Trialkylsilylsubstituierten Verbindungen **1** und **5** und **A1** und **A2** mit $\delta = 3.56$ (**2**) und $\delta = 3.39$ (**4**) stark tieffeldverschoben.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum läßt sich die gleiche Tendenz erkennen wie im ^1H -NMR-Experiment: Beim 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** ist das Kohlenstoffatom C6 bei $\delta = 47.6$ zu beobachten und liegt damit ebenfalls in gleichem Bereich wie bei den Verbindungen **A1** und **A2**, während die Methylengruppe von **5** bei $\delta = 49.3$ eine leichte Tieffeld-Verschiebung aufweist.

Die Verbindungen **2** und **4** zeigen die durch den Phosphor erwartete Tieffeld-Verschiebung um 3 ppm bei $\delta = 51.1$ (**2**) und um 8 ppm bei $\delta = 56.1$ (**4**).

Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR erkennt man beim Vergleich der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **1** und **5** und **A1** und **A2** einen Trend zur Hochfeld-Verschiebung: Verbindung **A2** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 9.04$, **A1** bei $\delta = 6.04$, Verbindung **1** bei $\delta = 4.41$ und **5** bei $\delta = 2.51$. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **4** zeigen mit Signalen bei $\delta = 42.4$ und $\delta = 82.3$ eine, im Vergleich zu bereits publizierten ähnlichen Verbindungen ^[29-32] ungewöhnlich starke Verschiebung zum tiefen Feld hin.

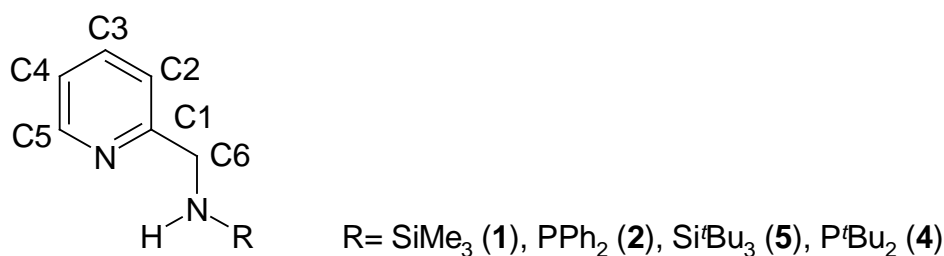


Abbildung 2.1: Nummerierungsschema der N-substituierten Aminomethylpyridine für die NMR-Daten aus Tabelle 2.1

Tabelle 2.1: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen 1- 5 und A1 und A2

| | 1 | A1 | A2 | 5 | 2 | 4 |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Solvens | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ |
| ¹ H-NMR: | | | | | | |
| δ(H2) | 7.17 | 7.09 | 7.06 | 7.19 | 7.02 | 7.00 |
| δ(H3) | 7.19 | 7.15 | 7.17 | 7.36 | 7.13 | 7.20 |
| δ(H4) | 6.83 | 6.66 | 6.68 | 6.87 | 6.70 | 6.65 |
| δ(H5) | 8.50 | 8.48 | 8.47 | 8.41 | 8.37 | 8.50 |
| δ(H6) | 4.03 | 4.03 | 4.09 | 4.25 | 4.21 | 4.36 |
| δ(NH) | 1.49 | 1.28 | 1.32 | 1.95 | 3.56 | 3.39 |
| ¹³ C{ ¹ H}- NMR: | | | | | | |
| δ(C1) | 163.5 | 163.0 | 163.2 | 162.5 | 160.6 | 161.8 |
| δ(C2) | 121.7 | 120.4 | 120.5 | 121.2 | 121.8 | 121.5 |
| δ(C3) | 136.2 | 135.6 | 135.7 | 135.9 | 136.2 | 135.8 |
| δ(C4) | 120.7 | 121.0 | 121,0 | 120.4 | 121.5 | 121.3 |
| δ(C5) | 149.1 | 145.4 | 148.9 | 148.8 | 149.1 | 149.1 |
| δ(C6) | 47.6 | 48.4 | 48.2 | 49.3 | 51.1 | 56.1 |
| ²⁹ Si{ ¹ H}- NMR: | 4.41 | 6.04 | 9.04 | 2.51 | - | - |
| ³¹ P{ ¹ H}-NMR: | - | - | - | - | 42.36 | 82.26 |

2.1.2.4 Molekülstruktur von Tri-*tert*-butylsilylamino-trifluorsulfonat **6**

Die Molekülstruktur von Tri-*tert*-butylsilylamino-trifluorsulfonat **6** sowie Nummerierung der Atome, Bindungslängen und –winkel sind *Abbildung 2.2* zu entnehmen.

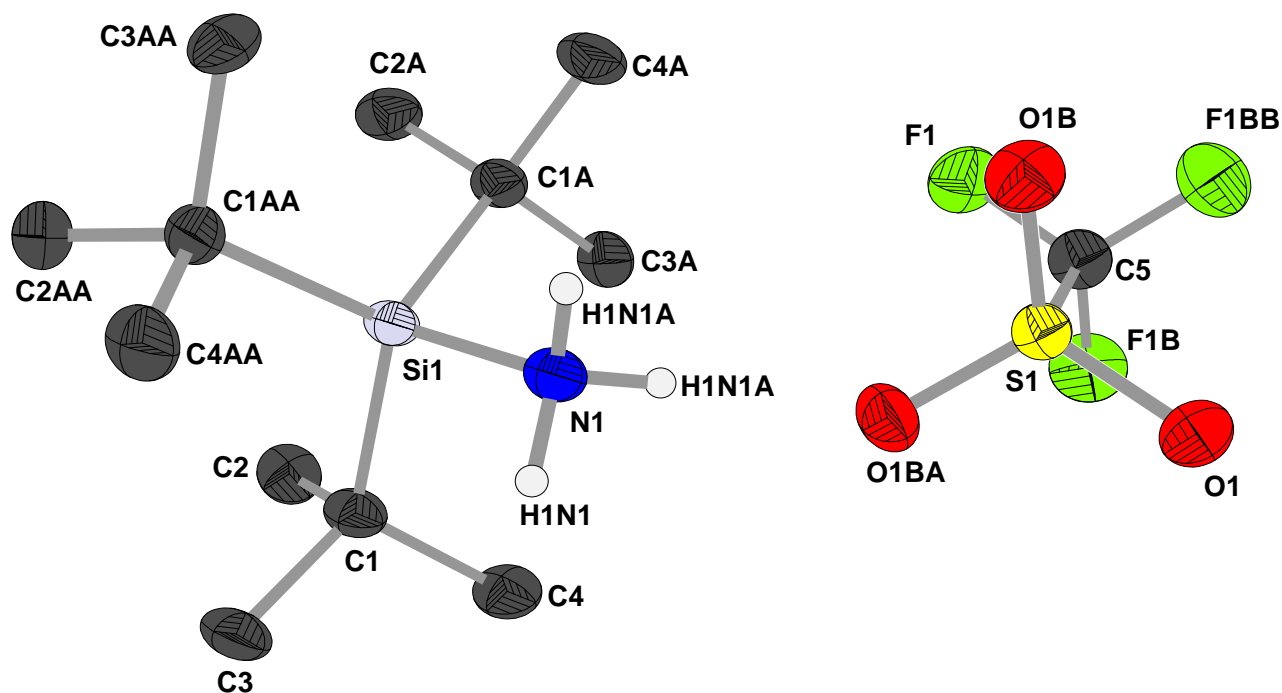


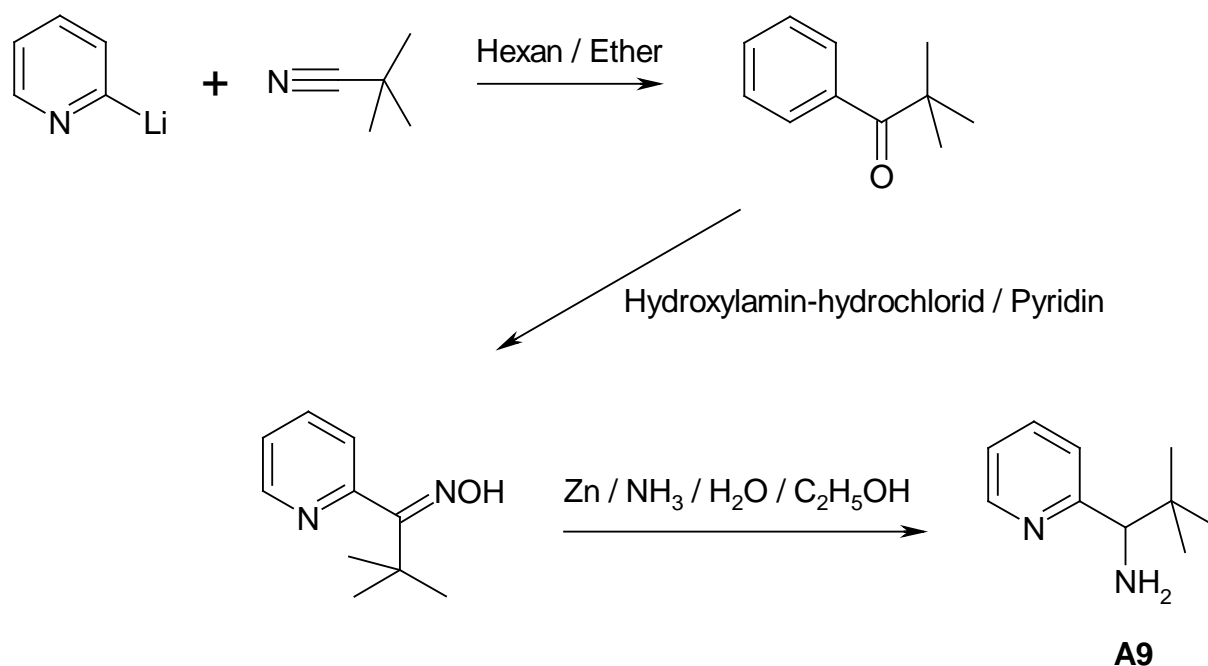
Abbildung 2.2: Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **6**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome H1N1 und H1N1A sind mit willkürlichen Radien dargestellt, alle anderen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Bindungslängen [pm]: N1-Si1 185.1(4), Si1-C1 191.7(2), C1-C4 153.6(4), C1-C2 155.1(4), C1-C3 153.9(3), S1-C5 186.1(5), S1-O1 144(2), C5-F1 132.2(3); Bindungswinkel [°]: C1Si1C1A 114.81(6), C1Si1C1AA 114.82(6), C1Si1N1 103.38(9), O1S1O1 115.63(6), F1C5F1 109.2(2), F1C5S1 109.8(2), O1S1C5 102.25(9).

2.1.3 Unerwartetes Ergebnis bei Kohlenstoff-substituiertem 2-Pyridylmethylamin

2.1.3.1 Einleitung

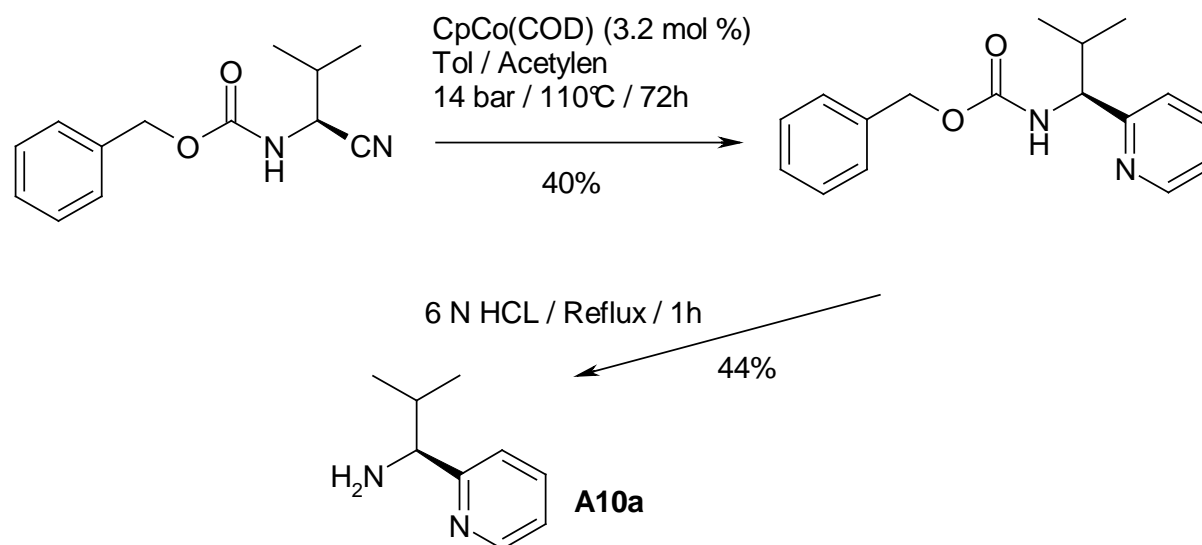
Die Synthese Pyridylalkyl-substituierter Amine ist schon seit langem Gegenstand intensiver Forschung. So wurden in jüngster Zeit Verbindungen dieses Typs als Vorstufen neuartiger Antiepileptika vorgestellt ^[17]. Die Darstellungsmethoden sind vielfältig, als charakteristische Beispiele seien hier drei Synthesestrategien vorgestellt:

Niemers et al. ^[18] stellte 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9** aus dem entsprechenden Ketoxim durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung her (Gleichung 2.12):



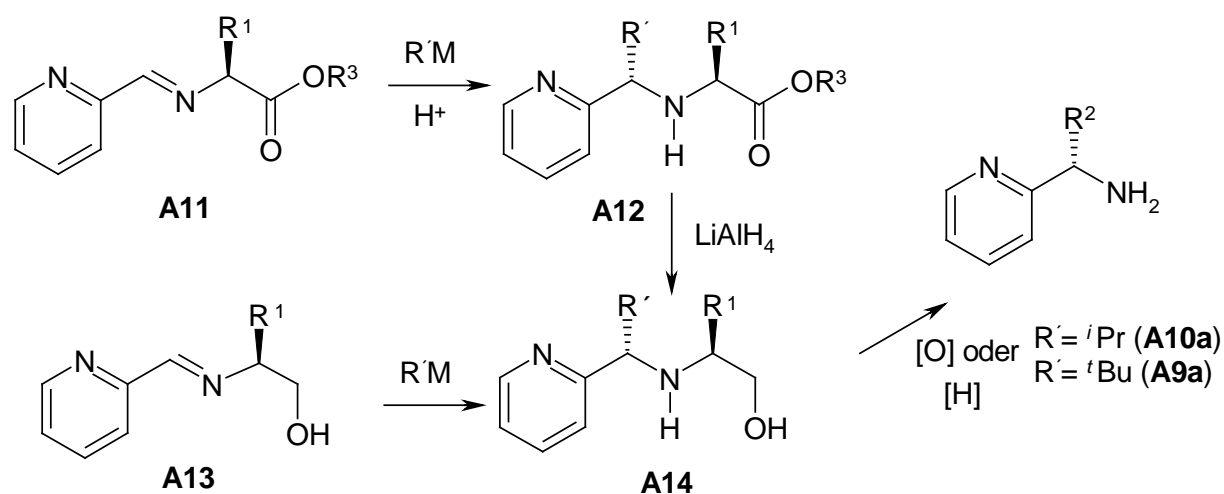
Gleichung 2.12: Darstellung von **A9** aus dem Ketoxim durch Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung.

Einen Weg zur Darstellung des (S)-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **A10a** über eine Cobalt(I)-katalysierte Cocyclotrimerisation ^[19] eines Aminosäurederivates stellten *Falorni et al.* ^[20] (Gleichung 2.13) vor:



Gleichung 2.13: Darstellung des (S)-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **A10a** über eine Cobalt(I)-katalysierte Cocyclotrimerisation eines Aminosäurederivates und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe im Säuren.

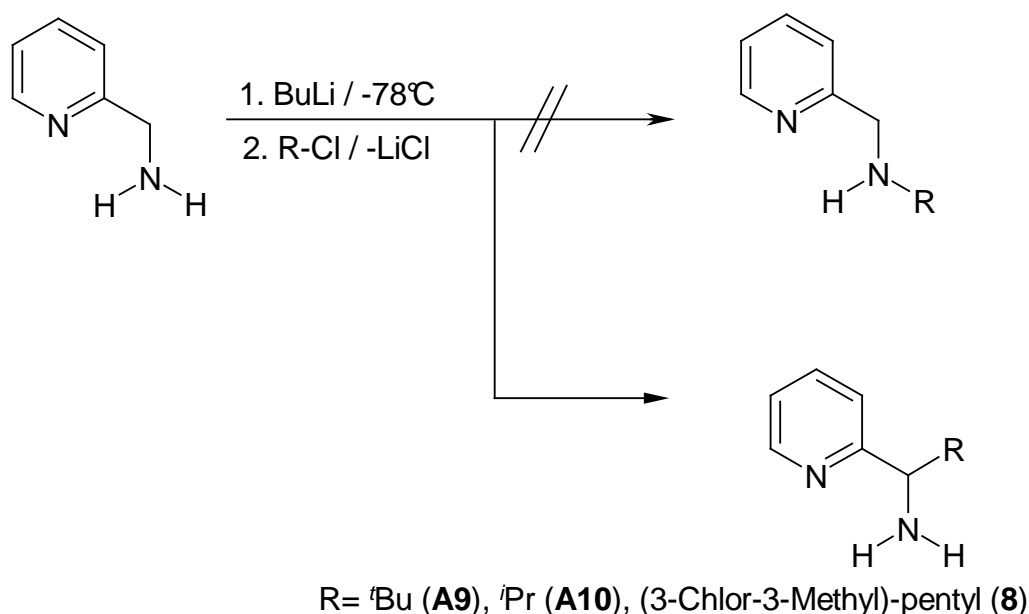
Einen weiteren allgemeinen Zugang zum (S)-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9a** und zum (S)-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **A10a** zeigten *Savoia et al.* ^[21] auf: Hier entsteht durch die Addition einer organometallischen Verbindung an das Imin **A11** das sekundäre Amin **A12**, das zum Amin **A14** reduziert wird. Ein zweiter Syntheseweg zu **A14** ist die Umsetzung des Imines **A13** mit einem metallorganischen Reagenz. **A14** wird durch Oxidation oder Hydrogenolyse in die Amine **A9a** und **A10a** überführt (*Gleichung 2.14*):



Gleichung 2.14: Darstellung von **A9a** und **A10a** über das Amin **A14**.

2.1.3.2 Synthese

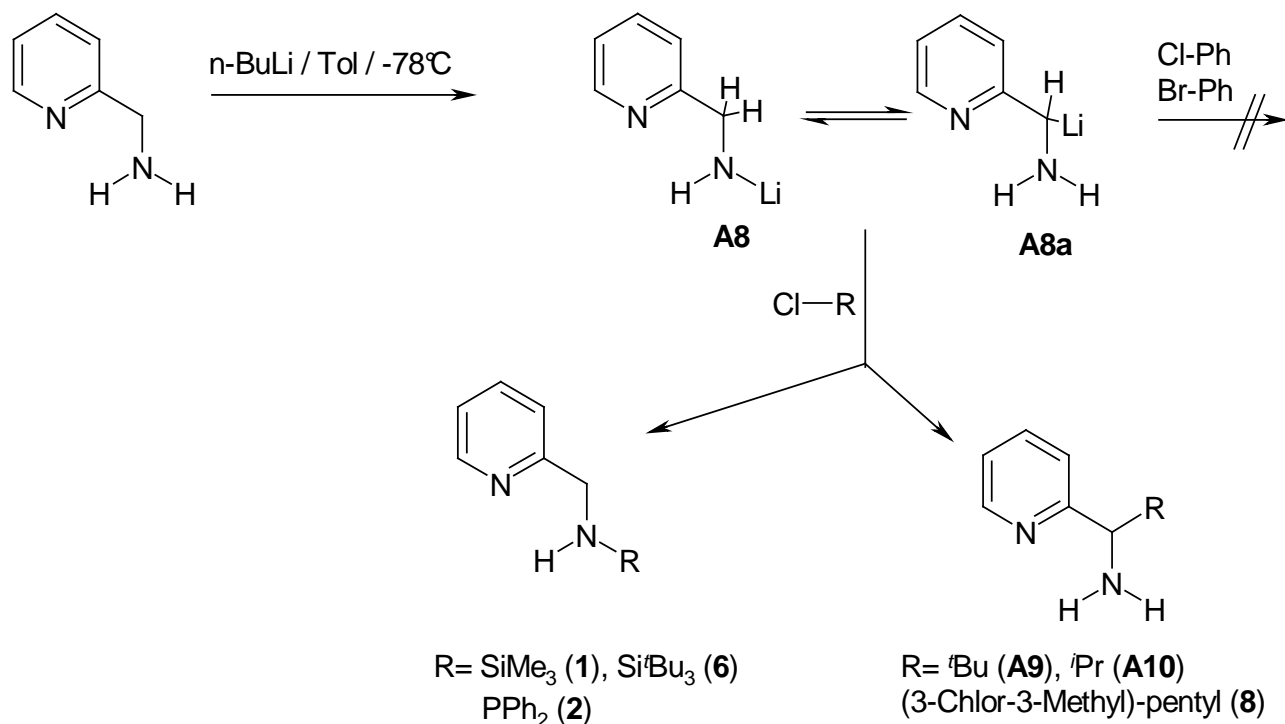
Analog zu den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **A1**, **A2**, **1**, **5** und dem 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** sollten durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit tertiären Chloralkanen auch die Kohlenstoff-substituierten Verbindungen zugänglich sein. Es zeigt sich jedoch, daß die Reaktion nicht zum gewünschten N-substituierten Produkt führt. (*Gleichung 2.15*)



Gleichung 2.15: Darstellungsversuch von N-alkylsubstituierten Aminomethylpyridinen. Die Substitution erfolgt jedoch unter Bildung der Verbindungen **A9**, **A10** und **8** an der Methylengruppe.

NMR-spektroskopische Untersuchungen und eine Kristallstruktur zeigen, daß die Substitution ausschließlich an der Methylengruppe erfolgt und somit wieder ein primäres Amin vorliegt. Die Substitution führt mit Isopropylchlorid, *tert*-Butylchlorid und (3-Chlor-3-methyl)-pentan zu den an der Methylene-Gruppe substituierten Produkten **A9**, **A10** und **8**. In Anbetracht der Tatsache, daß bei gleichen Reaktionsbedingungen Trialkylsilylchloride^[11] und Dialkylphosphanylchloride (*Kapitel 2.1.2*) zum N-substituierten Produkt führen, liegt der Schluß nahe, daß beide Produkte über eine gemeinsame Zwischenstufe entstehen müssen. Den entscheidenden Schritt stellt ein intramolekularer Metall-Wasserstoff-Austausch im Lithium-2-pyridylmethylamid **A8** dar. Hierbei wird, wegen der höheren Acidität, zuerst

die Aminogruppe deprotoniert (Verbindung **A8**). Dann erfolgt der Lithium-Metall-Austausch mit einem Proton der benachbarten Methylengruppe (Verbindung **A8a**). In dieser Form stehen beide Verbindungen im Gleichgewicht. Werden nun die verschiedenen Chloride zugegeben reagieren diese je nach Nucleophilie bevorzugt mit **A8** oder **A8a**. (Gleichung 2.16).



Gleichung 2.16: Lithium-Wasserstoffaustausch in lithiertem 2-Aminomethylpyridin **A8** und Folge-reaktion mit den verschiedenen Chloriden.

Während diese Reaktion mit Alkylchloriden quantitativ zu den am Methylen substituierten Produkten führt, zeigt sich mit Halogenaromaten keine Reaktion. Die Zugabe von Brombenzol beziehungsweise Chlorbenzol zu Lithium-2-pyridylmethylamid **A8**, **A8a** zeigt im NMR-Experiment keine Umsetzung.

2.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Parameter der Verbindungen **A9**, **A10** und **8** sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst, die Nummerierung der Atome ist Abbildung 2.1 zu entnehmen.

Analog zu den Verbindungen **A1**, **A2**, **1**, **2** und **5** zeigen sich auch bei der Substitution an der Methylengruppe nur sehr geringe Einflüsse auf die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopischen Verschiebungen der Pyridylgruppe. Die deutlichsten Unterschiede treten hier in der chemischen Verschiebung der Methylengruppe und der Aminogruppe auf. Hier zeigt sich im Vergleich zu den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **A1**, **A2**, **1**, und **5** beziehungsweise dem 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** im ^1H -NMR eine Verschiebung in das hohe Feld im Bereich von $\delta = 0.1$ bis 0.7 ppm. Vergleicht man die Methylensubstituierten Verbindungen **A9**, **A10** und **8** untereinander so liegen 1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **A10** und 1-Amino-1-pyridyl-2-dimethylpropan **8** mit $\delta = 3.54$ und $\delta = 3.57$ im gleichen Bereich, während 1-Aminopyrimidyl-2-ethyl-methylbutan **8** um 0.4 ppm ins tiefe Feld verschoben ist und eine Resonanz bei $\delta = 3.96$ zeigt. Die Protonen der Aminogruppe liegen bei den Verbindungen **A10** und **8** mit $\delta = 1.44$ und $\delta = 1.58$ etwa im Bereich des 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** mit $\delta = 1.49$. Verbindung **A9** zeigt jedoch eine deutliche Verschiebung um 0.2 bis 0.4 ppm ins tiefe Feld.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigen die Verbindungen **A9**, **A10** und **8** Resonanzen bei $\delta = 62.5$, $\delta = 65.6$ und $\delta = 60.6$. Sie liegen im Vergleich mit den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **A1**, **A2**, **1**, und **5** beziehungsweise dem 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** etwa im Bereich der C-C gekuppelten Verbindungen ^[11], was die Knüpfung einer neuen C-C-Bindung am C6-Atom durch die Substitution bestätigt.

Tabelle 2.2: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **A9**, **A10** und **8**

| | A10 | A9 | 8 |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 |
| ^1H -NMR: | | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 7.16 | 7.23 | 7.10 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 7.50 | 7.32 | 7.38 |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.79 | 6.74 | 6.95 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 8.37 | 8.47 | 8.47 |

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| $\delta(\text{H6})$ | 3.54 | 3.57 | 3.96 |
| $\delta(\text{NH}_2)$ | 1.44 | 1.80 | 1.58 |
| | | | |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$ | | | |
| | | | |
| $\delta(\text{C1})$ | 160.4 | 162.7 | 166.6 |
| $\delta(\text{C2})$ | 121.6 | 123.6 | 121.3 |
| $\delta(\text{C3})$ | 135.2 | 134.9 | 135.7 |
| $\delta(\text{C4})$ | 121.4 | 120.4 | 120.5 |
| $\delta(\text{C5})$ | 148.5 | 148.7 | 149.3 |
| $\delta(\text{C6})$ | 62.5 | 65.6 | 60.6 |

2.1.3.4 Molekülstruktur von 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan A9

Die Molekülstruktur von **A9**, die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind *Abbildung 2.3* zu entnehmen.

Verbindung **A9** kristallisiert mit LiCl, das über einen Li_2Cl_2 -Ring eine dimere zentrosymmetrische Struktur erzeugt. Die Länge der Bindung C6-C5, die mit 151.4 pm im normalen Bereich liegt zeigt, daß das Molekül nur sehr geringem sterischem Druck unterliegt. Auch Bindung C6-C7 mit 155.3 pm liegt im Bereich von C-C Einfachbindungen. Der Abstand N2-C6 beträgt 148.0 pm. Die Abstände der Stickstoffatome zum Lithium besitzen eine Länge von 208.6 pm beim N1-Li1 und 207.3 pm beim N2-Li1. Der transannulare Li1-Li1A- Abstand beträgt 300.6 pm, die Abstände zu den Chloratomen Li1-Cl1 233.1 pm, Li1-Cl1A 235.4 pm. Der Li_2Cl_2 -Ring ist planar und weist Winkel von 79.8° (Li1-Cl1-Li1A) und 100.1° Cl1-Li1-Cl1A auf. Der Bindungswinkel N2-C6-C5 besitzt eine Grösse von 107.8° , C7-C6-C5 weist einen Wert von 112.8° auf und C6-C5-N1 beträgt 116.7° .

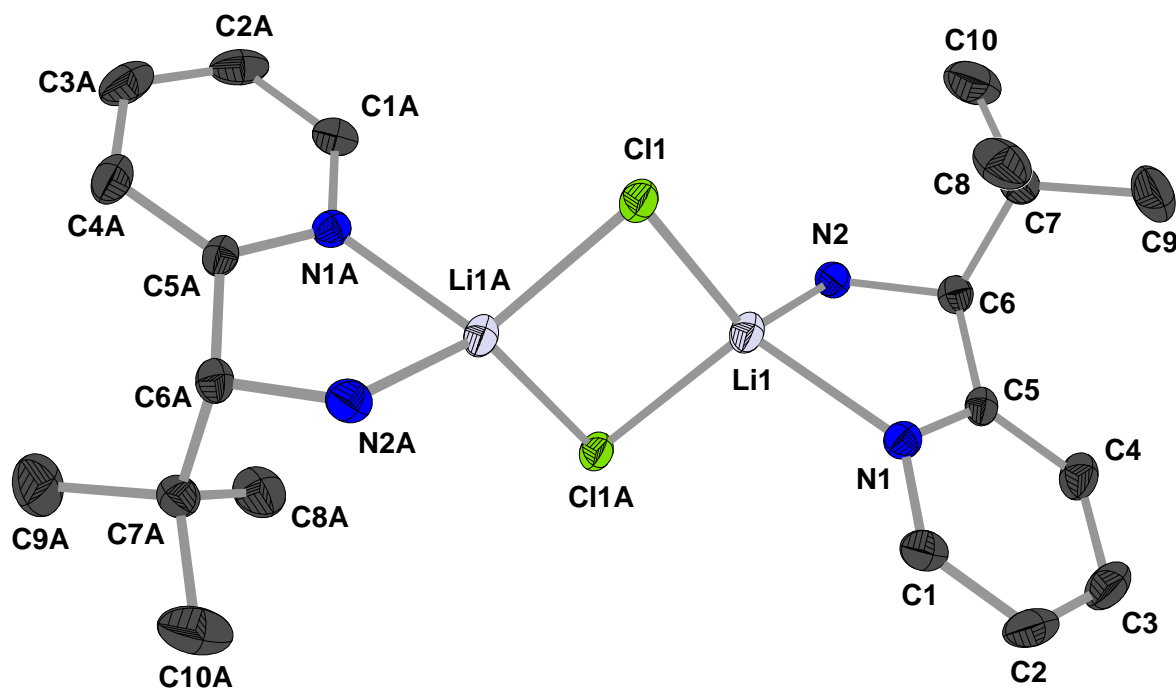


Abbildung 2.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **A9**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die durch Inversionssymmetrie erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen. Bindungslängen [pm]: N2-C6 148.0(3); C6-C5 151.4(4); C5-C4 139.1(4); C4-C3 137.4(5); C3-C2 137.3(5); C2-C1 137.9(4); C1-N1 134.2(4); N1-C5 134.5(3); C6-C7 155.3(4); C7-C9 152.1(4); C7-C10 152.9(4); C7-C8 152.3(4); Bindungswinkel [°]: N2-C6-C5 107.82(2); C6-C5-C4 121.86(4); C6-C5-N1 116.71(2); C5-C4-C3 119.43(3); C4-C3-C2 119.41(3); C3-C2-C1 118.31(3); C2-C1-N1 123.31(3); C1-N1-C5 118.02(2); C6-C7-C9 108.7(2); C6-C7-C10 109.47(2); C6-C7-C8 112.37(2); C9-C7-C10 108.39(3); C9-C7-C8 108.81(3); C8-C7-C10 109.01(3); N1-Li-N2 80.26(18); Li-Cl-Li 79.81(16); Cl-Li-Cl 100.19(16)

Im Kristall stehen die Li_2Cl_2 -Ringe coplanar zueinander und werden durch Wasserstoffbrücken, die durch ein Proton der Aminogruppe und einem Chlor der benachbarten Li_2Cl_2 -Einheit gebildet werden, zu einer treppenartigen Kette verbunden (*Abbildung 2.4*).

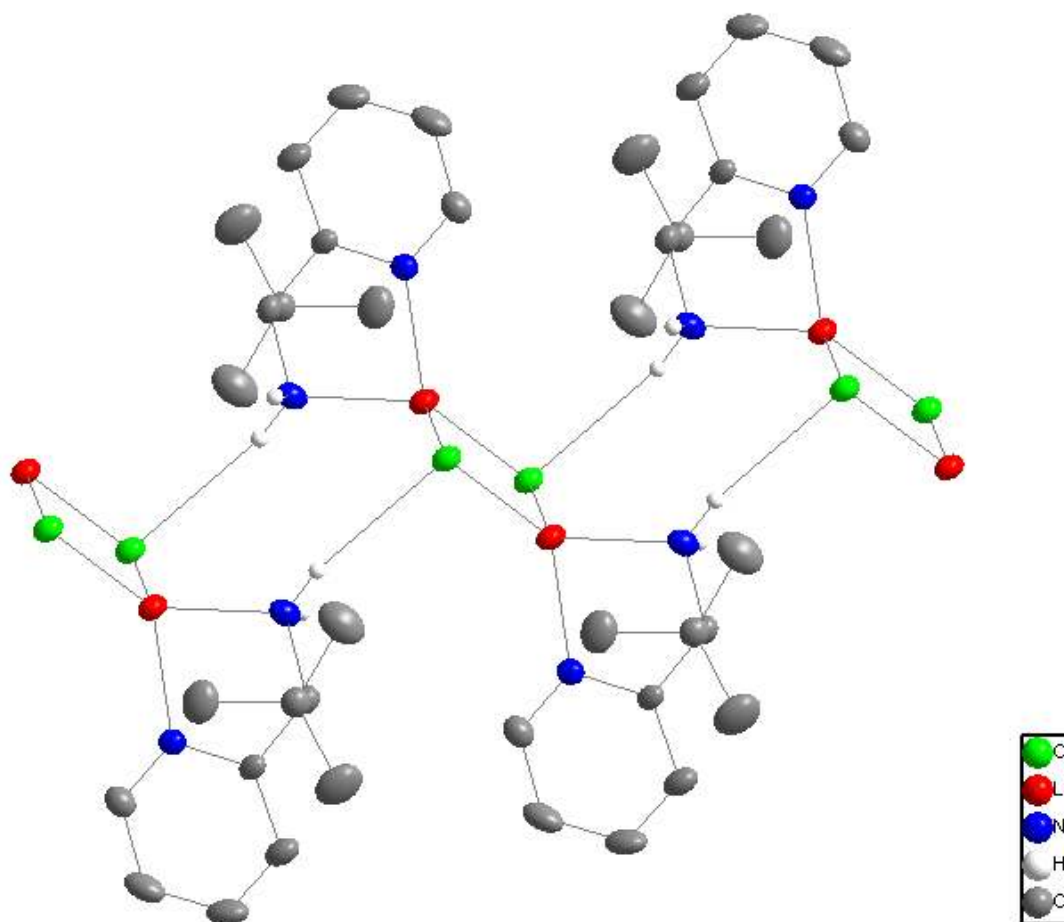


Abbildung 2.4: Anordnung von **A9** im Kristall. Durch Wasserstoffbrückenbindungen eines Aminoprotons mit einem Chloratom der benachbarten Li₂Cl₂- Einheit bildet sich eine „Treppenstruktur“. Die einzelnen Schichten werden untereinander durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Proton am Pyridyl-Kohlenstoffatom C2 und den Chloratomen verbunden.

Diese Ketten ordnen sich schichtartig an, die Verbindung zwischen den Schichten erfolgt ebenfalls durch Wasserstoffbrücken, die von den Pyridylprotonen H2 mit den Chloratomen der Li₂Cl₂-Ringe ausgebildet werden.

2.1.4 Silicium- und Phosphor N,N-bis(trialkylsilyl)- und (phosphanyl)-substituierte 2-pyridylmethyamine und deren Reaktionen mit Metallalkylen und –amiden der 12., 13. und 14. Gruppe.

2.1.4.1 Einleitung

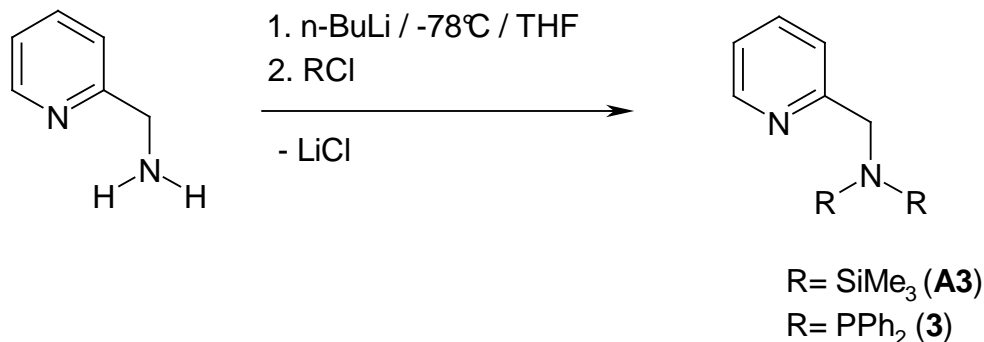
Metallierte Amino-Liganden spielen als Katalysatoren bei der Metallocen-freien Olefinpolymerisation eine wichtige Rolle ^[22]. Durch die Pyridyl-Base innerhalb des Amido-Liganden reduziert sich die Wahrscheinlichkeit zur Oligomerisation und führt zu wirkungsvollen Katalysator-Precursorern ^[23]. In diesem Zusammenhang sind auch bis-substituierte 2-Pyridylmethyamine Gegenstand intensiver Forschung ^[24]. Das Bis(trimethylsilyl)-2-pyridylmethyamin **A3** ist literaturbekannt, und über mehrere Wege darstellbar ^[25,26]. So beschreiben *Schorr et al* ^[25] die Darstellung von N,N-Bis(trimethylsilyl)aminen auf drei verschiedenen Wegen: Den Transfer katalytisch aktivierter Trimethylsilyl-Gruppen auf Amine ausgehend von N-silylierten Carbonsäureamiden, die Silylierung von Aminen mit Trimethylsilylchlorid und NEt₃ in Anwesenheit von Titan-tetrachlorid und die Silylierung primärer Amine oder Mono-(trimethylsilyl)amine mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat und NEt₃ oder Trimethylsilyliodid und NEt₃.

2.1.4.2 Homoleptische N,N-bis-substituierte 2-Pyridylmethyamine

2.1.4.2.1 Synthese

2-Pyridylmethyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin **A3** und 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(diphenylphosphanyl)amin **3** entstehen, wie im *Kapitel 2.1.2.1* beschrieben, als Nebenprodukte bei der Darstellung der monosilylierten und –phosphanylierten Aminomethylpyridine **A1**, **A2**, **1**, **2** und **5**. Auf gleichem Wege, nur mit stöchiometrischem Einsatz der Silyl- und Phosphorylchloride, werden ausschließlich die bis-substituierten Verbindungen **A3** und **3** erhalten, die Bildung der monosubstituierten Verbindungen wird nicht beobachtet. (*Gleichung 2.17*). Diese Reaktion funktioniert nicht mit sterisch anspruchsvolleren Resten wie Triisopropylsilyl- und *tert*-Butyl-

dimethylsilyl-Chloriden. Hier entstehen ausschließlich die einfach substituierten Produkte **A1** und **A2**.



Gleichung 2.17: Darstellung der bissubstituierten 2-Aminomethylpyridine **A3** und **3**.

2.1.4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **3** und **A3** sind in *Tabelle 2.3* wiedergegeben, die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 2.1* zu entnehmen.

Wie bei den monosubstituierten Aminomethylpyridinen ist der Einfluß des Substituenten auf die Pyridylgruppe bis auf eine Ausnahme gering: Das H2-Atom weist beim 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(diphenylphosphanyl)amin **3** mit $\delta = 6.87$ eine deutliche Tieffeldverschiebung zum normalen Bereich von ca. 7.0 bis 7.20 ppm auf.

Auch bei diesen Verbindungen sind die größten Änderungen an der Verschiebung der Methylene-Gruppe zu beobachten. Im ¹H-NMR-Experiment zeigt das 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin **A3** eine Resonanz bei $\delta = 4.30$ und liegt damit im Vergleich zur einfach silylierten Verbindung **1** um 0.3 ppm in das tiefe Feld verschoben. Auch bei Verbindung **3** ist dieser Trend zu beobachten; im Vergleich zur einfach substituierten Verbindung **2** beträgt die Tieffeldverschiebung hier 0.6 ppm ($\delta = 4.79$)

Das Gleiche gilt auch für das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum: Hier zeigt sich beim 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amin **A3** eine Resonanz bei $\delta = 51.0$, die Tieffeldverschiebung zur einfach substituierten Verbindung **1** beträgt ca. 3.5 ppm. Bei Verbindung **3** zeigt sich eine Resonanz bei $\delta = 57.9$. Hier beträgt die Verschiebung ins tiefe Feld 6.8 ppm. Auch die Signale der Heterokerne erfahren bei der zweifachen

Substitution eine Tieffeldverschiebung. So zeigt Verbindung **A3** im Vergleich zu Verbindung **1** im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR eine Tieffeldverschiebung von 3.4 ppm und somit eine Resonanz bei $\delta = 7.8$. Die doppelt phosphanylierte Verbindung **3** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment eine Resonanz bei $\delta = 62.5$ und damit im Vergleich zur einfach substituierten Verbindung **2** eine Tieffeldverschiebung um 20.1 ppm.

Tabelle 2.3: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **3** und **A3**

| | 3 | A3 |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 |
| ^1H -NMR: | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 6.87 | 7.15 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 7.32 | 7.28 |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.50 | 6.65 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 8.36 | 8.47 |
| $\delta(\text{H}6)$ | 4.79 | 4.30 |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 160.1 | 164.4 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 122.3 | 120.9 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 135.1 | 135.7 |
| $\delta(\text{C}4)$ | 121.3 | 120.2 |
| $\delta(\text{C}5)$ | 149.1 | 149.1 |
| $\delta(\text{C}6)$ | 57,9 ^[1] | 51.0 |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | - | 7,8 |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 62.5 | - |

2.1.4.2.3 Molekülstruktur von 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(diphenylphosphanyl)amin **3**

Die Molekülstruktur von 2-Pyridylmethyl-N,N-bis(diphenylphosphanyl)amin **3**, die Nummerierung der Atome sowie die Bindungslängen und –winkel sind *Abbildung 2.5* zu entnehmen. Das Aminstickstoff-Atom N2 besitzt eine trigonal-planare Umgebung, die Bindungslänge zum Methylenkohlenstoff-Atom N2-C25 beträgt 147.8 pm, die Entfernung zu den Phosphoratomen P1 und P2 beträgt 173.9 pm bzw. 171.0 pm. Die Länge der Bindung C25-C26 von 152.3 pm belegt, daß das Molekül keinem großen sterischen Druck ausgesetzt ist. Die Entfernung der Phenylreste zu den Phosphoratomen beträgt 182.7 pm (P1-C1) und 183.9 pm (P1-C7) bzw. 182.6 pm (P2-C13) und 184.4 pm (P2-C19). Der Bindungswinkel N1-C25-C26 beträgt 113.94°. Die Winkel P1-N1-C25, P2-N1-C25 und P1-N1-P2 besitzen eine Größe von 114.3°, 120.23 und 121.79°. Die Bindungswinkel der Phenylreste an den Phosphoratomen P1 und P2 betragen 101.92° (C1-P2-C7) und 100.88° (C13-P2-C19).

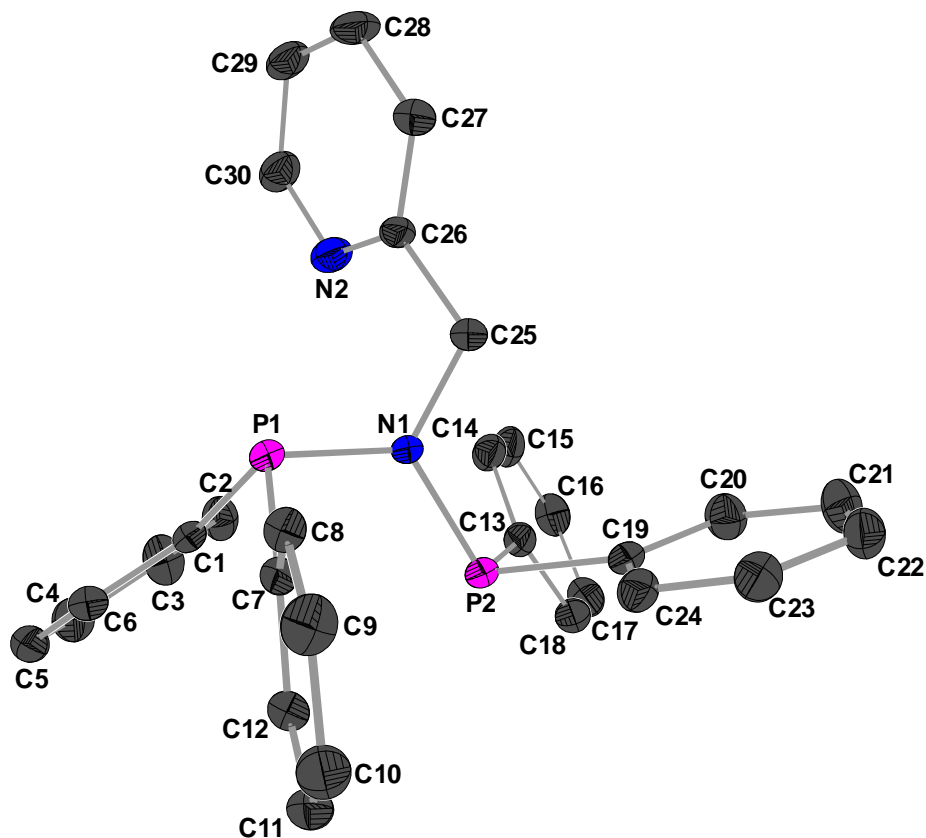


Abbildung 2.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden der

besseren Übersicht wegen weggelassen. Bindungslängen [pm]: N1-C25 147.9(3), C25-C26 152.3(3), C26-C27 138.3(4), C27-C28 139.0(5), C28-C29 135.3(5), C29-C30 138.2(5), C30-N2 134.5(4), N2-C26 133.1(4), N1-P1 173.9(2), P1-C1 182.7(3), P1-C7 183.9(3), N1-P2 171.0(2), P2-C13 182.6(3), P2-C19 184.5(3); Bindungswinkel [°]: N1-C25-C26 113.94(2), C25-C26-C27 118.74(2), C25-C26-N2 118.15(2), C26-C27-C28 118.38(3), C27-C28-C29 119.61(3), C28-C29-C30 118.21(3), C29-C30-N2 123.89(3), C30-N2-C26 116.85(2), P1-N1-P2 121.8(12), P1-N1-C25 114.3(16), C25-N1-P2 120.2(15), C1-P1-C7 101.9(12), C13-P2-C19 100.8(12); N1-P1-C1 102.7(11); N1-P1-C7 104.1(10); N1-P2-C13 104.7(11); N1-P2-C19 102.3(11);

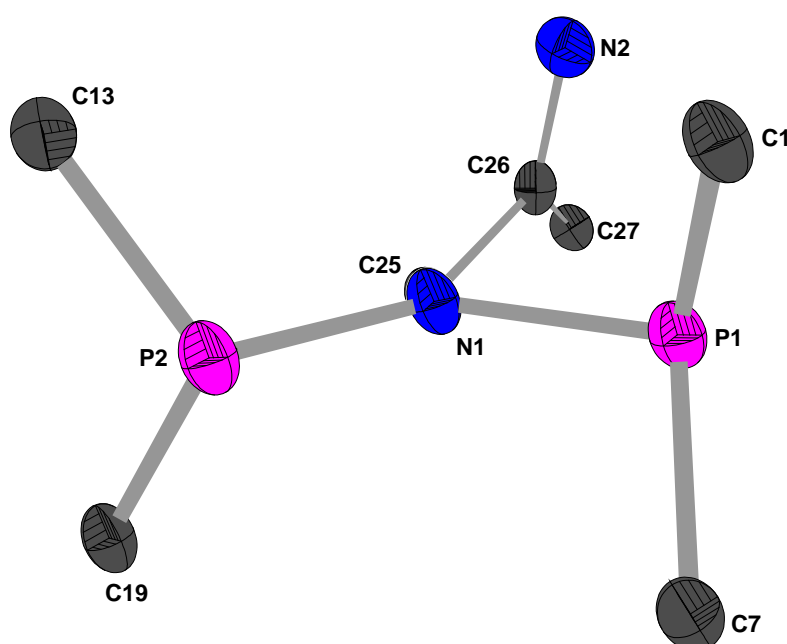


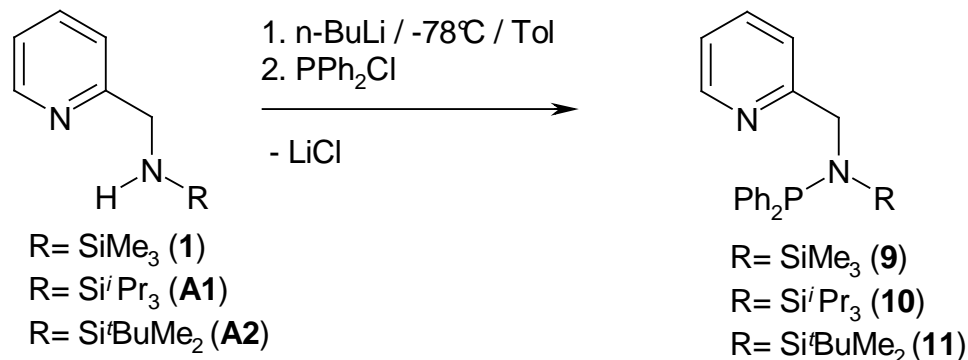
Abbildung 2.6: Blick entlang der Bindung N1-C25. Die Winkel C25-N1-P2 und P2-N1-P1 betragen 120.22° bzw. 121.81°. Der Winkel C25-N1-P1 ist aus durch sterische Einflüsse auf 114.33° verkleinert.

2.1.4.3 Heteroleptische N,N-bissubstituierte 2-Pyridylmethylamine

2.1.4.3.1 Synthese

Die Darstellung der heteroleptisch N,N-bissubstituierten 2-Pyridylmethylamine **9** bis **11** erfolgt über die Lithierung und Umsetzung der jeweiligen 2-Pyridylmethyltrialkylsilylamine **A1**, **A2** und **1** mit Diphenylchlorphosphan, da bei der

Zweitsubstitution der Aminogruppe mit der Phosphorverbindung kein Diphosphan **A4** (Kapitel 2.1.2) als Nebenprodukt entsteht (Gleichung 2.18).



Gleichung 2.18: Darstellung der heteroleptisch bissubstituierten 2-Aminomethylpyridine **9-11**

2.1.4.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **9** bis **11** sind in *Tabelle 2.4* wiedergegeben, die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 2.1* zu entnehmen.

Die N,N-bis-Substitution der Aminogruppe hat auf die Verschiebungen des Pyridyl-Ringes sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment keine Auswirkungen. Die Werte liegen im Bereich der einfach trialkylsilyl- und diphenylphosphanyl-substituierten Verbindungen. Unterschiede zeigen sich jedoch wieder bei der Methylengruppe. So sind die Protonen H6 von den Verbindungen **9** bis **11** im Vergleich zu den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **1**, **5**, **A1** und **A2** um durchschnittlich 0.6 ppm zum tiefen Feld hin verschoben und zeigen Verschiebungen von $\delta = 4.55$ (**9**), $\delta = 4.84$ (**10**) und $\delta = 4.70$ (**11**). Dies rührt von der stärkeren Entschirmung durch den stärker elektronegativen Phosphor her. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen die Methylengruppen C6 mit Resonanzen bei $\delta = 52.7$ (**9**), 53.6 (**10**) und 53.45 (**11**) im Bereich des 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamins **3** und damit zu den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **1**, **5**, **A1** und **A2** um durchschnittlich 5.2 ppm zum tiefen Feld hin verschoben.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen alle drei Verbindungen mit Resonanzen bei $\delta = 50.1$ (**9**), 54.3 (**10**) und 52.0 (**11**) im gleichen Bereich. Sie sind damit, verglichen mit

der monophosphanylierten Verbindung **2** um durchschnittlich 9.7 ppm tieffeldverschoben.

Starke Unterschiede sind im ^{29}Si -NMR-Spektrum zu beobachten. Hier kommt Verbindung **9** bei $\delta = 13.3$, Verbindung **10** bei $\delta = 14.8$ und Verbindung **11** bei $\delta = 17.3$. Dies stellt eine durchschnittliche Tieffeld-Verschiebung von 8.7 ppm verglichen mit den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **1**, **5**, **A1** und **A2** dar.

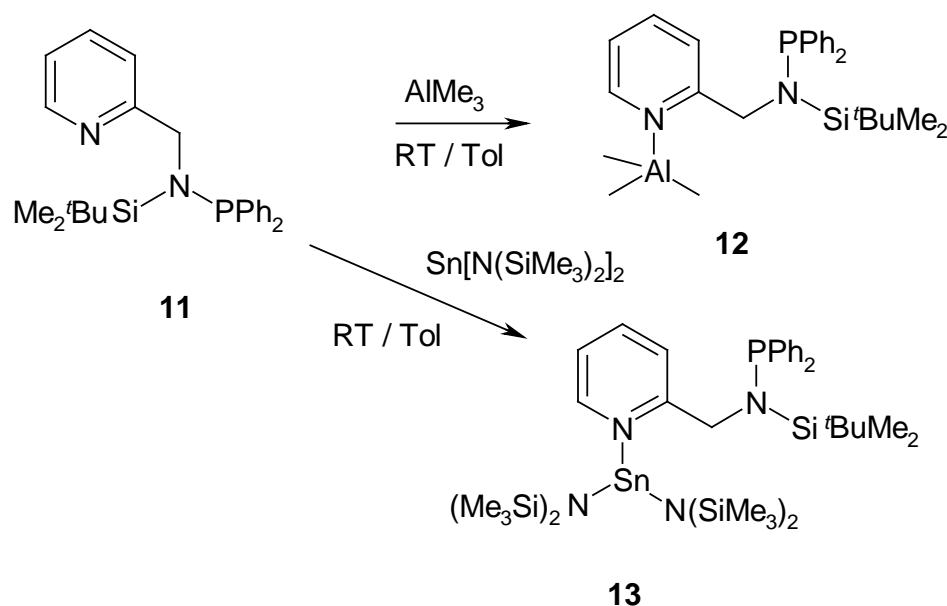
Tabelle 2.4: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **10** bis **12**

| Solvens | 9 | 10 | 11 |
|--------------------------------------|----------|-----------|-----------|
| $^1\text{H-NMR}$: | | | |
| $\delta(\text{H2})$ | 7.02 | 7.04 | 7.02 |
| $\delta(\text{H3})$ | 7.22 | 7.16 | 7.16 |
| $\delta(\text{H4})$ | 6.77 | 6.77 | 6.77 |
| $\delta(\text{H5})$ | 8.26 | 8.25 | 8.25 |
| $\delta(\text{H6})$ | 4.55 | 4.84 | 4.70 |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | | |
| $\delta(\text{C1})$ | 161.5 | 161.4 | 161.4 |
| $\delta(\text{C2})$ | 120.9 | 121.7 | 120.8 |
| $\delta(\text{C3})$ | 134.7 | 134.6 | 134.6 |
| $\delta(\text{C4})$ | 120.3 | 120.8 | 120.5 |
| $\delta(\text{C5})$ | 148.2 | 148.3 | 148.3 |
| $\delta(\text{C6})$ | 52.7 | 53.6 | 53.5 |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 13.3 | 14.8 | 17.33 |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 50.1 | 54.9 | 52.0 |

2.1.4.4 Reaktionen der heteroleptischen bissubstituierten 2-Pyridylmethylamine mit Metallalkylen und –amiden

2.1.4.4.1 Synthese und Reaktivität

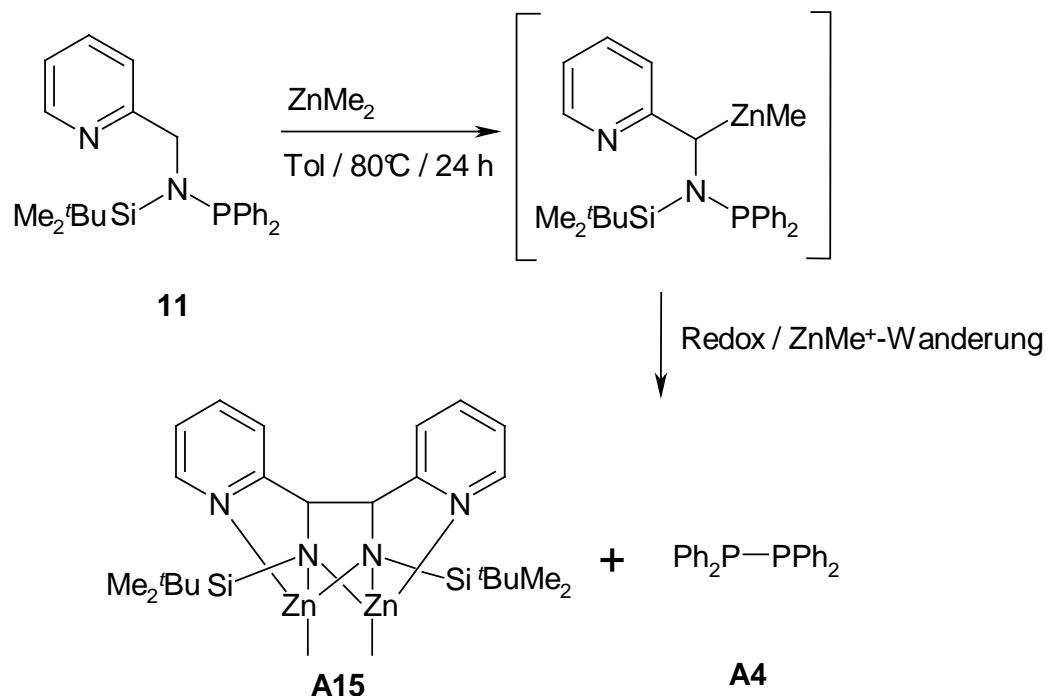
Setzt man bei Raumtemperatur Verbindung **11** mit Trimethylaluminium oder Zinn-bis[bis(trimethyl-silyl)amid] um, so erhält man die Koordinations-Verbindungen **12** und **13**, die wegen fehlendem Amino-Proton nicht zur metallierten Verbindung reagieren können (*Gleichung 2.19*). Eine Metallierung der Methylengruppe wird hier auch bei schärferen Reaktionsbedingungen (120°C, 3d) nicht beobachtet.



Gleichung 2.19: Bildung der Koordinationsverbindungen **12** und **13** mit AlMe₃ und Sn[N(SiMe₃)₂]₂.

Setzt man Verbindung **11** jedoch mit Dimethylzink um und erhitzt auf 100°C, so erhält man die gekuppelte Verbindung **A15** und das Diphosphan **A4**. NMR-Experimente zeigen keine weiteren Nebenprodukte. Die Bildung der beiden gekuppelten Produkte kann auf folgendem Weg stattfinden (*Gleichung 2.20*): Zuerst findet bei Verbindung **11** eine Metallierung durch Dimethylzink an der Methylengruppe C6 statt. Es folgt dann eine Redox-Reaktion, bei welcher der Phosphor unter Bildung des Diphosphanes reduziert, die Kohlenstoffatome C6 unter Bildung der neuen C-C-Bindung oxidiert werden. Während dieser Redox-Reaktion

findet eine Wanderung der ZnMe^+ -Einheit von der Methylengruppe zum Amino-Stickstoff statt.



Gleichung 2.20: Reaktion der heteroleptisch-substituierten Verbindung **11** mit Dimethylzink. Die metallierte Verbindung in Klammern kann nicht beobachtet werden.

2.1.4.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **12** bis **A15** sind in *Tabelle 2.5* wiedergegeben, die Nummerierung der Atome ist *Abbildung 2.1* zu entnehmen.

Die Koordinations-Verbindung **12** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum für die Pyridyl-Protonen H2 bis H5 im Vergleich zu Verbindung **11** eine Verschiebung zum hohen Feld hin um durchschnittlich 0.46 ppm. Die Methylenprotonen H6 mit $\delta = 5.24$ zeigen eine erstaunlich starke Tieffeldverschiebung um 0.54 ppm. Dies ist gegen den Trend der Verschiebungen der H6-Resonanzen zum hohen Feld bei Koordinations-Verbindungen, der in *Kapitel 2.1.5* vorgestellt wird. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt, verglichen mit **11** für C1 bis C4 eine Verschiebung zum tiefen Feld hin, während C5 zum hohen Feld hin verschoben ist. Die Methylengruppe C6 liegt mit $\delta = 50.8$ um 2.8 ppm zum hohen Feld verschoben und folgt damit dem Trend der

Koordinations-Verbindungen. Die Resonanzen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen nur geringe Verschiebungen und liegen im Bereich von Verbindung **11**. Die Koordinations-Verbindung **13** mit Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] zeigt für die Pyridyl-Protonen H1 bis H5 eine Tieffeld-Verschiebung. Gleiches gilt für H6, das im Vergleich zu Verbindung **11** um 0.21 ppm zum tiefen Feld hin verschoben ist. Die Pyridyl-Atome C1 bis C4 sind zu tiefem Feld hin, C5 zu hohem Feld verschoben. Die Methylengruppe C6 weist mit $\delta = 57.1$ eine Verschiebung um 3.6 ppm zum tiefen Feld hin auf und liegt damit im Bereich Zinn-metallierter substituierter 2-Pyridylmethyamine.

Tabelle 2.5: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **13**, **14**, und **A15**.

| | 13 | 14 | A15 |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 |
| $^1\text{H-NMR}$: | | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 6.56 | 6.53 | 6.77 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 7.03 | 6.95 | 6.97 |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.14 | 6.30 | 6.48 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 7.64 | 7.92 | 7.98 |
| $\delta(\text{H}6)$ | 5.24 | 4.91 | 4.03 |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 165.2 | 166.8 | 168.5 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 122.1 | 121.9 | 122.4 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 138.5 | 137.6 | 128.4 |
| $\delta(\text{C}4)$ | 121.7 | 121.2 | 119.9 |
| $\delta(\text{C}5)$ | 143.2 | 145.1 | 146.7 |
| $\delta(\text{C}6)$ | 52.4 | 57.1 | 67.3 |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 17.9 | 17.5 | 8.7 |

| | | | |
|-------------------------------------|------|------|---|
| | | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 51.1 | 52.0 | - |
| | | | |
| ^{119}Sn -NMR: | - | 56.0 | - |

2.1.5 1/1 Komplexe der mono-substituierten 2-Pyridylmethylamine mit Metallalkylen und –chloriden der 12., 13. und 14. Gruppe und deren oxidative C-C-Kupplung

2.1.5.1 Einleitung

Die Bildung von 1/1 Metallkomplexen und die Weiterreaktion zum C-C-gekuppelten Produkt wurde von *Westerhausen et al.* bereits eingehend untersucht ^[34, 35]. Im Rahmen dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die C-C-Kupplung der metallierten (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine unabhängig von der Konformation der metallierten Spezies verlaufen. Die Größe der an den Metallalkylen gebundenen Reste und die Art des Substituenten am Amid-Atom haben Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, ein Fehlen des als Schutzgruppe dienenden Amid-Substituenten führt jedoch zu unkontrolliert nebeneinander laufenden Reaktionen (Transaminierung, C-C-Kupplung) und somit zu unübersichtlichen Produktgemischen ^[36]. Ein Ersatz des 2-Pyridylmethyl-Restes durch einen Benzylrest verhindert eine Weiterreaktion zum C-C-gekuppelten Produkt ^[35], auch die Umsetzung von 3-Methylpyridylaminen führt zu keiner C-C-Kupplung ^[37].

Maßgebliche Faktoren bei der Weiterreaktion der 1/1-Komplexe sind

- sterischer Anspruch des am Metall gebundenen Substituenten
- Reaktionstemperatur
- Vorhandensein und chemische Eigenschaften des Pyridyl-Substituenten
- Normalpotential $E_0(M/M^{n+})$ des Metalls.
- Verfügbarkeit einer Koordinations-Lücke am Metall

So verlaufen die oxidativen C-C-Kupplungsreaktionen mit Zinn(II)-Verbindungen [$E_0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0.137 \text{ V}$]^[38] bereits bei Raumtemperatur, während man bei Verwendung von Dialkylzink [$E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.7626 \text{ V}$]^[38] bei erhöhter Temperatur arbeiten muss. Bei der Magnesierung [$E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2.356 \text{ V}$]^[38] beobachtet man hingegen keine Metallabscheidung und die Bildung des Bisamids.^[35]

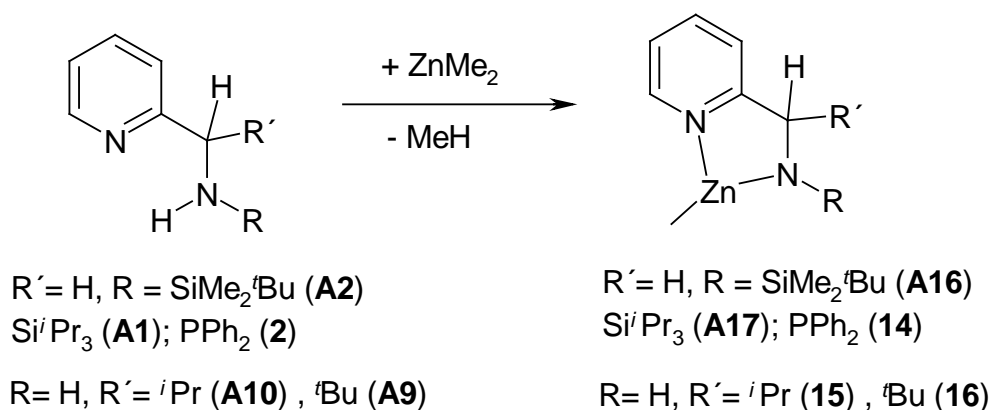
Zur weiteren Untersuchung dieser Reaktionen werden verschieden substituierte (Trialkylsilyl)-2-pyridylmethylamine mit Metallalkylen und –halogeniden der 12., 13.

und 14. Gruppe umgesetzt, und die Bildung der 1/1-Komplexe und deren Reaktivität in Richtung C-C-Kupplung untersucht.

2.1.5.2 Reaktionen mit Dialkylzink

2.1.5.2.1 Synthese und Reaktivität

Während bei der Reaktion von unsubstituiertem 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink im Überschuß durch Transaminierung und anschließender C-C-Kupplung ein unübersichtliches Produktgemisch entsteht^[36], führt die Umsetzung der N- und C-substituierten 2-Pyridylmethylamine **A1**, **A2**, **1**, **2** und **5** mit Dimethylzink zu den entsprechenden Methylzink-2-pyridylmethylamiden **14-16** (Gleichung 2.21), analog zu den Zinkkomplexen der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **A16**, **A17**.

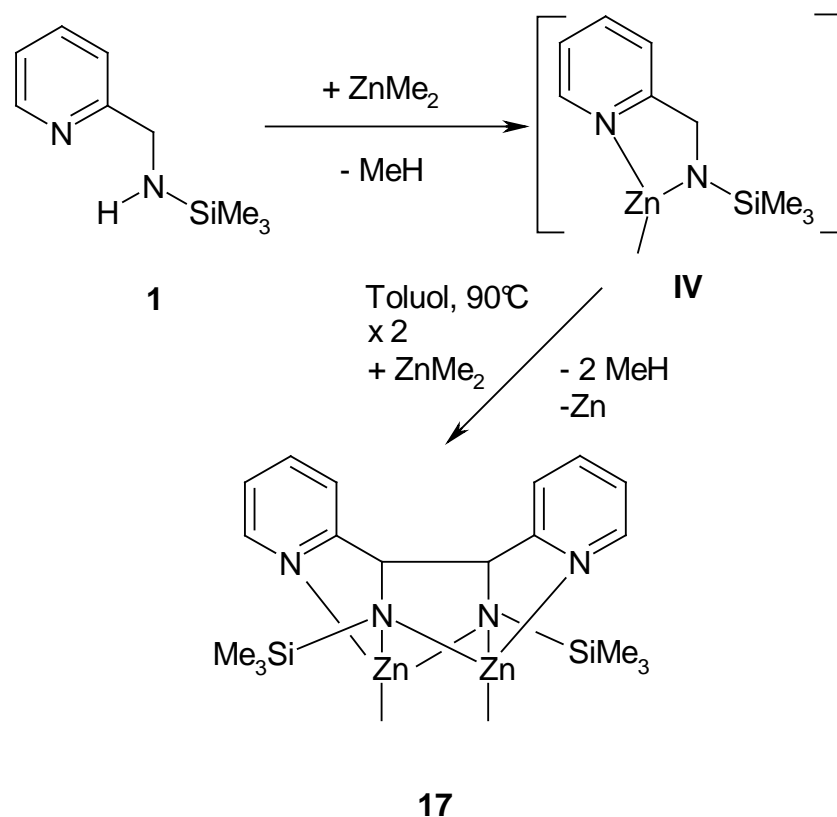


Gleichung 2.21: Darstellung der 1/1 Zink-Komplexe von N- und C-substituiertem 2-Aminomethylpyridin

Alle Verbindungen kristallisieren als Dimere. Das zentrale Strukturelement ist ein planarer Zn_2N_2 -Vierring. Die Konformation der Dimere wird durch den sterischen Anspruch der Substituenten beeinflusst. So können die koordinierenden Methylpyridyl-Substituenten sowohl in cis- als auch in trans-Stellung zum Vierring stehen^[33]. Während bei dem Methylzink-2-pyridylmethyl(triisopropylsilyl)amid **A17** die cis-Stellung bevorzugt wird, bildet sich bei dem Methylzink-2-pyridylmethyl(tri-*tert*-butylsilyl)amid **A16**, bei dem Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenylphosphanyl)amid **14** und dem Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **15** die trans-Stellung aus.

Die Reaktivität der metallierten Verbindungen wird durch die Konformation nicht beeinflusst^[33], wohl aber durch den Substituenten und den Ort der Substitution.

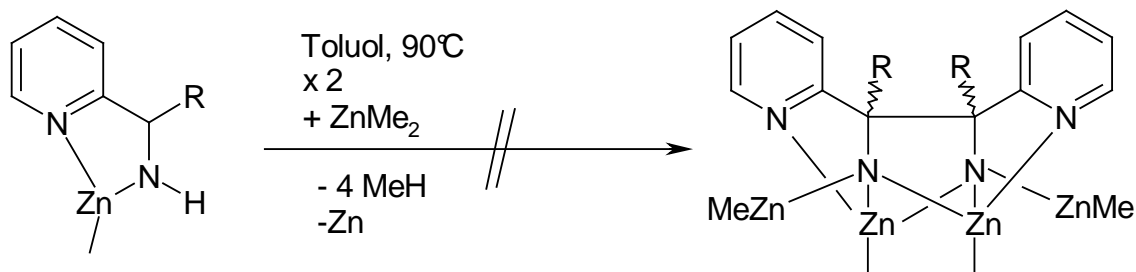
Erhitzt man 2-Pyridylmethyl(trimethylsilyl)amin **1** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink, so findet über die nicht isolierte Zwischenstufe Methylzink-2-pyridylmethyl(trimethylsilyl)amid **IV** die oxidative Kupplung zum Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trimethylsilyl-amido)ethan **17** statt^[35]. Analog reagieren die 2-Pyridylmethyl-(trialkylsilyl)amine **A1** und **A2** (Gleichung 2.22).



Gleichung 2.22: Oxidative C-C-Kupplung von **1** zum Kupplungsprodukt **17**. Die metallierte Verbindung **IV** ist bei dieser Reaktion nicht isolierbar, es entsteht ausschließlich **17**.

Bei dem Methylzink-1-amino-1-pyridyl-2-methylpropan **15** und dem Methylzink-1-amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **16** findet auch bei längerem Kochen mit Dimethylzink im Überschuß keine weitere Reaktion zum C-C-gekuppelten Produkt statt. Dies kann durch die Deaktivierung der Methylengruppe aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Isopropyl- und *tert*-Butylsubstituenten erklärt werden. Auch wird die Elektronendichte durch die Alkylsubstituenten am C6 erhöht, was die

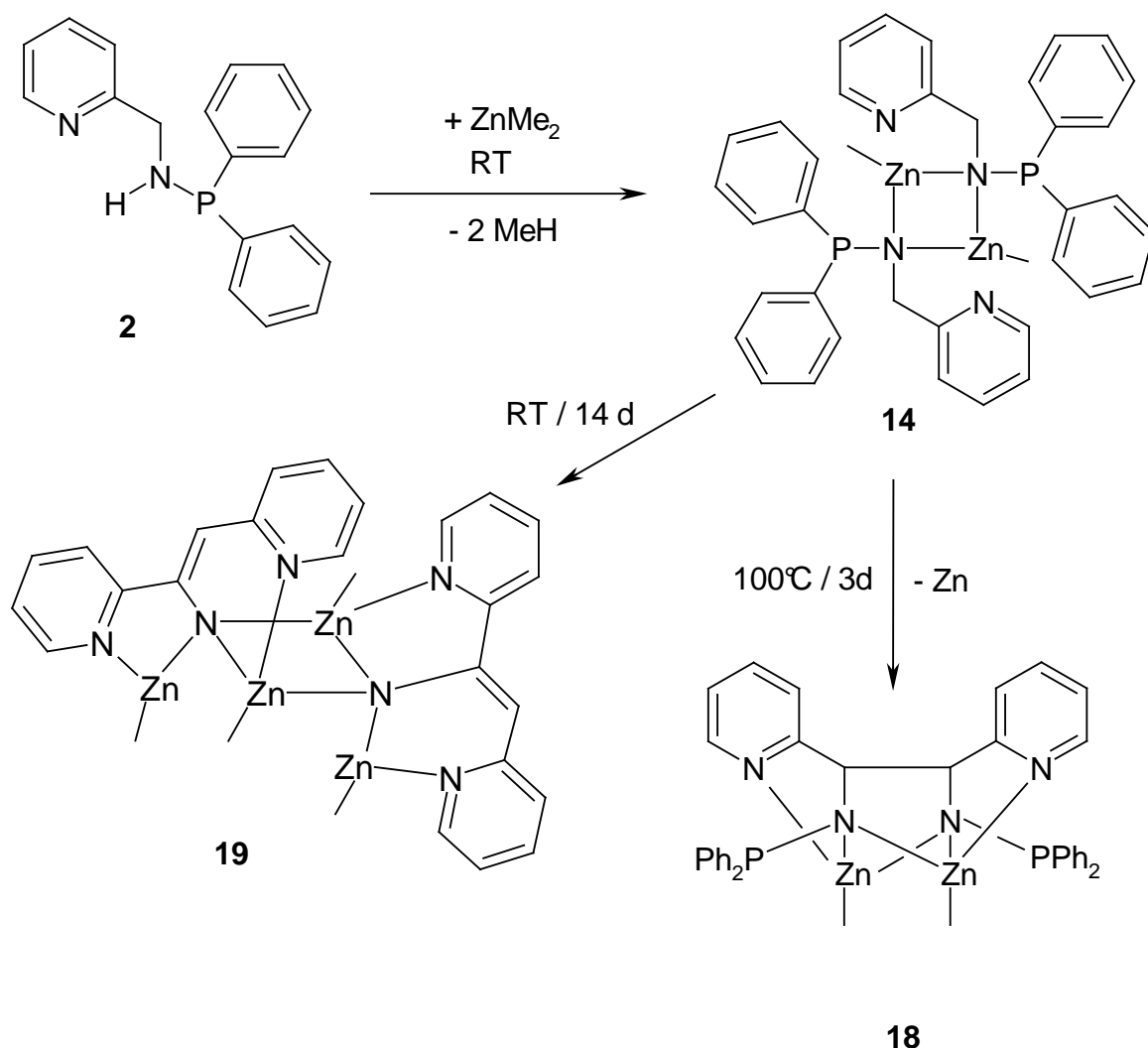
Metallierung nach dem ionischen Mechanismus ^[33] erschweren sollte (Gleichung 2.23).



R= *i*Pr (**15**); *t*Bu (**16**);

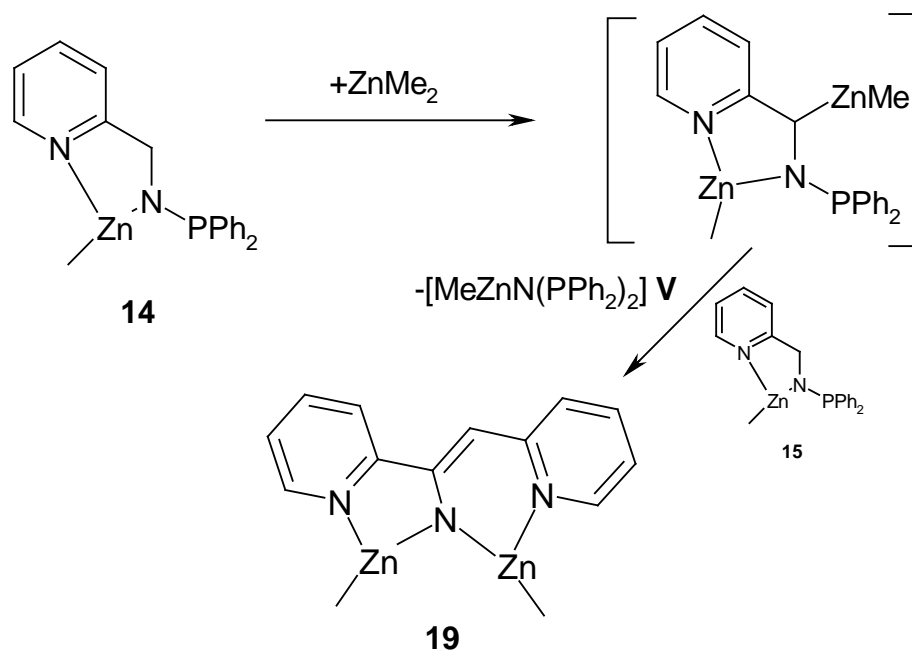
Gleichung 2.23: Keine Umsetzung bei der Reaktion von **15** und **16** mit Dimethylzink.

Auch das Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenylphosphanyl)amid **14** zeigt erst nach längerem Kochen mit Dimethylzink bei 100°C eine C-C-Kupplung und bildet Verbindung **18**. Hier macht sich der Einfluß des Substituenten bemerkbar. Durch den Phosphor wird die diionische Zwischenstufe stabilisiert und die Reaktivität des Moleküls herabgesetzt. Allerdings wird bei der Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-(diphenylphosphanyl)amin **2** mit Dimethylzink bei Raumtemperatur zur metallierten Verbindung **14** eine Weiterreaktion beobachtet, die unter Deaminierung und Verlust aller Phosphor-Substituenten zum C-C-gekuppelten Imid **19** führt (Gleichung 2.24), wobei keine Bildung von elementarem Zink beobachtet werden kann. Diese Reaktion läuft bevorzugt in der Kälte ab. Das Imid **19** scheint also das kinetisch bevorzugte Produkt zu sein, während die Bildung des normalen C-C-gekuppelten Produktes **18** thermodynamisch bevorzugt ist.



Gleichung 2.24: Verschiedene Produkte durch kinetische- bzw. thermodynamische Kontrolle bei der Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-(diphenylphosphanyl)amin **2** mit Dimethylzink.

Hier ist der Mechanismus, der zur Bildung von **19** führt, noch nicht vollständig verstanden. Eine Bildung aus Verbindung **18** durch Eliminierung von MeZnPPh_2 , bei einer analogen Reaktion von *Westerhausen et al.* beschrieben, ist hier nicht möglich, da zum einen bei Raumtemperatur Verbindung **18** noch gar nicht gebildet wird, und zum anderen bei diesem Mechanismus noch eine Diphenylphosphanylgruppe im Molekül verbleiben würde. Ein möglicher Mechanismus ist die Metallierung mit Dimethylzink am C6-Atom mit anschließender Abspaltung von Methylzink-bis(diphenylphosphanyl)amid **V** und Wanderung des Methylzink-Fragments von C6 zum Amid-Stickstoff (Gleichung 2.25). Bis-diphenylphosphanylamin ist eine stabile, literaturbekannte Verbindung^[39], Verbindung **V** konnte jedoch im NMR-Experiment nicht sicher nachgewiesen werden.



Gleichung 2.25: Möglicher Weg zur Bildung von Verbindung **19**. Die Verbindung in eckigen Klammern kann nicht beobachtet werden.

2.1.5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **14-19** sind *Tabelle 2.6* zu entnehmen, die Nummerierung der Atome ist in *Abbildung 2.1* ersichtlich.

Wie bei den mono-substituierten Aminomethylpyridinen ist der Einfluß der Substituenten und in diesem Fall auch des Zinkatoms auf die chemischen Verschiebungen der Pyridyl-Substituenten gering. Auch hier sind die stärksten Änderungen der chemischen Verschiebung bei der Methylen-Gruppe zu beobachten. Analog zu den Zinkkomplexen der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A16** und **A17**^[35] ist hier bei den C-substituierten Methylzink-Verbindungen **15** und **16** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Tieffeldverschiebung gegenüber den freien Liganden zu beobachten. Verbindung **15** erscheint bei $\delta = 4.41$ und somit um 0.8 ppm verschoben. Verbindung **16** zeigt eine Verschiebung um 1.1.

Das Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenylphosphanyl)amid **14**, wegen seiner Schwerlöslichkeit in deuteriertem THF gemessen, zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für den Pyridytring sehr ähnliche Werte wie beim freien Liganden **2**. Eine Ausnahme bildet

H3, das bei der metallierten Verbindung **14** bei $\delta = 7.07$ erscheint und im Vergleich zu **2** eine Verschiebung um 0.37 ppm zum tiefen Feld hin aufweist. Die Methylprotonen H6 zeigen Resonanz bei $\delta = 4.56$ und liegen somit im Bereich metallierter Verbindungen.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich bei allen drei Verbindungen eine Verschiebung der Resonanz der Methylengruppe in das tiefe Feld. Verbindung **15** ist um 6.7 ppm verschoben und erscheint bei $\delta = 72.3$, Verbindung **16** weist eine Verschiebung von 5.6 ppm auf und erscheint bei $\delta = 68.1$. Das Methylzink-2-pyridylmethyl-(diphenylphosphanyl)amid **14** zeigt Resonanz bei $\delta = 53.3$, ist somit im Vergleich mit **2** um 2.2 ppm erstaunlich gering ins tiefe Feld verschoben ^[35].

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Tieffeldverschiebung um 15.3 ppm zu $\delta = 57.7$ zu beobachten. Das Bis(methylzink)-1,2-bis(trimethylsilylamido)ethan **17** zeigt im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum Verschiebungen, die sich nur geringfügig von den Werten von Bis(methylzink)-1,2-bis(*tert*-butyldimethyl-silylamido)ethan **A18** und Bis(methylzink)-1,2-bis(triisopropylsilyl-amido)ethan **A19** ^[35] unterscheiden. Hervorgehoben sei lediglich das Methylenproton H6, das bei Verbindung **17** mit $\delta = 3.71$ eine Hochfeldverschiebung von 0.34 ppm zu **A18** und **A19** aufweist. Die Siliciumatome von **17** zeigen Resonanz bei $\delta = 4.9$ und liegen damit deutlich im tieferen Feld als bei den Verbindungen **A18** mit $\delta = 8.6$ und **A19** mit $\delta = 6.7$. Auch Verbindung **18**, das C-C-Kupplungsprodukt von **2** liegt sowohl im ^1H - wie auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im Bereich der C-C-gekuppelten Verbindungen.

Durch die Schwerlöslichkeit des Imides **19** können im ^{13}C -NMR-Experiment wegen des schlechten Signal-Rauschverhältnisses keine Signale beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale im Aromatenbereich durch ihre geringe Intensität und den starken Überlagerungen mit den Nebenprodukten nicht sicher zuzuordnen. Lediglich das Signal des Protons H6 bei $\delta = 5.82$ kann sicher identifiziert werden, welches sich damit im typischen Bereich von dieser Verbindungsklasse befindet.

Tabelle 2.6: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen 14 bis 19

| | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|--|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| Solvens | [D8]THF | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | | C ₆ D ₆ |
| ¹ H-NMR: | | | | | | |
| δ(H2) | 7.12 | 7.15 | 7.10 | 6.73 | *[a] | *[a] |
| δ(H3) | 7.64 | 7.86 | 7.45 | 7.05 | 7.33 | * |
| δ(H4) | 7.07 | 6.93 | 6.47 | 6.56 | 6.87 | * |
| δ(H5) | 8.02 | 8.39 | 8.03 | 7.95 | 8.40 | * |
| δ(H6) | 4.56 | 4.41 | 4.61 | 3.71 | 4.04 | 5.82 |
| δ(NH) | - | n.b. | n.b. | - | - | - |
| ¹³ C{ ¹ H}- NMR: | | | | | | |
| δ(C1) | 163.4 | 164.3 | 166.1 | 168.6 | 166.0 | *[b] |
| δ(C2) | 122.0 | 123.9 | 123.5 | 122.3 | 122.7 | * |
| δ(C3) | 138.1 | 136.3 | 137.0 | 138.4 | 136.3 | * |
| δ(C4) | 121.8 | 120.8 | 122.0 | 119.7 | 121.9 | * |
| δ(C5) | 147.0 | 146.3 | 146.4 | 146.8 | 146.5 | * |
| δ(C6) | 53.3 | 72.3 | 68.1 | 66.4 | 68.3 | * |
| ³¹ P{ ¹ H}- NMR: | 57.7 | - | - | - | 55.6 | |
| ²⁹ Si{ ¹ H}- NMR: | - | - | - | 4.9 | | |

2.1.5.2.3 Molekülstrukturen von **14**, **15** und **19**

Die Molekülstrukturen von **14** und **15** sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 2.7* und *Abbildung 2.8* zu entnehmen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **14** und **15** sind in *Tabelle 2.6* und *Tabelle 2.7* aufgelistet.

Beide Verbindungen liegen in der trans-Konformation vor, während zum Vergleich das 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamido-zinkmethanid **A17** die cis-Konformation einnimmt.

Bei dem Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenylphosphanyl)amid **14** liegt ein durch Inversionssymmetrie planarer Zn-N-Vierring vor mit einem transannularen Zn \cdots Zn-Abstand von 291.8 pm, der N1-Zn1-N1A-Winkel beträgt 94°. Die Zinkatome sind verzerrt tetraedrisch von drei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die endozyklischen Zn-N Bindungslängen betragen im Durchschnitt 211 pm, die koordinative Bindung des Zn1 mit dem Pyridyl-Stickstoffatom N2 hat eine Länge von 209 pm und ist somit um 2 pm verkürzt, analog zu den Verbindungen **A16** und **A17** von *Westerhausen et al.* Auch die endozyklischen Stickstoffatome N1 und N1A besitzen eine tetraedrische Umgebung, die durch die zwei Zinkatome Zn1 und Zn1A sowie das Phosphoratom P1/P1A und das Kohlenstoffatom C13/C13A der Methylengruppe gebildet wird. Die Bindungslänge N1-C13 beträgt 146.9 pm und liegt damit im Bereich dieser Verbindungsklasse ^[35], P1-N1 ist 170.4 pm lang. Der Bindungswinkel Zn1-N1-C13 ist mit 112° um zwei Grad größer als bei den Verbindungen **A16** und **A17**, was durch den kleineren sterischen Anspruch des Diphenylphosphanyl-Substituenten im Vergleich zu den Trialkylsilylresten bei **A16** und **A17** erklärt werden kann. Die Zn1-C19-Bindungslänge von 197.4 pm zeigt, daß das Zinkatom nur einem kleinen sterischen Zwang ausgesetzt ist. Zinkverbindungen ohne sterische Spannung weisen Zn-C-Bindungslängen von 193-195 pm auf ^[40], sperrige Substituenten wie beim Zn[C(SiMe₃)₃]₂ ^[41] oder zusätzlich koordinierte Lewis-Basen ^[42] wie im [bpy]Zn[CH(SiMe₃)₂]₂ bewirken eine Verlängerung der Zn-C-Bindung auf 198.2 ppm beziehungsweise 203.5 pm.

Die Pyridyl-Reste stehen im Winkel N2-Zn1-N1A von 106.5° zu dem Zn₂N₂-Ring und liegen damit im selben Bereich wie bei den Verbindungen **A16** und **A17** ^[35].

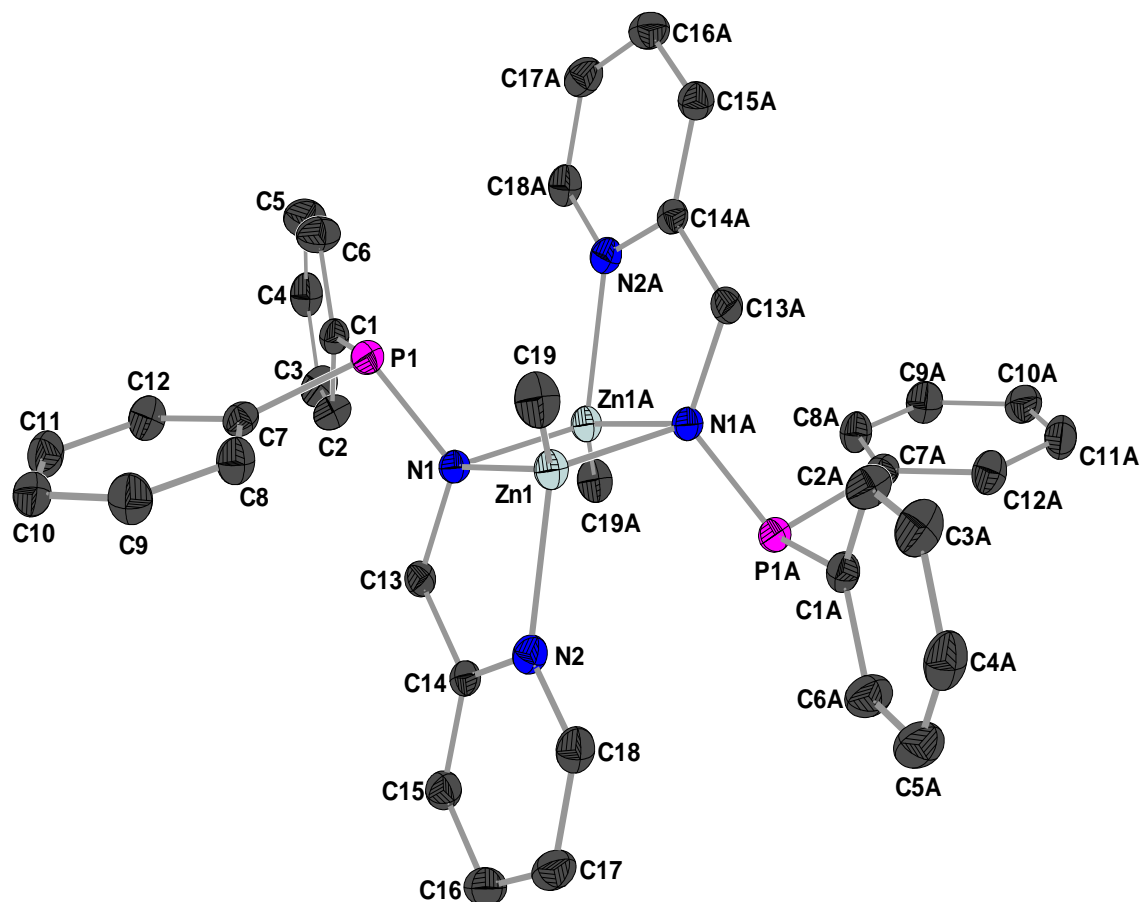


Abbildung 2.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung 14. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die durch Inversionssymmetrie erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet, die Wasserstoffatome wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 14.

| | Bindungslängen [pm] | | Bindungswinkel [°] |
|---------|------------------------|-------------|--------------------|
| Zn1-N2 | 209.0(19) | N1-Zn1-N1A | 92.75(6) |
| Zn1-N1 | 210.2(18) | Zn1-N1-Zn1A | 87.25(6) |
| Zn1-N1A | 212.7(18) | N1-C13-C14 | 113.48(18) |
| Zn1-C19 | 197.4(3) | C14-N2-Zn1 | 114.96(14) |
| N1-C13 | 146.9(3) | Zn1A-N1-P1 | 111.97(9) |
| C13-C14 | 152.0(3) | C7-P1-C1 | 100.80(10) |
| C14-C15 | 137.9(3) | N1-Zn1-C19 | 117.93(9) |
| C15-C16 | 137.0(3) | C14-C15-C16 | 120.39(2) |

| | | | |
|---------|-----------|-------------|------------|
| C16-C17 | 137.5(4) | C15-C16-C17 | 119.06(2) |
| C17-C18 | 137.2(4) | C16-C17-C18 | 118.53(2) |
| C18-N2 | 135.5(3) | C17-C18-N2 | 122.69(2) |
| N1-P1 | 170.4(2) | Zn1A-N1-C13 | 110.49(14) |
| P1-C7 | 184.8(2) | N1A-Zn1-N2 | 106.56(7) |
| P1-C1 | 185.3(2) | C13-N1-P1 | 119.9(14) |
| Zn1-N2 | 209.0(19) | | |

Auch die Struktur von Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **15** zeigt als zentrales Element den durch Inversionssymmetrie planaren Zn_2N_2 -Vierring. Dieser weist einen transannularen $Zn \cdots Zn$ -Abstand von 287.9 pm und einen $N2-Zn1-N2A$ -Winkel von 91.3° auf und liegt im Bereich von Verbindung **14**. Die endozyklischen Zink- und Stickstoffatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Zn-N Bindungslängen im Ring haben eine durchschnittliche Länge von 206 pm und sind damit ca. 5 pm kürzer als bei Verbindung **14**. Die koordinative Bindung des Zn1-Atoms mit dem Pyridyl-Stickstoffatom N2 hat eine Länge von 213.6 pm, und ist somit im Gegensatz zur Bindungslängung bei den Verbindungen **A16**, **A17** und **14** um mehr als 7 pm verkürzt. Die Bindungslänge $N2-C6$ beträgt 147.2 pm, der Bindungswinkel $Zn1-N2-C6$ 112.9° , beide sind im Bereich der Werte von Verbindung **14**.

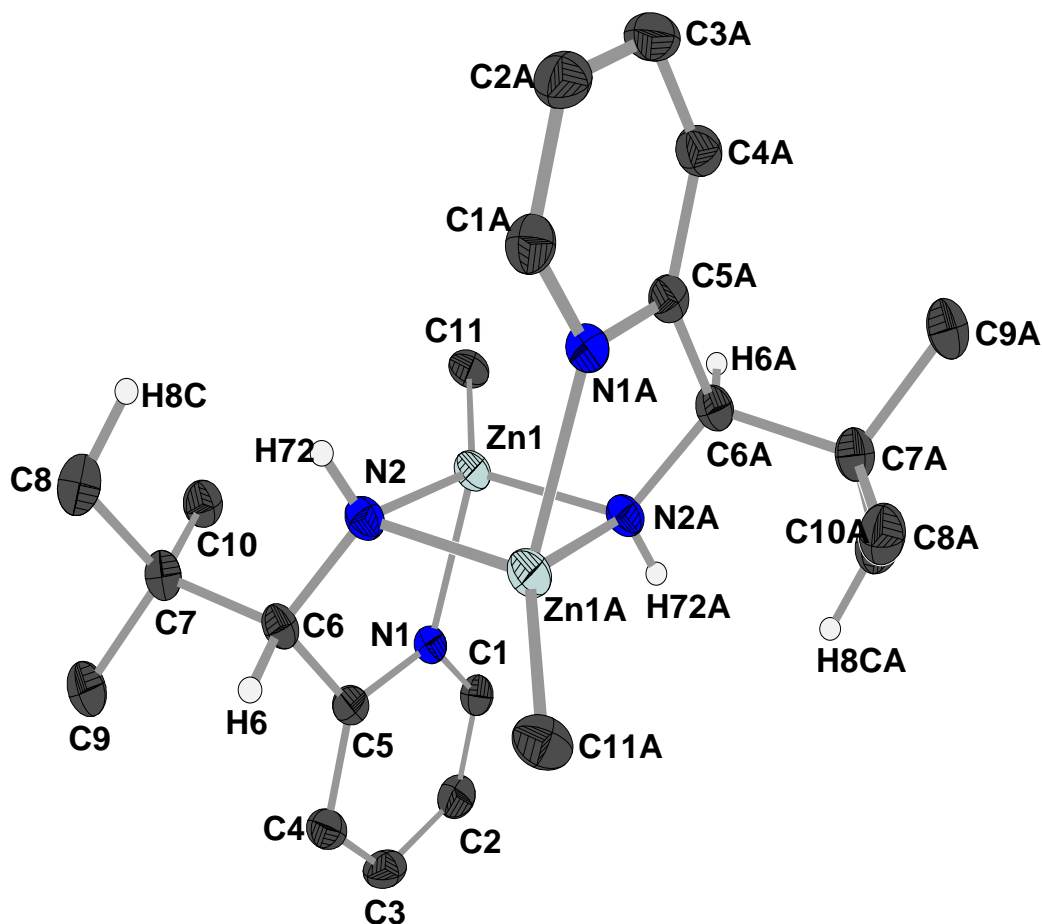


Abbildung 2.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **15**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die durch Inversionssymmetrie erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome an N2, C6 und C8 werden mit willkürlichen Radien, alle anderen wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Methylgruppe am Zinkatom weist mit 198.3 pm einen größeren Wert auf als in **14**. Dies deutet auf die elektronischen Verhältnisse am Stickstoffatom N2 hin^[41, 42, 43]. Die Pyridyl-Reste stehen im Winkel N2-Zn1-N1 von 96.25° zu dem Zn₂N₂-Ring, das sind mehr als 16° weniger als in den Verbindungen **A16**, **A17** und **14**. Durch diesen kleinen Winkel entsteht eine hohe sterische Spannung, welche die lange Zn-C11 Bindung verursacht, aber auch eine Deformierung des Pyridylfragmentes bewirkt. Verursacht wird dies durch das Wasserstoffatom am Ringstickstoff N2. Dieses steht mit 211.8 pm räumlich sehr nahe zu dem Proton H8C des C8-Atoms am *tert*-Butylrest. Die Abstoßung erzeugt eine starke sterische Spannung in Molekül.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **15**.

| | Bindungslängen [pm] | | Bindungswinkel [°] |
|---------|------------------------|-------------|--------------------|
| Zn1-N2 | 204.9(3) | N2-Zn1-N2A | 91.27(11) |
| Zn1-N1 | 213.6(2) | Zn1-N2-Zn1A | 88.73(11) |
| Zn1-N2A | 206.9(3) | N2-C6-C5 | 108.03(2) |
| Zn1-C11 | 198.3(3) | N2-C6-C7 | 114.66(3) |
| N2-C6 | 147.2(4) | C7-C6-C5 | 112.35(2) |
| C6-C7 | 156.8(4) | C5-C4-C3 | 119.66(3) |
| C6-C5 | 152.2(4) | C4-C3-C2 | 119.44(3) |
| C5-C4 | 139.5(4) | C3-C2-C1 | 118.94(4) |
| C4-C3 | 137.8(5) | C1-N1-C5 | 119.26(3) |
| C3-C2 | 137.2(5) | N1-C5-C6 | 116.42(2) |
| C2-C1 | 136.8(5) | N2-Zn1-C11 | 136.84(16) |
| C1-N1 | 134.8(4) | C11-Zn1-N1 | 116.85(13) |
| C7-C9 | 152.7(5) | C9-C7-C10 | 108.63(3) |
| C7-C8 | 153.2(5) | C10-C7-C8 | 109.51(3) |
| C7-C10 | 152.3(4) | C7-C8-C10 | 108.34(3) |
| H8-H8C | 211.8 | Zn1N2C6 | 112.96(19) |
| | | C6-N2-H72 | 108.17(2) |

In *Abbildung 2.9* ist eine monomere Einheit von Verbindung **19** dargestellt. Hierbei handelt es sich um eines der ersten zweifach zinkierten primären Amine ^[44]. Beide Zinkatome binden an das Imid-Stickstoffatom N2, zusätzlich bindet jedes Zinkatom noch zum jeweils benachbarten Pyridyl-Stickstoffatom N1 bzw. N3. Hieraus ergibt sich ein fast planares Molekül. Die negative Ladung eines Monomeres ist teilweise über eine der benachbarten Pyridylgruppen delokalisiert, was sich in einer Verkürzung der Bindungslängen N2-C6 (133.6 pm) und in einer Verlängerung der Doppelbindungen C6-C7 ausdrückt (C6-C7: 138,6 pm). Das andere Monomere zeigt eine längere Bindung zum Imid-Stickstoff N5-C18 (135.2 pm) und eine deutlich kürzere Doppelbindung C18-C19 (128.4 pm). Die Bindungen C7-C8 (141.3 pm) und C19-C20 (141.5 pm) besitzen multiplen Bindungscharakter und liegen bei beiden Monomeren im gleichen Bereich. Die Bindung C6-C5 (153.3 pm) zeigt sich eher mit

Einfachbindungs-Charakter und im Vergleich zu C18-C17 (156.6 pm) um 3.3 pm verkürzt.

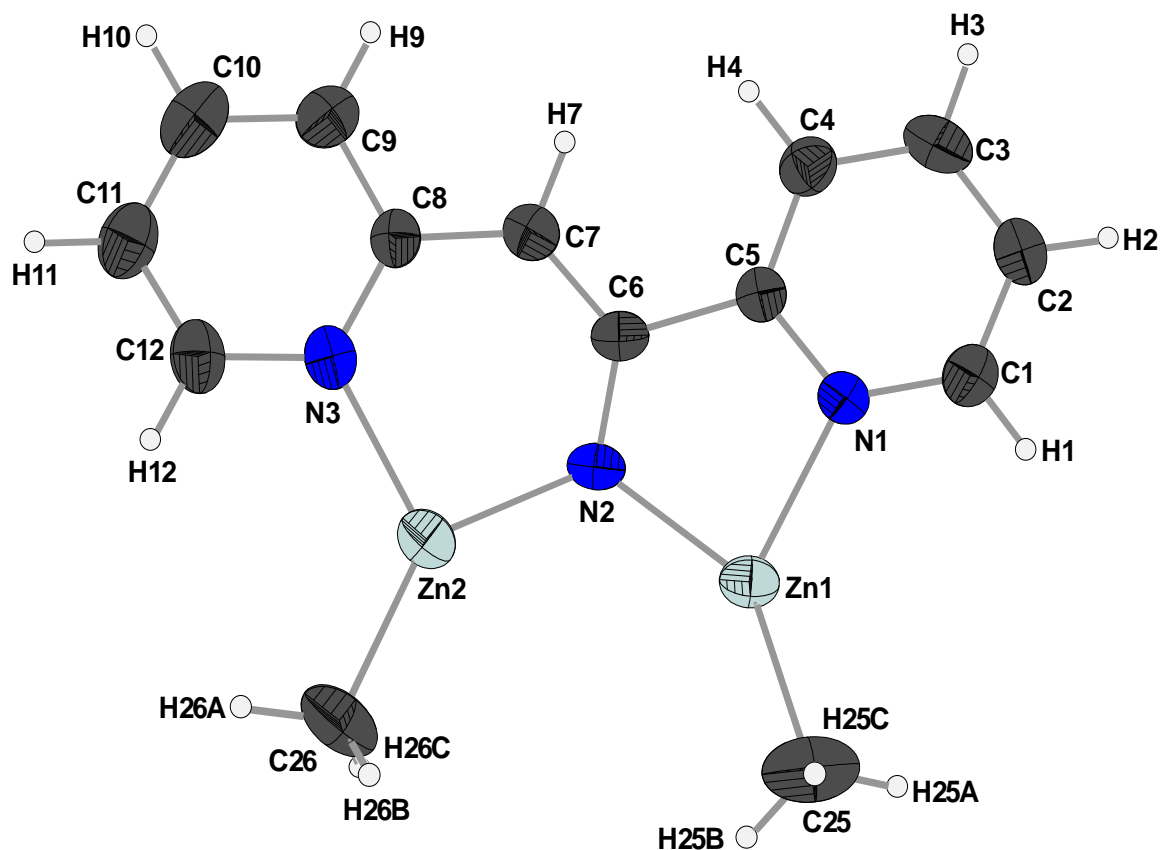


Abbildung 2.9: Monomere Einheit von Verbindung **19**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden mit willkürlichen Radien dargestellt.

Die dimere Verbindung **19** und die Nummerierung der Atome ist in *Abbildung 2.10* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **19** sind in *Tabelle 2.8* aufgelistet.

Zentrales Strukturelement im Dimer ist der Zn_2N_2 -Vierring, der durch die Atome Zn1, N2, Zn3 und N5 gebildet wird und zwei Monomere verbindet. Die verbrückenden Zinkatome Zn1 und Zn3 sind vierfach koordiniert, während die exozyklischen Zinkatome Zn2 und Zn4 eine trigonal-planare Umgebung besitzen. Aufgrund der erhöhten elektrostatischen Anziehung sind Bindungen Zn1-N2 und Zn3-N5 (jeweils 197.1 pm) zum Imid-Stickstoff kürzer als die Bindungen Zn1-N1 (208.1 pm) und Zn3-N4 (206.7 pm). Die intermolekularen Abstände Zn1-N5 (230.3 pm) und Zn3-N2 (233.3 pm) sind sehr groß und können als Wechselwirkung zwischen den besetzten

p-Orbitalen der Stickstoffatome mit den leeren p-Orbitalen der Zinkatome interpretiert werden. Der trans-annulare Abstand $\text{Zn1} \cdots \text{Zn3}$ beträgt 292.9 pm.

Die Bindungswinkel im Vierring betragen 93.65° (N2-Zn1-N5), 86.14° (Zn1-N5-Zn3), 92.75° (N5-Zn3-N2) und 85.32° (Zn3-N2-Zn1). Der Vierring ist bei dieser Verbindung nicht planar sondern um 10.19° aus der Ebene gedrückt.

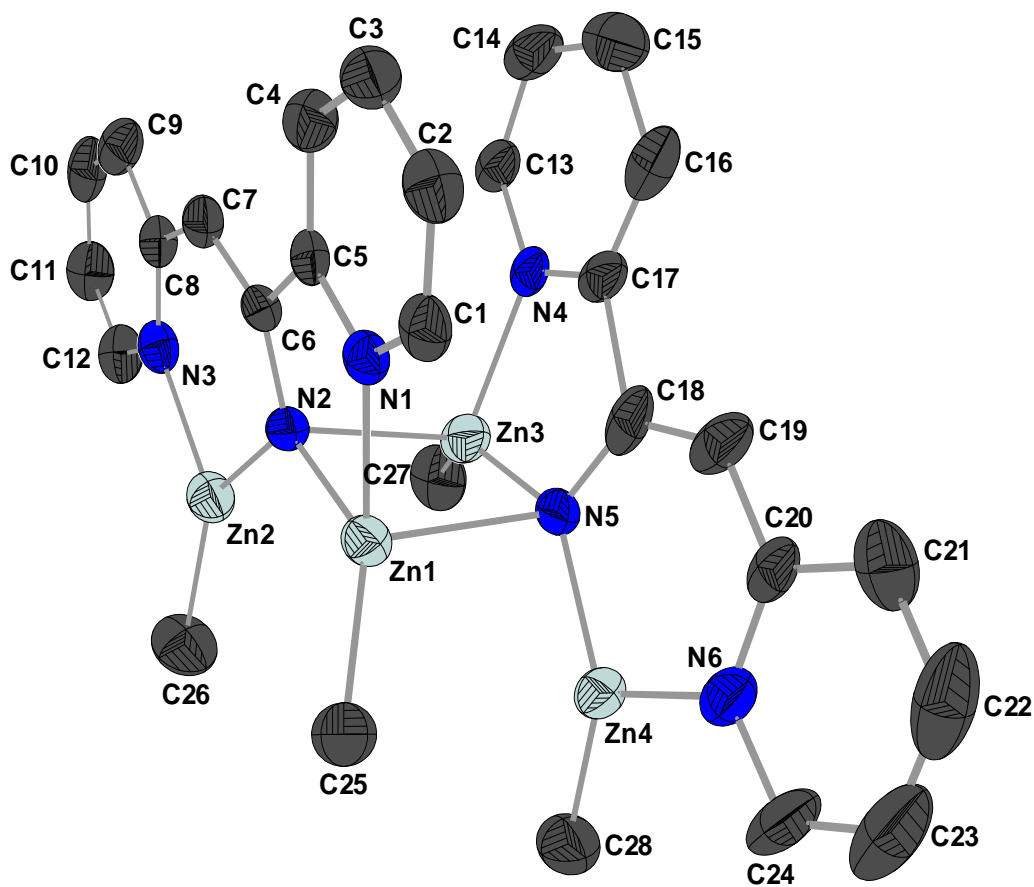


Abbildung 2.10: Dimere Struktur von Verbindung **19**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, die Wasserstoffatome werden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.8. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung 19.

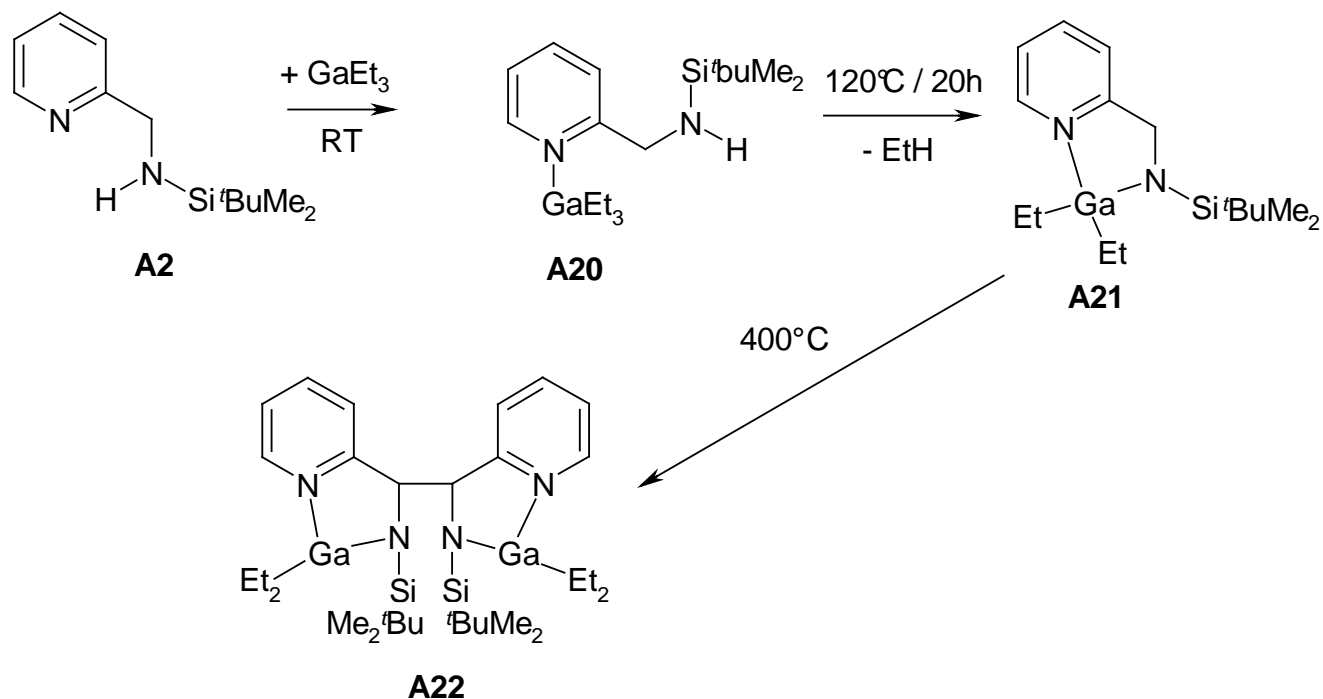
| | <i>Bindungslängen [pm]</i> | | <i>Bindungswinkel [°]</i> |
|---------|----------------------------|---------------|---------------------------|
| Zn3-N5 | 197.1(7) | Zn1-N5-Zn3 | 86.14(2) |
| Zn3-N2 | 233.3(6) | N5-Zn3-N2 | 92.75(2) |
| Zn3-N4 | 206.7(6) | Zn3-N2-Zn1 | 85.32(2) |
| Zn1-N5 | 230.3(6) | N2-Zn1-N5 | 93.65(2) |
| Zn1-N2 | 197.1(6) | N2-Zn1-N1 | 82.68(3) |
| Zn1-N1 | 208.1(6) | Zn1-N2-C6 | 114.36(5) |
| Zn4-N6 | 205.1(7) | N5-Zn3-N4 | 84.37(3) |
| Zn4-N5 | 192.6(6) | Zn3-N5-Zn4 | 122.77(3) |
| Zn2-N2 | 192.9(6) | Zn1-N2-Zn2 | 121.95(3) |
| Zn2-N3 | 204.6(7) | Zn3-N2-Zn2 | 93.69(2) |
| Zn1-C25 | 197.7(11) | Zn1-N5-Zn4 | 94.19(3) |
| Zn3-C27 | 196.4(10) | N6-Zn4-N5 | 96.38(3) |
| Zn2-C26 | 195.1(10) | N2-Zn2-N3 | 97.57(3) |
| Zn4-C28 | 196.1(10) | N2-C6-C5 | 116.21(6) |
| N5-C18 | 135.2(13) | N2-C6-C7 | 127.32(7) |
| C18-C19 | 128.4(13) | C6-C7-C8 | 129.7(7) |
| C19-C20 | 141.5(13) | N5-C18-C17 | 116.28(7) |
| C20-C21 | 144.5(14) | N5-C18-C19 | 125.4(10) |
| C21-C22 | 137.5(19) | C18-C19-C20 | 132.9(10) |
| C22-C23 | 136(3) | Zn3-N2-Zn1-N5 | 10.19 |
| C23-C24 | 134.1(19) | | |
| C24-N6 | 135.1(13) | | |
| N6-C20 | 135.8(13) | | |
| C18-C17 | 156.6(14) | | |
| C17-C16 | 135.6(16) | | |
| C16-C15 | 140.7(15) | | |
| C15-C14 | 142.0(16) | | |
| C14-C13 | 133.1(16) | | |
| C13-N4 | 133.3(11) | | |
| N4-C17 | 129.5(11) | | |

| | | | |
|---------|-----------|--|--|
| N2-C6 | 133.6(10) | | |
| C6-C5 | 153.3(11) | | |
| C5-C4 | 137.1(13) | | |
| C4-C3 | 138.9(14) | | |
| C3-C2 | 137.2(14) | | |
| C2-C1 | 134.8(14) | | |
| C1-N1 | 134.1(11) | | |
| C6-C7 | 138.6(11) | | |
| C7-C8 | 141.3(11) | | |
| C8-C9 | 140.2(12) | | |
| C9-C10 | 137.8(14) | | |
| C10-C11 | 137.9(17) | | |
| C11-C12 | 135.2(13) | | |
| C12-N3 | 136.7(11) | | |
| N3-C8 | 135.7(10) | | |

2.1.5.3 Metallierte 1/1 Komplexe trialkylsilylsubstituierter 2-pyridylmethylamine mit Trialkylalanen und -indanen.

2.1.5.3.1 Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen zur Abhängigkeit der oxidativen C-C-Kupplung vom Normalpotential verschiedener Metallierungsreagenzien ^[33] wird beim Einsatz von Triethylgallan die Bildung von Koordinationsverbindungen bei Raumtemperatur, beim Erhitzen auf 120°C die Metallierung und erst bei Temperaturen von 400°C oxidative C-C-Kupplung neben Zersetzungsreaktionen beobachtet (Gleichung 2.26).

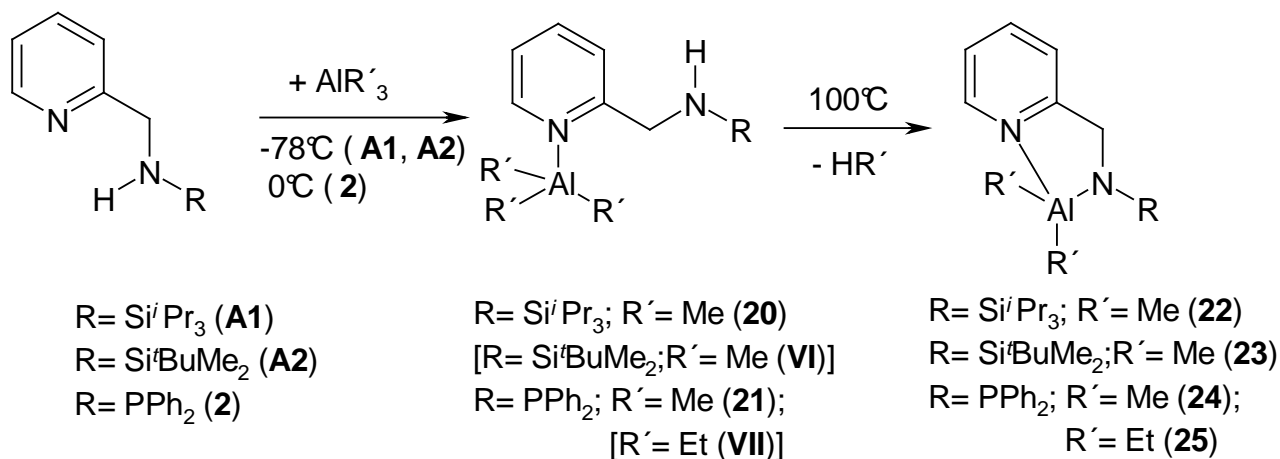


Gleichung 2.26: Reaktion von Triethylgallan mit 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** zu **A20**, **A21** und **A22**.

Das Gallium besitzt ein Normalpotential E_0 (Ga/Ga^{3+}) von -0.529 V. Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität verschiedener Metallierungsreagenzien werden Trialkylalane [E_0 (Al/Al^{3+}) = -1.662 V] und -indane [E_0 (In/In^{3+}) = -0.343 V] ausgewählt.

2.1.5.3.2 Synthese und Reaktivität

Bei der Umsetzung von Trimethylalan mit 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** unter Kühlung (-78°C) erhält man zunächst das Additionsprodukt **20**, bei dem das Trimethylalan koordinativ an das Pyridylamin gebunden ist. Erst beim Erhitzen dieser Verbindung findet die Metallierung und damit die Bildung des 1/1-Komplexes **22** statt (Gleichung 2.27). Diese Koordinierung und anschließende Metallierung kann NMR-spektroskopisch gut beobachtet werden. Durch die Koordinierung an die Stickstoffatome der 2-Pyridylmethylamine ist das Aluminiumatom koordinativ gesättigt und lässt sich erst durch höhere Temperaturen zur Metallierung zwingen.



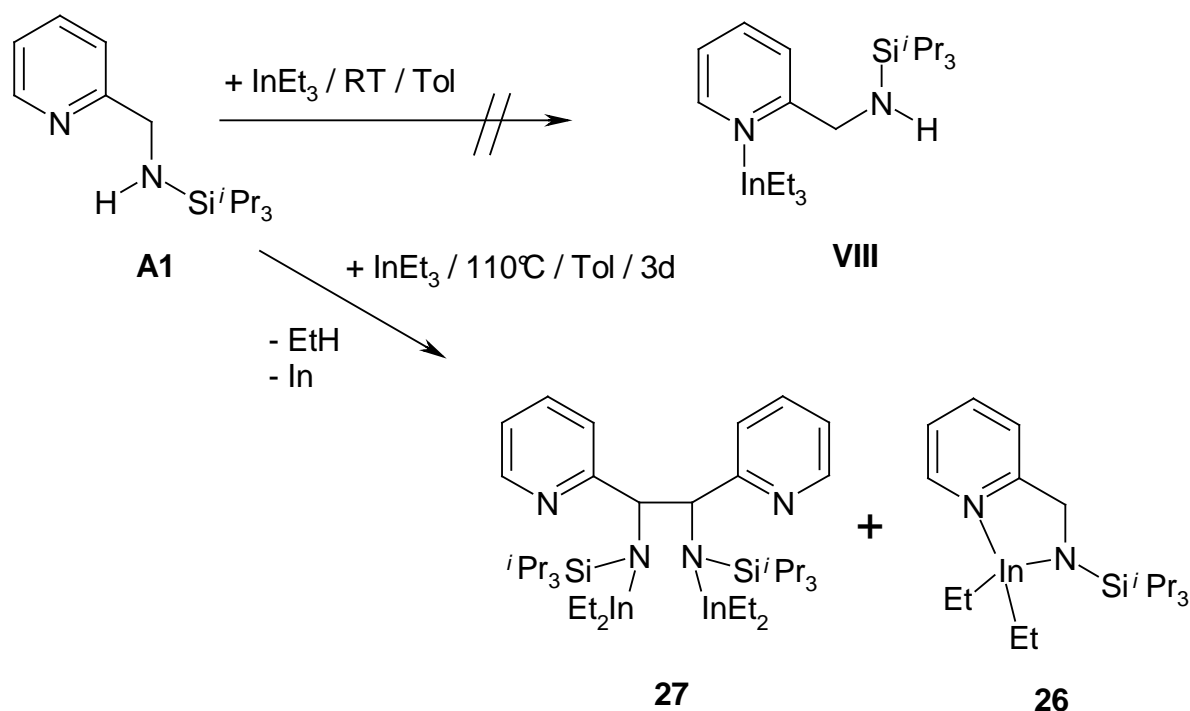
Gleichung 2.27: Umsetzung von Pyridylaminen mit Trialkylalanen, Bildung der Koordinationsverbindungen **20** und **21** bei -78°C und der metallierten Komplexen **22-25** in der Hitze. Die Verbindungen **VI** und **VII** können nicht beobachtet werden.

Beim 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** kann bei der Umsetzung mit Trimethylalan die Bildung der Koordinationsverbindung **VI** bei -78°C jedoch nicht beobachtet werden. Hier kann im NMR-Experiment nur der metallierte Komplex **23** nachgewiesen werden. Anders reagiert auch das 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2**: Bei -78°C findet mit Trimethylalan fast kein, bei 0°C bzw. Raumtemperatur nur teilweiser Umsatz zur Koordinationsverbindung **21** statt. Erhitzt man das Gemisch, erhält man quantitativ die metallierte Verbindung **24**. Setzt man 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** mit Triethylalan um, so wird keine Bildung der Koordinationsverbindung **VII** beobachtet. Bei Raumtemperatur erhält man ein

Gemisch aus dem Edukt **2** und der metallierten Verbindung **25**, beim Erhitzen ausschließlich **25**.

Versucht man die metallierten Komplexe **22-25** in der Hitze mit zusätzlichem Trialkylalan umzusetzen, so findet auch bei schärferen Reaktionsbedingungen ($T > 150^\circ\text{C}$, 7d) keine C-C-Kupplung statt. Dies steht im Einklang zu der in Kapitel 2.1.5.1 erwähnten Abhängigkeit der oxidativen Kupplung vom Normalpotential $E_0(\text{M}/\text{M}^{n+})$ des Metalls.

Setzt man Triethylindan mit 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** bei Raumtemperatur um, kann im NMR-Experiment keine Bildung einer Koordinationsverbindung beobachtet werden. Erhitzt man die Reaktionslösung für 24 Stunden auf 110°C , tritt Metallierung und oxidative C-C-Kupplung ein und man erhält neben elementarem Indium ein Gemisch der Verbindungen **26** und **27** (Gleichung 2.28).



Gleichung 2.28: Bildung der metallierten Verbindung **26** und des C-C-Kupplungsproduktes **27** von 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** mit Triethylindan.

2.1.5.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **20-25** sind *Tabelle 2.9* zu entnehmen, die Numerierung der Atome ist in *Abbildung 2.1* ersichtlich.

Bei den Koordinationsverbindungen **20** und **21** zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum, daß anders als bei den 1/1-Metallkomplexen des Zinks beim Aluminium auch im Pyridylfragment Verschiebungen der Resonanzen beobachtet werden können. Bei Verbindung **20** zeigen im Pyridylring alle H-Atome eine geringe, H3 mit 0.39 ppm eine starke Tieffeldverschiebung. H4 hingegen weist gegenüber dem freien Liganden **A1** eine Verschiebung von 0.16 ppm ins hohe Feld auf und liegt bei $\delta = 6.50$. Eine deutliche Verschiebung um 0,25 ppm in das tiefe Feld zeigen die Methylenprotonen H6, die Resonanz bei $\delta = 4.39$ aufweisen. Die Protonen des Silylrestes erfahren nur sehr geringfügige Verschiebungen und liegen im Bereich des freien Liganden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment weist Verbindung **20** eine Hochfeld-Verschiebung um 2.2 ppm auf und zeigt einen Wert von $\delta = 46.2$. Diese Hochfeld-Verschiebung des C6-Atoms ist bei allen Koordinationsverbindungen zu beobachten^[33]. Im Pyridylfragment erfahren C2 und C3 mit 2.2 beziehungsweise 4.2 ppm deutliche Verschiebungen ins tiefe Feld bei $\delta = 122.7$ und $\delta = 139.8$, die restlichen Atome sind zwischen 0.16 und 1.8 ppm zu Verbindung **A1** hoch- oder tieffeldverschoben. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich eine Resonanz bei $\delta = 8.2$, das entspricht einer Tieffeld-Verschiebung um 2.2 ppm zu Verbindung **A1**.

Im Vergleich dazu weist Verbindung **21** im ^1H -NMR-Experiment gegenüber dem freien Liganden **2** im Pyridylrest eine leichte Verschiebung zum hohen Feld hin auf mit Ausnahme von H3, das um 0.22 ppm tieffeldverschoben ist. Die Methylenprotonen H6 zeigen Resonanz bei $\delta = 4.28$ und sind damit nur sehr leicht in das tiefe Feld verschoben. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigen alle Pyridyl-C-Atome eine Tieffeldverschiebung, die Methylengruppe C6 ist wie bei den anderen Koordinationsverbindungen, bei $\delta = 46.6$ um 4.5 ppm zum hohen Feld hin verschoben. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Resonanz bei 38.4, was eine Verschiebung um 4 ppm zum hohen Feld hin bedeutet.

Bei den 1/1-Metallkomplexen zeigt sich ein etwas anderes Bild: So sieht man im ^1H -NMR-Spektrum der metallierten Verbindung **22** im Pyridylfragment eine Verschiebung aller Wasserstoffatome in das hohe Feld, die sich im Bereich von 0.25

ppm (H4, H3) über 0.45 ppm beim H2 bis zu 0.78 ppm beim H4 erstreckt. Die Methylenprotonen H6 sind dagegen um 0.31 ppm tieffeldverschoben und zeigen eine Resonanz bei $\delta = 4.45$, was im typischen Bereich der metallierten 2-Pyridylmethylamine liegt ^[35].

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im Pyridylfragment im Gegensatz zu den Protonen die Ring-Atome C2-C5 im Vergleich zum freien Liganden in das tiefe Feld verschoben. Die Verschiebung beträgt 1.8 ppm (C2), 3.1 ppm (C3), 0.46 ppm (C4) und 2.0 ppm (C5). Nur C1 ist um 5.9 ppm hochfeldverschoben. Das Methylen-Kohlenstoff C6 zeigt eine Resonanz bei $\delta = 51.9$ und liegt damit um 3.6 ppm in das tiefe Feld verschoben. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment sieht man im Vergleich zu Verbindung **21** eine Verschiebung in das hohe Feld um 3.6 ppm, mit einer Resonanz von $\delta = 4.6$. Dies kann man durch die abschirmende Wirkung der Elektronen des Aluminiums erklären.

Verbindung **23** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bei allen Protonen im Pyridyl-Ring im Vergleich zu Verbindung **A2** eine Verschiebung in das hohe Feld, die Beträge reichen von 0.27 ppm (C2) über 0.36 ppm (C3) und 0.68 ppm (C4) bis 0.80 ppm (C5). Die Methylenprotonen H6 sind dagegen um 4.12 ppm in das tiefe Feld verschoben und liegen mit einer Resonanz bei $\delta = 4.43$ im Bereich metallierter 2-Pyridylmethylamine. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt sich für den Pyridyl-Rest eine Verschiebung der Atome C2 bis C5 in das tiefe Feld, wobei C3 mit 2.9 ppm bei $\delta = 138.6$ den höchsten Betrag aufweist. Auffällig ist die starke Verschiebung von C1 um 5.1 ppm ins hohe Feld mit einer Resonanz bei $\delta = 143.13$. Das Methylen-Kohlenstoff C6 liegt mit $\delta = 53.3$ ppm im Bereich metallierter 2-Pyridylmethylamine. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Resonanz bei $\delta = 4.9$ und damit wie Verbindung **22** eine durch das Metallatom verursachte Abschirmung.

Analoges gilt für die Verbindungen **24** und **25**. Beide Verbindungen weisen durch die Abschirmung der Aluminiumatome im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu Verbindung **2** Verschiebungen aller Pyridylprotonen um durchschnittlich 0.50 ppm (**24**) bzw. 0.34 ppm (**25**) zum hohen Feld hin auf. Die Methylenprotonen H6 mit $\delta = 4.15$ (**24**) und $\delta = 4.11$ (**25**) zeigen dagegen eine erstaunlich geringe Hochfeldverschiebung und liegen im Bereich des freien Liganden (**2**). Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt für **24** und **25** für die Pyridylatome C1-C4 keine nennenswerte Verschiebung, nur die Atome C5 sind um 5.80 (**24**) bzw. 5.60 ppm (**25**) zum hohen Feld hin verschoben. Die

Methylengruppe C6 liegt im Bereich von Verbindung **2**. Die Resonanzen von **24** und **25** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen bei $\delta = 39.9$ und $\delta = 39.8$ und sind damit unerwartet im Bereich der Koordinationsverbindung **21**.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **26** und **27** sind *Tabelle 2.10* zu entnehmen. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen des Pyridylrestes und der Methylengruppe $\delta = 4.69$ (^1H) und $\delta = 55.1$ ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) von Verbindung **26** liegen im Bereich der Alanyl- (**22**) und der Gallyl-metallierten Verbindungen ^[33] (**A20**). Die Indium-gekoppelte Verbindung **27** zeigt ebenfalls geringen Einfluß der Substituenten auf die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Pyridylreste. Die Methylengruppen liegen im ^1H -NMR Resonanz bei $\delta = 4.17$, im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR bei $\delta = 65.7$ und liegen im Bereich der Zink-C-C-gekoppelten Verbindungen.

Tabelle 2.9: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **20** bis **25**

| | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Solvens | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ |
| ^1H -NMR: | | | | | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 7.13 | 6.72 | 6.46 | 6.41 | 6.36 | 6.56 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 7.54 | 7.35 | 6.89 | 6.81 | 6.71 | 6.91 |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.50 | 6.37 | 6.42 | 6.38 | 6.12 | 6.28 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 8.52 | 8.31 | 7.70 | 7.67 | 7.73 | 7.76 |
| $\delta(\text{H}6)$ | 4.39 | 4.35 | 4.45 | 4.43 | 4.15 | 4.11 |
| $\delta(\text{NH})$ | n.b. ^[a] | 3.43 | - | - | - | - |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | | | | | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 164.5 | 161.5 | 165.0 | 165.2 | 162.7 | 163.3 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 122.7 | 123.8 | 122.8 | 121.7 | 122.8 | 122.7 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 139.8 | 140.5 | 138.7 | 138.6 | 139.4 | 139.4 |

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta(\text{C4})$ | 122.3 | 123.5 | 122.2 | 121.4 | 122.2 | 122.5 |
| $\delta(\text{C5})$ | 147.2 | 143.7 | 143.2 | 143.1 | 143.3 | 143.5 |
| $\delta(\text{C6})$ | 46.2 | 46.6 | 51.9 | 52.3 | 50.4 | 49.53 |
| | | | | | | |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | 8.2 | - | 4.6 | 4.9 | | - |
| | | | | | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | - | 38.4 | - | - | 39.9 | 39.8 |

Tabelle 2.10: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **26** und **27**

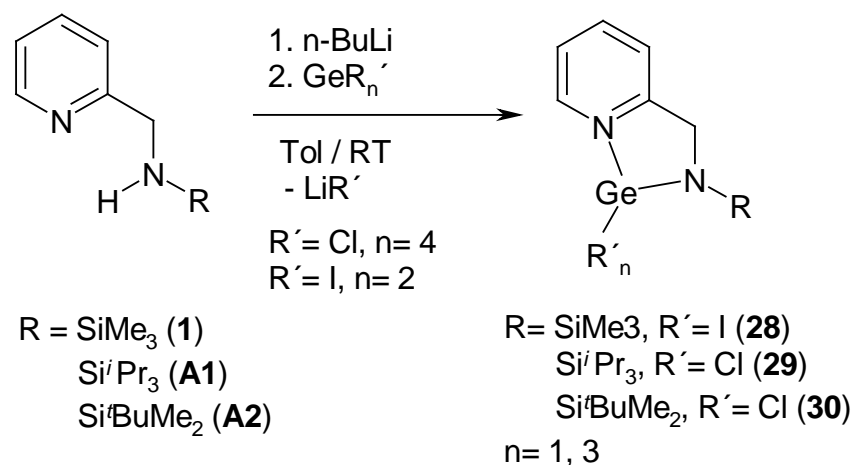
| | 26 | 27 |
|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 |
| | | |
| ^1H -NMR: | | |
| | | |
| $\delta(\text{H2})$ | 6.72 | 6.79 |
| $\delta(\text{H3})$ | 7.08 | 7.16 |
| $\delta(\text{H4})$ | 6.61 | 6.57 |
| $\delta(\text{H5})$ | 7.82 | 7.89 |
| $\delta(\text{H6})$ | 4.69 | 4.17 |
| | | |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | |
| | | |
| $\delta(\text{C1})$ | 166.3 | 168.8 |
| $\delta(\text{C2})$ | 121.8 | 122.6 |
| $\delta(\text{C3})$ | 137.8 | 137.7 |
| $\delta(\text{C4})$ | 121.7 | 121.7 |
| $\delta(\text{C5})$ | 145.8 | 147.1 |
| $\delta(\text{C6})$ | 55.1 | 65.7 |
| | | |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | 3.60 | 1.74 |

2.1.5.4 Komplexe mit Germanium(II)- und -(IV)halogeniden und Germanium(IV)-alkylen

2.1.5.4.1 Synthese

Die Reaktion silyl-^[45-47] und phosphanylsubstituierter^[48-53] Amine mit Germanium(II)- und (IV)-Verbindungen sind schon in der Vergangenheit Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen. Die Reaktionen der lithiierten 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A1**, **A2** und **1** sowie des 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** mit Germanium(II)- und (IV)halogeniden und von **A1**, **A2**, **1** und **2** mit Tetraethylgerman sollen hier untersucht werden.

Die Synthese der Germanium-Komplexe erfolgt durch Lithiierung der substituierten 2-Pyridylmethylamine **1**, **2**, **A1** und **A2** und der anschließenden Umsetzung mit Germanium(IV)- und Germanium(II)halogeniden (*Gleichung 2.29*).

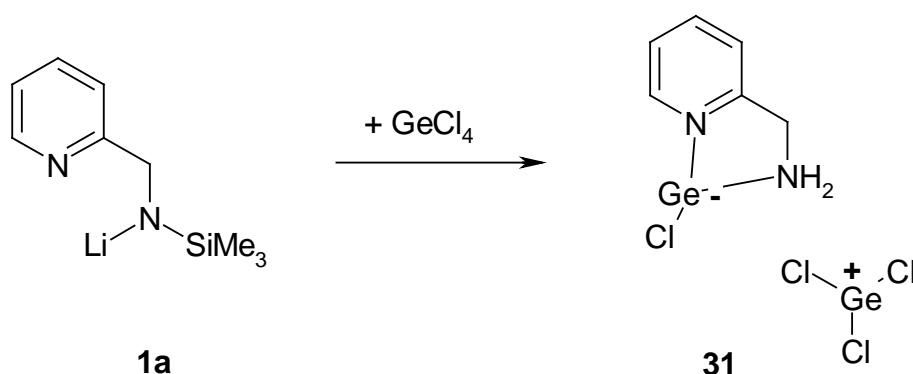


Gleichung 2.29: Umsetzung der Lithium-Salze von **A1** und **A2** mit Germanium(IV)chlorid und von **1** mit Germanium(II)chlorid unter Bildung der Verbindungen **28-30**.

Die Umsetzung des Lithium-2-pyridylmethyl-triisopropylsilylamids **A1a** und des Lithium-2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamids **A2a** mit Germanium(IV)chlorid führt quantitativ zu den Verbindungen **29** und **30**. Das Lithium-2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2a** reagiert mit Germanium(IV)chlorid zu einem unkontrollierbaren Produktgemisch. Im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können die

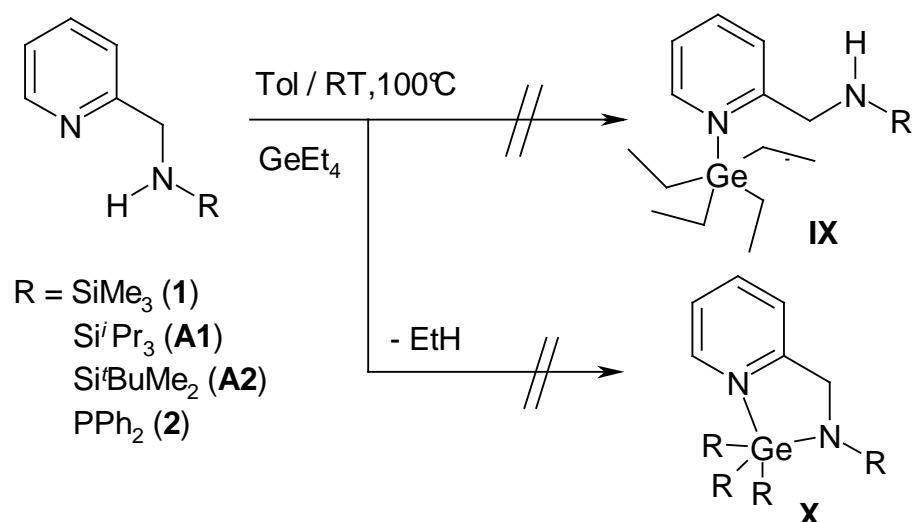
Signale von verschiedenen 2-Aminomethylpyridylspezies beobachtet, jedoch nicht zugeordnet werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment erkennt man die Bildung von vier verschiedenen Phosphor-Verbindungen.

Das Lithium-2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamid **1a** bildet mit Germanium(II)iodid den Komplex **28**. Ein anderes Produkt erhält man in sehr kleiner Ausbeute (<1%) bei der Umsetzung des Lithium-2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamids **1a** mit Germanium(IV)chlorid. Hier findet ein Verlust der Trimethylsilylgruppe (vermutlich als Me_3SiCl) und eine Protonierung des Amidstickstoffatoms unter Erhalt einer Aminogruppe statt (*Gleichung 2.30*). Das Wasserstoffatom kommt vermutlich aus einer Hydrolysereaktion. Das Germanium(IV) erfährt eine Reduktion zu Ge(II)^+ , das an das 2-Pyridylmethylamin koordiniert ist, und zu Ge(II)Cl_3^- , das als Gegenion zum Ladungsausgleich fungiert (**31**). Die Bildung von Verbindung **31** konnte anhand einer Kristallstruktur belegt werden.



Gleichung 2.30: Die Umsetzung des Lithium-2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamids **1a** mit Germaniumtetrachlorid führt in kleiner Ausbeute zu einer Reduktion des Germaniums, und unter Silylverlust und Hydrierung zur Bildung des primären Amines **31**.

Das Tetraethylgerman ist aufgrund seiner fehlenden Koordinationslücke hingegen kinetisch inert und bildet mit den Verbindungen **1**, **2** und **A1**, **A2** auch in der Hitze weder den Koordinations-Komplex **IX** noch die metallierte Verbindung **X** (*Gleichung 2.31*). Im NMR-Experiment kann kein Umsatz beobachtet werden.



Gleichung 2.31: Tetraethylgerman zeigt mit den sekundären Aminen **1**, **2**, **A1** und **A1** auch in der Hitze keine Bildung von Koordinatoverbindungen **IX** oder von metallierten Verbindungen **X**.

2.1.5.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **28-30** sind *Tabelle 2.10* zu entnehmen, die Numerierung der Atome ist aus *Abbildung 2.1* ersichtlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **29** zeigt, daß die Verschiebungen im Pyridylring im Bereich des freien 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamins **A1** liegen. Lediglich H2 und H3 weisen eine Verschiebung von 0.53 ppm bzw. 0.17 ppm in das hohe Feld auf. Die Methylenprotonen H6 zeigen eine Resonanz bei $\delta = 4.30$ und liegen damit um 0.16 ppm in das tiefe Feld verschoben. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment sieht man C1 bei $\delta = 152.5$, C3 bei $\delta = 139.8$ und C5 bei $\delta = 141.5$. Vergleicht man mit dem 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1**, so bedeutet das für C1 eine Verschiebung um 10.5 ppm in das hohe Feld, während C3 4.3 ppm tieffeldverschoben ist. Atom C5 ist um 7.6 ppm zum hohen Feld verschoben. Die Methylengruppe C6 zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 49.30$ und liegt damit nur um 1.1 ppm zum tiefen Feld verschoben. Der charakteristische Bereich metallierter 2-Pyridylmethyl-amine umfasst $\delta = 52$ bis etwa $\delta = 58$ ^[35]. Auch hier dürfte die sehr starke Entschirmung durch die Chloratome am Germanium die Tieffeldverschiebung durch die Metallierung kompensieren.

Das Siliciumatom wird im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bei $\delta = 16.84$ beobachtet. Dies stellt im Vergleich zu Verbindung **A1** eine starke Verschiebung von 10.8 ppm in das tiefe Feld dar und kann durch die stark entschirmende Wirkung der Chloratome am Germanium erklärt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **30** zeigt im Vergleich zum 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** eine deutliche Verschiebung von H2 um 0.71 ppm in das hohe Feld, bei $\delta = 6.35$. Die restlichen Protonen des Pyridylfragmentes liegen im Bereich des nichtmetallierten Amins **A2**. Die Methylenprotonen H6 sind bei $\delta = 4.18$ zu beobachten und weisen, verglichen mit dem 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** eine wesentlich geringere Tieffeldverschiebung als Verbindung **29** auf. Auch bei Verbindung **30** zeigt sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment die Verschiebung von C1 und C5 zum hohen Feld, während C3 eine Tieffeldverschiebung aufweist. Die Werte betragen, verglichen mit Verbindung **A2**, 10.6 ppm für C1, 3.8 ppm für C3 und 7.1 ppm für C5. Dies deckt sich nahezu mit den Verschiebungen von Verbindung **29** im Vergleich zu Verbindung **A1**. Auch die Tieffeld-Verschiebung der Methylengruppe C6 bei $\delta = 49.3$ von 1.1 ppm (im Vergleich zu **A2**) ist identisch mit der von Verbindung **29** verglichen mit **A1**.

Das Siliciumatom kann im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 18.2$ beobachtet werden, dies bedeutet eine Verschiebung um 9.2 ppm zum tiefen Feld im Vergleich zur Verbindung **A2**. Auch dieser Wert liegt im ähnlichen Bereich wie der von Verbindung **29**. Das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **28** zeigt, vermutlich aufgrund radikalischer Nebenprodukte, stark verbreiterte Signale (*Abbildung 2.11*), eine genaue Auswertung ist nicht möglich.

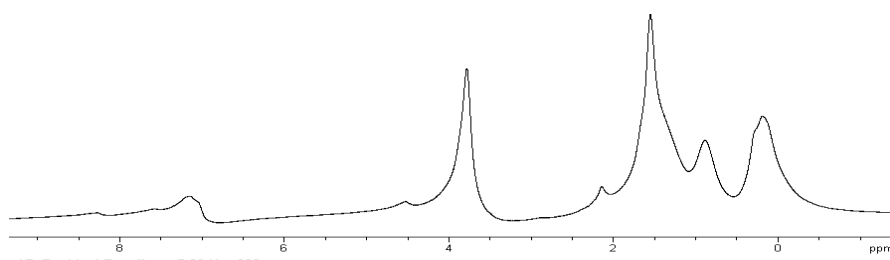


Abbildung 2.11: ^1H -NMR von Verbindung **29**. Die Signale zeigen eine starke Verbreiterung.

Auch im ^{13}C -NMR-Experiment sind die Signale der Verbindung **28** deutlich verbreitert, aber eine Zuordnung ist möglich. Im Pyridylfragment liegen C2 bis C5 bei ähnlichen Verschiebungen wie die Verbindungen **29** und **30**, C1 liegt jedoch bei $\delta = 163.4$ im Bereich der unmetallierten Verbindung **1**, und ist im Vergleich zu den Verbindungen **29** und **30** um 10.8 ppm in das tiefe Feld verschoben. Die Methylengruppe C6 liegt bei $\delta = 58.1$ und ist damit im Bereich metallierter 2-Pyridylmethylamine ^[35], im Vergleich zu Verbindungen **29** und **30** jedoch um 8.8 ppm zum tiefen Feld verschoben.

Tabelle 2.10: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **28** bis **30**

| | 28 | 29 | 30 |
|-------------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|
| Solvens | | C_6D_6 | C_6D_6 |
| $^1\text{H-NMR}$: | * [a] | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | * | 6.56 | 6.53 |
| $\delta(\text{H}3)$ | * | 6.98 | 7.16 |
| $\delta(\text{H}4)$ | * | 6.43 | 6.35 |
| $\delta(\text{H}5)$ | * | 8.41 | 8.36 |
| $\delta(\text{H}6)$ | * | 4.30 | 4.18 |
| $\delta(\text{NH})$ | - | - | - |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 163.4 | 152.5 | 152.6 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 124.1 | 123.8 | 123.7 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 140.9 | 139.8 | 139.5 |
| $\delta(\text{C}4)$ | 121.7 | 120.9 | 120.7 |
| $\delta(\text{C}5)$ | 143.0 | 141.5 | 141.8 |
| $\delta(\text{C}6)$ | 58.1 | 49.4 | 49.3 |

| | | | |
|------------------------|--|------|------|
| $^{29}\text{Si-NMR}$. | | 16.8 | 18.2 |
|------------------------|--|------|------|

[a]: Aufgrund starker Verbreiterung der Resonanzen keine Auswertung möglich.

2.1.5.4.3 Molekülstruktur von 31

In *Abbildung 2.12* sind die Struktur und Atomnummerierung sowie die Bindungslängen und –winkel von Verbindung **31** dargestellt. Die koordinativen Bindungen von Ge1 zu den Stickstoffatomen N2 und N1 besitzen eine Länge von 204.8 pm bzw. 204.5 pm. Der Abstand Ge1-Cl1 beträgt 228.6 pm. Eine geringe sterische Spannung im Molekül zeigt sich an der Bindungslänge C6-C1 mit 149.6 pm und dem Bindungswinkel N2-C6-C1 mit 108.21°. Im Schnitt beträgt die Länge der sterisch gespannteren Bindung bei dieser Substanzklasse etwa 152 pm, der Bindungswinkel ca. 113°. Der Bindungswinkel N2-Ge1-N1 ist mit 78.75° auffällig klein.

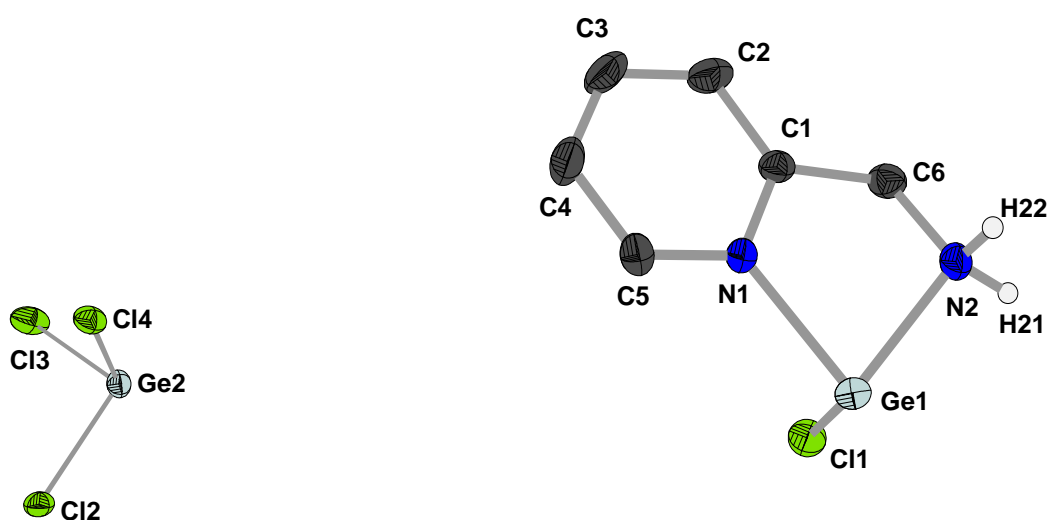


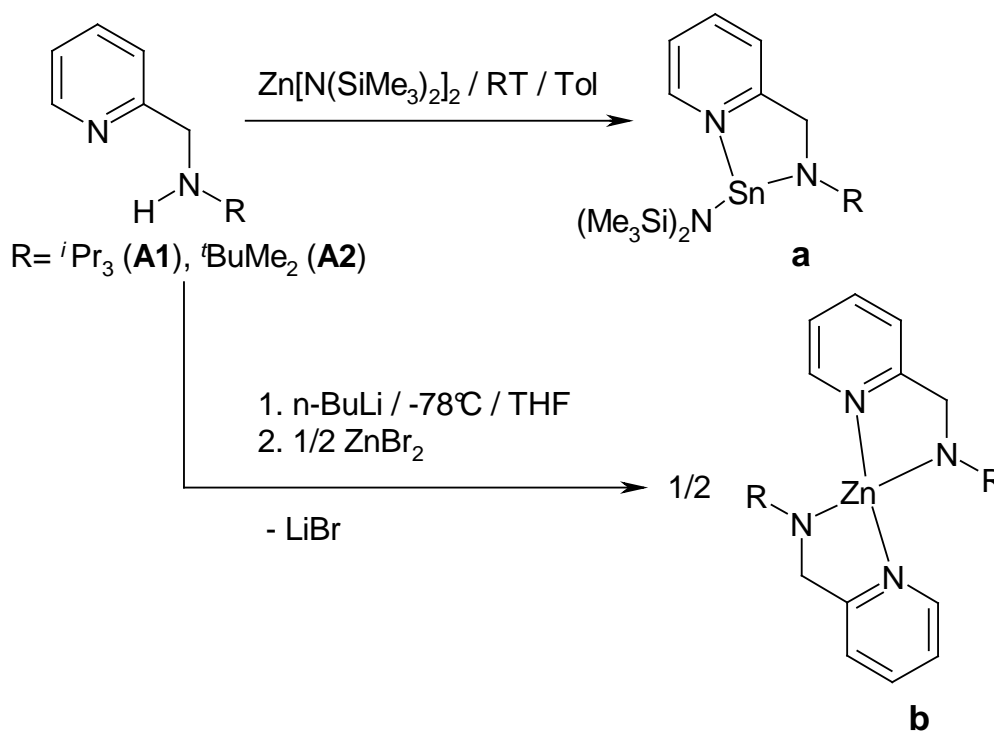
Abbildung 2.12: Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **31**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome H21 und H22 werden mit willkürlichen Radien dargestellt, die restlichen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Bindungslängen [pm]: Ge1-N2 204.8(3); Ge1-N1 204.5(3); Ge1-Cl1 228.6(9); N2-C6 147.8(4); C6-C1 149.6(4); C1-N1 134.8(4); N1-C5 134.7(5); C5-C4 136.5(5); C4-C3 137.3(6); C3-C2-138.6(6); C2-C1

137.8(5); Ge2-Cl2 233.6(9); Ge2-Cl4 228.1(9); Ge2-Cl3 226.8(11); Bindungswinkel [°]: N2-Ge1-N1 78.45(12); N1-Ge1-Cl1 90.89(8); N2-Ge1-Cl1 91.29(10); N2-C6-C1 108.21(3); C6-C1-N1 114.76(3); C6-C1-C2 124.79(3); C1-C2-C3 118.59(4); C2-C3-C4 120.35(4); C3-C4-C5 118.89(4); C4-C5-N1 121.12(4); C5-N1-C1 120.59(3); C5-N1-Ge1 123.13(2); Cl2-Ge2-Cl3 95.45(4); Cl2-Ge2-Cl4 95.58(3); Cl4-Ge2-Cl3 96.34(4);

2.1.5.5 Reaktionen mit Zinn(II)chloriden und Zinn- und Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

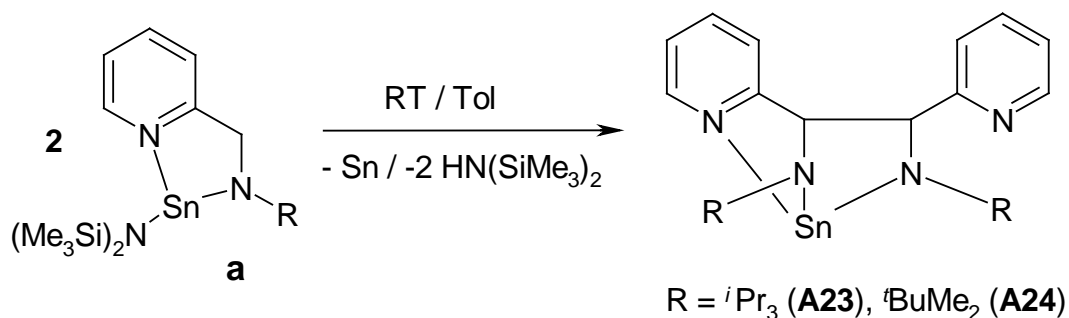
2.1.5.5.1 Einleitung

Die Bildung von Zinn- und Zink-metallierten 2-Pyridylmethyltrialkylsilylaminen wurde bereits von *Westerhausen et al.* untersucht ^[35]. Bei der Umsetzung der 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A1** und **A2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] führt zu metallierten Komplexen des Typs **a**, bei der Reaktion der Verbindungen **A1** und **A2** mit n-Butyllithium und einem halben Äquivalent Zink(II)bromid erhält man metallierte Komplexe des Typs **b** (Gleichung 2.32).



Gleichung 2.32: Bildung von Komplexen des Typs **a** bei der Umsetzung von den (trialkylsilyl)-2-pyridylmethylaminen **A1** und **A2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und des Typs **b** bei der Lithierung und anschließenden Umsetzung mit Zink(II)bromid.

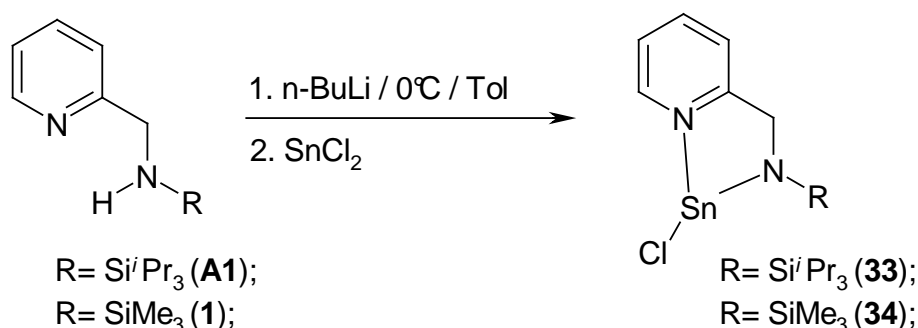
Die metallorganischen Verbindungen des Types **a** sind bei Raumtemperatur jedoch nicht stabil, sie reagieren unter Bildung von elementarem Zinn und der C-C-gekuppelten Produkte **A23** und **A24** weiter ^[61] (Gleichung 2.33).



Gleichung 2.33: Weiterreaktion der Komplexe vom Typ **a** unter Bildung der C-C-gekuppelten Produkte **A23** und **A24**.

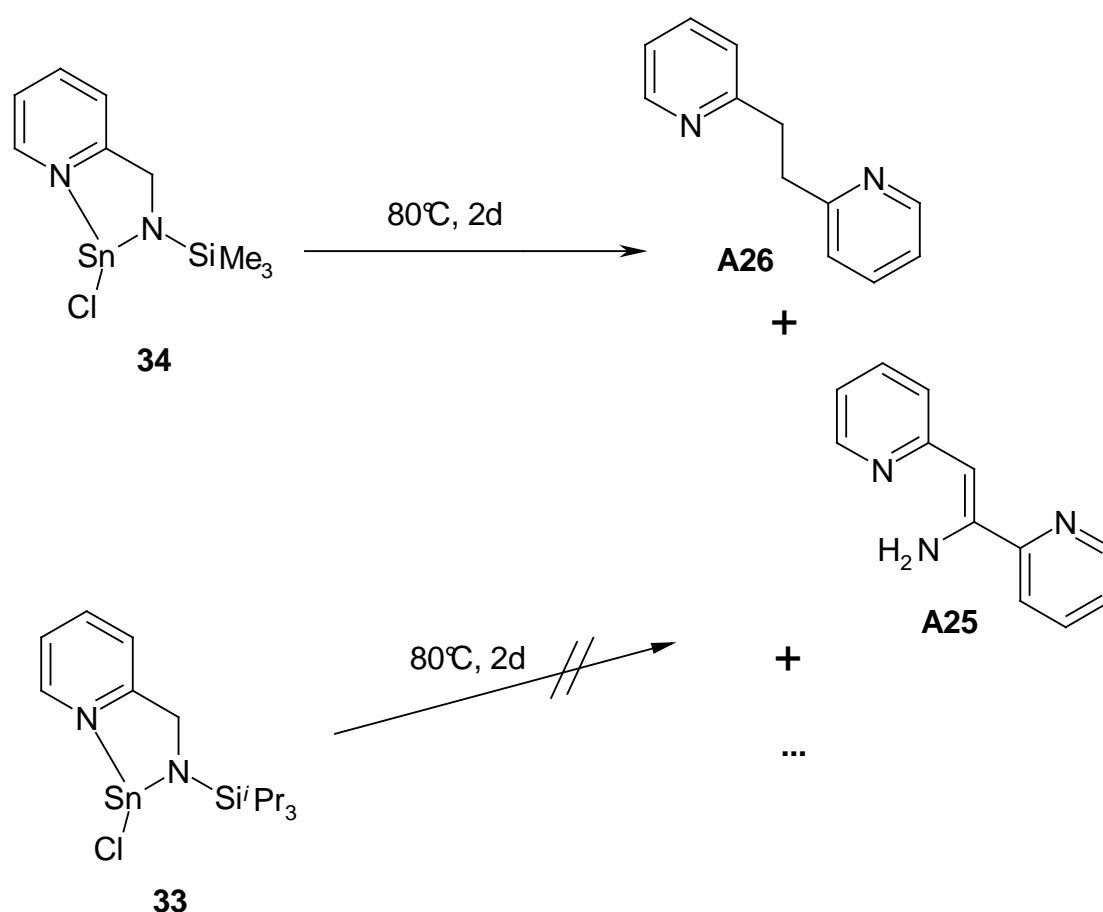
2.1.5.5.2 Synthese und Reaktivität

Die Darstellung der Chlor-zinn(II)-2-pyridylmethyltrialkylsilylamide **33** und **34** erfolgt durch die Lithiierung der jeweiligen 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A1** und **1** und der weiteren Umsetzung mit Zinn(II)chlorid. Die Reaktion führt ohne im NMR erkennbare Nebenprodukte zu den metallierten Komplexen **33** und **34** (Gleichung 2.34).



Gleichung 2.34: Darstellung der Chlor-zinn(II)-(trialkylsilyl)(2-pyridylmethylamide **33** und **34** durch Umsetzung der Lithiate von **A1** und **1** mit Zinn(II)chlorid.

Wird das Chlor-zinn(II)-(trimethylsilyl)(2-pyridylmethylamid **34** für 2 Tage auf 80°C erhitzt, so verschwindet im NMR-Spektrum das Methylen-Signal der metallierten Verbindung. Die Ergebnisse der NMR-Experimente deuten darauf hin, daß ein Gemisch aus mehreren Verbindungen entsteht, von denen zwei identifiziert werden können. Als erste Verbindung entsteht (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen ^[35] **A25**. Hier kuppeln zwei Moleküle Chlor-zinn(II)-(trimethylsilyl)(2-pyridylmethylamid **34** unter Silyl- und Amin-Verlust. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um 1,2-Di(2-pyridyl)ethan ^[33] **A26** (Gleichung 2.35).

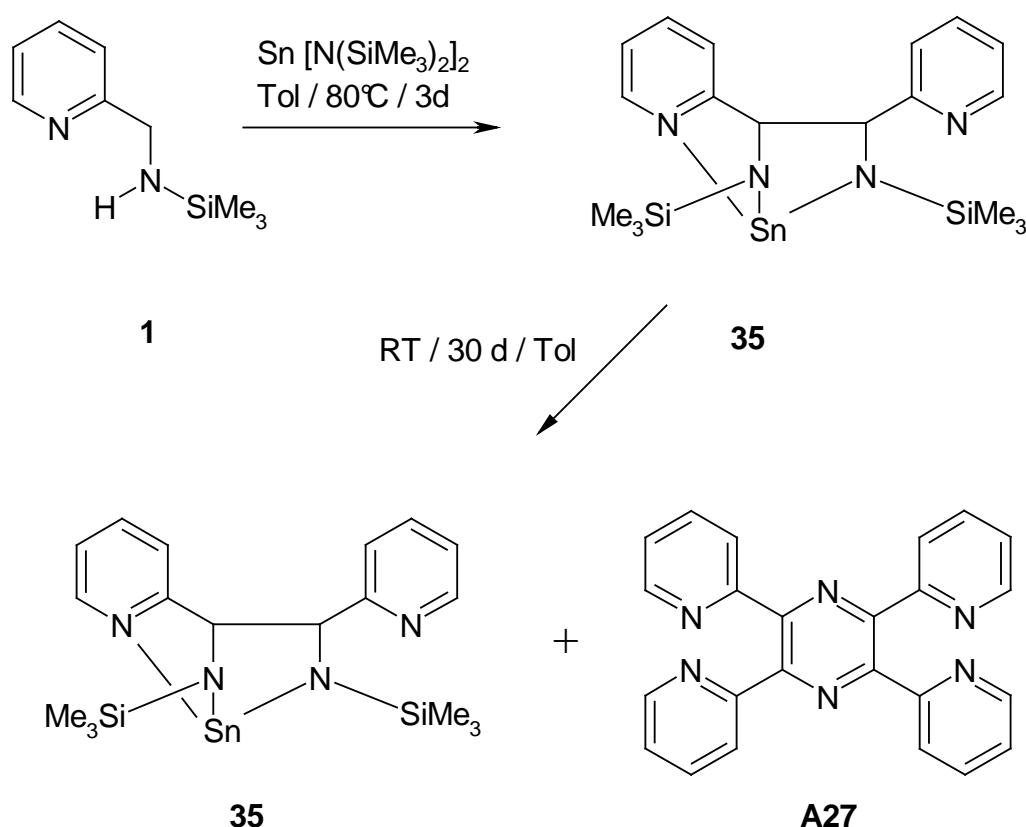


Gleichung 2.35: Reaktion von Chlor-zinn(II)-(trimethylsilyl)(2-pyridylmethylamid **34** und Chlor-zinn(II)-(triisopropylsilyl)-2-pyridylmethylamid **33** in der Hitze.

Das Chlor-zinn(II)-(triisopropylsilyl)-2-pyridylmethylamid **33** zeigt auch nach längerem Erhitzen auf 80°C im NMR keine Reaktion (Gleichung 2.35). Dies ist durch die wesentlich geringere Tendenz der Triisopropylsilyl-Gruppe zur Wanderung und Abspaltung wegen der größeren sterischen Abschirmung zu erklären.

Bei der Umsetzung von Lithium-2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamid **1a** mit Blei(II)-chlorid entsteht schon bei Raumtemperatur ein Gemisch aus mehreren Verbindungen. Neben 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **A26**, die auch bei der Umsetzung mit Zinn(II)chlorid auftreten, sind im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum noch zwei Blei-gekuppelte Verbindungen mit Resonanzen im typischen Bereich zu sehen, die aber wegen der vielen Nebenprodukte nicht näher charakterisiert werden können.

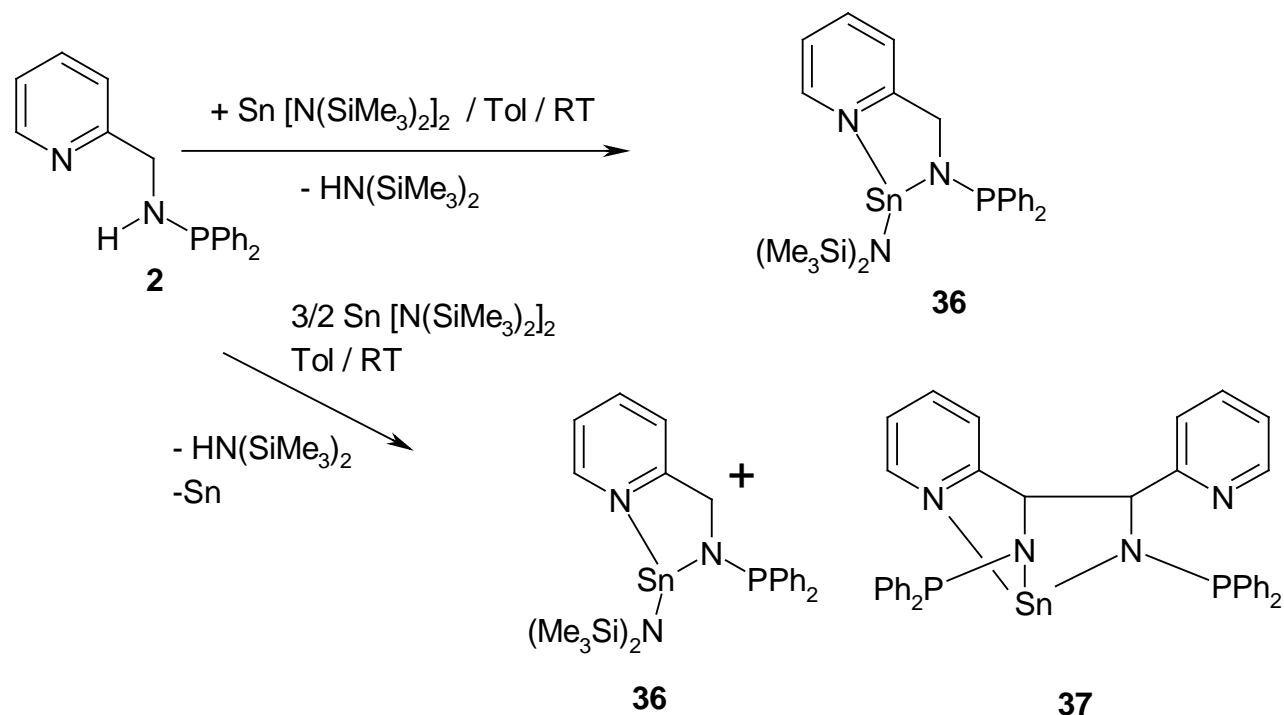
Wird 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei 80°C umgesetzt, entsteht die C-C-gekuppelte Verbindung **35**, wobei der metallierte Ligand nicht beobachtet wird. Lässt man die Lösung von **35** mehrere Wochen bei Raumtemperatur stehen, bilden sich farblose Kristalle von **A27**, die über eine Röntgen-Strukturanalyse identifiziert werden können (Gleichung 2.36). Ob die Bildung von **A27** über einen ionischen oder radikalischen Reaktionsweg erfolgt und welcher Mechanismus dabei stattfindet, ist bis jetzt noch ungeklärt.



Gleichung 2.36: Oxidative Kupplung von **1** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei 80°C zum Produkt **35** und Weiterreaktion bei Raumtemperatur zu einem Gemisch aus **35** und **A27**.

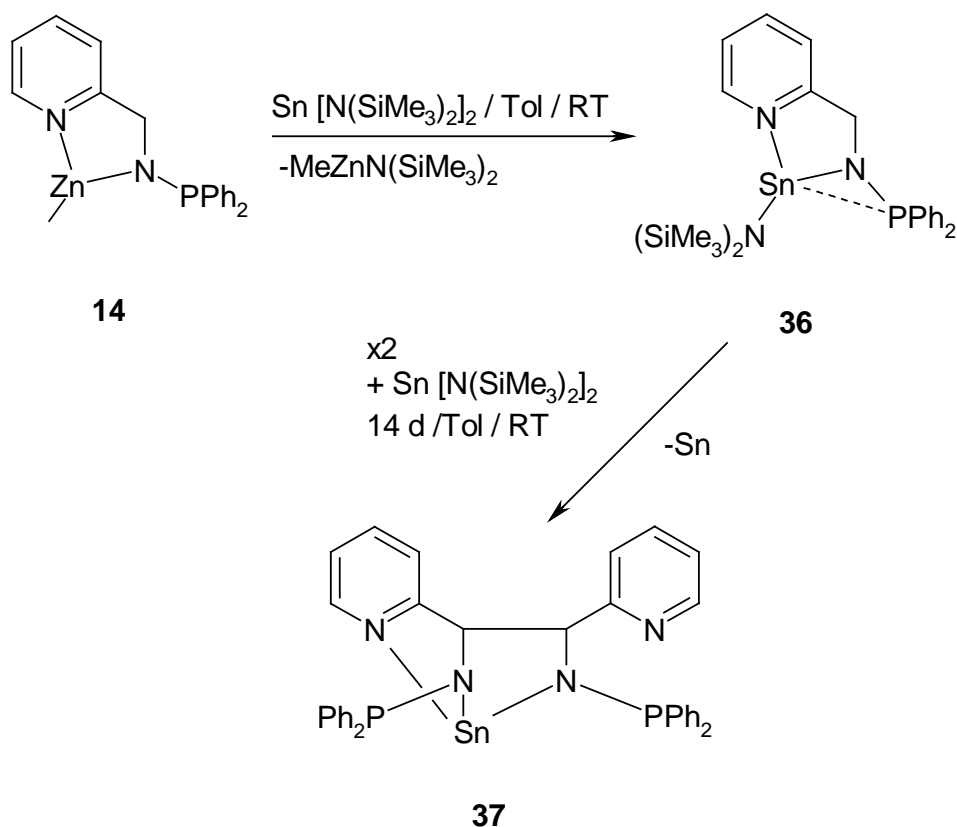
Westerhausen et al. konnte diesen Verbindungstyp, allerdings mit aliphatischem C₄N₂-Ring, schon als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink beobachten, wo diese Verbindung als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit Dimethylzink entsteht. Hier wird als Mechanismus die Reaktion zweier C-C-gekuppelter Moleküle über C-N-Aktivierung angenommen ^[11]. Die Verbindung **A27** wurde bereits vor 46 Jahren erstmals von *Goodwin et al.* ^[62] dargestellt. *Okamoto et al.* berichten von der Bildung von **A27** aus einem 2-Aminomethylpyridin-Co(II)-Komplex durch Oxidation mit Luftsauerstoff im wässrigen Milieu, wobei ein radikalischer Reaktionsweg vorgeschlagen wird ^[63].

Setzt man 2-Pyridylmethyl-diphosphanylamin **2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei Raumtemperatur äquimolar um, so erhält man quantitativ den metallierten Komplex Bis(trimethylsilyl)amido-zinn(II)-(diphenylphosphanyl)(2-pyridylmethyl)amid **36**, der auch nach längerer Zeit keine oxidative C-C-Kupplung zeigt. Ändert man das Verhältnis Ligand:Zinn-bis(amid) auf 1:1.5 und führt die Reaktion ebenfalls bei Raumtemperatur durch, so entsteht erst nur **36**, nach wenigen Tagen beginnt jedoch Zinn auszufallen und man erhält ein Gemisch aus Verbindung **36** und der Zinn-gekuppelten Verbindung Zinn(II)-1,2-bis(diphenylphosphanyl-amido)-1,2-dipyridyl-ethan **37**. Versucht man die C-C-Kupplungsreaktion zu beschleunigen, stellt man fest, daß bei 80°C das C-C-gekuppelte Produkt **37** entsteht (*Gleichung 2.37*).



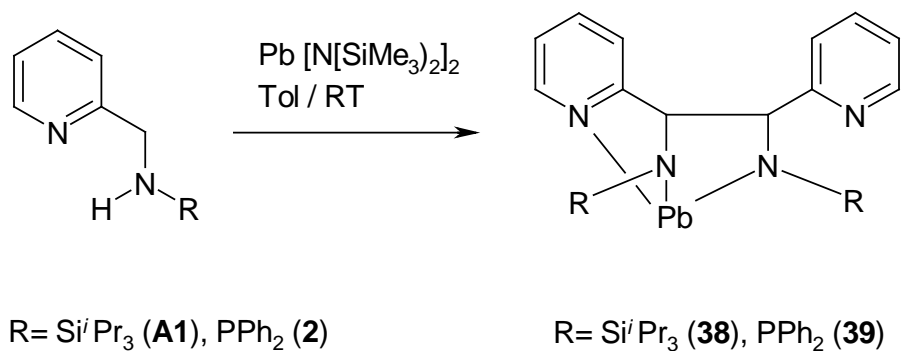
Gleichung 2.37: Reaktion von **2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]. Bei RT und stöchiometrischem Einsatz bildet sich der metallierte Komplex **36**. Bei Zusatz einer 1.5-fachen Menge Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] findet bei RT teilweise oxidative C-C-Kupplung statt und es entsteht ein Gemisch aus der metallierten Verbindung **36** und dem Kupplungsprodukt **37**.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Zinn-gekuppelten Verbindung **37** ist die Umsetzung des 1/1-Zink-Komplexes **14** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] im Überschuß: Durch das edlere Zinn findet zunächst ein Metallaustausch statt, Methylzink(II)-[bis(trimethylsilyl)amid] wird abgespalten (*Gleichung 2.38*). Es entsteht die metallierte Verbindung **36**, die langsam mit weiterem Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] zur C-C-gekuppelten Verbindung **37** weiterreagiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in *Kapitel 2.1.5* erwähnten Abhängigkeit der oxidativen C-C-Kupplung vom Normalpotential des Metalles.



Gleichung 2.38: Metallaustausch von 1/1-Zn-Komplex mit anschließender C-C-Kupplung

Bei den Umsetzungen der substituierten 2-Pyridylmethyamine **A1** und **2** mit Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] kann die metallierte Stufe nicht beobachtet werden (Gleichung 2.39). Die Reaktion läuft schon bei Raumtemperatur bis zu den C-C-gekoppelten Produkten **38** und **39** durch. Auch hier zeigt sich, daß Blei reaktiver ist als Zinn.



Gleichung 2.39: Umsetzung von **A1** und **2** mit Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]. Hier findet schon bei RT eine vollständige Reaktion zu den C-C-gekoppelten Produkten **38** und **39** statt.

2.1.5.5.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **33** bis **39** sind *Tabelle 2.11* zu entnehmen, die Numerierung der Atome ist in *Abbildung 2.1* ersichtlich. Das ^1H -Spektrum von Verbindung **33** zeigt für die Ringprotonen H2 bis H4 Verschiebungen, die sehr ähnlich den der Ringwasserstoffatome der Germaniumkomplexe **29** und **30** sind. Eine Ausnahme bildet H5, das bei Verbindung **33** 0.72 ppm zum hohen Feld verschoben ist ($\delta = 7.69$). Eine starke Tieffeldverschiebung wird dagegen bei den Methylenprotonen H6 ($\delta = 5.07$) beobachtet, welche bei Verbindung **33** im Vergleich zu **20** und **30** 0.77 ppm beträgt. Vergleicht man das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **33** mit dem Komplex **28** so stellt man fest, daß alle Werte für C1 bis C6 im gleichen Bereich liegen und nur geringfügige Verschiebungen aufweisen. So erscheint C6 bei Verbindung **33** bei $\delta = 57.2$ und ist damit um lediglich 0.9 ppm zum hohen Feld hin verschoben. Einen drastischen Unterschied kann man jedoch beim Vergleich der $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten feststellen: Während das Siliciumatom bei Verbindung **28** eine Resonanz bei $\delta = 15.3$ zeigt, weist das Silicium von **33** eine Tieffeldverschiebung von 6.2 ppm auf und erscheint bei $\delta = 9.1$. Im ^{119}Sn -Spektrum erscheint das Zinn von Verbindung **33** bei $\delta = 61.2$.

Verglichen mit **33** liegen die Werte von Verbindung **34** nahezu deckungsgleich. Im ^1H -NMR-Spektrum weist nur H6 mit $\delta = 4.86$ eine Verschiebung 0.21 ppm zum hohen Feld hin auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment erscheint C6 bei $\delta = 56.4$, das Siliciumatom zeigt Resonanz bei $\delta = 9.1$. Das Zinn liegt mit $\delta = 65.8$ ebenfalls im Bereich von **33**.

Die Zinn-metallierte Verbindung **36** zeigt im ^1H -NMR-Experiment Verschiebungen in das hohe Feld für die Pyridyl-Protonen H2, H3 und H6 im Vergleich zu Verbindung **33** und **34**. Nur H5 weist eine Verschiebung in das hohe Feld auf. Die Pyridylkohlenstoffatome C1 bis C6, liegen im selben Bereich wie bei den Verbindungen **33** und **34**. Im Vergleich zum freien Liganden **2** weist die Methylengruppe C6 eine erstaunlich geringe Verschiebung um nur 4.3 ppm in das tiefe Feld auf. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 43.5$. Es sind Zinn-Satelliten der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn zu beobachten, die eine Kopplungskonstante von $^1J(\text{P-Sn}) = 524$ Hz aufweisen (*Abbildung 2.13*). Der hohe Wert der Kopplungskonstante deutet auf eine direkte Bindung des Phosphors mit dem Zinn

hin Das ^{119}Sn -NMR zeigt Resonanz bei $\delta = 57.0$ und liegt damit im erwarteten Bereich [61].

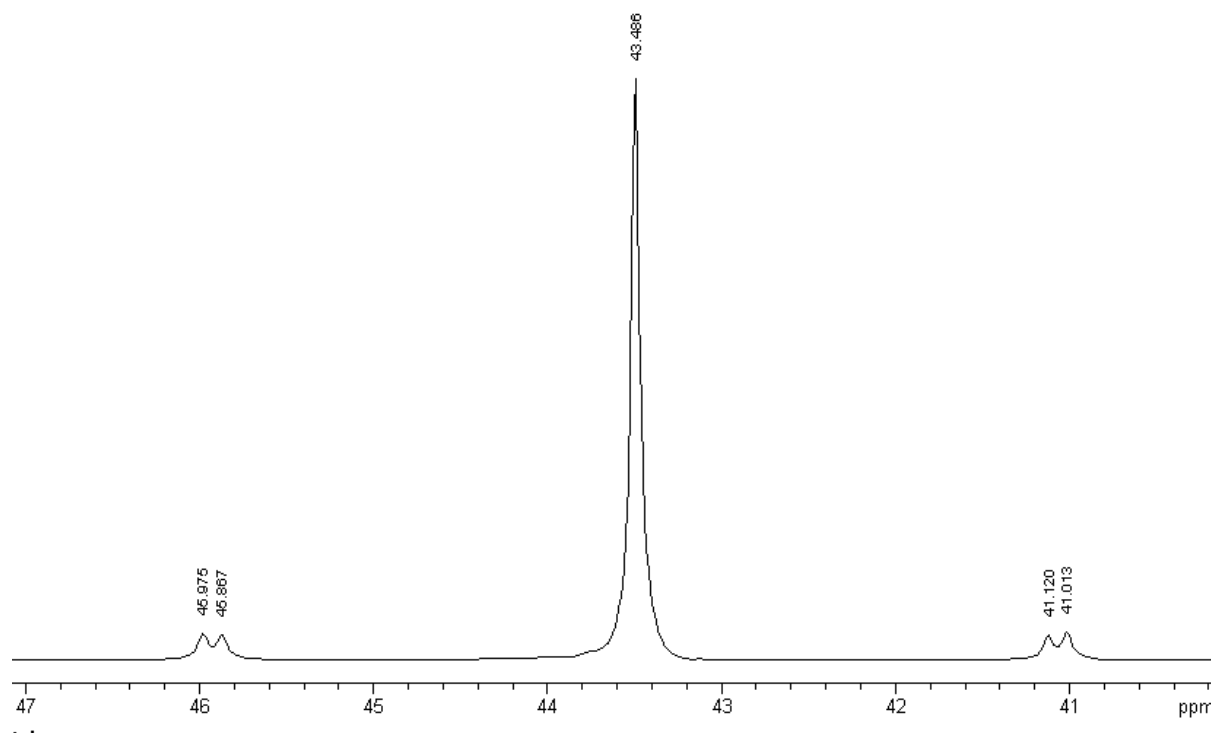


Abbildung 2.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Verbindung **36**. Man erkennt die zwei Satelliten der beiden Zinn-Isotope. Die Satelliten besitzen eine Kopplungskonstante $^1J(\text{P-Sn}) = 524$ Hz.

Die Zinn-gekoppelte Verbindung **35** zeigt im ^1H -NMR für die Pyridylprotonen Verschiebungen im typischen Bereich dieser Verbindungsklasse, H6 ist jedoch etwas zum tiefen Feld hin verschoben. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt die gleiche Tendenz, hier liegen die Werte für C1 bis C6 im ähnlichen Bereich wie bei den Verbindungen **A23** und **A24**. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt mit $\delta = 2.1$ durch den abschirmenden Effekt der Methylgruppen eine erstaunlich starke Verschiebung in das hohe Feld, die Verbindungen mit *Tert*-butyldimethylsilyl- und Triisopropylsilylrest zeigen Resonanz bei $\delta = 7.5$ bzw. $\delta = 5.0$. Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 62.6$ im erwarteten Bereich.

Das ^1H -NMR-Experiment von **37** zeigt die Pyridyl-Protonen H1 bis H5 im Vergleich zur Zinn-gekoppelten Verbindung **A23** im typischen Bereich. Auch das Methylen-Proton H6 liegt mit $\delta = 5.02$ im gleichen Bereich wie bei Verbindung **A23** mit $\delta = 5.06$. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen für die Atome C1 bis C5 im Bereich der C-C-gekoppelten Verbindungen. Im Vergleich zur Zink-gekoppelten Verbindung

18 zeigt C6 jedoch eine deutliche Verschiebung um 7.1 ppm in das tiefe Feld. Diese Tendenz wurde bereits von *Westerhausen et al.* für die Zink- und Zinngekoppelten 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A1** und **A2** beobachtet [35]. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt eine Resonanz bei $\delta = 48.6$ und Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante ($^2J(\text{P-Sn}) = 175 \text{ Hz}$) (*Abbildung 2.14*) die wesentlich kleiner ist als bei Verbindung **36** ($^1J(\text{P-Sn}) = 524 \text{ Hz}$). Das ^{119}Sn -NMR zeigt Resonanz bei $\delta = 56.9$. Im ^1H -NMR-Experiment von Verbindung **38** zeigen die Pyridylprotonen eine Verschiebung, die im Bereich der Zinn-gekoppelten Verbindung **A23** liegen, H6 jedoch zeigt mit $\delta = 5.50$ eine Tieffeld-Verschiebung um 0.5 ppm. Die Atome C1 bis C5 liegen im Bereich gekoppelter 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine [35]. Das C6-Atom liegt mit $\delta = 64.2$ im Vergleich zur Zinn-gekoppelten Verbindung **A23** um 2.8 ppm zum hohen Feld hin verschoben und damit deckungsgleich zum freien gekoppelten Amin **A1** mit $\delta = 64.3$. Dies ist ungewöhnlich, da eigentlich eine deutliche Tieffeld-Verschiebung erwartet würde, analog zur Zinn-gekoppelten Verbindung **A28** mit $\delta = 73.2$ [61].

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die für die metallierten-gekoppelten Verbindungen typische Verschiebung zum hohen Feld, mit $\delta = 5.0$ jedoch um 2.5 ppm mehr als die Zinn-gekoppelte Verbindung **A28** [61] und sogar um 1.66 ppm mehr als die Zinn-gekoppelte Verbindung **A15** [11].

Das Blei-gekoppelte 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **39** zeigt im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen, die im Bereich der Verbindung **37** liegen. Bei der Verschiebung der Methylengruppe C6 mit $\delta = 68.2$ zeigt sich im Vergleich zur Verbindung **37** mit $\delta = 75.4$ eine Verschiebung um 7.2 ppm in das tiefe Feld, hervorgerufen durch den Phosphorliganden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt Resonanz bei $\delta = 41.1$ und damit im Vergleich zur Zinn-gekoppelten Verbindung **37** eine Verschiebung um 7.5 ppm zum hohen Feld hin.

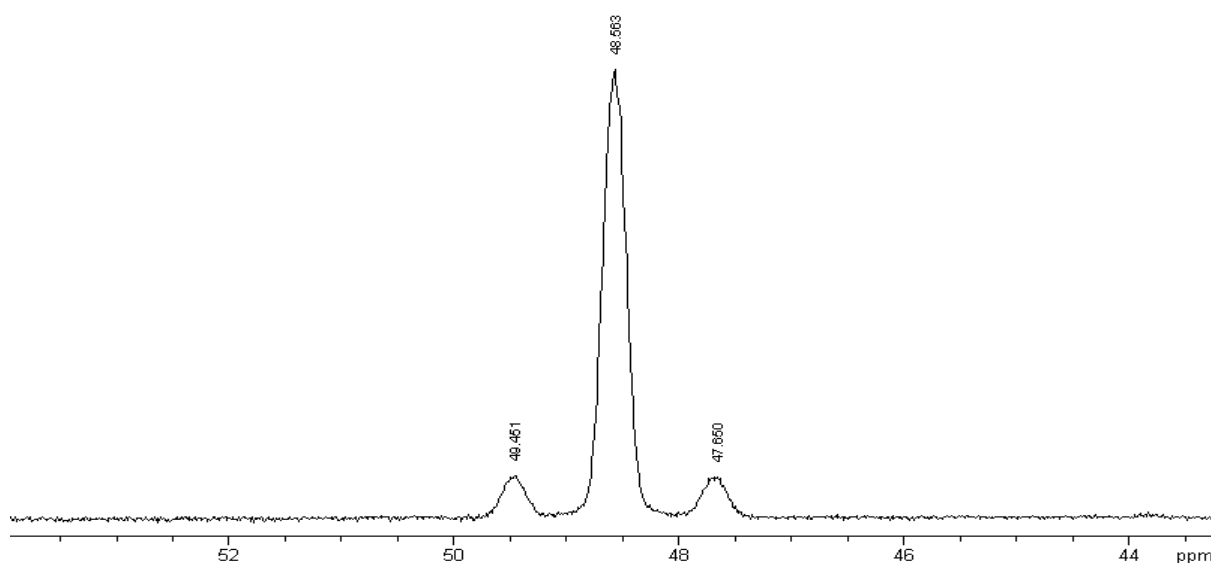


Abbildung 2.14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Verbindung **37**. Die Zinn-Satelliten besitzen eine Kopplungskonstante $^2J(\text{P-Sn}) = 175$ Hz.

Tabelle 2.11: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **24- 40**

| | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 |
| ^1H -NMR: | | | | | | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 6.63 | 6.68 | 6.60 | 6.30 | 6.65 | 6.67 | 6.87 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 6.88 | 6.99 | 7.42 | 6.64 | 7.00 | 7.29 | * [a] |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.37 | 6.53 | 6.57 | 6.15 | 6.88 | 6.59 | 6.58 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 7.69 | 7.75 | 8.14 | 7.93 | 8.01 | 8.42 | 7.75 |
| $\delta(\text{H}6)$ | 5.07 | 4.86 | 5.19 | 4.65 | 5.02 | 5.50 | 5.12 |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | | | | | | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 165.6 | 166.0 | 166.4 | 165.7 | 164.5 | 165.0 | 161.6 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 122.5 | 122.7 | 121.5 | 122.0 | 122.4 | 122.4 | 122.3 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 139.1 | 138.9 | 136.0 | 138.3 | 136.8 | 134.8 | 140.0 |

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta(\text{C4})$ | 121.0 | 121.6 | 121.0 | 121.5 | 121.3 | 121.0 | 121.3 |
| $\delta(\text{C5})$ | 144.3 | 144.2 | 146.1 | 145.1 | 146.4 | 148.6 | 148.5 |
| $\delta(\text{C6})$ | 57.2 | 56.4 | 72.5 | 55.4 | 75.4 | 64.2 | 68.2 |
| | | | | | | | |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - NMR. | 9.15 | 9.1 | 2.1 | - | - | 5.0 | - |
| | | | | | | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | - | - | | 43.5 | 48.6 | - | 41.1 |
| | | | | | | | |
| ^{119}Sn - NMR: | 61.2 | 65.8 | 62.6 | 57.0 | 56.9 | - | - |

[a]: Die Protonenresonanz kann aufgrund von Überlagerung mit dem Phenylrest nicht beobachtet werden.

2.1.5.5.4 Molekülstruktur von 37

Die Molekülstruktur von **37** sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 2.15* zu entnehmen. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **37** sind in *Tabelle 2.12* aufgelistet.

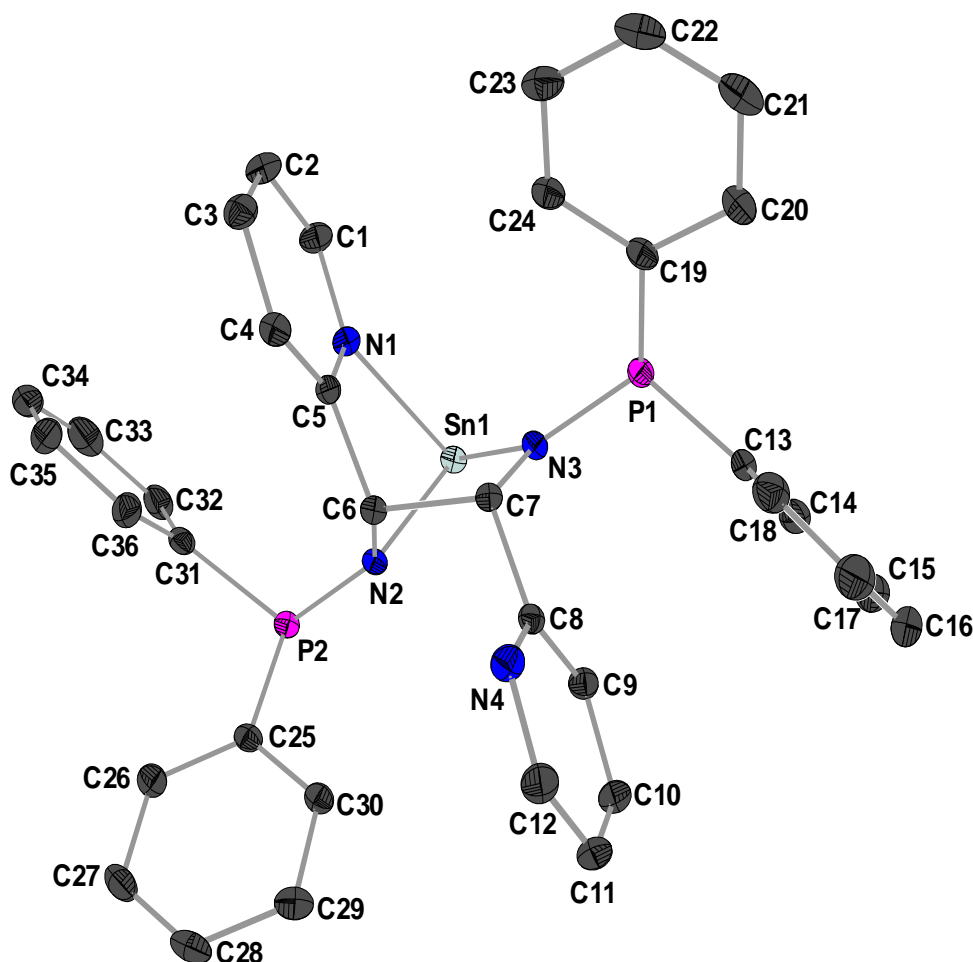


Abbildung 2.15: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **37**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die zentrale Struktureinheit bildet ein C₂-N-Sn-N- Fünfring, der eine envelope-Konfiguration aufweist. Die Pyridylringe stehen in *trans*-Stellung zur zentralen Ringebene. Das Zinnatom ist pyramidal von drei Stickstoffatomen umgeben. Die geometrischen Parameter deuten einen signifikanten s-Anteil des freien Elektronenpaares am Zinn an. Die Bindungsabstände zu den endozyklischen N-Atomen betragen 211.6 pm zu N2 und 209.7 pm zu N3. Sie liegen damit im Bereich

des *S,S*-Zinn(II)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethans **A23** [61]. Die koordinative Bindung zu N1 ist 246.7 pm lang und damit um 7.9 pm länger als bei Verbindung **A**. Dies ist auf den verminderten Platzbedarf des Diphenylphosphanyligenanden und damit auf einen geringeren sterischen Druck zurückzuführen. Die durch die oxidative C-C-Kupplung gebildete Bindung C7-C6 ist mit einer Länge von 156.5 pm im Vergleich zur silylierten Verbindung **A23** mit 157.1 pm nur wenig verkürzt. Die Bindungslängen der endozyklischen Bindungen C7-N3 und C6-N2 betragen 146.6 pm bzw. 147.2 pm. Ein deutliches Zeichen für den geringen sterischen Druck sind die im Vergleich zu **A23** langen Bindungen C6-C5 mit 152.2 pm und C7-C8 mit 151.8 pm. Die Abstände zu den Phosphorliganden haben Werte von 168 pm für P2-N2 und 168.1 pm für P1-N3 und sind damit nahezu identisch.

Die Bindungswinkel im Fünfring betragen 79.2° für N2-Sn-N3, 114.3° für Sn-N3-C7, 106.4° für N3-C7-C6 und 103.8° für C6-N2-Sn. Der Torsionswinkel der Wasserstoffatome H6 und H7 beträgt 68.2° (Abbildung 2.16).

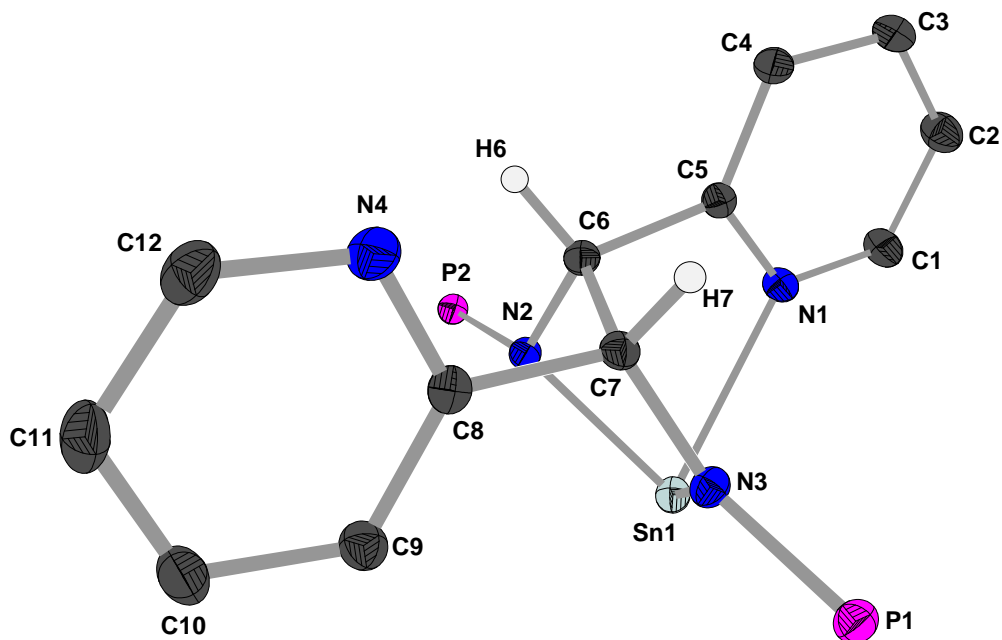


Abbildung 2.16: Blick entlang der durch die C-C-Kupplung neu geknüpften Bindung C6-C7. Der Torsionswinkel der Protonen H6 und H7 beträgt 68.2°. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Phenylreste und die restlichen Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **37**

| <i>Bindungslängen</i> <i>[pm]:</i> | | <i>Bindungswinkel [°]</i> | |
|---------------------------------------|-----------|---------------------------|------------|
| Sn1-N1 | 246.7(15) | N2-Sn1-N3 | 79.2(6) |
| Sn1-N2 | 211.6(14) | N1-Sn1-N3 | 79.46(6) |
| Sn1-N3 | 209.7(15) | N1-Sn1-N2 | 72.81(5) |
| N3-C7 | 146.6(2) | Sn1-N3-C7 | 114.31(11) |
| C7-C6 | 156.5(2) | N3-C7-C6 | 106.47(14) |
| C6-N2 | 147.2(2) | C7-C6-N2 | 106.79(14) |
| C6-C5 | 152.2(2) | N3-C7-C8 | 115.52(14) |
| N2-P2 | 168.0(15) | N2-C6-C5 | 111.51(14) |
| P2-C31 | 185(2) | C6-N2-Sn1 | 103.85(10) |
| P2-C25 | 183.3(19) | C6-N2-P2 | 125.54(12) |
| C7-C8 | 151.8(2) | C25-P2-C31 | 99.59(9) |
| N3-P1 | 168.1(15) | C7-N3-P1 | 127.48(12) |
| P1-C13 | 184(2) | C19-P1-C13 | 100.42(9) |
| P1-C19 | 184.3(19) | | |

2.1.5.6 Bildung einer biradikalischen Verbindung bei der Umsetzung von 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

2.1.5.6.1 Einleitung

Biradikalen wird eine wichtige Rolle bei Bindungsbruch und –bildung zugeschrieben ^[64]. Die meisten organische Biradikale besitzen nur eine sehr kurze Lebensdauer, als Beispiele seien hier Trimethylen-methyl (**A29**), Cyclobutan-1,3-diyl (**A30**) und Cyclopentan-1,3-diyl (**A31**) genannt (*Abbildung 2.14*). Durch geeignete Wahl der Substituenten am Zentralatom war es sogar möglich, einige Biradikale spektroskopisch zu untersuchen ^[65]. Ein stabiles Biradikal, das 1.3-Diphospha-cyclobutan-2,4-diyl $\text{Mes}^*\text{P}(\mu\text{-CCl})_2\text{Mes}^*$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tert-bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**A32**) wurde 1995 von *Niecke et al.* vorgestellt ^[66] (*Abbildung 2.14*), die Darstellung weiterer stabiler Biradikale auf der Basis eines C_2P_2 -Ringes folgten ^[67]. Borhaltige Biradikaloide vom Typ der Verbindung **A33** wurden von *Bertrand et al.* dargestellt und auf ihre Reaktivität hin untersucht ^[68] (*Abbildung 2.17*). Auch Biradikale der Elemente der Gruppe 14 sind bekannt, als Beispiel sei hier das Pentastanna[1.1.1]propellan $\text{Sn}_5(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Et}_2)_6$ genannt ^[69].

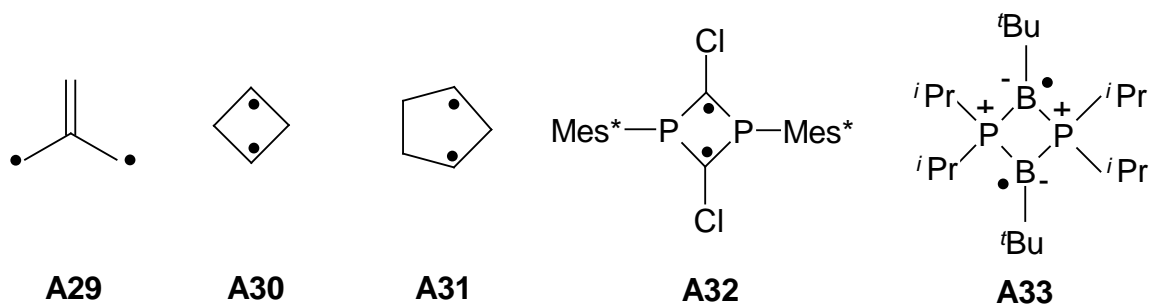
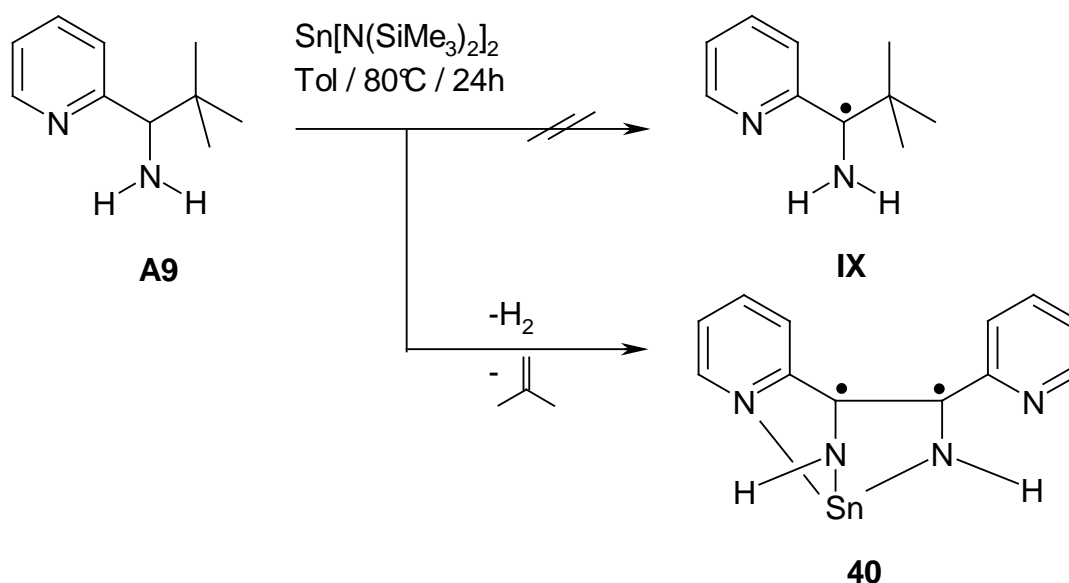


Abbildung 2.17: Beispiele bekannter biradikalischer Verbindungen.

2.1.5.6.2 Synthese

Während die 2-Pyridylmethyl- trialkylsilylamine **1**, **A1** und **A2** und das 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] metallierte

Verbindungen des Types **a** beziehungsweise die C-C-Kupplungsprodukte **A23**, **A24**, **35** und **37** bilden (*Kapitel 2.1.5.5.1*), reagiert das kohlenstoffsubstituierte 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] anders. Während sich bei der Umsetzung von **A9** mit Dimethylzink auch beim Erhitzen nur der 1/1-Komplex **15** bildet, fällt bei der Reaktion von **A9** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] im Verhältnis 1:1.5 bei 90°C in Toluol elementares Zinn aus. Da sowohl im ^1H - als auch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment keine Resonanzen beobachtet werden und durch eine ESR-Messung die Anwesenheit einer radikalischen Verbindung nachgewiesen werden kann und sich die radikalische Spezies auch über längere Zeit als stabil erweist, wurde die Bildung des 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan-Radikals **IX** angenommen, das sowohl durch den Aromaten als auch die *tert*-Butyl-Gruppe stabilisiert wird (*Gleichung 2.40*). Eine ESR-Simulation des Spektrums der entstandenen Verbindung zeigt jedoch schlechte Übereinstimmung mit der Simulation des Spektrums dieser Verbindung. Geht man jedoch von einer oxidativen Kupplung unter Verlust der *tert*-Butyl-Gruppen und Bildung des Biradikales **40** aus, passen Simulation und Spektrum nahezu perfekt überein. Als Mechanismus kann der Verlust der *tert*-Butyl-Gruppen durch Abspaltung von Wasserstoff und Isobuten angenommen werden (*Gleichung 2.40*).



Gleichung 2.40: Reaktion von 1-Aminopyrimidyl-2 dimethylpropan **A9** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]. Durch Simulation kann die Bildung des gekuppelten Biradikales **40** nachgewiesen werden.

2.1.5.6.3 Spektroskopische Charakterisierung

Durch den radikalischen Charakter von Verbindung **41** können im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment keine Signale beobachtet werden. Eine ESR-Messung ergibt ein verwertbares Spektrum, in dem eine Wasserstoff-Kopplung von 8 Wasserstoff-Atomen mit einer Kopplungskonstante von 2.97 Gauß und eine Stickstoff-Kopplung von 4 Stickstoff-Atomen mit einer Kopplungskonstante von ebenfalls 2.97 Gauß beobachtet werden kann (*Abbildung 2.18*). Simulationen zeigen jedoch, daß für die monomere Verbindung **IX** ein Spektrum mit der Stickstoff-Kopplung von 1 Stickstoff-Atom mit der Kopplungskonstante von 6 Gauß, von 1 Stickstoff-Atom mit einer Kopplungskonstante von 3 Gauß und eine Wasserstoff-Kopplung von 2 Wasserstoff-Atomen mit einer Kopplungskonstante von 6 Gauß und einer Wasserstoff-Kopplung von 2 Wasserstoff-Atomen mit einer Kopplungs-konstante von 3 Gauß erwartet würde. Geht man in der Simulation von einer C-C-Kupplung unter Verlust der *tert*-Butyl-Gruppe und Bildung des Biradikales **41** aus, so passen das berechnete und das gemessene Spektrum fast perfekt überein.

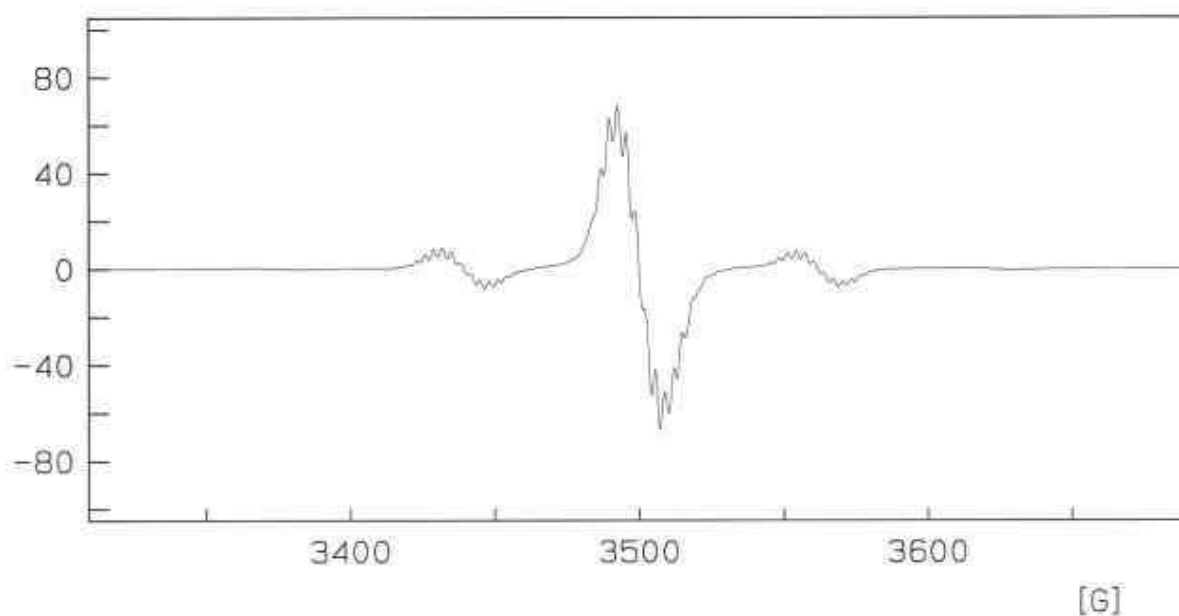
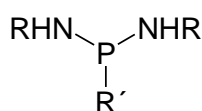
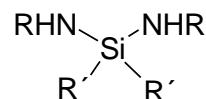


Abbildung 2.18: ESR-Spektrum von Verbindung **40**.

2.2 Synthese silyl- und phosphanyl-verbrückter 2-Pyridylmethylamin-Liganden und deren Reaktionen mit Dialkylzink und Triethylalan.

2.2.1 Einleitung

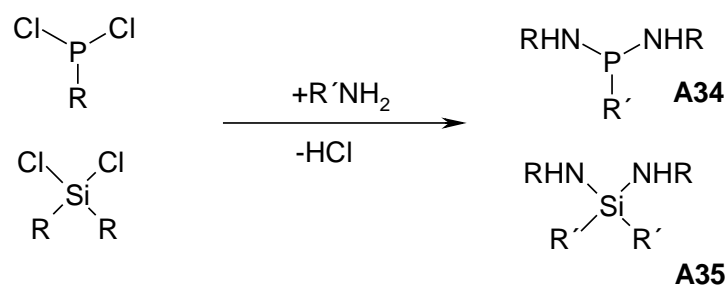
Die Diamine des Typs **A34** und **A35** (*Abbildung 2.19*) stellen eine interessante Verbindungsklasse dar. Durch Metallierung der Liganden können Moleküle mit sehr spezifischen katalytischen Eigenschaften erhalten werden. Als Beispiel sei hier die Synthese von Ethanol aus Methanol durch einen Molybdän-Pyridylphosphin-Komplex genannt ^[1].

**A34****A35**

R, R' = Alkyl, Aryl

Abbildung 2.19: Bis(organoamino)-organophosphane **A34** und Bis(organoamino)-diorganosilane **A35**.

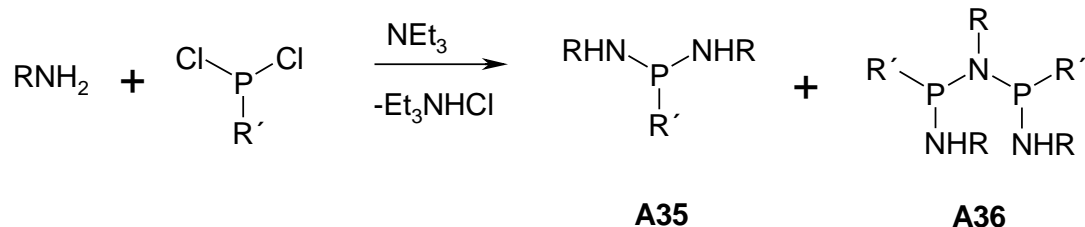
Verwendet man 2-Aminomethylpyridin als Rest R, erhält man durch die zusätzliche Methylengruppe bei der Metallierung auch noch die Möglichkeit, durch oxidative C-C-Kupplung oligomere, eventuell sogar polymere Strukturen zu erzeugen. Diese wären im Hinblick auf ihre Bindungen zu den Metallzentren als Modellsysteme für Enzyme von Interesse. Eine literaturbekannte Methode zur Darstellung von Bis(organoamino)-organophosphanen und Bis(organoamino)-diorganosilanen ist die Umsetzung von Dichlor-organophosphanen bzw. Dichlor-diorganosilanen mit primären, organisch substituierten Aminen (*Gleichung 2.41*).



R, R' = Alkyl, Aryl

Gleichung 2.41: Darstellung von **A34** und **A35** durch Umsetzung von Dichlor-organophosphanen bzw. Dichlor-diorganosilanen mit primären, organisch substituierten Aminen.

Das entstehende HCl wird durch einen Überschuß an Amin oder durch den Zusatz einer Hilfsbase (z.B. NEt_3) abgefangen. Während diese Reaktion bei den Dichlor-silanen ausschließlich zu den Bis(organoamino)-diorganosilanen führt ^[2], wird bei der Umsetzung der Dichlorphosphine mit den Aminen neben den Bis(organoamino)organophosphanen **A35** ^[3] auch die Bildung von Bis(phosphino)aminen **A36** ^[4] beobachtet (*Gleichung 2.42*).

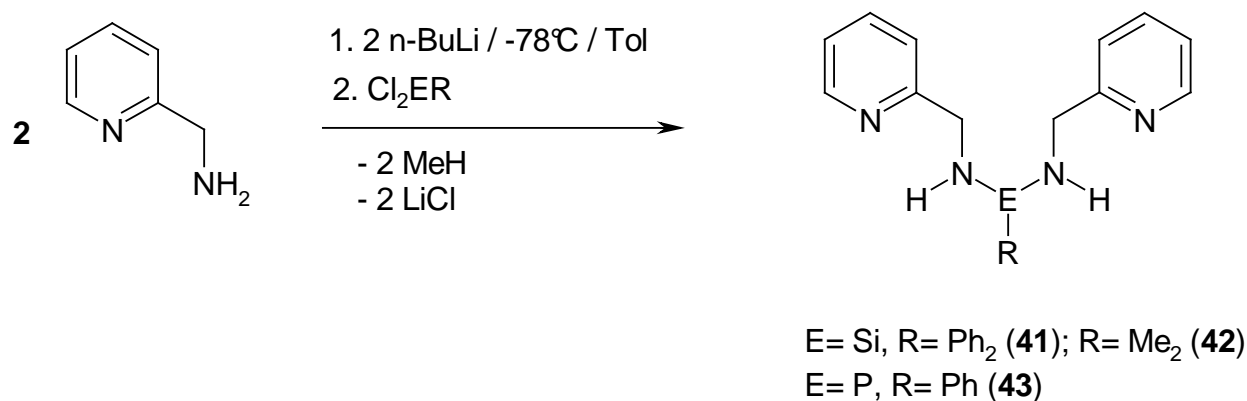


Gleichung 2.42: Bildung von Bis(phosphino)aminen **A36** als Nebenprodukt bei der Synthese von Bis(organoamino)organophosphanen **A35** durch Umsetzung der Dichlorphosphine mit den Aminen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Möglichkeit der Synthese von Phenylphosphanyl- und Diphenylsilyl- / Dimethylsilyl-verbrückter 2-Aminomethylpyridine über das 2-Aminomethylpyridyl-lithiat **A8** erkundet und ihre Reaktivität gegenüber Metallalkylen hinsichtlich der oxidativen C-C-Kupplung untersucht werden.

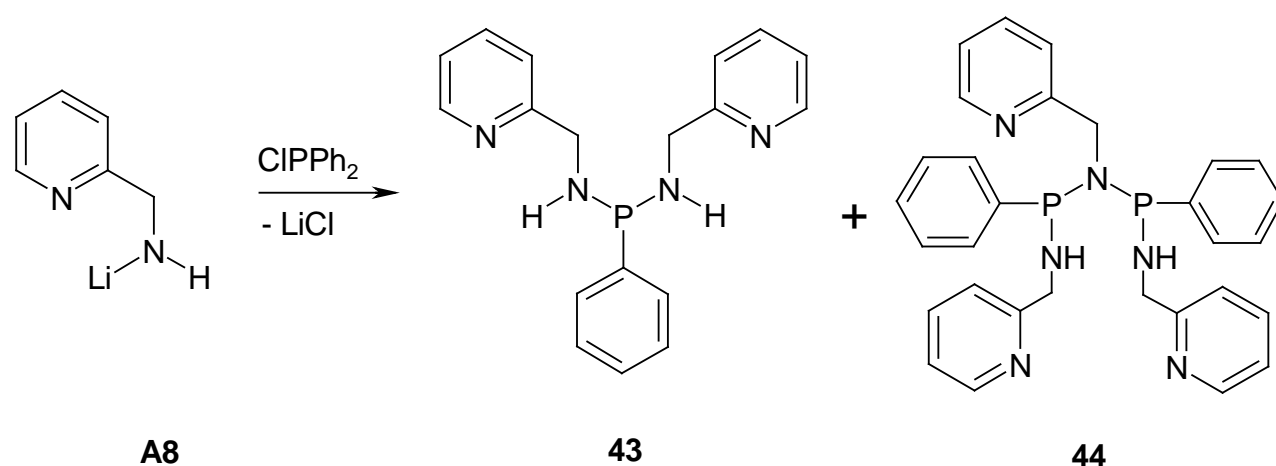
2.2.2 Synthese

Die Darstellung der Dialkylsilyl- und Phenylphosphanyl-verbückten 2-Pyridylmethylamine erfolgt über die Lithiierung von 2-Aminomethylpyridin mit *n*-Butyllithium bei -78°C und der anschließenden Metathese mit den jeweiligen Silyl- und Phosphanylchloriden (*Gleichung 2.43*).



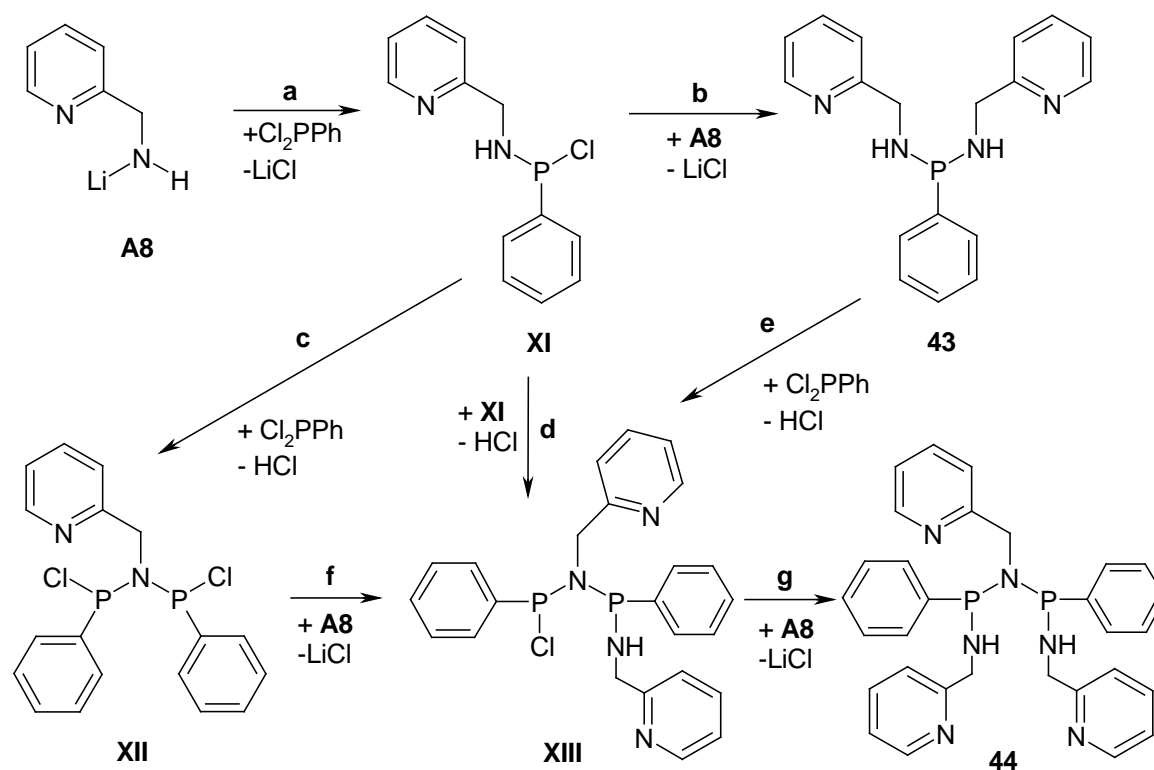
Gleichung 2.43: Darstellung der Dialkylsilyl- und Phenylphosphanyl-verbückten Bis-2-pyridylmethylamine **41** bis **43** durch Lithiierung und anschließende Metathese.

Man erhält so durch Umsetzung mit Diphenyldichlor- und Dimethyldichlorsilan das Bis-(2-pyridylmethylamino)-diphenylsilan **41** bzw. das Bis-(2-pyridylmethylamino)-dimethylsilan **42**. Während die Reaktion mit den Dialkyldichlorsilanen ausschließlich zu den Produkten **41** und **42** führt, kann man bei der Umsetzung mit Dichlorphenylphosphan im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR auch bei diesem Syntheseweg neben dem Bis-(2-Pyridylmethylamino)-phenylphosphan **43** die Bildung von Nebenprodukten beobachten. Bei einem handelt es sich, wie im *Kapitel 2.2.1* erwähnt, um das Bis(phosphino)amin **44** (*Gleichung 2.44*).



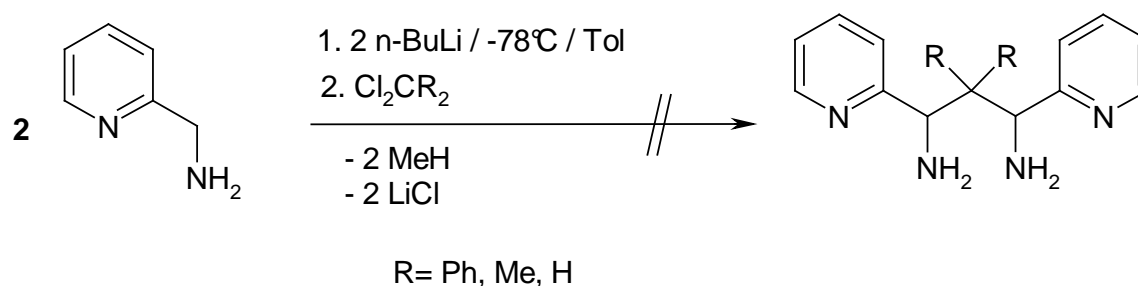
Gleichung 2.44: Bildung der Verbindungen **43** und **44** bei der Umsetzung von **A8** mit Dichlorphenylphosphan.

Ein Mechanismus zur Bildung der Bis(phosphino)amine bei der direkten Umsetzung der sekundären Amine mit den Dichlorphosphanen wurde von *Hill et al.* vorgestellt ^[4]. Der mögliche Mechanismus der Reaktion des Lithium-2-Pyridylmethylamids **A8** mit Dichlordiphenylphosphan ist in Gleichung 2.45 dargestellt: Im ersten Schritt **a** reagiert Diphenylchlorphosphan mit einem Molekül **A8** zum (2-Pyridylmethylamino)-chlorphenylphosphan **XI**, das in einem zweiten Schritt **b** mit einem weiteren Molekül **A8** zum Bis-(2-pyridylmethylamino)phenylphosphan **43** reagiert. Das monosubstituierte Phosphan **XI** kann jedoch auch in einem Schritt **c** mit Dichlorphenylphosphan unter HCl-Abspaltung zum Bis(chlorphenylphosphino)amin **XII** reagieren. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Verbindung **XI** ist die Reaktion mit einem weiteren Molekül **XI** zum (Chlorphenylphosphino- 2-pyridylmethylamino-phenylphosphino)amin **XIII**. Verbindung **XIII** bildet sich auch durch die Reaktion von **XII** mit Lithium-2-Pyridylmethylamin **A8** unter Abspaltung von LiCl im Schritt **f**, oder durch die im Schritt **e** dargestellte Reaktion des Bis-(2-pyridylmethylamino)-phenylphosphan **43** mit einem Dichlorphenylphosphan. Das Bis(2-pyridylmethylamino-phenylphosphino)amin **44** bildet sich im Schritt **g** bei der Reaktion des (Chlorphenylphosphino- 2-pyridylmethylamino-phenylphosphino)-amines **XIII** mit einem 2-Aminomethylpyridyl-lithiat **A8** unter Abspaltung von LiCl.



Gleichung 2.45: Mechanismus der Umsetzung von **A8** mit Dichlordiphenylphosphan.

Es wurde auch der Versuch unternommen, die 2-Aminomethylpyridin-Einheiten über Kohlenstoff zu verbrücken. Aufgrund der Ergebnisse der Kohlenstoff-substituierten 2-Aminomethylpyridine (*Kapitel 2.1.3*) sollte sich hier eine Verbrückung an den Methylengruppen ausbilden. Leider ergeben die Darstellungsversuche mit allen Brückengruppen (CH_2^- , CPh_2^- , CMe_2^-) undefinierbare Produktgemische, die teilweise sogar ölig und in allen Lösungsmitteln unlöslich anfallen (*Gleichung 2.46*).



Gleichung 2.46: Darstellungsversuch der über Kohlenstoffeinheiten Methylenverbrückten Bis-2-Aminomethylpyridine.

2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **41** bis **44** sind *Tabelle 2.13* zu entnehmen, die Nummerierung der Atome ist aus *Abbildung 2.1* ersichtlich. Der Einfluß der Substituenten auf die Verschiebungen der Pyridylatome ist gering. Sowohl im ^1H -NMR- als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegen bei den Verbindungen **41** bis **43** die Resonanzen der Protonen H2 bis H5 und der Kohlenstoffatome C1 bis C5 im gleichen Bereich, sie unterscheiden sich auch kaum von den Werten der mono-substituierten Liganden **A1** und **A2** und **2**. Bei den Silyl-verbrückten Verbindungen liegen die Protonen H6 der Methylengruppe bei Verbindung mit $\delta = 4.28$ (**41**) geringfügig zu tieferem Feld verschoben als bei Verbindung **42** ($\delta = 4.14$). Beide Resonanzen liegen im Bereich der bisher beobachteten Silyl-substituierten Aminomethylpyridine von $\delta = 4.03$ bis $\delta = 4.25$. Die Methylenkohlenstoffatome C6 zeigen bei Verbindung **41** und **42** eine identische Resonanz bei $\delta = 47.2$ und liegen im gleichen Bereich wie die mono-substituierten 2-Pyridylmethylamine ($\delta = 47.6$ bis $\delta = 49.3$). Das Diphenyl-substituierte Silicium von Verbindung **41** kann im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment in der INEPT-Messung aufgrund unbekannter Kopplungsparameter nicht beobachtet werden, das Dimethyl-substituierte Silicium von Verbindung **42** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 5.2$.

Die Methylenprotonen H6 der Phenylphosphanyl-verbrückten Verbindung **43** zeigen Resonanz bei $\delta = 4.15$ und liegen im Vergleich zur mono-substituierten Verbindung **2** und zu den Silicium-verbrückten Verbindungen **41** und **42** im gleichen Bereich. Das Methylen-Kohlenstoffatom C6 ist mit $\delta = 49.3$ im Vergleich zu **41** und **42** um 2.1 ppm zum tiefen Feld hin verschoben, weist jedoch im Vergleich zur mono-substituierten Verbindung **2** eine Hochfeldverschiebung von 1.8 ppm auf. Das Phosphoratom zeigt Resonanz bei $\delta = 68.3$ und liegt damit im Bereich der homoleptisch bis-substituierten Verbindung **3**.

Verbindung **44** zeigt im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment jeweils zwei unterschiedliche Resonanzen für H1 bis H6 und C1 bis C6, die von den zwei chemisch verschiedenen 2-Pyridylmethylaminosubstituenten herrühren. Die Resonanzen von H2 und H3 werden im ^1H -NMR-Spektrum von den Aromatenprotonen von Verbindung **43**, die Resonanz von C5 wird vom C5 von Verbindung **43** überlagert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment sind für die Phosphoratome

zwei Resonanzen bei $\delta = 84.3$ und $\delta = 83.8$ zu erkennen, was auf diastereomere Verbindungen hinweist.

Tabelle 2.13: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **41** bis **44**.

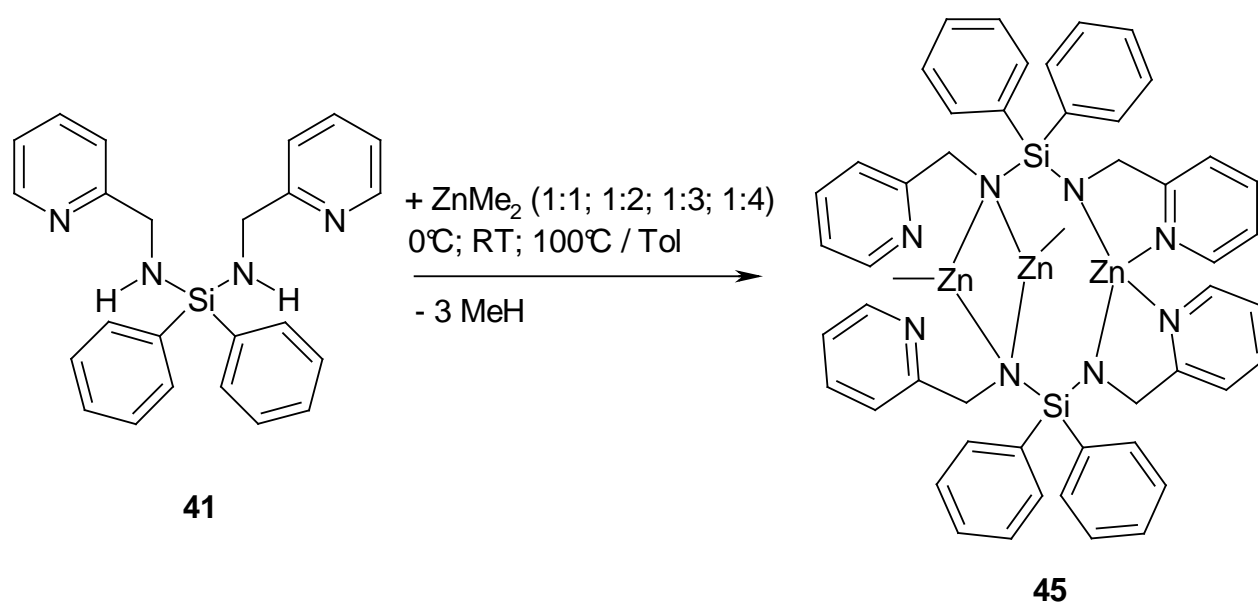
| | 41 | 42 | 43 | 44 |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Solvens | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ |
| ¹ H-NMR: | | | | |
| δ (H2) | 7.02 | 7.04 | 6.89 | *[a] |
| δ (H3) | 7.12 | 7.11 | 7.83 | * |
| δ (H4) | 6.69 | 6.64 | 6.62 | 6.65 / 6.50 |
| δ (H5) | 8.45 | 8.50 | 8.43 | 8.26 / 8.15 |
| δ (H6) | 4.28 | 4.14 | 4.15 | 4.54 / 4.32 |
| δ (NH) | 2.63 | 1.49 | 3.37 | n.b. |
| ¹³ C{ ¹ H}-NMR: | | | | |
| δ (C1) | 162.4 | 163.7 | 161.3 | 161.8 / 160.2 |
| δ (C2) | 120.9 | 120.7 | 121.3 | 123.1 / 122.8 |
| δ (C3) | 135.6 | 135.7 | 135.8 | 135.3 / 134.1 |
| δ (C4) | 121.2 | 121.0 | 121.6 | 123.7 / 123.5 |
| δ (C5) | 149.0 | 149.0 | 149.1 | *[a] |
| δ (C6) | 47.2 | 47.2 | 49.3 | 52.3 / 51.9 |
| ³¹ P{ ¹ H}-NMR: | - | - | 68.3 | 84.3 / 83.8 |
| ²⁹ Si{ ¹ H}-NMR: | n.b. | 5.2 | - | - |

[a]: Durch Überlagerung mit **43** können diese Resonanzen nicht zugeordnet werden.

2.2.4 Reaktionen der verbrückten 2-Pyridylmethylamin-Liganden mit Dialkylzink und Triethylalan

2.2.4.1 Reaktivität

Setzt man Verbindung **41** mit Dimethylzink um so erhält man die metallierte Verbindung **45**, bei der sich zwei Struktureinheiten in einem Molekül vereinen (*Kapitel 2.2.1.3*). Hierbei spielen das Verhältnis von **41** zum Dimethylzink (1:1, 1:2, 1:3; 1:4) und die Reaktionstemperatur (0°C, RT, 100 °C) keine Rolle (*Gleichung 2.47*). Außergewöhnlich ist, daß bei einem Dimethylzink hier bereits bei niedrigen Temperaturen beide Methylgruppen abspaltet werden.

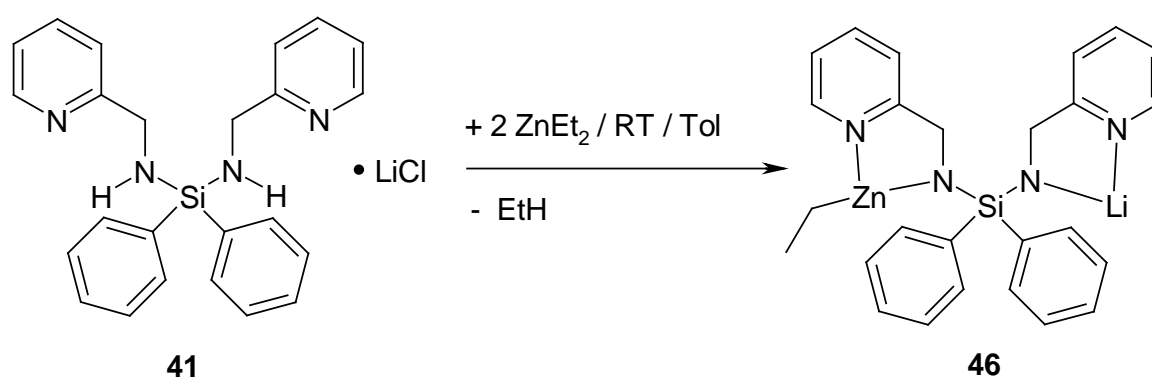


Gleichung 2.47: Metallierung von Verbindung **41** mit Dimethylzink. Hier entsteht unabhängig vom Verhältnis **41**:ZnMe₂ und von der Reaktionstemperatur ausschließlich Verbindung **45**.

Auch nach längerem Erhitzen der Reaktionsmischung auf 100°C kann eine C-C-Kupplung der 2-Aminomethylpyridylgruppen nicht beobachtet werden. Die oxidative C-C-Kupplung ist hier vermutlich aufgrund der sterischen Verhältnisse im Molekül nicht bevorzugt.

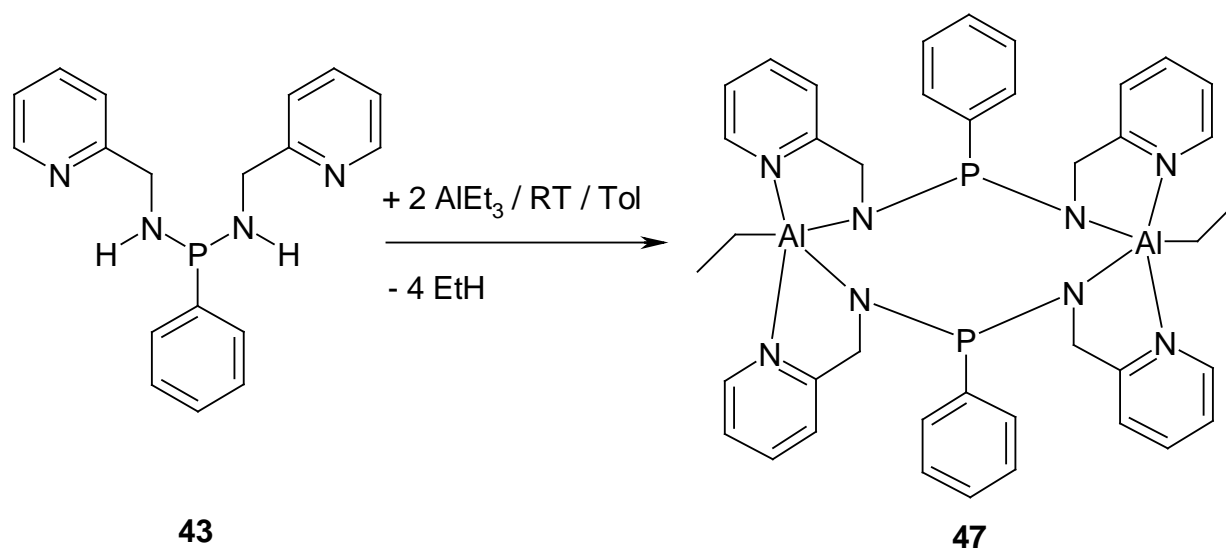
Einen anderen Strukturtyp erhält man bei der Umsetzung von **41** mit Diethylzink. Setzt man Ligand und Metallierungsreagenz im Verhältnis 1:3 bei Raumtemperatur ein so erhält man Verbindung **46** (*Gleichung 2.48*). Zwei Moleküle **41** sind hier über

drei Ethylzink-Einheiten, und ein Li-Kation verknüpft (*Kapitel 2.2.1.3*). Die Abspaltung beider Alkylgruppen am Zink wird hier aufgrund der geringeren Reaktivität des Diethylzinks im Vergleich zum Dimethylzink nicht beobachtet. Das Lithiumatom, das analog zu Verbindung **A9** (*Kapitel 2.1.3.5*) als LiCl koordiniert von Verbindung **41** stammt, besetzt vermutlich aus sterischen Gründen die freie Koordinationsstelle. Die Koordination einer zweiten Ethylzinkgruppe ist an dieser Stelle aus Platzgründen nicht bevorzugt.



Gleichung 2.48: Die Umsetzung von **41** mit Diethylzink liefert den heteroleptisch-metallierten Komplex **46**.

Die Umsetzung der Phosphor-verbrückten Verbindung **43** mit Triethylalan bei Raumtemperatur liefert neben vielen unbestimmbaren Nebenprodukten, die im NMR-Experiment beobachtet werden können, auch die metallierte Verbindung **47** (*Gleichung 2.49*). Hier bleibt bei beiden Aluminium-Atomen jeweils eine Ethylgruppe erhalten.



Gleichung 2.49: Umsetzung von Verbindung **43** mit Triethylaluminium. Es entsteht die metallierte Verbindung **47**.

2.2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **45** bis **47** sind *Tabelle 2.14* zu entnehmen, die Nummerierung der Atome ist in *Abbildung 2.1* ersichtlich.

Da in einem Molekül **45** und **46** jeweils zwei unterschiedliche Koordinationssphären vorhanden sind, sind in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren auch jeweils zwei Resonanzen pro Atom zu beobachten. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der Pyridylreste liegen im Bereich der von *Westerhausen et al.* publizierten zinkierten 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylamine **A1** und **A2**. Die Methylprotonen H6 zeigen Resonanzen bei $\delta = 4.78$ und $\delta = 4.27$ (**45**) bzw. $\delta = 4.82$ und $\delta = 4.43$. Die Resonanzen im tiefen Feld können dabei den Methylgruppen zugeordnet werden, die an das Zn^{2+} bzw. Li^+ koordiniert sind. Die hohe Ladung der Metallionen bewirkt hier eine stärkere Entschirmung und damit Verschiebung in das tiefere Feld. Die Resonanz bei 4.27 (**45**) stammt von dem Zn_4N_4 -Fragment, die bei $\delta = 4.43$ von dem mit ZnEt_2 metallierten 2-Pyridylmethyl-Rest. Analog sind auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für jede Verbindung zwei Methylgruppen C6 zu beobachten, allerdings sind die Unterschiede in den Verschiebungen wesentlich kleiner: Verbindung **45** zeigt Resonanzen bei $\delta = 54.5$ und $\delta = 53.3$, Verbindung **46** bei $\delta = 54.7$ und $\delta = 53.7$. Auch diese Werte liegen im Bereich der Verbindungen **A1** und **A2**. Verbindung **47**

zeigt aufgrund der Symmetrie nur ein Signal pro Atom. Im ^1H -NMR-Experiment zeigt sich wieder ein nur geringer Einfluß der Substituenten auf die Verschiebungen des Pyridylrestes. Die Protonen der Methylengruppe H6 sind deutlich zum hohen Feld hin verschoben und zeigt eine Resonanz bei $\delta = 4.04$. Sie liegt im Bereich der metallierten Verbindung **22**. Die Methylengruppe C6 zeigt mit $\delta = 51.8$ gegenüber Verbindung **43** nur eine sehr leichte Tieffeldverschiebung, auch das Phosphoratom ist mit $\delta = 64.1$ gegenüber **43** nur um 4.3 ppm zum tiefen Feld hin verschoben.

Tabelle 2.14: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **46** bis **48**

| | 45 | 46 | 47 |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 |
| ^1H -NMR: | | | |
| $\delta(\text{H}2)$ | 6.79 / 6.53 | 6.72 / 6.50 | 6.50 |
| $\delta(\text{H}3)$ | 6.87 / 6.72 | 6.83 / 6.79 | 7.02 |
| $\delta(\text{H}4)$ | 6.32 / 6.25 | 6.47 / 6.37 | 6.32 |
| $\delta(\text{H}5)$ | 8.30 / 8.00 | 8.13 / 7.98 | 7.79 |
| $\delta(\text{H}6)$ | 4.78 / 4.27 | 4.82 / 4.43 | 4.04 |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | | |
| $\delta(\text{C}1)$ | 168.2 / 165.7 | 168.1 / 163.7 | 164.3 |
| $\delta(\text{C}2)$ | 122.1 / 121.9 | 122.0 / 121.9 | 122.4 |
| $\delta(\text{C}3)$ | 136.2 / 135.6 | 136.4 / 136.3 | 138.9 |
| $\delta(\text{C}4)$ | 121.5 / 120.7 | 121.7 / 120.9 | 121.9 |
| $\delta(\text{C}5)$ | 147.3 / 145.7 | 147.9 / 147.5 | 143.7 |
| $\delta(\text{C}6)$ | 54.5 / 53.3 | 54.7 / 52.7 | 51.8 |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: | | | 64.1 |

2.2.4.3 Molekülstrukturen von 45, 46 und 47

In *Abbildung 2.20* ist die Struktur und Atomnummerierung der monomeren Einheit von Verbindung **45** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 2.15* aufgeführt.

Die monomere Einheit besteht aus zwei 2-Pyridylmethylamin-Einheiten, die über eine Diphenylsilyl-Gruppe an den Amid-Stickstoffen N1 und N3 verknüpft sind. Die Bindungslängen N1-Si1 und N3-Si1 betragen 173.0 pm und 169.4 pm. Der Abstand zwischen N1-C2 (147.1 pm) und C2-C3 (151.5 pm) liegt im Bereich des strukturell ähnlich aufgebauten 1/1 Zn-Komplexes 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamido-zinkmethanid **A28**, der von *Westerhausen et al.* beschrieben wurde ^[7] (147.5 pm bzw. 151.0 pm). Der Abstand N3-C8 ist mit 145.8 pm im Vergleich zu N1-C2 etwas verkürzt, C8-C9 liegt mit 151.7 pm im Bereich von C2-C3. Die Bindungswinkel N3-C8-C9 (113.6°) und N1-C2-C3 (114.2°) liegen im Bereich bekannter 2-Pyridylmethyl-alkylsilylamido-Zink-Verbindungen ^[6].

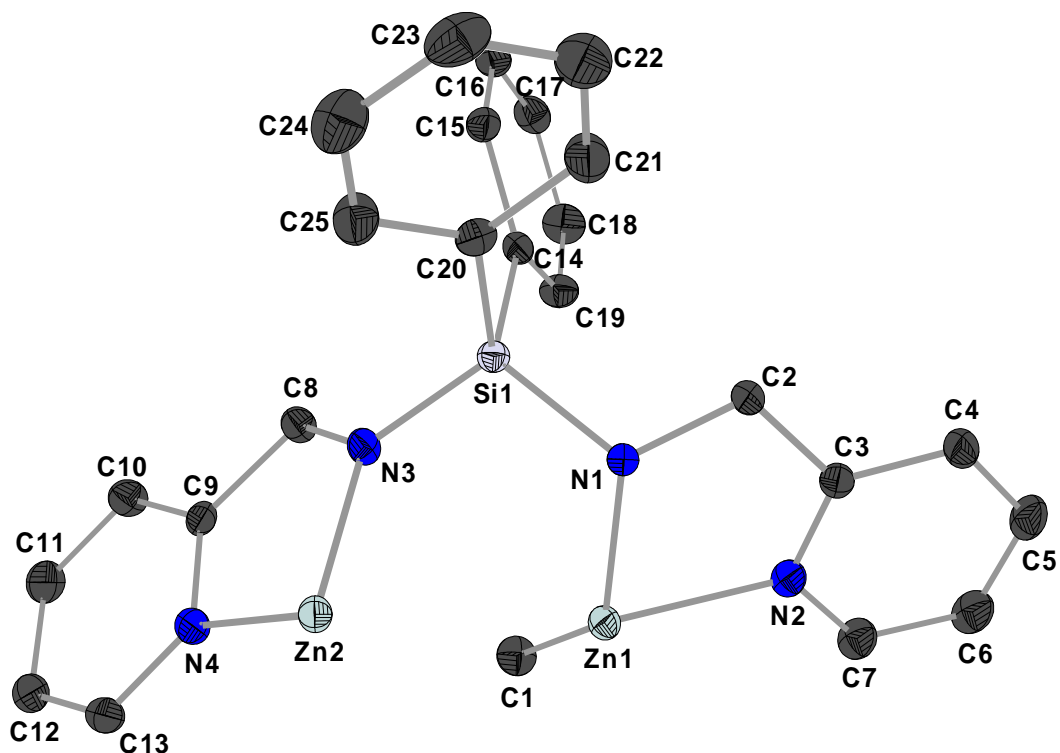


Abbildung 2.20: Molekülstruktur und Atomnummerierung der monomeren Einheit von **45**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Länge der Zinkamidbindung Zn2-N3 beträgt 192.1 pm und ist damit recht kurz, was durch die hohe Ladung des Zink- Kations erklärt werden kann. Die koordinative Bindung Zn2-N4 beträgt 209.3 pm. Erstaunlich lang ist hingegen die Zinkamidbindung Zn1-N1, die mit 207.0 pm aber im Bereich von Verbindung **A28** (210.9 pm) liegt. Die koordinative Bindung Zn1-N2 besitzt eine Länge von 214.9 pm. In *Abbildung 2.21* ist die dimere Verbindung **45** zu sehen. Die 2-Pyridylmethylamin-Einheiten zweier Monomere werden über drei Zinkatome verknüpft. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Koordinationssphären in einem Molekül: Die 2-Pyridylmethylamin-Einheiten zweier Monomere bilden mit einem dealkylierten Zinkatom eine ZnN₄-Einheit, die anderen 2-Pyridylmethylamine verbrücken sich mit zwei Methylzinkatomen zu einem Zn₂N₂-Ring und nehmen dabei eine trans-Konformation ein. Die Länge der verbrückenden Bindung Zn1-N1A beträgt 215.4 pm, Der transannuläre Zn1...Zn1A Abstand ist mit 292.8 pm recht groß. Die Ring-Winkel Zn1-N1-Zn1A und N1-Zn1-N1A betragen 87.76° und 91.77°.

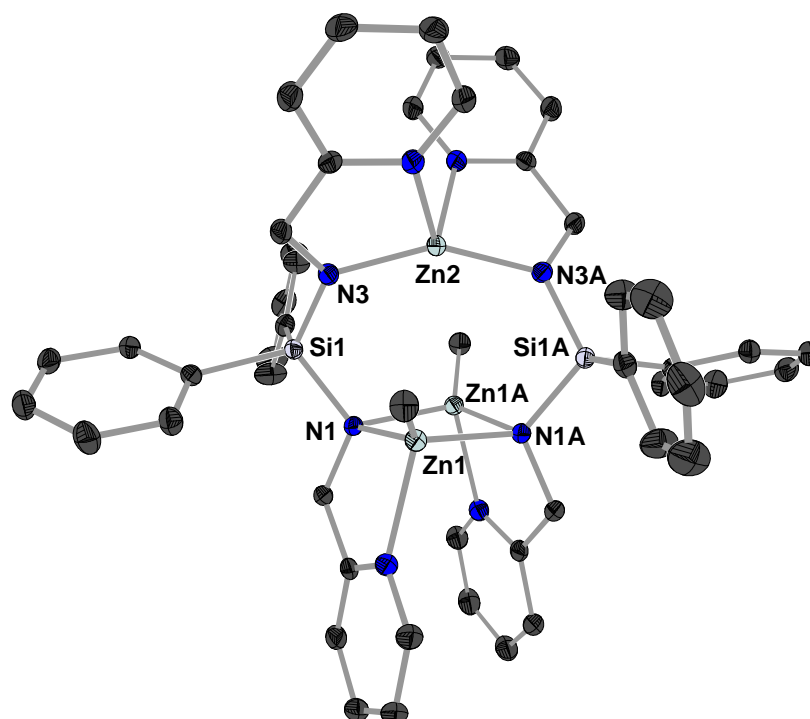


Abbildung 2.21: Molekülstruktur der dimeren Einheit von **45**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die durch Symmetrie generierten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet, die Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.15: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **45**.

| | <i>Bindungslängen</i> [pm] | | <i>Bindungswinkel</i> [°] |
|---------|-------------------------------|-------------|---------------------------|
| Zn2-N3 | 192.1(2) | N3-Zn2-N4 | 85.82(9) |
| Zn2-N4 | 209.3(2) | N4-Zn2-N4A | 93.50(14) |
| Zn1-N1 | 207.0(2) | N1-Zn1-N1A | 91.77(8) |
| Zn1-N2 | 214.9(2) | Zn1-N1-Zn1A | 87.76(8) |
| Zn1-C1 | 198.1(3) | N1-C2-C3 | 114.19(2) |
| Si1-N3 | 169.4(2) | C3-N2-Zn1 | 113.42(18) |
| Si1-N1 | 173.0(2) | N2-Zn1-C1 | 113.06(12) |
| Si1-C20 | 189.1(3) | N1-Zn1-N2 | 81.29(9) |
| Si1-C14 | 189.9(3) | N3-Zn2-N4 | 85.82(9) |
| N1-C2 | 147.1(3) | N3-C8-C9 | 113.62(2) |
| C2-C3 | 151.5(4) | C8-C9-N4 | 117.64(2) |
| N3-C8 | 145.8(3) | C9-N4-Zn2 | 109.51(18) |
| C8-C9 | 151.7(4) | N1-Si1-N3 | 110.19(11) |
| Zn1-N1A | 215.4(2) | C14-Si1-C20 | 104.64(12) |

Die Molekülstruktur und Atomnummerierung der Verbindung **46** ist in *Abbildung 2.22* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 2.16* zusammengefasst.

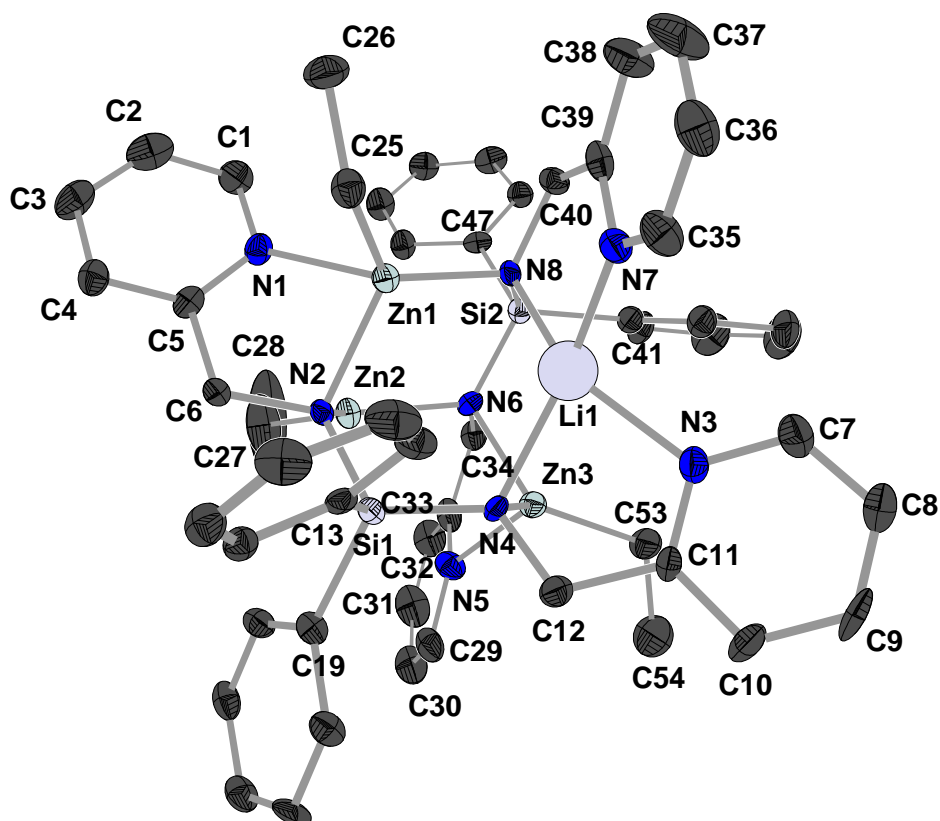


Abbildung 2.22: Molekülstruktur und Atomnummerierung von Verbindung **46**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

In *Abbildung 2.23* werden zur weiteren Übersichtlichkeit zusätzlich zu den Wasserstoffatomen noch die Phenylsubstituenten der Silicium-Brückenatome weggelassen. Die gelben Bindungen markieren das zentrale Strukturelement, welches eine Adamantan-Struktur aufweist. Zwei monomere Einheiten stehen orthogonal zueinander und werden über drei Ethylzink und ein Lithium verbrückt. Die Zinkatome Zn1 und Zn3 besitzen eine tetraedrische Umgebung. Sie sind jeweils von zwei Amidstickstoffatomen und einem Pyridylstickstoffatom beider Monomere und einer Ethylgruppe koordiniert. Die Länge der Amidbindungen Zn3-N6 und Zn3-N4 beträgt 201.2 pm bzw. 202.2 pm, die koordinative Zn3-N5 Bindung zum

Pyridylstickstoff besitzt eine Länge von 219.2 pm. Während die Amidbindung Zn1-N8 mit 201.3 pm noch im gleichen Bereich wie beim Zn3 liegt, zeigt sich die Bindung Zn1-N1 mit 208.8 pm deutlich verlängert, die koordinative Bindung Zn1-N1 weist sogar eine Länge von 230 pm auf. Das Zinkatom Zn3 ist nur von den zwei Imidstickstoffen N6 und N2 und der Ethylgruppe umgeben und weist eine trigonalplanare Koordination auf. Die Bindungslängen der Imidbindungen Zn2-N6 (201.2 pm) und Zn1-N2 (201.3 pm) liegen im Bereich von den Imidbindungen von Zn3. Das Lithiumatom ist von den Imid- und Pyridylstickstoffatomen jeweils einer Aminomethylgruppe der beiden Monomeren umgeben und weist somit eine tetraedrische Koordination auf. Die im Molekül fehlende sterische Spannung zeigt sich auch in den Bindungen C34-C33 (150.2 pm), C5-C6 (150.5 pm), C40-C39 (150.8 pm) und C12-C11 (150.3 pm), die im Vergleich zu Verbindung **45** um ca. 1.5 pm verkürzt sind.

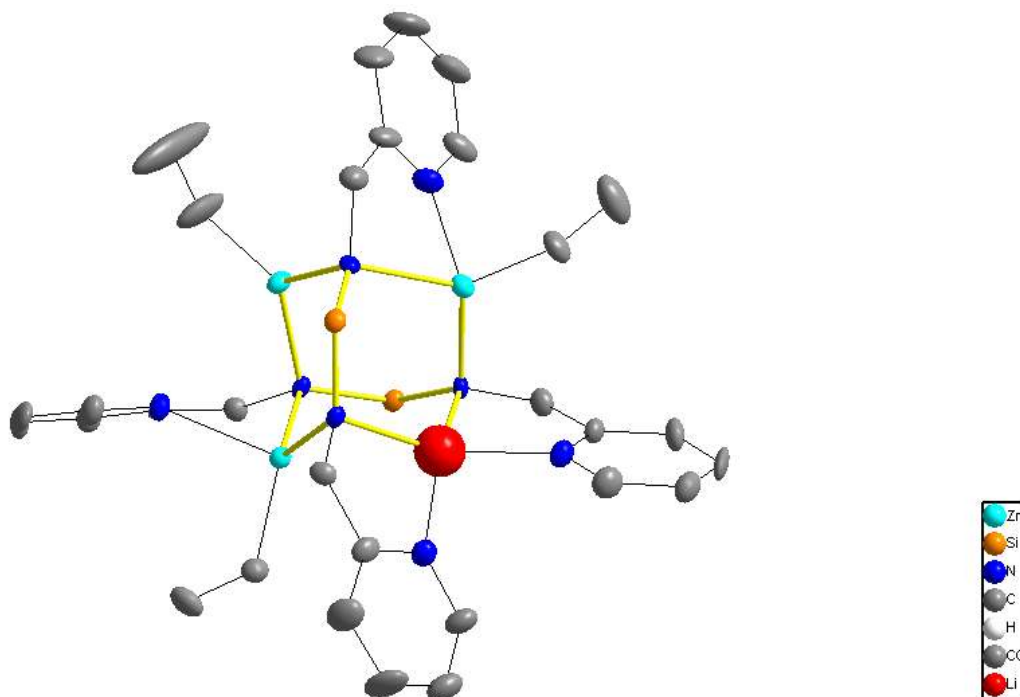


Abbildung 2.23: Darstellung von Verbindung **46**. Zur besseren Übersichtlichkeit werden neben den Wasserstoffatomen auch die Phenylsubstituenten der Brücken-Siliciumatome nicht dargestellt. Die gelb markierten Bindungen bilden das zentrale Strukturelement, das eine Adamantanstruktur aufweist.

Tabelle 2.16: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **46**.

| | <i>Bindungslängen</i> [pm] | | <i>Bindungswinkel</i> [°] |
|---------|-------------------------------|-------------|---------------------------|
| Zn3-N6 | 211.5(6) | N2-C6-C5 | 113.13(6) |
| Zn3-N4 | 202.2(5) | C5-N1-Zn1 | 103.24(5) |
| Zn3-N5 | 219.2(7) | N4-C12-C11 | 113.76(6) |
| Zn3-C53 | 199.9(8) | C11-N3-Li1 | 113.41(6) |
| Zn2-N2 | 201.3(5) | N6-C34-C33 | 112.47(6) |
| Zn2-N6 | 201.2(6) | C33-N5-Zn3 | 106.97(5) |
| Zn2-C27 | 198.4(10) | N8-C40-C39 | 114.07(6) |
| Zn1-C25 | 199.4(8) | C39-N7-Li1 | 112.36(6) |
| Zn1-N2 | 208.8(5) | N2-Zn2-N6 | 110.00(2) |
| Zn1-N8 | 201.3(5) | N2-Zn1-N1 | 75.84(2) |
| Zn1-N1 | 230.5(6) | N2-Zn1-N8 | 111.83(2) |
| Li1-N8 | 210.4(13) | N8-Li1-N7 | 85.15(5) |
| Li1-N7 | 199.8(13) | N8-Li1-N4 | 112.61(6) |
| Li1-N3 | 209.4(13) | N8-Li1-N3 | 147.54(6) |
| Li1-N4 | 210.9(13) | Li1-N4-Zn3 | 90.73(3) |
| N6-C34 | 149.1(10) | N5-Zn3-N6 | 78.17(2) |
| C34-C33 | 150.2(8) | N5-Zn3-N4 | 116.35(3) |
| N8-C40 | 146.8(9) | N6-Zn3-N4 | 108.93(2) |
| C40-C39 | 150.8(8) | N2-Si1-N4 | 108.49(3) |
| N2-C6 | 147.6(9) | N6-Si2-N8 | 107.42(3) |
| C6-C5 | 150.5(8) | N6-Zn2-C27 | 128.69(3) |
| N4-C12 | 147.7(9) | N2-Zn2-C27 | 121.27(3) |
| C12-C11 | 150.3(8) | N1-Zn1-C25 | 97.97(3) |
| Si2-C47 | 190.4(6) | N8-Zn1-C25 | 122.50(3) |
| Si2-C41 | 189.8(6) | N5-Zn3-C53 | 100.54(3) |
| Si1-C19 | 187.9(9) | N4-Zn3-C53 | 123.32(3) |
| Si1-C13 | 188.8(9) | N6-Zn3-C53 | 120.17(3) |
| | | C47-Si2-C41 | 104.48(3) |
| | | C13-Si1-C19 | 106.47(3) |

Abbildung 2.24 zeigt Verbindung **47**, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2.17 zusammengefasst.

Zentrales Strukturelement ist der $N_4P_2Al_2$ -Ring, durch den zwei monomere Einheiten verbunden werden. Die Monomere sind um 180° verdreht angeordnet, wodurch im Molekül ein Inversionszentrum gebildet wird. Die Aluminiumatome besitzen durch die Bindung zu jeweils vier Stickstoffatomen zweier Pyridyleinheiten und zu jeweils einer Ethylgruppe eine trigonal-bipyramidale Umgebung.

Es fällt auf, daß die über das Phenylphosphan verbrückten Pyridyleinheiten in einer fast koplanaren Anordnung liegen. Hierdurch kommen sich Pyridylgruppen räumlich sehr nahe, was sich im Abstand der Methylenprotonen H6B-H12B widerspiegelt, der nur 200.2 pm beträgt. Auffällig sind auch die relativ kurzen Bindungen C11-C12 (150.8 pm) und C6A-C5A (150.3 pm). Verglichen mit den Bindungen der bekannten 1/1-Komplexe^[35] ist sie um ca. 2 pm verkürzt. Ebenfalls fällt die sehr lange Bindung der Aluminiumatome zur Ethylgruppe auf, die eine Länge von 199.9 pm besitzt. Aufgrund der hohen elektrostatischen Anziehung des $AlEt^{2+}$ sind die Bindungen N4-Al1 und N2A-Al1A mit 187.7 und 189.2 pm recht kurz.

Die sehr langen Bindungen der Aluminiumatome zu den Pyridylstickstoffatomen Al1-N3 (211.6 pm) und Al1A-N1A (210.0 pm) können als Wechselwirkungen zwischen den besetzten sp^2 -Orbitalen der Stickstoff-Atome und den unbesetzten p-Orbitalen der Aluminiumatome angesehen werden.

Die verkleinerten Bindungswinkel N2A-C6A-C5A (110.5°) und N4-C12-C11 (111.1°) zeigen eine erhöhte sterische Spannung im Molekül an.

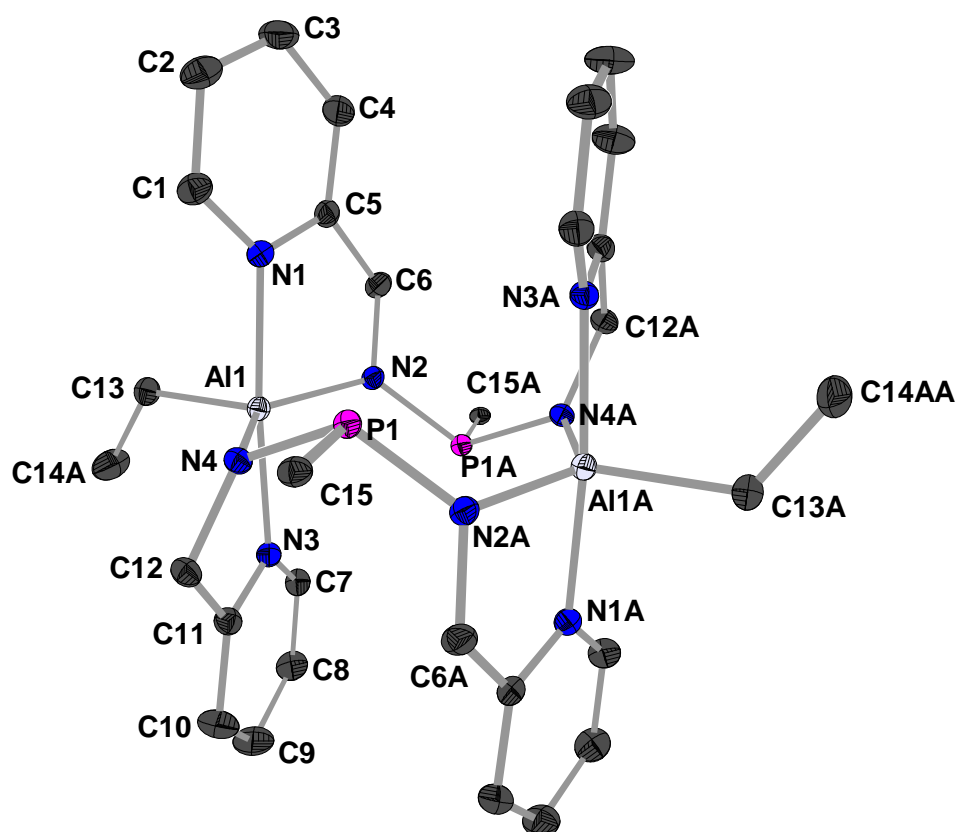


Abbildung 2.24: Molekülstruktur der Verbindung **47**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome, und die Ringatome der Phenylreste werden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **47**

| | Bindungslängen [pm] | | Bindungswinkel [°] |
|-----------|------------------------|--------------|--------------------|
| Al1A-N2A | 187.7(14) | N1A-Al1A-N2A | 81.62(6) |
| Al1A-C13A | 199.9(17) | Al1A-N2A-P1 | 124.84(10) |
| Al1A-N1A | 210.0(14) | C6A-N2A-Al1A | 113.54(10) |
| N2A-C6A | 147.1(2) | C5A-N1A-Al1A | 112.12(11) |
| N2A-P1 | 169.1(14) | N2A-C6A-C5A | 110.49(14) |
| C6A-C5A | 150.3(2) | N2A-P1-N4 | 113.22(7) |
| C5A-C4A | 139.2(2) | N2-P1-C15) | 101.04(7) |
| C4A-C3A | 138.4(3) | N4-P1-C15 | 103.18(7) |

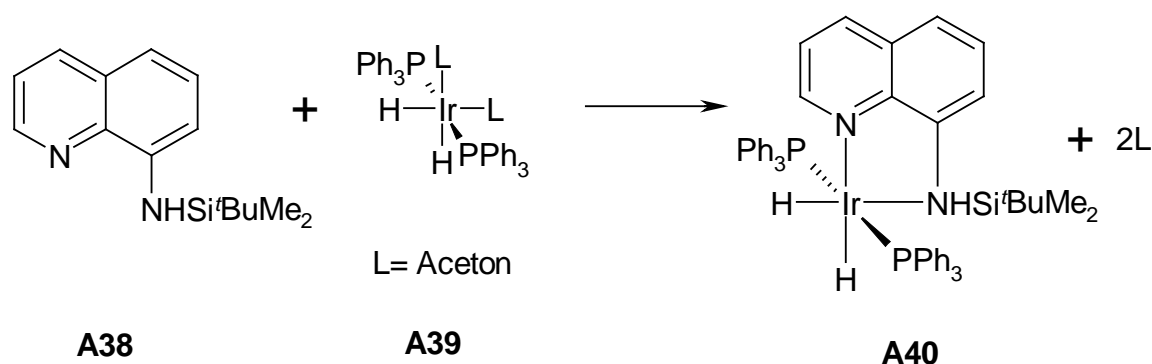
| | | | |
|----------|-----------|------------|------------|
| C3A-C2A | 138.2(3) | AI1-N4-P1 | 114.43(6) |
| C2A-C1A | 137.6(3) | N4-AI1-N3 | 81.94(6) |
| C1A-N1A | 134.6(2) | N4-AI1-C13 | 116.89(7) |
| N1A-C5A | 133.3(2) | N3-AI1-C13 | 93.91(7) |
| P1-C15 | 184.5(16) | N4-C12-C11 | 111.15(13) |
| P1-N4 | 169.2(14) | C11-N3-AI1 | 110.88(10) |
| AI1-N4 | 189.2(14) | | |
| AI1-N3 | 211.6(14) | | |
| N4-C12 | 147.0(2) | | |
| C12-C11 | 150.8(2) | | |
| C11-C10 | 138.5(3) | | |
| C10-C9 | 138.0(3) | | |
| C9-C8 | 138.5(3) | | |
| C8-C7 | 137.9(3) | | |
| C7-N3 | 135.0(3) | | |
| N3-C11 | 134.1(2) | | |
| H6B-H12B | 200.2(3) | | |

2.3 Synthese trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierter 8-Amino- chinoline und Umsetzung mit Zinkalkylen, Triethylalan und Zinn(II)- bis[bis(trimethylsilyl)amid].

2.3.1 Einleitung

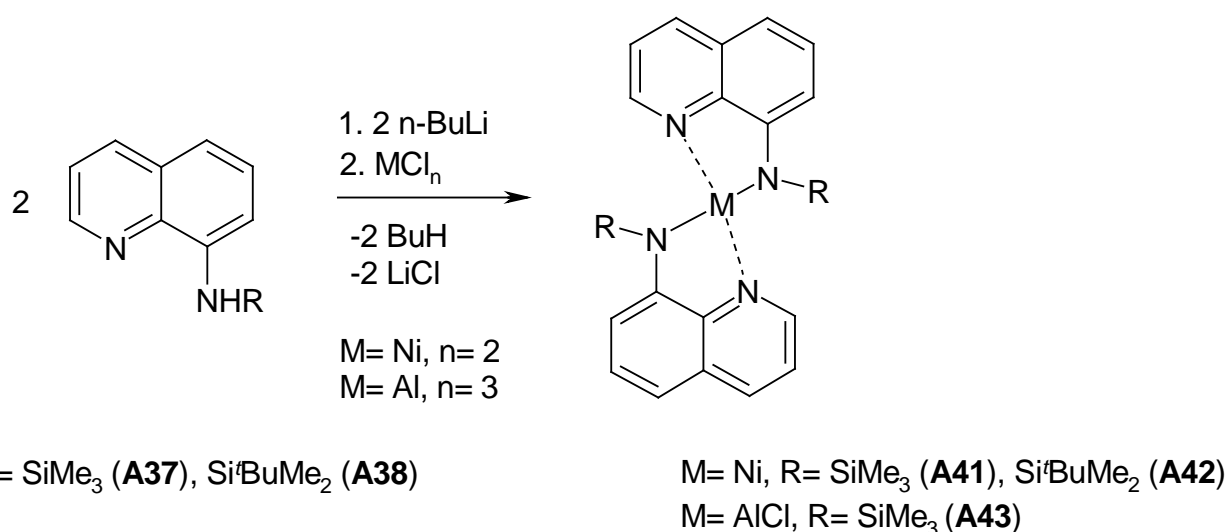
Die Metallkomplexe von 8-Aminochinolinen stellen in vielerlei Hinsicht eine interessante Verbindungsklasse dar. Vor allem die Metallkomplexe der Übergangsmetalle werden als Modellverbindungen für Metallamide aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten, von industriellen Prozessen ^[1] bis hin zu biologischen Systemen ^[2, 3], verwendet.

Bei den trialkylsilylsubstituierten 8-Aminochinolinen sind das N-(trimethylsilyl)-8-aminochinolin **A37** und das N-(*tert*-Butyl-dimethylsilyl)-8-aminochinolin **A38** bereits bekannt ^[4]. Diese Verbindungen bilden mit Metallen 1:1- und 1:2-Komplexe des Typs ML und ML₂ (L= subst. 8-Aminochinolin). Ein Literaturbeispiel für Komplexe des Typs ML ist der Iridiumkomplex [Ir(H)₂(PPh₃)₂(C₉H₆N{HNSi^tBuMe₂})]SbF₆ **A40**, der von *Crabtree et al.* durch Umsetzung des substituierten 8-Aminochinolins mit dem Iridiumkomplex **A39** erhalten wurde ^[5] (Gleichung 2.50).

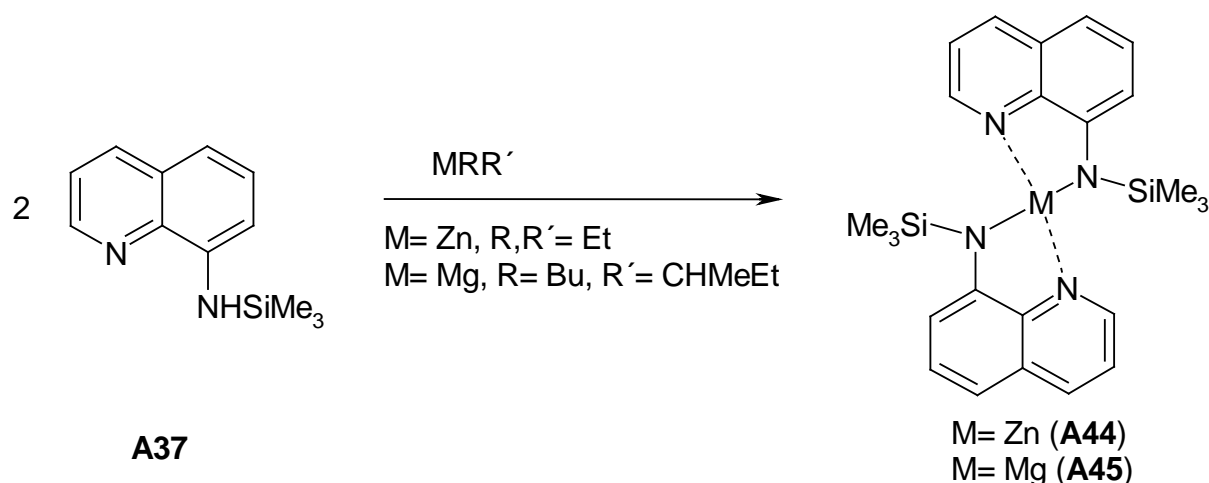


Gleichung 2.50: Darstellung des 1:1-Komplexes **A40** durch Umsetzung des N(*tert*-butyl-dimethylsilyl)-8-aminochinolins **A38** mit der Iridiumverbindung **A39**.

Beispiele für Komplexe des Typs ML₂ sind die von *Lee et al.* synthetisierten Nickelkomplexe ^[6] **A41** und **A42**, und den von *Engelhard et al.* durch Umsetzung des N-(trimethylsilyl)-8-aminochinolins **A37** mit *n*-BuLi und Aluminium(III)chlorid erhaltenen Komplex **A43** ^[7] (Gleichung 2.51) sowie die mit Zink- und Magnesiumalkylen erhaltenen Komplexe **A44** und **A45** ^[8] (Gleichung 2.52).



Gleichung 2.51: Darstellung der 1:2-Komplexe **A41**, **A42** und **A43** durch Lithiierung der Liganden **A37** und **A38** und anschließender Umsetzung mit Nickel(II)chlorid beziehungsweise Aluminium(III)chlorid.



Gleichung 2.52: Darstellung der Bis-Komplexe **A44** und **A45** durch Umsetzung des N-(trimethylsilyl)-8-Aminochinolines **A37** mit Zink- und Magnesiumalkylen.

Literaturbekannt sind auch Metallkomplexe des unsubstituierten 8-Aminochinolins. Als Beispiel sei hier der Aluminium-Komplex **A46**, der von *Engelhardt et al.* durch Lithiierung von 8-Aminochinolin und Umsetzung mit Aluminium(III)chlorid dargestellt wurde ^[9], genannt. Eine weitere Verbindung dieses Typs ist Komplex **A47**, der von *Trepanier et al.* durch die Reaktion von 8-Aminochinolin mit AlEt_3 erhalten wurde ^[10] (Abbildung 2.25).

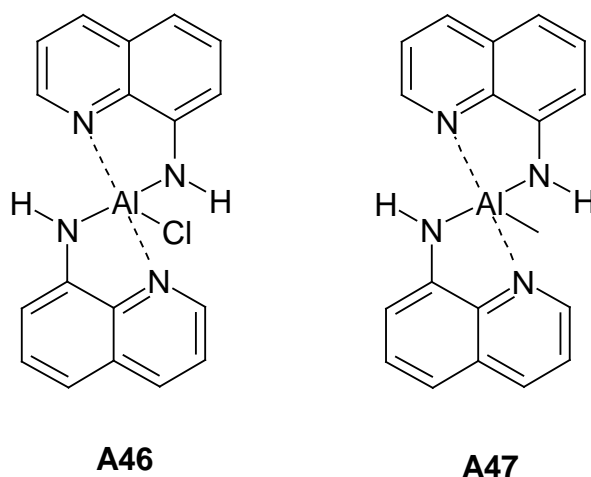
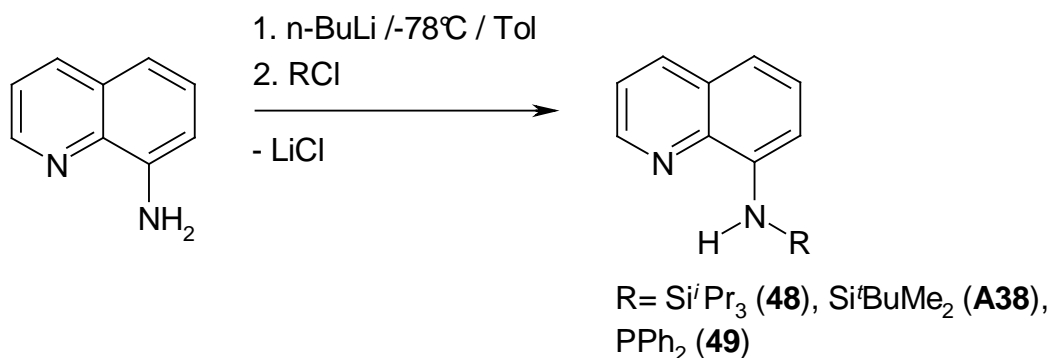


Abbildung 2.25: Beispiele von Metallkomplexen mit unsubstituiertem 8-Aminochinolin.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Darstellung phosphorsubstituierter und heteroleptisch zweifach-substituierter N-(trialkylsilyl-diphenylphosphanyl)-8-aminochinolin-Liganden und deren Reaktivität gegenüber zink- und zinnorganischen Verbindungen untersucht werden. Des weiteren sollen die Synthese von Zink- und Zinn(II)-8-aminochinolin-Komplexen und deren Bindungsverhältnisse untersucht werden.

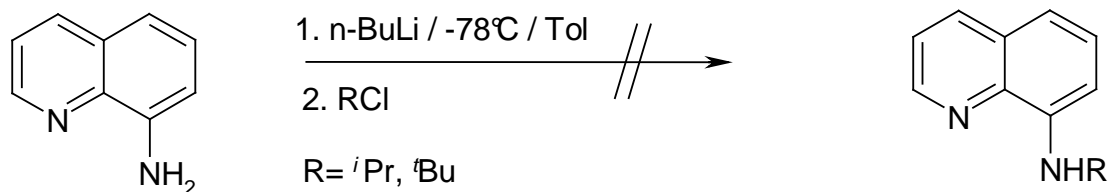
2.3.2 Synthese

Die Darstellung der Trialkylsilyl- und Diphenylphosphanylsubstituierte 8-Aminochinoline **48**, **49** und **A38** erfolgt analog zu den substituierten 2-Aminomethylpyridinen **A1**, **A2** bzw **1** und **2**. Nach der Lithiierung mit n-Butyllithium bei -78°C wird mit Trialkylsilyl- bzw. Diphenylphosphanylchloriden umgesetzt (*Gleichung 2.53*).



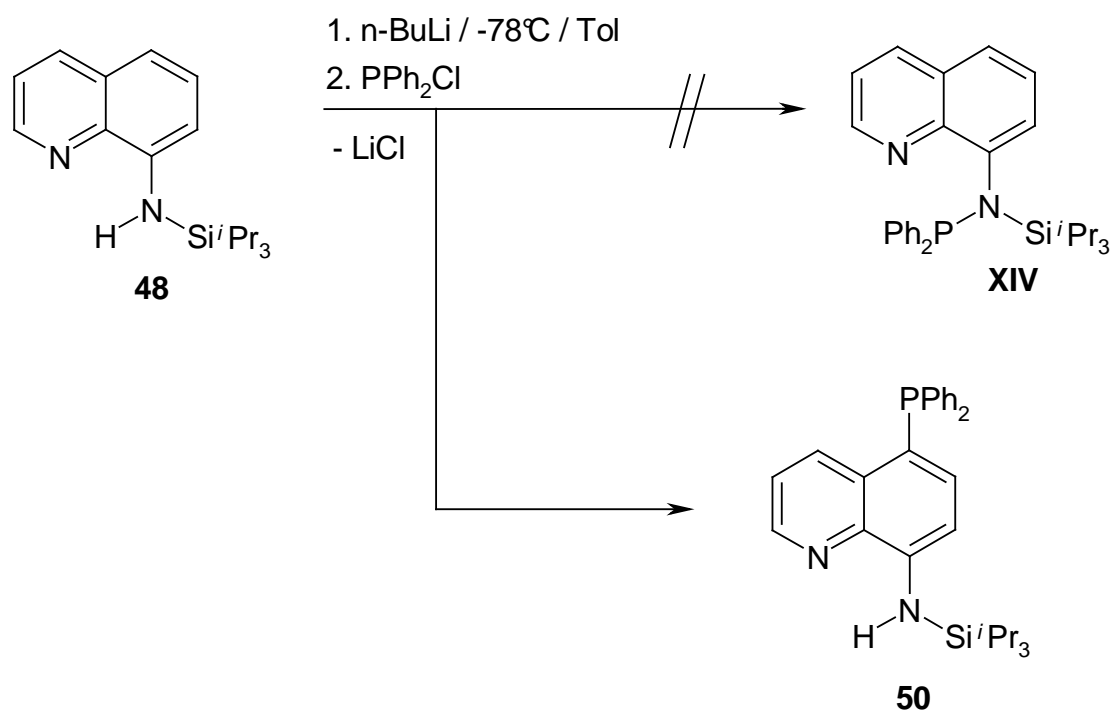
Gleichung 2.53: Darstellung der trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 8-Aminochinoline **48**, **49** und **A38**.

Bei dem Versuch, 8-Aminochinolin mit einem Alkylrest am Amino-Stickstoffatom zu substituieren, wird im NMR-Experiment die Bildung eines Produktgemisches beobachtet (Gleichung 2.54). Dies kann durch die unkontrollierte Substitution des Alkylrestes am Chinolingerüst erklärt werden.



Gleichung 2.54: Der Darstellungsversuch N-alkylsubstituierter 8-Aminochinoline liefert im NMR-Experiment ein Produktgemisch.

Es wird auch versucht, ein heteroleptisch zweifach-substituiertes 8-Aminochinolin **XIV** darzustellen. Dazu wird Triisopropylsilyl-8-aminochinolin (**48**) erst mit n-Butyllithium und dann mit Diphenylphosphanylchlorid umgesetzt. Es bildet sich jedoch nicht das gewünschte Produkt **XIV**, sondern durch Substitution an C8 Verbindung **50** (Gleichung 2.55). Dies kann durch die Aktivierung des C8-Atomes im Chinolingerüst durch Mesomerie erklärt werden (Abbildung 2.26).



Gleichung 2.55: Versuch der Darstellung eines heteroleptisch bis-substituierten 8-Aminochinolins **XIV** durch Lithiierung des N-(Triisopropylsilyl)-8-aminochinolins **48** und Umsetzung mit Diphenylphosphorylchlorid. Es entsteht jedoch durch Substitution am C8 des Chinolingerüsts Verbindung **50**.

2.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

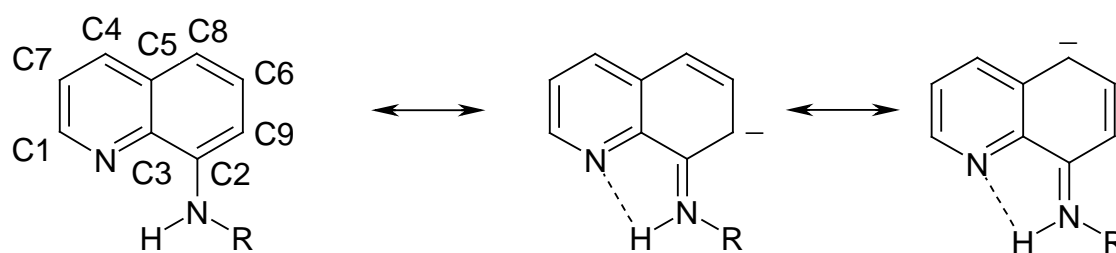


Abbildung 2.26: Nummerierung und Darstellung mesomer Grenzformen der substituierten 8-Aminochinoline

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **A38** und **48** bis **50** sind *Tabelle 2.18* zu entnehmen, die Nummerierung der Atome ist in *Abbildung 2.26* ersichtlich.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **48** und **A32** zeigt nur geringe Unterschiede bei den Verschiebungen des Chinolin-Restes. Das ^1H -NMR-Experiment von Verbindung **49** zeigt für alle Protonen außer H1 eine Verschiebung zum tiefen Feld um 0.2- 0.3 ppm. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **A38** und **48**, **49** zeigen, dass die Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C1 bis C9 aller drei Verbindungen im gleichen Bereich liegen. Man kann hier auch durch den Phosphorsubstituenten von Verbindung **49** keine Tieffeldverschiebung wie im ^1H -NMR-Spektrum beobachten.

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment von Verbindung **48** zeigt eine Resonanz bei $\delta = 6.8$, von Verbindung **A38** bei $\delta = 7.9$. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **49** zeigt Resonanz bei $\delta = 26.1$, was im Vergleich mit den Verbindungen **2**, **3** und **50** eine starke Verschiebung zum hohen Feld hin bedeutet.

Verbindung **50** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum vermutlich wegen Koaleszenz eine starke Verbreiterung der Resonanzen. Aus diesem Grund können sie nicht zugeordnet werden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen im Bereich von Verbindung **A22** und **48**, **49**. Die Signale der Atome C5, C6 und C8 überlagern jedoch mit denen des aromatischen Restes der Phosphangruppe und den Signalen des Deuterobenzols. Dadurch kann keine Zuordnung vorgenommen werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment von Verbindung **50** zeigt mit der Resonanz bei $\delta = 55.0$ einen ähnlichen Wert wie die Verbindungen **2** und **3**. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei $\delta = 11.0$ und $\delta = 7.2$ zu beobachten. Diese lassen sich durch die Bildung von Rotameren aufgrund der eingeschränkten Rotation des Triisopropylsilylrestes erklären.

Tabelle 2.18: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **A38** und **48-50**

| | 48 | A38 | 49 | 50 |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Solvens | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 | C_6D_6 |
| ^1H -NMR: | | | | |
| $\delta(\text{H1})$ | 8.59 | 8.57 | 8.48 | *[a] |
| $\delta(\text{H4})$ | 7.61 | 7.58 | 7.76 | * |

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|------------|
| $\delta(\text{H6})$ | 7.27 | 7.26 | 7.55 | * |
| $\delta(\text{H7})$ | 6.97 | 7.00 | 7.23 | * |
| $\delta(\text{H8})$ | 6.94 | 6.94 | 7.13 | * |
| $\delta(\text{H9})$ | 6.83 | 6.81 | 6.98 | * |
| $\delta(\text{NH})$ | 6.69 | 6.68 | 6.77 | * |
| | | | | |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$ | | | | |
| | | | | |
| $\delta(\text{C1})$ | 146.8 | 146.8 | 147.3 | 147.8 |
| $\delta(\text{C2})$ | 146.0 | 146.0 | 144.4 | 146.9 |
| $\delta(\text{C3})$ | 140.0 | 140.1 | 140.6 | 140.2 |
| $\delta(\text{C4})$ | 135.8 | 135.8 | 135.9 | 134.0 |
| $\delta(\text{C5})$ | 129.1 | 129.0 | 129.1 | *[b] |
| $\delta(\text{C6})$ | 127.5 | 127.6 | 127.7 | * |
| $\delta(\text{C7})$ | 121.1 | 121.1 | 121.4 | 121.4 |
| $\delta(\text{C8})$ | 115.0 | 115.0 | 116.7 | * |
| $\delta(\text{C9})$ | 109.9 | 109.9 | 110.1 | 110.1 |
| | | | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR:}$ | - | - | 26.1 | 55.0 |
| | | | | |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ | 6.8 | 7.9 | - | 11.0 / 7.2 |

[a]: Aufgrund einer starken Verbreiterung der Resonanzen kann keine Zuordnung durchgeführt werden.

[b]: Aufgrund von Überlagerungen dieser Resonanzen mit denen des Phosphanrestes und des Lösungsmittels kann keine Zuordnung durchgeführt werden.

2.3.4 Molekülstruktur von 50

Die Molekülstruktur von **50** sowie die Nummerierung der Atome sind *Abbildung 2.27* zu entnehmen. Die Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 2.19* aufgelistet.

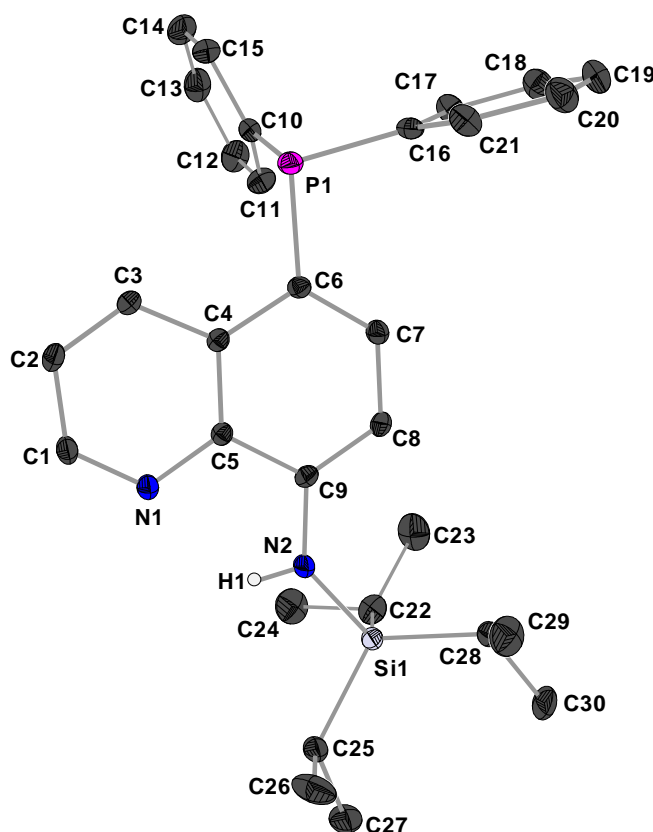


Abbildung 2.27: Molekülstruktur und Nummerierung der Verbindung **50**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Das Wasserstoffatom an N2 wird mit willkürlichem Radius, alle anderen wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.19. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] v von Verbindung **50**.

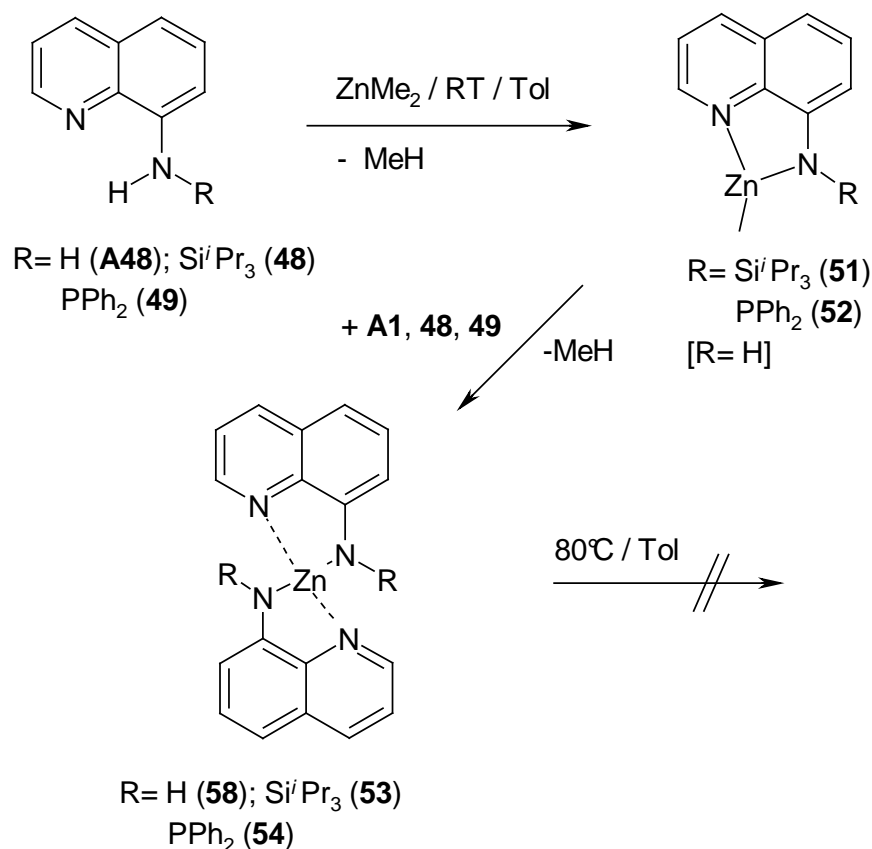
| | <i>Bindungslängen</i> [pm] | | <i>Bindungswinkel</i> [°] | |
|---------|-------------------------------|-------------|---------------------------|--|
| N2-C9 | 138.3(3) | C9-N2-Si1 | 136.37(15) | |
| N2-Si1 | 173.8(19) | C22-Si1-C28 | 108.09(10) | |
| Si1-C22 | 188.7(3) | C28-Si1-C25 | 115.01(10) | |
| Si1-C28 | 188.0(2) | | | |
| Si1-C25 | 188.6(2) | C25-Si1-C22 | 109.94(10) | |

| | | | |
|--------|----------|------------|------------|
| C9-C8 | 137(3) | C10-P1-C16 | 102.86(10) |
| C8-C7 | 140.8(3) | C6-P1-C1 | 101.75(10) |
| C7-C6 | 137.2(3) | C10-P1-C6 | 101.69(10) |
| C6-C4 | 142.9(3) | N2-C9-C8 | 125.84(18) |
| C4-C5 | 141.8(3) | C9-C8-C7 | 121.28(18) |
| C4-C3 | 141.5(3) | C8-C7-C6 | 123(2) |
| C3-C2 | 135.8(3) | C7-C6-P1 | 124.87(18) |
| C2-C1 | 140.3(3) | C7-C6-C4 | 117.25(19) |
| C1-N1 | 131.5(3) | C6-C4-C5 | 120.44(16) |
| N1-C5 | 135.8(3) | C6-C4-C3 | 123.71(19) |
| C5-C9 | 144.5(3) | C4-C3-C2 | 121(2) |
| C6-P1 | 183.6(2) | C3-C2-C1 | 118.72(19) |
| P1-C16 | 182.0(2) | C2-C1-N1 | 124(2) |
| P1-C10 | 183.5(2) | C1-N1-C5 | 117.90(18) |
| | | N1-C5-C9 | 116.50(18) |

2.3.5 Reaktionen von 8-Aminochinolin sowie von trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 8-Aminochinolinen mit Metallalkylen und -amiden

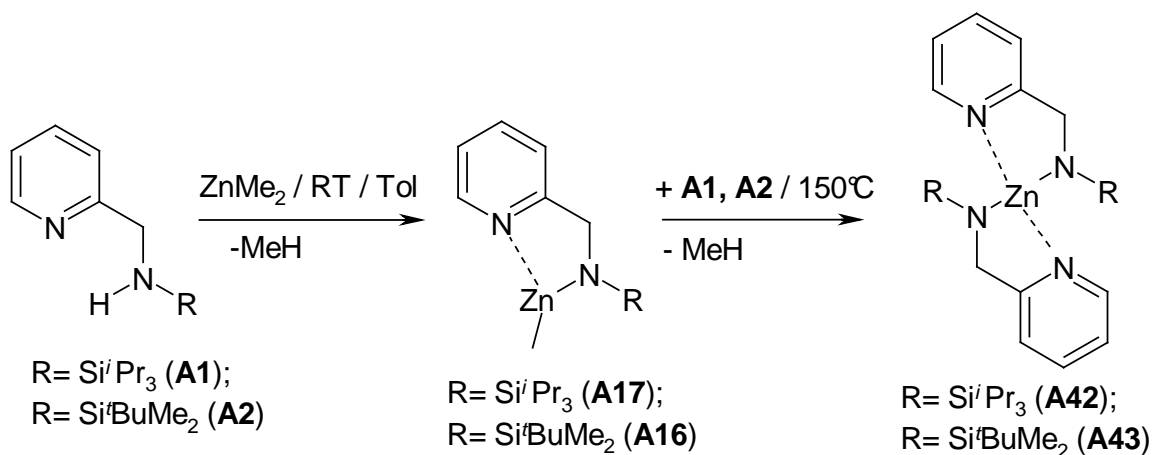
2.3.5.1 Synthese und Reaktivität

Bei der Umsetzung der N-(trialkylsilyl)- und N-(diphenylphosphanyl)-8-Aminochinoline **48** und **49** mit Dimethylzink ist im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment die Bildung einer zweiten Verbindung zu beobachten. Resonanzen, die im Bereich von Methylzink liegen deuten darauf hin, daß es sich um die Methylzink-8-aminochinoline **51**, **52** handelt, welche die Zwischenstufe bei der Bildung der Bis-Komplexe **53** und **54** darstellen. Diese wird bei der Reaktion von 8-Aminochinolin **A48** mit Dimethylzink zu Verbindung **58** nicht beobachtet. Beim Erhitzen der Reaktionslösung auf 80°C tritt erwartungsgemäß keine Reaktion ein, da eine C-C-Kupplung hier nicht möglich ist (*Gleichung 2.56*).



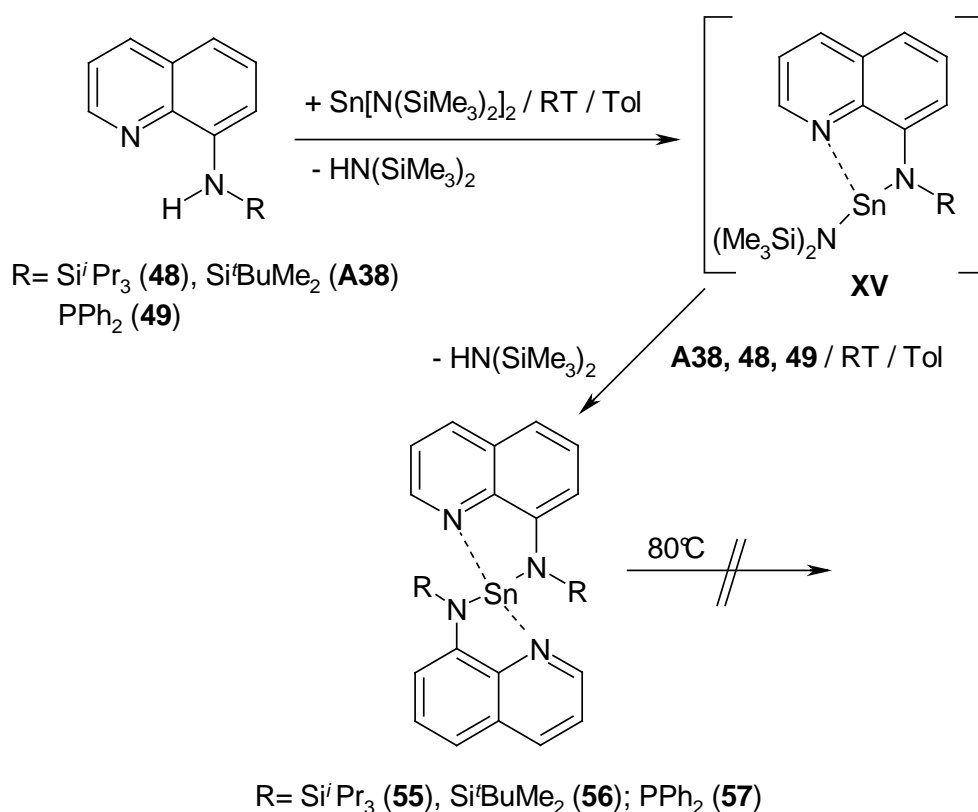
Gleichung 2.56: Umsetzung der 8-Aminochinoline **48** und **49** mit Dimethylzink. Die Verbindung in eckigen Klammern konnte nicht beobachtet werden.

Bei den 2-Pyridylmethyl-trialkylsilylaminen **A1** und **A2** bilden sich die Verbindungen **A42** und **A43** erst bei der Thermolyse der jeweiligen 1/1-Zink-Komplexe **A17**, **A16** bei 150°C ^[11] (Gleichung 2.57).



Gleichung 2.57: Bildung der Komplexe **A42** und **A43** durch Thermolyse der 1/1-Zinkkomplexe **A16** und **A17** bei 150°C .

Während in der Literatur eine große Anzahl von Zinn(IV)-Verbindungen mit N-substituiertem 8-Aminochinolin bekannt sind ^[3, 12], ist über Zinn(II)-Verbindungen nur wenig bekannt. Die Darstellung erfolgt durch die Umsetzung der N-(Trialkylsilyl)- und N-(Diphenyl-phosphanyl)-8-aminochinoline **A22**, **48** und **49** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] zu den entsprechenden Stannylen-Verbindungen **55** bis **57**. Hier kann jedoch die metallierte Zwischenstufe **XV** im NMR-Experiment nicht beobachtet werden. Auch hier findet beim Erhitzen auf 80°C keine weitere Reaktion statt (Gleichung 2.58). Während bei den N-(Trialkylsilyl)-8-aminochinolinen **A38** und **48** nur die Bis-Komplexe **55** und **56** entstehen, kann man bei der Umsetzung des N-(diphenylphosphanyl)-8-aminochinolins **49** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] im NMR-Experiment neben dem Hauptprodukt **57** auch die Bildung weiterer Komplexe erkennen, die bisher noch nicht identifiziert sind.



Gleichung 2.58: Umsetzung der N-(Trialkylsilyl)- (**48**, **A38**) und N-(Diphenylphosphanyl)-8-aminochinoline (**49**) mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] zu den Bis-Komplexen **55** bis **57**. Die metallierte Spezies **XV** kann nicht isoliert werden.

2.3.5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **51** bis **58** sind *Tabelle 2.25* zu entnehmen. Bei der Umsetzung der N-substituierten triisopropylsilyl- und diphenylsilylsubstituierten 8-Aminochinoline **48** und **49** mit Dimethylzink entsteht ein Gemisch der Verbindungen **51** und **53** bzw. **52** und **54**. Während man in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Resonanzen von zwei unterschiedlichen Spezies erkennen, aber nicht sicher der jeweiligen Verbindung zuordnen kann, stellen die ^1H -NMR-Spektren ein großes Problem dar. Durch die teilweise Aufspaltung der einzelnen Resonanzen in Multipletts und Überlagerungen in sehr engen Bereichen, in denen die Resonanzen auftreten, ist eine Bestimmung und Zuordnung der Signale nicht möglich. Bei der Reaktion von 8-Aminochinolin mit Dimethylzink entsteht Verbindung **58**. Auch hier können im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR die Resonanzen beobachtet, aber nicht sicher den jeweiligen Atomen zugeordnet werden.

Die Umsetzung der Chinoline **48** und **A38** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] führt nur zu einem Produkt, so daß man die Resonanzen erkennen, jedoch nicht sicher zuordnen kann. Da bei der Umsetzung des Diphenylphosphanyl-8-aminochinolins **57** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ebenfalls ein Gemisch verschiedener Produkte entsteht, können hier wie bei den Zink-Komplexen nur die Signale des Hauptproduktes im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment erkannt, aber nicht sicher zugeordnet werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei $\delta = 41.9$ und $\delta = 37.0$, wobei letztere Zinn-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{Sn},\text{P}) = 219$ Hz aufweist.

Tabelle 2.25: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **51** bis **57**.

| | 53/51 | 54/52 | 55 | 56 | 57 | 58 |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Solvens | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ | C ₆ D ₆ |
| ^1H -NMR | | | | | | |
| $\delta(\text{HX})$ | *[a] | *[a] | 8.02 | 7.97 | *[a] | 8.57 |
| $\delta(\text{HX})$ | * | * | 7.46 | 7.48 | * | 7.55 |

| | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------|-------|---|--------|
| $\delta(\text{HX})$ | * | * | 7.20 | 7.19 | * | 7.35 |
| $\delta(\text{HX})$ | * | * | 7.11 | 7.06 | * | 7.16 |
| $\delta(\text{HX})$ | * | * | 7.00 | 6.60 | * | 6.86 |
| $\delta(\text{HX})$ | * | * | 6.59 | 6.56 | * | 6.58 |
| | | | | | | |
| $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | | | | | | |
| | | | | | | |
| $\delta(\text{CX})$ | 154.6/154.8 | 152.7/151.6 | 154.7 | 154.4 | 152.2 | 155.7 |
| $\delta(\text{CX})$ | 146.8/146.1 | 144.3/144.6 | 142.4 | 143.0 | 146.7 | 147.0 |
| $\delta(\text{CX})$ | 141.2/140.1 | 138.5/142.4 | 139.9 | 142.4 | 143.3 | 143.41 |
| $\delta(\text{CX})$ | 135.8/137.8 | 132.7/140.8 | 131.2 | 139.7 | 139.7 | 138.26 |
| $\delta(\text{CX})$ | 129.6/129.9 | 129.1/132.1 | 130.3 | 131.2 | 135.3 | 135.48 |
| $\delta(\text{CX})$ | 125.4/126.5 | 127.7/129.9 | 129.0 | 130.3 | 130.1 | 130.55 |
| $\delta(\text{CX})$ | 120.2/121.1 | 120.4/120.3 | 120.4 | 120.6 | 120.8 | 121.09 |
| $\delta(\text{CX})$ | 115.1/115.0 | 112.7/113.1 | 117.9 | 117.7 | 115.0 | 115.26 |
| $\delta(\text{CX})$ | 110.8/110.0 | 110.7/111.8 | 111.5 | 111.3 | 112.4 | 106.31 |
| | | | | | | |
| $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | - | 44.7/33.6 | - | - | 41.9/37.0/ $^2\text{J}(\text{Sn},\text{P})=$ 219 Hz | |
| | | | | | | |
| $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - NMR: | 5.5/6.9 | - | 8.3 | 7.6 | - | |
| | | | | | | |
| ^{119}Sn - NMR | | | 55.8 | 44.1 | -5.79/-137.6 | |

[a]: Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

2.3.5.3 Molekülstrukturen von 57 und 58

Die Molekülstruktur und Atomnummerierung der Verbindung **57** ist in *Abbildung 2.28* dargestellt, ausgewählt Bindungslängen und –winkel sind in *Tabelle 2.26* aufgeführt. Die Koordinierung des Zinn-Atomes durch die vier Stickstoffatome der N-(diphenylphosphanyl)-8-Aminochinoline weist eine Wippen-Struktur auf (*Abbildung 2.29*). Hervorgerufen wird dies durch eine Mehrzentrenbindung, die zwischen den Atomen N4-Sn1-N2 besteht und die ihre Ursache in der Hybridisierungsunwilligkeit der schweren Hauptgruppenelementen hat. Dadurch werden die Chinolin-Liganden auf die gleiche Seite des Moleküles gedrückt und stehen sich räumlich nahe. Noch näher stehen die Diphenylphosphanyl-Liganden am jeweils gegenüberliegenden 8-Aminochinolin. Der kleinste Abstand beträgt hier 331.1 pm zwischen C11 und C27. Die Mehrzentrenbindung im Molekül äußert sich unter anderem in den großen Zinn-Stickstoff-Abständen Sn-N1 und Sn-N2 mit 217.3 pm bzw. 243.9 pm sowie Sn-N3 und Sn-N4 mit 217.6 pm bzw. 243.7 pm.

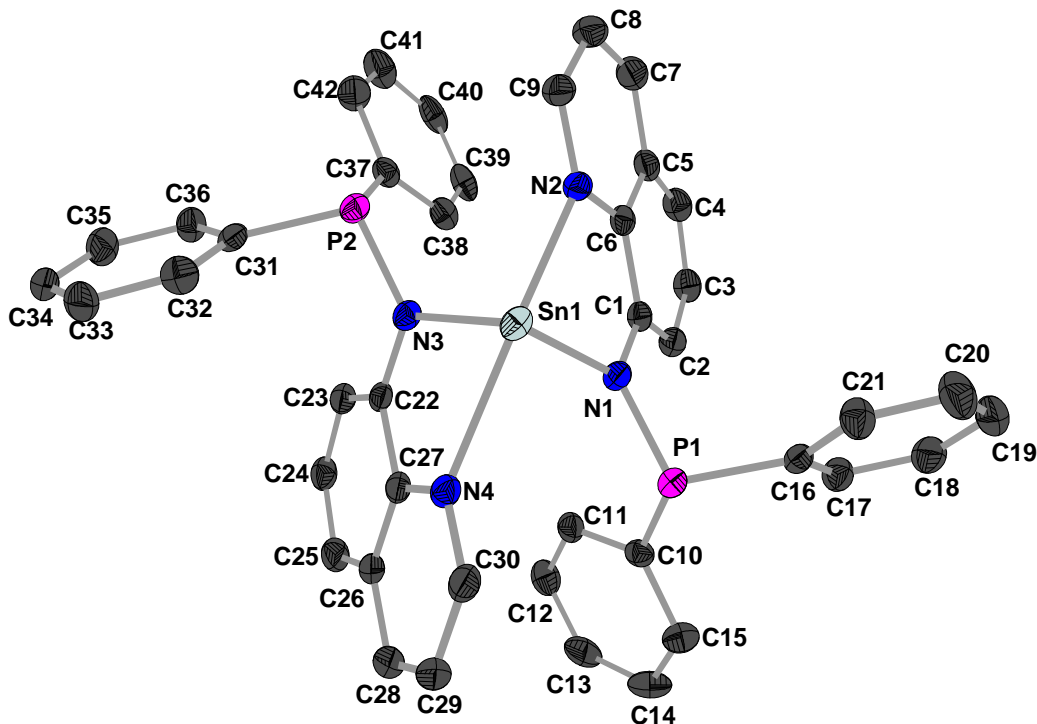


Abbildung 2.28: Molekülstruktur und Atomnummerierung der Verbindung **57**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome werden wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

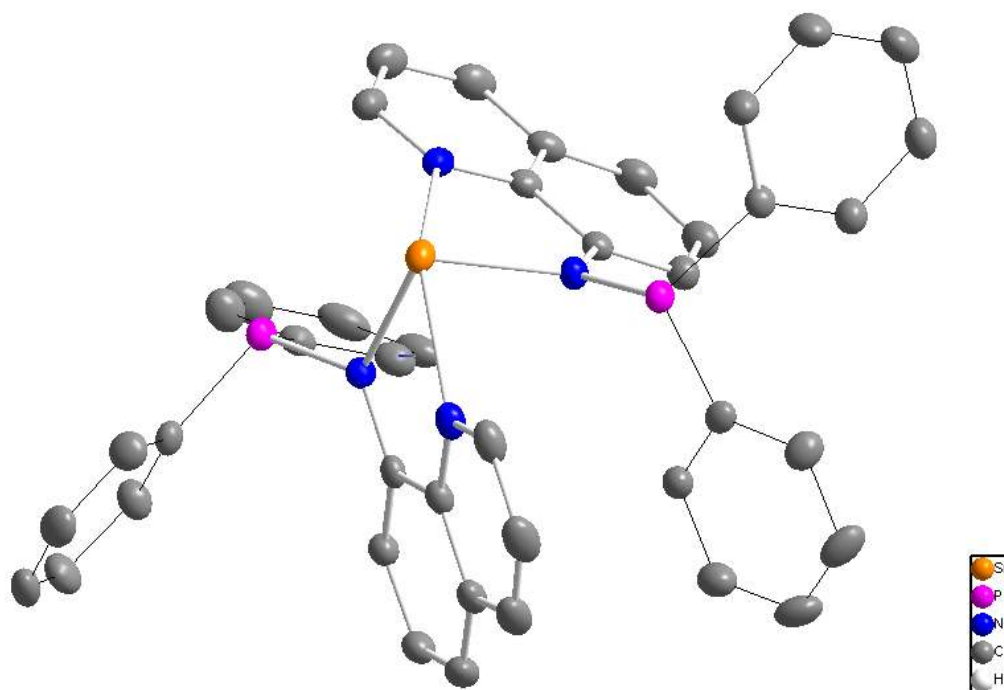


Abbildung 2.29: Molekülstruktur von **57**. Deutlich sind die durch die Mehrzentrenbindung räumlich eng zusammenstehenden Chinolin-Liganden zu erkennen.

Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **57**.

| Bindungslängen [pm]: | | Bindungswinkel [°]: | |
|-------------------------|----------|---------------------|------------|
| SN1-N1 | 217.3(2) | N1-SN1-N2 | 71.45(7) |
| SN1-N2 | 243.9(2) | N1-SN1-N3 | 93.94(8) |
| SN1-N3 | 217.6(2) | N1-SN1-N4 | 83.68(7) |
| SN1-N4 | 243.7(2) | N3-SN1-N4 | 71.25(8) |
| N1-P1 | 169.1(2) | N4-SN1-N2 | 142.74(8) |
| N1-C1 | 140.3(3) | SN1-N3-C22 | 118.76(16) |
| C1-C2 | 137.8(4) | SN1-N1-C1 | 119.38(16) |
| C2-C3 | 141.1(4) | SN1-N1-P1 | 114.57(11) |
| C3-C4 | 135.0(4) | SN1-N3-P2 | 113.71(12) |
| C4-C5 | 141.3(4) | N1-C1-C2 | 126(3) |
| C5-C6 | 142.0(4) | C1-C2-C3 | 122(3) |
| C5-C7 | 140.5(4) | C2-C3-C4 | 122(3) |
| C7-C8 | 135.9(5) | C3-C4-C5 | 120(3) |

| | | | |
|---------|----------|-------------|------------|
| C8-C9 | 139.9(4) | C4-C5-C6 | 119(2) |
| C9-N2 | 133.6(4) | C4-C5-C7 | 124(3) |
| N2-C6 | 135.7(3) | C5-C7-C8 | 120(3) |
| P1-C16 | 184.6(3) | C7-C8-C9 | 119(3) |
| P1-C10 | 183.9(3) | C8-C9-N2 | 122(3) |
| N3-C22 | 138.9(3) | C9-N2-C6 | 119(2) |
| N3-P2 | 169.4(2) | N2-C6-C1 | 118(2) |
| C22-C23 | 138.8(4) | C16-P1-C10 | 103.82(12) |
| C23-C24 | 140.1(4) | N3-C22-C23 | 126(2) |
| C24-C25 | 136.1(4) | C22-C23-C24 | 122(3) |
| C25-C26 | 141.1(4) | C23-C24-C25 | 122(3) |
| C26-C27 | 140.9(4) | C24-C25-C26 | 119(3) |
| C27-C22 | 143.8(4) | C25-C26-C27 | 119(3) |
| C26-C28 | 141.9(4) | C25-C26-C28 | 123(3) |
| C28-C29 | 135.7(5) | C28-C29-C30 | 120(3) |
| C29-C30 | 140.1(4) | C29-C30-N4 | 123(3) |
| C30-N4 | 132.3(4) | C30-N4-C27 | 119(2) |
| N4-C27 | 136.6(4) | N4-C27-C22 | 117(2) |
| P2-C37 | 182.9(3) | C37-P2-C31 | 102.62(12) |

Die asymmetrische Einheit und Atomnummerierung von Verbindung **58** sind *Abbildung 2.30* zu entnehmen, die zweite Hälfte von **58** wird durch die kristallographisch gegebene C_2 -Achse generiert. *Abbildung 2.31* zeigt die Struktur von Verbindung **58**. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von den 4 Stickstoffatomen der zwei 8-Aminochinolinliganden umgeben. Die Bindungslänge vom Zinkatom zum Stickstoff der Aminogruppe Zn1-N1 beträgt 191.6 pm, der Abstand Zn1-N2 beträgt 208.1 pm, was auf eine koordinative Bindung hindeutet. Der Bindungswinkel N1-Zn1-N2 beträgt 83.2°, der Winkel N1-Zn1-N1A besitzt einen Wert von 145.4°. Die kurze Bindungslänge N1-C1 von 135 pm deutet auf einen geringen sterischen Druck durch das Wasserstoffatom H1 hin. Die Bindungslängen und -winkel sind *Tabelle 2.27* zu entnehmen.

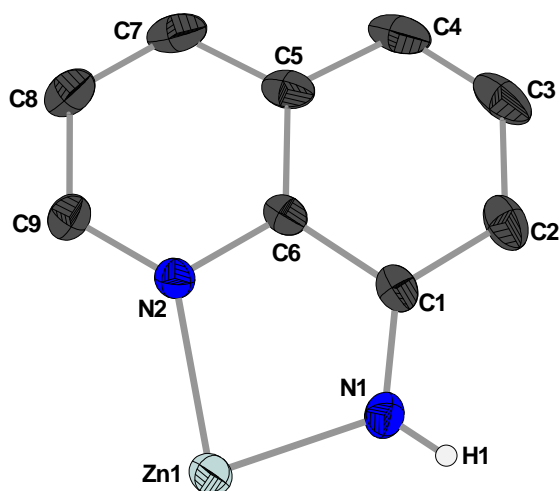


Abbildung 2.30: Asymmetrische Einheit und Atomnummerierung von Verbindung **58**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Das Wasserstoffatom H1 ist mit willkürlichem Radius dargestellt, alle anderen zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

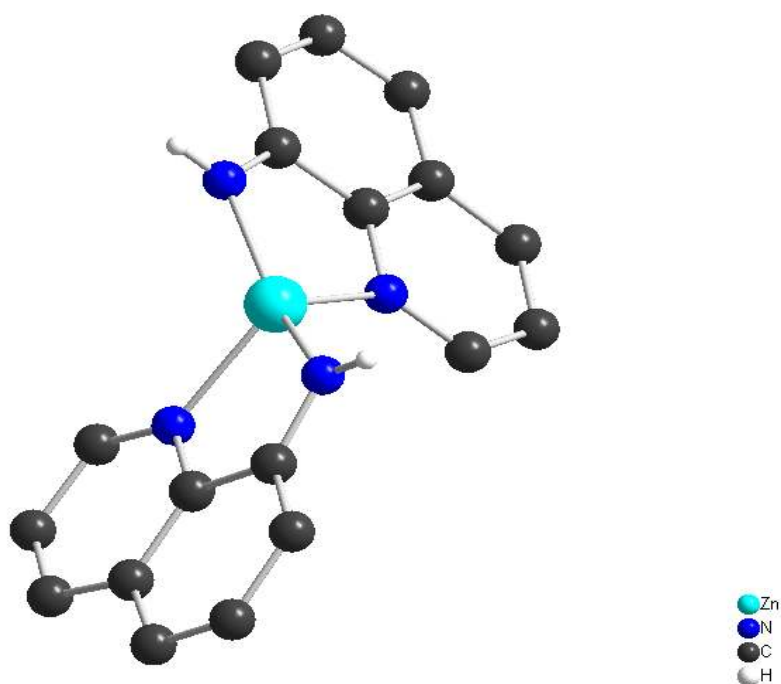


Abbildung 2.31: Molekülstruktur der Verbindung **58**. Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von den Stickstoffatomen der Chinolinliganden umgeben.

Tabelle 2.27: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 58.

| <i>Bindungslängen</i> [pm]: | | <i>Bindungswinkel</i> [°]: | |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|------------|
| Zn1-N2 | 208.1(18) | N2-Zn1-N1 | 83.22(7) |
| Zn1-N1 | 191.6(16) | N2-Zn1-N2A | 109.99(6) |
| N1-H1 | 79.3(2) | N2A-Zn1-N1 | 117.29(7) |
| N1-C1 | 135.0(3) | Zn1-N1-C1 | 114.53(14) |
| C1-C2 | 139.5(3) | C1-N1-H1 | 116.58(16) |
| C2-C3 | 139.8(4) | N1-C1-C2 | 127.36(2) |
| C3-C4 | 135.7(4) | C1-C2-C3 | 121.39(2) |
| C4-C5 | 141.0(3) | C2-C3-C4 | 122.96(2) |
| C5-C6 | 141.8(3) | C3-C4-C5 | 119.01(2) |
| C5-C7 | 141.1(3) | C4-C5-C6 | 118.63(2) |
| C7-C8 | 135.6(4) | C4-C5-C7 | 124.79(2) |
| C8-C9 | 139.9(3) | C5-C7-C8 | 121.23(2) |
| C9-N2 | 132.7(3) | C7-C8-C9 | 118.84(2) |
| N2-C6 | 136.6(2) | C8-C9-N2 | 122.24(2) |
| C6-C1 | 144.0(3) | C9-N2-C6 | 119.73(17) |
| | | N2-C6-C1 | 116.28(17) |

3. Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Arbeitsmethoden und Analytik

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4,8) an einer Vakuumapparatur vorgenommen. Die Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk-Rohren oder – Kolben durchgeführt, die vorher im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt wurden. Das Trocknen der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren mit anschließender Destillation und Sättigung mit Argon. Die deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und ebenfalls mit Argon gesättigt über 4 Å Molekularsieb gelagert.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren standen die Geräte GSX 270 und EX 400 der Firma Jeol zur Verfügung. Als Standardsubstanzen für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85%ige Phosphorsäure, für die ^{29}Si -NMR-Spektren Tetramethylsilan und für die ^{119}Sn -NMR-Experimente Tetramethylstannan als externe Standards verwendet. Wenn nichts anderes angegeben wurde, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. 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, m = Multiplett, br = breites Signal. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hz angegeben, ihre Vorzeichen wurden nicht bestimmt.

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte an den Fourier-Transform-Infrarotspektrometern Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibungen, Flüssigkeiten in Reinsubstanz zwischen CsBr-Scheiben vermessen (soweit nicht anders angegeben). Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ sind in cm^{-1} angegeben. Zur Abschätzung der Intensitäten in den IR-Spektren dienten folgende Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit.

Die Elementaranalysen wurden an einem Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer und an dem Metrohm Titroprocessor 686 durchgeführt. Obwohl bei den

Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust oft zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

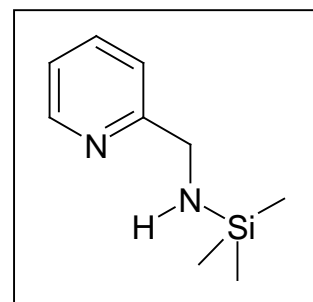
Die Massenspektren wurden an den Massenspektrometern MAT 95 Q der Firma Finnigan und MStadion JMS-700 der Firma Jeol gemessen.

Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurden die Verbindungen unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mit einer Apparatur der Firma Büchi (Meltig Point B 540) gemessen.

3.2 Darstellungen und Umsetzungen

3.2.1 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin 1

Zu 10.2 ml (100.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 200 ml Toluol tropft man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 40.0 ml (100.0 mmol) einer 2.5 molar en Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung für 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man 12.7 ml (100.0 mmol) Trimethylsilylchlorid zu. Man läßt auf RT erwärmen und rührt die Lösung weitere 12 Stunden. Anschließend werden alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** bleibt als eine rot-violette Flüssigkeit zurück, die sich an Luft sofort entfärbt.



Ausbeute: 14.96 g (83 mmol, 83%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 8.50$ (1H, Pyr5); 7.19 (1H, Pyr3); 7.17 (1H, Pyr2); 6.83 (1H, Pyr4); 4.03 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.88$ Hz, 2H, CH_2); 1.49 (t, 1H, NH); 0.05 (9H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 163.5$ (Pyr.5); 149,1 (Pyr1); 136.2 (Pyr3); 121.2 (Pyr2); 120.7 (Pyr4); 47.6 (CH_2); 0.1 (SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[D_6]$ Benzol): $\delta = 4.4$

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3374 m, 3139 w, 3084 s, 3068 vs, 3009 vs, 2955 vs, 2898 vs, 2855 s, 2674 vw, 2610 vw, 2483 vw, 2290 vw, 2240 vw, 2141 vw, 2094 vw, 1976 vw, 1939 vw, 1865 vw, 1774 vw, 1708 vw, 1590 vs, 1570 vs, 1470 vs, 1434 vs, 1402 vs, 1344 s, 1262 vs, 1198 m, 1144 s, 1100 s, 1074 s, 1029 s, 993 s, 971 m, 958 s, 840 vs, 753 vs, 682 s, 630 m, 618 s, 604 s, 587 m, 558 w, 460 m, 404 s

MS-Daten (EI):

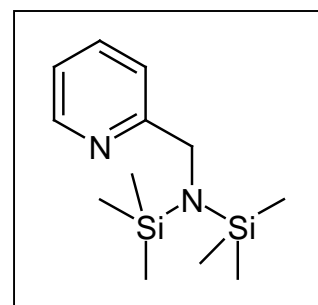
180 (M^+ , 39%), 179 (180-H, 100%), 165 (180- CH_3 , 45%), 107 (180- SiMe_3 , 7%), 102 (180- $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, 5%), 73 (SiMe_3 , 79%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}$ in Klammern; $180.328 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 66.08 (59.94), H: 7.44 (8.94), N: 5.56 (15.53);

3.2.2 2-Pyridylmethyl-bis(trimethylsilylamin) **A3**

Zu 3.10 ml (29.8 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 30 ml Toluol tropft man bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 23.84 ml (59.61 mmol) einer 2.5 mola ren Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man 7.57 ml (59.61 mmol) Trimethylsilylchlorid zu. Nach dem Auftauen wird die Lösung 12 Stunden bei R.T. gerührt und anschließend alle nicht löslichen



Bestandteile abfiltriert. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **A3** bleibt als eine dunkelviolette Flüssigkeit zurück, die sich an Luft sofort entfärbt.

Ausbeute: 5.70 g (23.6 mmol, 79%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.47$ (1H, Pyr5); 7.28 (1H, Pyr3); 7.15 (1H, Pyr2); 6.65 (1H, Pyr4); 4.30 (2H, CH_2); 0.10 (18H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 164.4$ (Pyr.1); 149.1 (Pyr5); 135.7 (Pyr3); 120.9 (Pyr2); 120.2 (Pyr4); 51.0 (CH_2); 1.8 (SiCH_3)

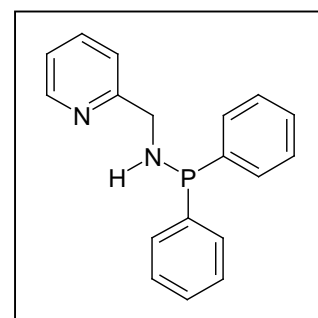
$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.8$

MS-Daten (EI):

252 (M^+ , 3%), 237 (252- CH_3 , 100%), 179 (252- SiMe_3 , 9%), 73 (SiMe_3 , 28%),

3.2.3 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin 2

Zu 20 ml (196.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 200 ml THF tropft man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 78.4 ml (196.0 mmol) einer 2.5 molar en Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung für 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man 35.2 ml (196.0 mmol) Diphenylchlorphosphan zu der violetten Lösung. Im Anschluss lässt man Auftauen, rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Der kirschrote Rückstand wird mit 250 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein Gemisch aus 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2**, 2-Pyridylmethyl-bis(diphenylphosphanylamin) **3** und Tetraphenyldiphosphan **A4** als eine kirschrote Flüssigkeit, die an Luft schnell gelb wird. Das Produktgemisch wird für 48 Stunden bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei 2-Pyridylmethyl-bis(diphenyl -phosphanylamin) **3** als farbloser, kristalliner Feststoff ausfällt, während das 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** als kirschrotes Öl zurückbleibt. Der Feststoff wird von der flüssigen Phase abgetrennt.



Ausbeute: 29.96 g (102.50 mmol, 52%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.37$ (1H, Pyr5); 7.50 (Phenyl); 7.13 (1H, Pyr3); 7.02-6.70 (2H, Pyr2, Pyr4); 4.21 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.2\text{ Hz}$, XH, CH_2); 3.56 (br, NH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 160.6$ (Pyr1); 149.1 (Pyr5); 141.7 (Phenyl); 136.2 (Pyr3); 131.8 (Phenyl); 121.8 (Pyr2); 121.5 (Pyr4); 51.1 (d, 12.4 Hz, CH_2);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 42.4$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

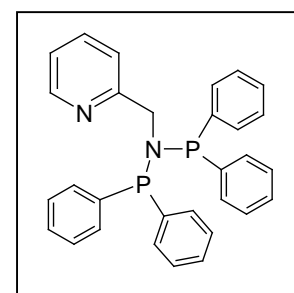
3370 br, w, 3274 sh, vw, 3137 vw, 3070 m, 3051 m, 3010 w, 2951 vw, 2910 br, vw, 2850 vw, 1590 s, 1570 m, 1478 s, 1456 w, 1434 vs, 1402 w, 1347 vw, 1323 vw, 1306 vw, 1276 vw, 1251 br, vw, 1200 vw, 1181 vw, 1148 w, 1116 m, 1092 s, 1070 sh, 1047 m, 1026 w, 998 m, 915 vw, 891 vw, 848 vw, 813 w, 802 w, 745 vs, 698 vs, 631 w, 619 vw, 601 w, 558 sh, 524 w, 501 m, 442 w, 403 w;

MS-Daten (EI):

292 (M^+ , 42%), 291 (222-H, 6%), 215 (292-Phenyl, 100%), 137 (292- PPh_2 , 15%), 92 (292-NHPPH₂, 12%),

3.2.4 2-Pyridylmethyl-bis(diphenylphosphanylamin) 3

Zu 0,51 ml (5 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 10 ml THF tropft man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 10 ml (10 mmol) einer 1 molaren Lösung von Methylolithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung für 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man 0.9 ml (10 mmol) Diphenylchlorphosphan zu der violetten Lösung. Nach dem Auftauen, rührt man 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Der kirschrote Rückstand wird mit 20 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ fällt 2-Pyridylmethyl-bis(diphenylphosphanylamin) **3** als weißer Feststoff aus.



Ausbeute: 1.72 g (3.62 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: $144\text{ }^\circ\text{C}$

NMR-Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.36$ (1H, Pyr5); 7.62 (m, 8H, Phenyl); 7.32 (1H, Pyr3); 7.06 (m, 12H, Phenyl); 6.68 (1H, Pyr2); 6.50 (1H, Pyr4); 4.79 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 10.6$ Hz, 2H, CH₂);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 160.1$ (Pyr.1); 149.1 (Pyr5); 140.38 (d, Phenyl); 140.0 (d, Phenyl); 135.1 (Pyr3); 133.1 (Phenyl); 133.4 (Phenyl); 133.0 (Phenyl); 128.7 (Phenyl); 128.1 (Phenyl); 122.3 (Pyr2); 121.3 (Pyr4); 58.0 (t, 12.5 Hz, CH_2);

^{31}P -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 62.5$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3137 vw, 3071 vw, 3047 w, 3008 vw, 2981 vw, 2913 vw, 2884 vw, 2843 vw, 1964 vw, 1945 vw, 1896 vw, 1877 vw, 1836 vw, 1783 vw, 1762 vw, 1660 vw, 1586 w, 1569 w, 1479 w, 1473 w, 1432 s, 1357 vw, 1340 vw, 1311 vw, 1295 vw, 1272 vw, 1251 vw, 1179 vw, 1158 vw, 1145 vw, 1091 w, 1072 m, 1064 m, 1046 w, 1027 vw, 1008 w, 993 w, 955 vw, 914 vw, 882 vw, 858 m, 837 w, 817 s, 806 m, 744 vs, 696 vs, 644 vw, 630 vw, 618 vw, 598 vw, 565 vw, 520 w, 512 vw, 500 m, 486 w, 466 w, 445 w, 423 vw, 403 w

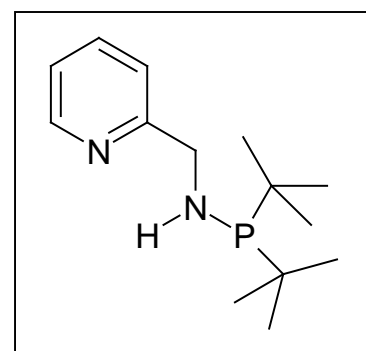
MS-Daten (EI):

476 (M^+ , 4%), 384 (476- $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, 61%), 92 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, 88%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ in Klammern; $476.468 \text{ g mol}^{-1}$):
C: 75.27 (75.62), H: 4.92 (5.50), N: 5.83 (5.88);

3.2.5 2-Pyridylmethyl-di(tert-butyl)phosphanylamin 4

Zu 2.7 ml (26.32 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 50 ml THF tropft man bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 10.52 ml (26.32 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung für 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man 5 ml (26.32 mmol) Di(tert-butyl)chlorphosphan zu der violetten Lösung. Im Anschluss lässt man Auftauen, rührt weitere 12



Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Der kirschrote Rückstand wird mit 30 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt eine kirschrote Flüssigkeit, die 2-Pyridylmethyl-di(tert-butyl)phosphanylamin 4 und einige Nebenprodukte enthält.

Ausbeute: n. b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.50$ (m, 1H, Pyr5); 7,20 (m, 1H); 7,00 (m, 1H, Pyr3); 6.65 (m, 1H, Pyr4); 4,36 (t, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.1$ Hz, 2H, CH_2); 3,56 (NH_2); 1.07 (9H, CCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 161,8$ (Pyr1); 149,1 (Pyr5); 135.8 (Pyr3); 121,5 (Pyr2); 121,3 (Pyr4); 56,2 (CH_2); 28.4 (CCH_3), 26.2 (CCH_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 82.3$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

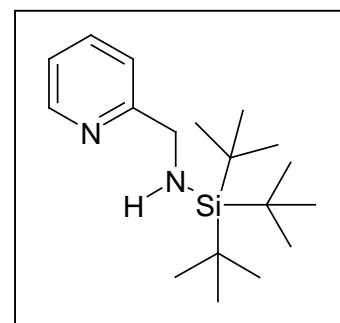
3333 m, 3282 m, 3180 w, 1597 s, 1569 m, 1496 w, 1473 vs, 1441 vs, 1398 w, 1367 s, 1334 vw, 1293 w, 1261 w, 1242 br, w, 1229 sh, 1198 w, 1150 m, 1104 1081 sh, 1066 w, 1041 m, 1022 w, 1008 m, 988 s, 968 m, 935 vw, 835 vw, 802 m, 764 m, 733 s, 697 vw, 668 vw, 635 w, 547 m, 485 br, m, 468 w, 432 br, m, 416 sh, 399 w, 360 br, w, 343 br, w;

MS-Daten (EI):

164 (M^+ , 3%), 163 (164-H, 7%), 149 (163-14, 7%), 148 (164- 16, 6%), 107 (164- ^tBu , 100%),

3.2.6 2-Pyridylmethyl-tri(*tert*-butyl)silylamin 5

Zu 2.65 g (24.5 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 50 ml THF tropft man bei -78 °C 9.8 ml (24.5 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach der Zugabe wird die Lösung für 25 Minuten gerührt, anschließend gibt man eine Lösung von 8.54 g (24.5 mmol) Tri(*tert*-butylsilyl)trifluorsulfonsäureester **A7**



in Heptan zu. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und rührt die Lösung 12 Stunden. Anschließend wird das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert, der Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen. Es werden alle schwerlöslichen Bestandteile abfiltriert. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält eine violette Flüssigkeit, die sich an Luft sofort entfärbt.

Ausbeute: 14.96 g (83 mmol, 83%)

NMR-Daten:

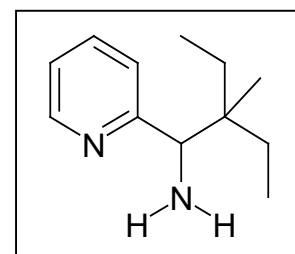
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.41$ (1H, Pyr5); 7.36 (1H, Pyr3); 7.19 (1H, Pyr2); 6.87 (1H, Pyr4); 4,25 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.31$ Hz, 2H, CH_2); 1.95 (1H, NH); 1.10 (m, 27H, CCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 162.5$ (Pyr.1); 148.8 (Pyr5); 135.9 (Pyr3); 121,2 (Pyr2); 120.4 (Pyr4); 49.3 (CH_2); 28.8 (CCH_3), 23.2 (CCH_3);

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 2.5$

3.2.7 1-Amino-1-pyridyl-2,2-ethyl-methylbutan 8

Eine Lösung von 2.55 ml (25.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 50 ml Toluol wird bei -78°C mit 10.0 ml (25.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 3.38 ml (25.0 mmol) 3-Chlor-3-methylpentan zu. Die



Lösung wird 12 Stunden gerührt, alle nichtlöslichen Bestandteile abgetrennt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück.

Ausbeute: 3.89 g (20.27 mmol, 81%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.47$ (1H, Pyr5); 7.38 (1H, Pyr3); 7.10 (1H, Pyr2); 6.95 (1H, Pyr4); 3.96 (1H, CH_2); 1.58 (2H, NH_2); 1.37 (m, 4H, CH_2); 0.83 (9H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 166.6$ (Pyr1); 149.3 (Pyr5); 135.7 (Pyr3); 121.3 (Pyr2); 120.5 (Pyr4); 60.6 (CH); 37.1 (CCH_2CH_3); 35.9 (C_q); 27.9 ($-\text{CH}_3$); 10.7 (CCH_2CH_3);

IR-Daten (In Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3338 vw, 3272 w, 3170 vw, 3053 vw, 3007 vw, 2961 vs, 2930 vs, 2874 s, 1597 s, 1570 m, 1464 m, 1435 m, 1381 w, 1294 vw, 1243 vw, 1199 vw, 1150 w, 1076 vw, 1049 w, 1000 m, 995 m, 971 w, 922 w, 901 w, 836 vw, 775 m, 751 m, 629 w, 559 m, 513 s, 445 s;

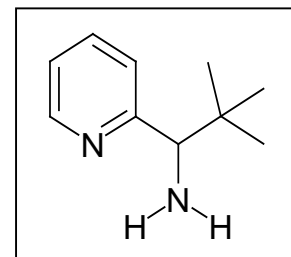
Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Li}_2\text{Cl}_2$ in Klammern;

$469.382 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 65.30 (61.41), H: 8.73 (8.59), N: 14.04 (11.94);

3.2.8 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9**

Eine Lösung von 3.38 ml (30 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 60 ml Toluol wird bei -78°C mit 12.0 ml (30.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 3.26 ml (30.0 mmol) *Tert*-butylchlorid zu. Die Lösung wird 12 Stunden gerührt, alle nichtlöslichen Bestandteile werden abgetrennt.



Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück. 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9** kristallisiert als Addukt mit LiCl.

Ausbeute: 3.56 g (21.68 mmol, 72%)

Schmelzpunkt: 166°C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.37$ (1H, Pyr5); 7.32 (1H, Pyr3); 7.23 (1H, Pyr2); 6.47 (1H, Pyr4); 3.57 (1H, CH); 1.80 (2H, NH_2); 0.88 (9H, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 162.7$ (Pyr5); 148.7 (Pyr1); 134.9 (Pyr3); 123.6 (Pyr2); 120.4 (Pyr4); 65.6 (CH); 35.2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 26.7 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$)

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3333 m, 3282 m, 3180 w, 1597 s, 1569 m, 1496 w, 1473 vs, 1441 vs, 1398 w, 1367 s, 1334 vw, 1293 w, 1261 w, 1242 br, w, 1229 sh, 1198 w, 1150 m, 1104 1081 sh, 1066 w, 1041 m, 1022 w, 1008 m, 988 s, 968 m, 935 vw, 835 vw, 802 m, 764 m, 733 s, 697 vw, 668 vw, 635 w, 547 m, 485 br, m, 468 w, 432 br, m, 416 sh, 399 w, 360 br, w, 343 br, w

MS-Daten (EI):

164 (M^+ , 3%), 163 (164-H, 7%), 107 (164- ^1Bu , 100%),

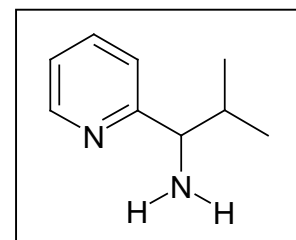
Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Li}_2$ in Klammern;

$501.466 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 58.56 (62.27), H: 7.26 (9.64), N: 11.76 (11.18);

3.2.9 1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan A10

Eine Lösung von 10.2 ml (100.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 200 ml Toluol wird bei -78°C mit 40.0 ml (100.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 2.28 ml (25.0 mmol) Isopropylchlorid zu. Die Lösung wird 12 Stunden gerührt, alle nichtlöslichen Bestandteile abgetrennt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück.



Ausbeute: 13.41 g (89.33 mmol, 89%)

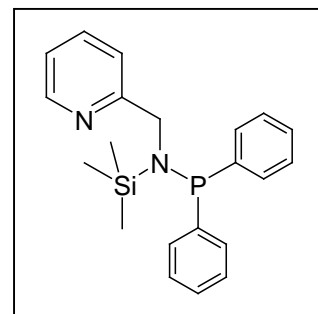
NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.37$ (1H, Pyr5); 7.50 (1H, Pyr3); 7.16 (1H, Pyr2); 6.79 (1H, Pyr4); 3.54 (q, 6.29 Hz, 1H, CH); 1.91 (m, 6.64 Hz, 1H, CHCH_3); 1.44 (2H, NH_2); 0.81 (d, 6.68 Hz, 3H, CHCH_3); 0.74 (d, 6.68 Hz, 3H, CHCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 160.4$ (Pyr5); 148.5 (Pyr1); 135.2 (Pyr3); 121.6 (Pyr2); 121.4 (Pyr4); 62.5 (CH); 37.70 ($\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$); 19.75 ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 17.56 ($\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$);

3.2.10 N-diphenylphosphanyl-N-trimethylsilyl-2-pyridylmethylamin 9

Es werden 4.51 g (25.0 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 50 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 10 ml (25.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten gerührt, dann werden 4.49 ml (25.0 mmol) Diphenylchlorphosphan zugegeben. Die Lösung wird für 12 Stunden gerührt, anschließend werden alle nichtlöslichen Bestandteile entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert, es bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück.



Ausbeute: 7.76 g (21.28 mmol, 85%)

NMR-Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.26$ (1H, Pyr1); 7.45 (m, Phenyl); 7.22-7.02 (m, Pyr3,Pyr4, Phenyl); 6.77 (1H, Pyr2); 4.55 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.4$ Hz, 2H, CH_2); 0.12 (9H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 161.5$ (Pyr.1); 148.4 (Pyr5); 139.9 (Phenyl); 139.6 (Phenyl); 134.7 (Pyr3); 133.0 (Phenyl), 132.8 (Phenyl), 129.1 (Phenyl), 128.3 (Phenyl), 128.2 (Phenyl), 120.9 (Pyr2); 120.3 (Pyr4); 52.7 (CH_2); 1,8 (SiCH_3)

^{29}Si -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 13.3$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 50.1$;

MS-Daten (EI):

364 (M^+ , 7%), 349 (364- CH_3 , 22%), 287 (364- C_6H_5 , 3%), 272 (364- CH_3 , C_6H_5 , 100%),

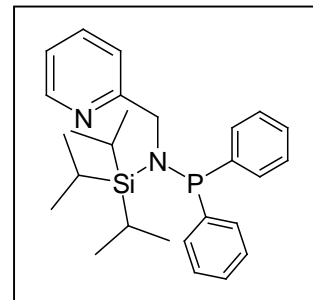
Elementaranalyse (berechnete Werte für C₂₁H₂₅N₂PSi in Klammern;

364.490 g mol⁻¹):

C: 66.08 (69.20), H: 7.44 (7.69), N: 5.56 (7.69);

3.2.11 N-diphenylphosphanyl-N-triisopropylsilyl-2-pyridylmethylamin 10

Es werden 6.61 g (25 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin in 50 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 10 ml (25 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten gerührt, dann werden 4.49 ml (25 mmol) Diphenylchlorphosphan zugegeben. Die Lösung wird für weitere 12 Stunden gerührt, anschließend werden alle nichtlöslichen Bestandteile entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert, es bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück.



Ausbeute: 8.86 g (21.28 mmol, 79%)

NMR-Daten:

¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ = 8.25 (1H, Pyr5); 7.54 (m, Phenyl); 7.16-7.04 (m, Pyr3,Pyr2, Phenyl); 6.77 (1H, Pyr2); 4.84 (d, ³J(HH) = 5.6 Hz, 2H, CH₂); 1.23 (18H, ³J(HH)= 7.44 Hz, CH₃);

¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 161.4 (Pyr.5); 148.3 (Pyr1); 141.2 (Phenyl); 140.9 (Phenyl); 134.6 (Pyr3); 133.5 (Phenyl); 133.2 (Phenyl); 129.6 (Phenyl); 128.4 (Phenyl); 128.1 (Phenyl); 121.7 (Pyr2); 120.8 (Pyr4); 53.6 (CH₂); 19.1 (d, 3.5 Hz, CH₃); 13.7 (d, 7.02 Hz CH₃)

²⁹Si-NMR ([D₆]Benzol): δ = 14.8 (d, 19.7 Hz)

³¹P{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 54.9;

IR-Daten (Kaliumbromid-Pressling [cm⁻¹]):

3048 vw, 3031 vw, 2944 vw, 2870 vw, 1587 m, 1570 m, 1469 m, 1431 m, 1383 w, 1364 vw, 1346 vw, 1307 vw, 1261 m, 1181 vw, 1146 vw, 1097 s, 1066 s, 1045 m, 1019 m, 993 m, 956 w, 919 w, 882 vs, 823 vs, 772 w, 744 vs, 698 vs, 682 vs,

664 s, 634 s, 621 m, 601 , 552 m, 501 m, 491 vs, 474 s, 463 vs, 451 vs , 429 m, 422 w , 417 m, 407 s

MS-Daten (EI):

448 (M^+ , 0.3%), 405 (448- i Pr, 3%), 221 (448-227, 100%),

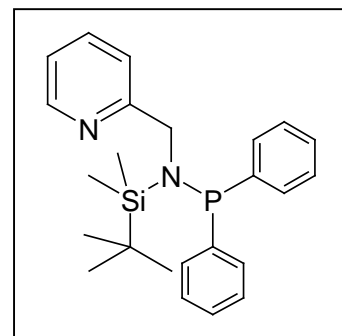
Elementaranalyse (berechnete Werte für $C_{27}H_{37}N_2PSi$ in Klammern;

448.646 g mol $^{-1}$):

C: 69.31 (72.28), H: 8.19 (8.31), N: 5.63 (6.25);

3.2.12 N-diphenylphosphanyl-N-tert-butyl-dimethylsilyl-2-pyridylmethylamin 11

Es werden 3.22 g (14.52 mmol) 2-Pyridylmethyl-dimethylsilyl-*tert*-butylamin in 30 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 5.81 ml (14.52 mmol) einer 2.5 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten gerührt, dann werden 2.6 ml (14.52 mmol) Diphenylchlorphosphan zugegeben. Die Lösung wird für weitere 12 Stunden gerührt, anschließend werden alle nichtlöslichen Bestandteile entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert, es bleibt ein violettes, luftempfindliches Öl zurück.



Ausbeute: 5.39 g (13.25 mmol, 91%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ Benzol): δ = 8.25 (1H, Pyr5); 7.44 (m, Phenyl); 7.16-7.02 (m, Pyr3,Pyr2, Phenyl); 6.77 (1H, Pyr4); 4.70 (d, $^3J(\text{HH}) = 5.8$ Hz, 2H, CH_2); 1.08 (9H, CCH_3); 0.34 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]$ Benzol): δ = 161.4 (Pyr5); 148.3 (Pyr1); 140.1 (d, 18.8 Hz, Phenyl); 134.6 (Pyr3); 133.1 (Phenyl); 132.8 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.2 (Phenyl); 128.1

(Phenyl); 120.8 (Pyr2); 120.5 (Pyr4); 53.5 (CH₂); 27.5 (CCH₃); 20.3 (CCH₃); 2.8 (d, 11.2 Hz, SiCH₃)

²⁹Si-NMR ([D₆]Benzol): δ = 17.3 (d, 25.6 Hz)

³¹P{¹H}-NMR ([D₆]Benzol): δ = 52.0;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

3701 vw, 3370 vw, 3138 w, 3069 vs, 3053 vs, 3003 s, 2738 w, 2709 w, 2292 vw, 1950 w, 1886 w, 1815 w, 1773 vw, 1664 w, 1588 vs, 1570 vs, 1472 vs, 1432 vs, 1408 s, 1390 s, 1360 s, 1344 s, 1259 vs, 1245 vs, 1180 s, 1141 s, 1102 vs, 1046 s, 1020 s, 1006 s, 994 s, 954 s, 937 s, 890 s, 849 vs, 838 s, 797 s, 773 s, 763 vs, 750 s, 699 vs, 664 s, 648 s, 621 s, 618 s, 599 s, 595 s, 577 vs, 566 vs, 551 s, 535 s, 510 s, 480 vs, 465 vs, 446 vs, 432 s, 416 s

MS-Daten (EI):

406 (M⁺, 4%), 349 (406-^tBu, 64%), 258 (349-Tol, 100%), 165 (349-2 Tol, 57%)

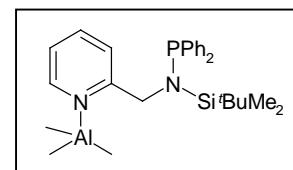
Elementaranalyse (berechnete Werte für C₂₄H₃₁N₂PSi in Klammern;

406.568 g mol⁻¹):

C: 70.03 (70.90), H: 8.10 (7.69), N: 7.24 (6.89);

3.2.13[(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl-diphenylphosphanyl)-amino]triethylalan **12**

Eine Lösung von 0.94 g (2.32 mmol) N-diphenylphosphanyl-N-*tert*-butyldimethylsilyl-2-pyridylmethylamin **11** in 25 ml Toluol wird bei 0° C mit 1.20 ml (2.40 mmol) einer 2 molaren Lösung von



Trimethylaluminium in Toluol versetzt, und 15 Minuten gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein Gemisch den aus Verbindungen **11** und **12**.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.64$ (1H, Pyr5); 7.47 (m, Phenyl); 7.15 (m, Phenyl); 7.03 (1H, Pyr3); 6.56 (1H, Pyr2); 6.14 (1H, Pyr4); 5.24 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.8$ Hz, 2H, CH_2); 1.12 (9H, CCH_3); 0.28 (6H, SiCH_3);

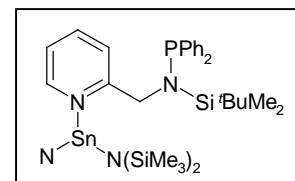
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 165.2$ (Pyr1); 143.2 (Pyr5); 138.5 (Pyr3); 134.4 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.2 (Phenyl); 122.1 (Pyr2); 121.7 (Pyr4); 52.4 (CH_2); 27.6 (CCH_3); 21.9 (CCH_3); 1.1 (SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 17.9$ (d, 24.3 Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 51.1$;

3.2.14[(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl-diphenylphosphanyl)-amino] Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] 13

Eine Lösung von 0.83 g (2.05 mmol) N-diphenylphosphanyl-N-*tert*-butyldimethylsilyl-2-Aminomethylpyridin **11** in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 1.35 g (3.08 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.92$ (1H, Pyr5); 7.47 (m, Phenyl); 7.16 (m, Phenyl); 6.30 (1H, Pyr4); 4.91; 0.96 (9H, CCH_3); 0.34 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 166.5$ (Pyr1); 145.1 (Pyr5); 139.4 (Phenyl); 137.6 (Pyr3); 132.8 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.2 (Phenyl); 121.9 (Pyr2); 121.2 (Pyr4); 57.1 (CH_2); 27.5 (CCH_3); 21.2 (CCH_3); 1.1 (SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 17.5$ (d, 24.7 Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 52.0$;

3.2.15 Umsetzung von N-diphenylphosphanyl-N-tert-butyldimethylsilyl-2-pyridylmethylamin **11** mit Dimethylzink.

Eine Lösung von 0.94 g (2.32 mmol) N-diphenylphosphanyl-N-tert-butyldimethylsilyl-2-Aminomethylpyridin **11** in 25 ml Toluol wird bei 0° C mit 1.40 ml (3.48 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt und 15 Minuten gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung 20 Stunden bei 110° C refluxiert. Während dem Abkühlen auf Raumtemperatur fällt Tetraphenyldiphosphan **A4** weißer Niederschlag aus. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt und eingeeengt. Man erhält Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(tert-butyldimethylsilyl-amido)ethan **A15** als ein rotvioletttes Öl, daß sich an Luft schnell entfärbt.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

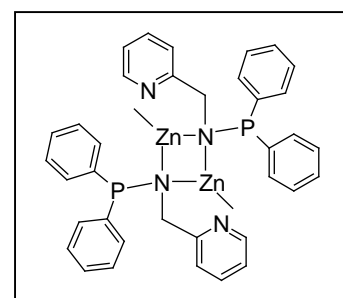
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.98$ (1H, Pyr5); 6.97 (1H, Pyr 3); 6.77 (1H, Pyr2); 6.48 (1H, Pyr4); 4.03 (1H, CH-CH); 0.82 (9H, CCH_3); 0.40 (3H, SiCH_3); 0.15 (3H, SiCH_3); -0.51 (3H, ZnCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 168.5$ (Pyr1); 146.7 (Pyr5); 138.4 (Pyr3); 122.4 (Pyr2); 119.9 (Pyr4); 67.3 (CH-CH); 27.7 (CCH_3); 20.6 (CCH_3); -2.1 (SiCH_3); -3.2 (SiCH_3); -14.1 (ZnCH_3);

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.7$

3.2.16 Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenyl-phosphanyl)amid **14**

Es werden 1.29 g (4.41 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenyl-phosphanylamin **2** in 25 ml Toluol vorgelegt, und bei RT mit 2.21 ml (4.41 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Hexan versetzt. Die Mischung wird für 30 Minuten gerührt, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die vormals kirschrote Lösung färbt sich



dunkelviolett. Nach der Entfernung aller leichtflüchtigen Anteile im Vakuum fällt Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenyl-phosphanyl)amid **14** als weißer Feststoff aus.

Ausbeute: 2.53 g (3.39 mmol, 77%)

Schmelzpunkt: 179 ° C (Zersetzung)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.40$ (1H, Pyr5); 7.54 (m, Phenyl); 7.33 (1H, Pyr3); 7.02 (m, Pyr2, Phenyl); 6.87 (1H, Pyr4); 4.04 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 11.77$ Hz, 2H, CH_2); -0,12 (3H, ZnCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 166.0$ (Pyr1); 146.5 (Pyr5); 138.6 (Phenyl); 136.3 (Phenyl); 136.3 (Phenyl); 136.1 (Pyr3); 128.7 (Phenyl); 127.8 (Phenyl); 122.7 (Pyr2); 121.9 (Pyr4); 68.3 (CH_2); -14.9 (ZnCH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 55.7$;

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

1606 s, 1585 w, 1569 m, 1495 w, 1483 s, 1465 br, s, 1441 s, 1431 vs, 1378 m, 1352 w, 1299 vw, 1285 m, 1270 vw, 1234 vw, 1216 vw, 1182 vw, 1157 s, 1148 w, 1092 m, 1068 vs, 1046 vs, 1022 m, 999 w, 961 vw, 896 vw, 845 m, 826 w, 803 vs, 773 s, 758 sh, w, 747 vs, 728 s, 697 vs, 664 br, m, 647 m, 611 m, 546 s, 525 m, 501 s, 464 m, 441 w, 413 w, 398 vw, 380 vw;

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{Zn}_2$ in Klammern; 743.424 g mol^{-1}):

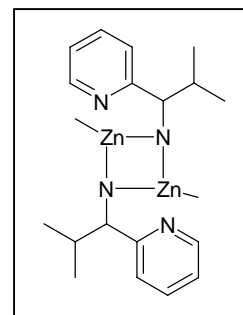
C: 62.87 (61.39), H: 5.12 (5.15), N: 6.62 (7.54);

Atomspektroskopie (ICP-AES):

P: 72.4 mg/g; Zn: 153.0 mg/g; Verhältnis P:Zn = 1:1

3.2.17 Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan 15

Eine Lösung von 0.12 g (0.81 mmol) 1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **A10** in 10 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 0.41 ml (0.81 ml) einer 2 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird für weitere 24 Stunden bei 90°C gerührt. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2-methylpropan **15** als grün-braunes, luftempfindliches Öl.



Ausbeute: n.b.;

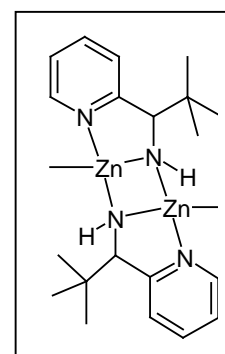
NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.03$ (1H, Pyr5); 7.45 (1H, Pyr3); 7.10 (1H, Pyr2); 6.47 (1H, Pyr4); 4.61 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 4.05$ Hz, 1H, CH); 1.71 (CHCH_3), 0.75 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.86$ Hz, 3H, CHCH_3), 0.69 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.86$ Hz, 3H, CHCH_3); -0.31 (3H, ZnCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 166.1$ (Pyr1); 146.4 (Pyr5); 137.0 (Pyr3); 123.5 (Pyr2); 122.0 (Pyr4); 68.1 (CH); 32.3 (CHCH_3); 19.6 (CHCH_3); 17.0 (CHCH_3); -14.9 (ZnCH_3);

3.2.18 Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan 16

Eine Lösung von 1.64 g (9.98 mmol) 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A9** in 30 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 7.5 ml (15 ml) einer 2 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird für weitere 24 Stunden bei 90°C gerührt. Nach dem



Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bleibt ein grünbraunes, luftempfindliches Öl zurück. Nach 4 Tagen bei 4° C scheidet sich Methylzink-1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **16** in Form farbloser Kristalle ab.

Ausbeute: n.b.;

Schmelzpunkt: 204° C (Zersetzung)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.39$ (1H, Pyr5); 7.86 (1H, Pyr3); 7.15 (1H, Pyr2); 6.93 (1H, Pyr4); 4.41 (1H, CH); 0.80 (9H, CCH_3); -0.32 (3H, ZnCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 164.3$ (Pyr1); 146.3 (Pyr5); 136.3 (Pyr3); 123.9 (Pyr2); 120.9 (Pyr4); 72.3 (CH); 36.72 (CCH_3); 27.8 (CCH_3); -13.9 (ZnCH_3);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

1596 br, m, 1569 m, 1481 br, m, 1432 m, 1417 m, 1394 m, 1362 m, 1304 w, 1261 vs, 1196 w, 1150 w, 1140 w, 1093 vs, 1049 s, 1020 vs, 967 w, 931 w, 844 w, 798 vs, 759 w, 732 w, 696 vw, 682 w, 664 w, 639 w, 552 vw, 505 w, 464 vw, 429 vw, 409 vw.

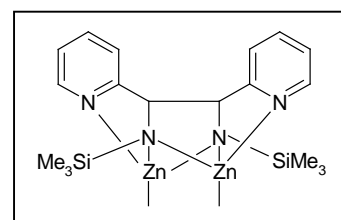
Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Zn}_2$ in Klammern;

487.308 g mol $^{-1}$):

C: 57.95 (54.22), H: 7.56 (7.45), N: 10.30 (11.50);

3.2.19 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trimethylsilylamido)ethan **17**

Eine Lösung von 2.88 g (16 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 25 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 12.0 ml (24 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt, und 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung weitere 48 Stunden bei 90°C refluxiert. Man erhält ein violett es Öl, das an Luft schnell gelb wird.



Ausbeute: n.b.;

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.95$ (1H, Pyr5); 7.05 (1H, Pyr3); 6.72 (1H, Pyr2); 6.56 (1H, Pyr4); 3.71 (1H, CH_2); $0,10$ (9H, SiCH_3);

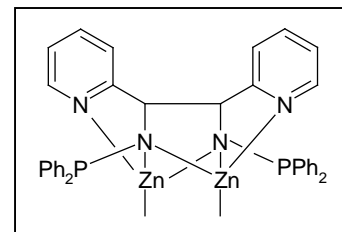
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 168.6$ (Pyr1); 146.8 (Pyr5); 138.4 (Pyr3); 122.3 (Pyr2); 119.7 (Pyr4); 66.4 (CH_2); 1.2 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 4.9$;

3.2.20 Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)ethan

18

Es werden 2.86 g (15.9 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenyl-phosphanylamin **2** in 30 ml Toluol vorgelegt, und bei 0°C mit 11.95 ml (23.9 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Hexan versetzt. Die Mischung wird für 30 min gerührt, dann wird für weitere 3d auf 100°C erhitzt, wobei elementares Zink ausfällt. Nach der Abtrennung aller unlöslichen Bestandteile werden alle leichtflüchtigen Anteile im Vakuum entfernt. Es bleibt ein dunkelviolettes Öl zurück.



Ausbeute: 7.51 g (14.52 mmol, 91%)

Siedepunkt: n.b.

NMR-Daten:

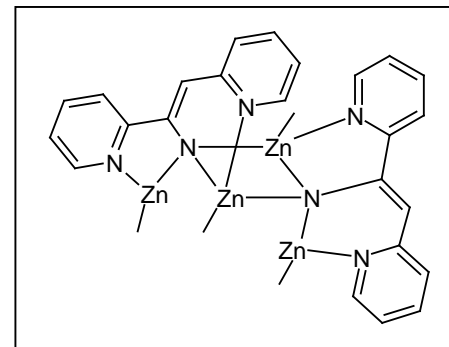
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.40$ (1H, Pyr5); 7.33 (1H, Pyr3); 7.15 (Phenyl); 6.87 (1H, Pyr4); $4,04$ (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 11.38$ Hz, 1H, CH); -0.12 (ZnCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 165.9$ (Pyr1); 146.5 (Pyr5); 136.3 (Pyr3); 132.4 (Phenyl); 129.1 (Phenyl), 128.7 (Phenyl), 122.7 (Pyr2); 121.9 (Pyr4); 68.2 (m, CH); -14.9 (ZnCH_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 55.6$;

3.2.21 Bis (Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen-tetra-methylzink 19

Es werden 1.86 g (6.64 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 30 ml Toluol vorgelegt, und bei 0°C mit 5.0 ml (10.0 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Hexan versetzt. Die Mischung wird für 30 Minuten gerührt, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die vormals kirschrote Lösung färbt sich dunkelviolett. Nach Einengung im Vakuum wird die Lösung 8 Wochen bei 4°C aufbewahrt. Es kristallisiert Bis(Z)-1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen-tetra-methylzink **19** in Form violetter Nadeln aus.



Ausbeute: 2.53 g (3.39 mmol, 77%)

Schmelzpunkt: 250°C (Zersetzung)

NMR-Daten:

NMR : Wegen der schlechten Löslichkeit kein ¹³C-NMR möglich.

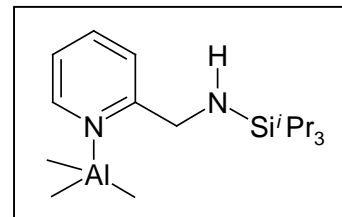
¹H-NMR ([D₆]Benzol): δ= 8.48 bis 6.01 (Pyridylring, Toluol); 5.82 (s, 1H, CH); 2.12 (s, 3H, Toluol); 0.92 (s, 12H, CH₃-Zn)

IR-Daten: (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm⁻¹]):

1603 s, 1593 m, 1562 m, 1494 s, 1480 s, 1464 w, 1438 vs, 1416 s, 1398 s, 1384 s, 1372 s, 1328 m, 1288 m, 1260 m, 1231 s, 1185 vw, 1155 vs, 1124 s, 1106 m, 1091 m, 1054 vw, 1042 vw, 1020 w, 862 m, 863 vw, 857 vw, 801 w, 775 s, 746 m, 737 s, 696 w, 668 w, 646 m, 587 vw, 542 vw, 529 m, 518 vw, 483 w, 466 vw, 457 vw, 413 vw, 291 vw.

3.2.22 [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)-amino]trimethylalan 20

Es werden 0.53 g (2 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** in 25 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 1 ml (2 mmol) einer 2 molaren Lösung von Trimethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Anschließend werden im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Man erhält ein violettes Öl, das sich an Luft schnell gelb verfärbt.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.52$ (1H, Pyr5); 7.54 (1H, Pyr3); 7.13 (1H, Pyr2); 6.50 (1H, Pyr4); 4.39 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 8.87$ Hz, 2H, CH_2); 1.27 (1H, CH_2CH_3); 1.02 (18H, CH_2CH_3); -6.21 (AlCH_3);

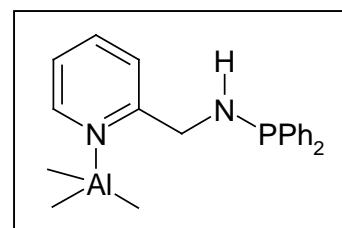
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 164.5$ (Pyr1); 147.2 (Pyr5); 139,8 (Pyr3); 122.7 (Pyr2); 122.3 (Pyr4); 46.16 (CH_2); 18,3 (CHCH_3); 11.7 (CHCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.2$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.23 [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanyl)-amino]trimethylalan 21

Es werden 1.0 g (3.42 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 25 ml Toluol gelöst und unter Eiskühlung mit 1.75 ml (3.50 mmol) einer 2 molaren Lösung von Trimethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt.



Anschließend werden im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Man erhält ein Gemisch der Verbindungen **2** und **21** als violettes Öl, das sich an Luft schnell gelb verfärbt.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.31$ (1H, Pyr5); 7.50 (m, Phenyl); 7.35 (1H, Pyr3); 7.16 (m, Phenyl); 6.72 (1H, Pyr2); 6.37 (1H, Pyr4); 4,35 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 5.4$ Hz, 2H, CH_2);

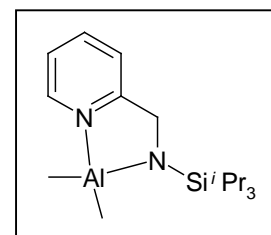
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 161.5$ (Pyr1); 143.6 (Pyr5); 140.5 (Pyr3); 137.6 (Phenyl); 132.7 (Phenyl), 129.8 (Phenyl), 128.3 (Phenyl), 123.8 (Pyr2); 123.5 (Pyr4); 46.6 (CH_2);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 38.4$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.24 [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido]dimethylalan **22**

Es werden 0.53 g (2 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** in 25 ml Toluol gelöst und unter Eiskühlung mit 1 ml (2 mmol) einer 2 molaren Lösung von Trimethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt, dann wird weitere 24 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend werden im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Man erhält ein violettes Öl, das sich an Luft schnell gelb verfärbt.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.70$ (1H, Pyr5); 6.89 (1H, Pyr3); 6.46 (1H, Pyr2); 6.42 (1H, Pyr4); 4.45 (2H, CH_2); 1.29 (18H, CH_2CH_3); -0.35 (AlCH_3);

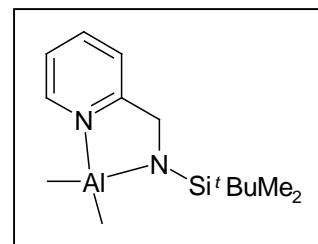
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 165.0$ (Pyr1); 143.2 (Pyr5); 138.7 (Pyr3); 122.2 (Pyr2); 121.5 (Pyr4); 51.9 (CH_2); 19.3 (CHCH_3); 13.2 (CHCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 4.6$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.25 [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]dimethylalan 23

Es werden 0.44 g (2 mmol) 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** in 25 ml Toluol gelöst und bei -78°C mit 1 ml (2 mmol) einer 2 molaren Lösung von Trimethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Man erhält ein Gemisch der Verbindungen **A2** und **23**. Nach Erhitzen der Reaktionslösung für 12 h auf 100°C ist nur noch Verbindung **23** vorhanden.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.67$ (1H, Pyr1); 6.81 (1H, Pyr3); 6.41 (1H, Pyr2); 6.38 (1H, Pyr4); 4.43 (2H, CH_2); 1.26 (1H, CH_2CH_3); 0.33 (SiCH_3); -0.31 (AlCH_3);

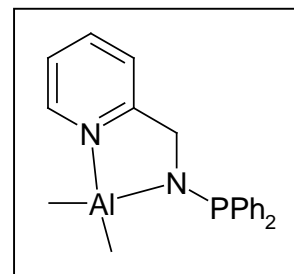
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 165.2$ (Pyr1); 143.1 (Pyr5); 138.6 (Pyr3); 121.7 (Pyr2); 121.4 (Pyr4); 52.3 (CH_2); 27.6 (SiCHCH_3); 20.4 (SiCHCH_3); -4.2 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 4.9$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.26 [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanyl)amido]dimethylalan 24

Es werden 1.0 g (3.42 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 25 ml Toluol gelöst und unter Eiskühlung mit 1.75 ml (3.50 mmol) einer 2 molaren Lösung von Trimethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt, dann wird weitere 24 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend werden im Öl pumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Zurück bleibt ein violettes Öl, das sich an Luft schnell gelb verfärbt.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.73$ (1H, Pyr1); 7.53 (m, Phenyl); 7.15 (m, Phenyl); 6.71 (1H, Pyr3); 6.36 (1H, Pyr2); 6.12 (1H, Pyr4); 4,15 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 4.7$ Hz, 2H, CH_2);

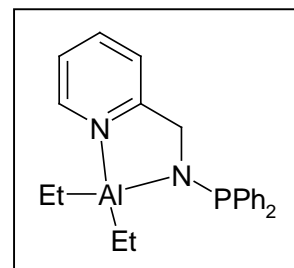
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 162.7$ (Pyr1); 143.3 (Pyr5); 139.4 (Pyr3); 139.2 (Phenyl); 132.5 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.7 (Phenyl); 122.8 (Pyr2); 122.2 (Pyr4); 50.4 (CH_2);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 39.9$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.27 [(2-Pyridylmethyl)(diphenylphosphanyl)amido]diethylalan 25

Es werden 1.0 g (3.42 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 30 ml Toluol gelöst, und bei RT mit 1.75 ml (3.50 mmol) einer 1



molaren Lösung von Triethylalan in Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 Stunden gerührt. Man erhält ein Gemisch der Verbindungen **2** und **25**. Nach Erhitzen der Reaktionslösung für 12 h auf 100°C ist nur noch Verbindung **25** vorhanden.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.76$ (1H, Pyr5); 7.49 (m, Phenyl); 6.91 (1H, Pyr3); 6.99 (m, Phenyl); 6.68 (1H, Pyr2); 6.56 (1H, Pyr4); 4.11 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 3.8$ Hz, 2H, CH_2); 1,30 (m, 6H, AlCH_2CH_3); 0,40 (m, 2H, AlCH_2CH_3)

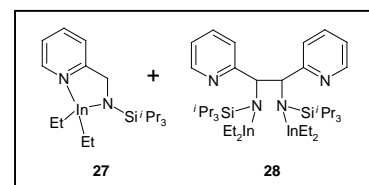
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 163.8$ (Pyr1); 143.5 (Pyr5); 139.4 (Phenyl); 136.2 (Pyr3); 129.1 (Phenyl); 128.1 (Phenyl); 122.7 (Pyr2); 122.5 (Pyr4); 50.0 (CH_2); 9.9 (AlCH_2CH_3); 6.8 (AlCH_2CH_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 39.8$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanz wurden keine Massen- Infrarot und Elementaranalytik durchgeführt.

3.2.28 Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** mit Triethylindan

Eine Lösung von 0.53 g (2 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** in 25 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 2 ml (2 mmol) einer 1,0 molaren Lösung von Triethylindan in Toluol versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung drei Tage bei 80°C gerührt. Man erhält ein Gemisch der Verbindungen **26** und **27** als violette Lösung, die an Luft schnell gelb wird.



Ausbeute: n.b.;

NMR-Daten von Verbindung 26:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.82$ (H, Pyr5); 7.08 (1H, Pyr3); 6.72 (1H, Pyr2); 6.61 (1H, Pyr2); 4.69 (2H, CH_2); 1.12 (t, $\text{InCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$); 0.60 (q, $\text{InC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 166.28$ (Pyr1); 145.76 (Pyr5); 137.82 (Pyr3); 121.77 (Pyr2); 121.7 (Pyr4); 55.1 (CH_2); 19.1 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 13.8 ($\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 12.4 ($\text{InCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$); 7.2 ($\text{InC}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.6$;

NMR-Daten von Verbindung 27:

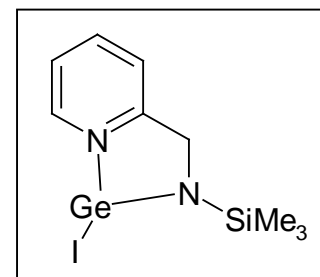
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.89$ (1H, Pyr1); 7.16 (1H, Pyr3); 6.49 (1H, Pyr2); 6.61 (1H, Pyr2); 4.17 (1H, CH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 168.8$ (Pyr1); 147.7 (Pyr5); 137.7 (Pyr3); 122.6 (Pyr2); 121.7 (Pyr4); 65.7 (CH);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 1.7$;

3.2.29 [(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]iodgerman 28

Eine Lösung von 0.17 g (1.6 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 25 ml THF wird bei -78°C mit 0.64 ml (1.6 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Toluol versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 0.52 g (1,6 mmol)



Germanium(II)iodid zugesetzt. Die Lösung wird bei Raumtemperatur drei Tage gerührt. Anschließend werden im Vakuum alle flüchtigen Anteile abdestilliert, der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen und von entstandenen Niederschlag abgetrennt. Zurück bleibt eine violette Lösung, die sich an Luft schnell entfärbt.

Ausbeute: n.b.;

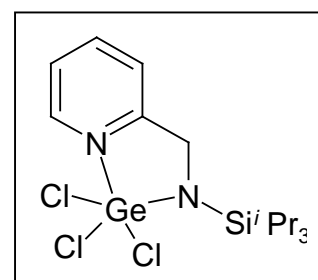
NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{Benzol}$): Aufgrund einer starken Signalverbreiterung keine Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]\text{Benzol}$): $\delta = 163,4$ (Pyr1); 143.0 (Pyr5); 140.9 (Pyr3); 124.1 (Pyr2); 121.7 (Pyr4); 58.1 (CH_2);

3.2.30 [(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido]trichlorgerman 29

Es werden 0.93 g (3.50 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** in 25 ml Toluol gelöst, und bei -78°C mit 1.4 ml (3.50 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-BuLi in Hexan versetzt. Die Lösung wird für 30 Minuten gerührt, dann wird auf 0°C erwärmt und mit 0.4 ml (3.50 mmol) Germanium(IV)chlorid versetzt. Hierbei beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von blauviolett nach magenta. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt nach violett und es fällt weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

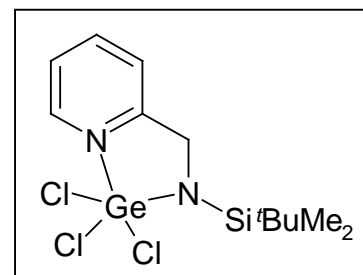
$^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.41$ (1H, Pyr1); 6.98 (1H, Pyr3); 6.56 (1H, Pyr4); 6.43 (1H, Pyr2); 4.30 (2H, CH_2); 1.80 (m, 3H, CHCH_3), 1.21 (m, 18H, CHCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]\text{Benzol}$): $\delta = 152.5$ (Pyr1); 141.5 (Pyr5); 139.8 (Pyr3); 123.8 (Pyr2); 120.9 (Pyr4); 49.4 (CH_2); 19.1 (CCH_3); 14.9 (CCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[D_6]\text{Benzol}$): $\delta = 16.8$;

3.2.31 [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]trichlorgerman 30

Es werden 2.20 g (9.90 mmol) 2-Pyridylmethyl- *tert*-butyldimethylsilylamin **A2** in 25 ml Toluol gelöst, und bei –78°C mit 3.96 ml (9.90 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan versetzt. Die Lösung wird für 30 Minuten gerührt, dann wird auf 0°C erwärmt und mit 1.13 ml (9.90 mmol) Germanium(IV)chlorid versetzt. Hierbei beobachtet man einen Farbumschlag der Lösung von orange über fluoreszierend-grün nach braun-gelb und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

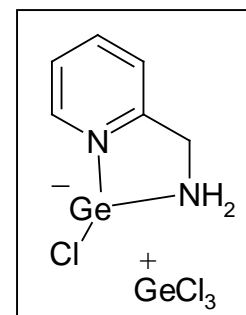
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.36$ (1H, Pyr1); 7.16 (1H, Pyr3); 6.53 (1H, Pyr2); 6.35 (1H, Pyr2); 4.18 (2H, CH_2); 0.87 (9H, CCH_3); 1.09 (9H, SiCCH_3), 0.38 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 152.6$ (Pyr1); 141.8 (Pyr5); 139.5 (Pyr3); 123.7 (Pyr2); 120.7 (Pyr4); 49.3 (CH_2); 27.5 (SiCCH_3); 12.7 (SiCH_3); -1.5 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 18.24$;

3.2.32 Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** mit *n*-BuLi und Germanium(IV)chlorid

Eine Lösung von 0.86 g (4.77 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 25 ml THF wird bei –78°C mit 1.91 ml (4.77 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-BuLi in Hexan versetzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird auf 0°C erwärmt und mit 0.54 ml (4.77 mmol) Germanium(IV)chlorid versetzt, und für 12 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, alle



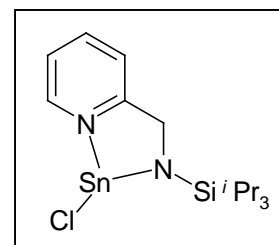
flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Nach vier Tagen kristallisiert wenig **31** in Form farbloser, rautenförmiger Kristalle aus.

Ausbeute: n.b.;

Aufgrund der sehr kleinen Ausbeute konnte keine Analytik durchgeführt werden.

3.2.33 [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]-Zinnchlorid **33**

Eine Lösung von 2.64 g (10 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** in 25 ml THF wird bei -78°C mit 4 ml (10 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Buthyllithium in Toluol versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 1.90 g (10 mmol) Zinn(II)chlorid zugegeben.



Die Lösung wird bei Raumtemperatur drei Tage gerührt, die Farbe schlägt nach Dunkelgrün um. Im Vakuum werden alle flüchtigen Anteile abdestilliert, der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen, und von entstandenen Niederschlag abgetrennt. Zurück bleibt eine moosgrüne Lösung, die sich an Luft schnell entfärbt.

Ausbeute: n.b.;

NMR-Daten:

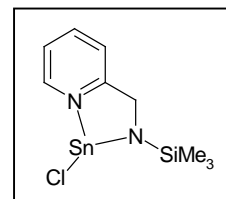
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.69$ (1H, Pyr5); 6.88 (1H, Pyr3); 6.63 (1H, Pyr2); 6.37 (1H, Pyr2); 5.07 (2H, CH_2); 1.20 (6H, SiCCH_3); 1.06 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 165.6$ (Pyr1); 144.3 (Pyr5); 139.1 (Pyr3); 122.5 (Pyr2); 121.0 (Pyr4); 57.2 (CH_2); 18.7 (SiCHCH_3); 13.2 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 9.2$;

3.2.34 [(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]-Zinnchlorid 34

Eine Lösung von 1.41 g (7.82 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 25 ml THF wird bei -78°C mit 3.12 ml (7.80 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-BuLi in Toluol versetzt. Die Lösung wird für 15 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 1.48 g (7.82 mmol) Zinn(II)chlorid zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur drei Tage gerührt, die Farbe schlägt nach Dunkelgrün um. Im Vakuum werden alle flüchtigen Anteile abdestilliert, der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen, und von entstandenen Niederschlag abgetrennt. Zurück bleibt eine moosgrüne Lösung, die sich an Luft schnell entfärbt.



Ausbeute: n.b.;

NMR-Daten:

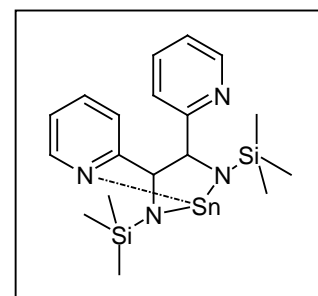
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.75$ (1H, Pyr1); 6.99 (1H, Pyr3); 6.68 (1H, Pyr2); 6.52 (1H, Pyr2); 4.86 (2H, CH_2); 0,10 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 166.1$ (Pyr1); 144.2 (Pyr5); 138.9 (Pyr3); 122.7 (Pyr2); 121.6 (Pyr4); 56.42 (CH_2); 1.1 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 9.1$

3.2.35 Zinn(II)-1,2-bis(trimethylsilylamido)-1,2-dipyridylethan 35

Eine Lösung von 1.14 g (6.34 mmol) 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 2.48 ml (6.34 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Reaktionslösung wird drei Tage bei 80°C gerührt. Es fällt elementares Zinn als schwarzer Niederschlag



aus. Die Lösung wird vom Niederschlag abgetrennt, und im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Nach ca. 4 Wochen bilden sich farblose Kristalle von **35** in kleiner Ausbeute.

Ausbeute: n.b.;

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.14$ (1H, Pyr5); 7.42 (1H, Pyr3); 6.60 (1H, Pyr2); 6.57 (1H, Pyr4); 5.19 (1H, CH); -0.22 (6H, SiCH₃);

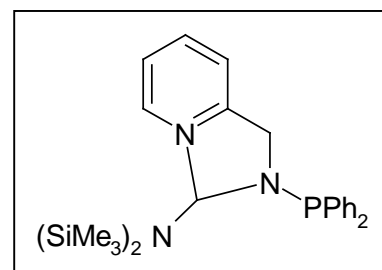
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 166.4$ (Pyr1); 146.1 (Pyr5); 136.6 (Pyr3); 121.5 (Pyr2); 121.0 (Pyr4); 72.5 (CH₂); 2.4 (SiCH₃); 1.6 (SiCH₃);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 2.1$;

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 62.6$;

3.2.36[(2-Pyridylmethyl)(trimethylsilyl)amido]-Zinn[bis(trimethylsilyl)amid] **36**

Es werden 2.92 g (10 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 25 ml Toluol vorgelegt, und mit 6.59 g (15 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Mischung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird 24 h auf 80°C erhitzt, wobei



elementares Zinn ausfällt. Nach der Entfernung aller nichtlöslicher Bestandteile werden alle leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein dunkelviolettes Öl, das an Luft schnell gelb wird.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

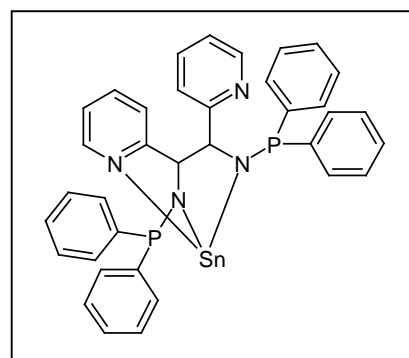
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.93$ (1H, Pyr5); 7.51 (m, Phenyl); 7.01 (m, Phenyl) 6.64 (1H, Pyr3); 6.30 (1H, Pyr2); 6.15 (1H, Pyr4); 4.68 (d, br, $J = 75.1$ Hz, 2H, CH₂);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 165.7$ (Pyr1); 145.1 (Pyr5); 139.8 (Phenyl); 138.3 (Pyr3); 129.1 (Phenyl); 128,4 (Phenyl); 122.0 (Pyr2); 121.5 (Pyr4); 55.4 (d, ^3J (P-H)= 10.5 Hz, CH₂);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 43.5$;

3.2.37 Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan **37** durch Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-diphenyl-phosphanylamin **2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

Es werden 2.92 g (10 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenyl-phosphanylamin **2** in 25 ml Toluol vorgelegt, und mit 6.59 g (15 mmol) Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Mischung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird weitere 24 h auf 80°C erhitzt, wobei elementares Zinn ausfällt. Nach der



Entfernung aller nichtlöslicher Bestandteile werden alle leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein dunkelviolettcs Öl, aus dem sich bei 4°C Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan **37** als farblose Kristalle abscheiden.

Ausbeute: 3.32 g (4.74 mmol, 47%)

Schmelzpunkt: 167°C (Zersetzung)

NMR-Daten:

^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.01$ (d, 1H, Pyr5); 7.37 (m, Phenyl); 7.10 (m, Phenyl) 7.00 (1H, Pyr3); 6.88 (1H, Pyr4); 6,65 (1H, Pyr2); 5.02 (d, ^3J (HH) = 11.84 Hz, 1H, CH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 164.5$ (Pyr1); 146.4 (Pyr5); 139.8 (Phenyl); 136.8 (Pyr3); 130.6 (Phenyl); 127.5 (Phenyl); 122.4 (Pyr2); 121.3 (Pyr4); 75.4 (CH);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 55.8$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

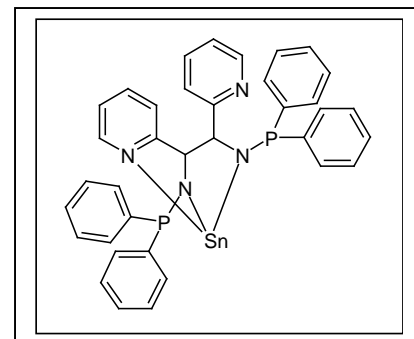
3065 w, 3051 w, 3012 vw, 2997 vw, 2962 w, 2905 br, vw, 2857 vw, 1950 vw, 1892 vw, 1814 vw, 1598 vw, 1590 w, 1566 vw, 1477 m, 1466 w, 1431 s, 1326 vw, 1307 vw, 1095 s, 1074 s, 1068 s, 1055 m, 1025 s, 1015 m, 1009 m, 999 w, 892 vw, 858 m, 803 m, 782 s, 743 vs, 736 s, 695 vs, 646 w, 638 vw, 614 w, 591 vw, 564 vw, 516 vw, 505 m, 490 w, 478 vw, 461 w, 440 vw, 406 vw;

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{P}_2\text{Sn}$ in Klammern; $689.200 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 63.88 (62.73), H: 9.62 (2.93), N: 12.56 (8.13);

3.2.38 Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan **37** durch Umsetzung von Methylzink-2-pyridylmethyl(diphenyl-phosphanyl)amid **14** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)-amid]

Eine Suspension von 0.58 g (0.78 mmol) Methylzink-2-pyridylmethyl-diphenylphosphanylamid **14** in 15 ml Toluol wird mit einem Überschuss von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Aus der farblosen Suspension bildet sich eine klare Lösung. Die Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt, nach einigen Wochen kristallisiert Zinn(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan **37** bei Raumtemperatur als farblose Kristalle.



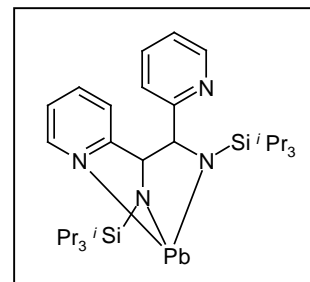
Ausbeute: n.b.

3.2.39 Blei(II)-1,2-bis(triisopropylsilyl-amido)-1,2-dipyridylethan 38

Es werden 1.32 g (5 mmol) 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **2** in 25 ml Toluol vorgelegt, und mit einem Überschuß

Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)-amid] versetzt. Die Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei elementares

Blei ausfällt. Nach der Entfernung aller nichtlöslicher Bestandteile werden alle leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein dunkelbraunes Öl, das an Luft schnell gelb wird



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

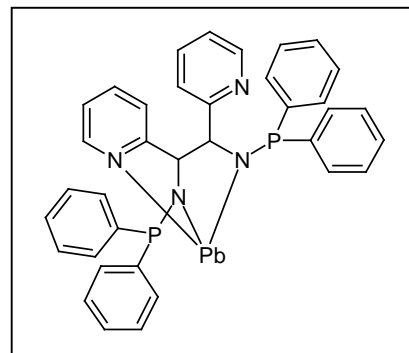
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.42$ (1H, Pyr5); 7.29 (1H, Pyr3); 6.67 (1H, Pyr2); 6.59 (1H, Pyr4); 5.50 (d, $^3\text{J}(\text{HH}) = 10.86$ Hz, 1H, CH); 0.16 (6H, SiCH $\underline{\text{C}}$ H $\underline{\text{H}}$);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 165.0$ (Pyr1); 148.6 (Pyr5); 134.8 (Pyr3); 122.5 (Pyr2); 121.1 (Pyr4); 64.20 (CH); 18.2 (SiCH $\underline{\text{C}}$ H $\underline{\text{H}}$); 12.3 (Si $\underline{\text{C}}$ HCH $\underline{\text{H}}$);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.0$;

3.2.40 Blei(II)-1,2-bis(diphenyl-phosphanyl-amido)-1,2-dipyridylethan 39

Es werden 2.92 g (10 mmol) 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** in 25 ml Toluol vorgelegt, und mit einem Überschuß Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei elementares Blei ausfällt. Nach der Entfernung aller nichtlöslicher



Bestandteile werden alle leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt ein dunkelbraunes Öl, das an Luft schnell gelb wird.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

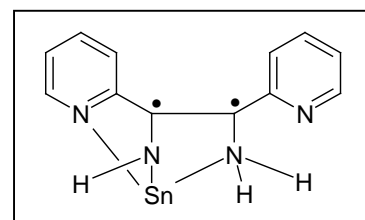
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.75$ (1H, Pyr5); 7.51 (m, Phenyl); 7.01 (m, Phenyl); 6.87 (1H, Pyr2); 6.58 (1H, Pyr4); 5.12 (m, 1H, CH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 161.6$ (Pyr1); 148.5 (Pyr5); 140.0 (Pyr3); 137.6 (Phenyl); 130.6 (Phenyl); 127.5 (Phenyl); 122.3 (Pyr2); 121.3 (Pyr4); 68.2 (CH);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 48.6$;

3.2.41 Umsetzung von 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan A10 mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

Eine Lösung von 1.59 g (9.68 mmol) 1-Amino-1-pyridyl-2,2-dimethylpropan **A10** in 30 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 5.6 ml (12.74 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt.



Die Lösung wird für 3 Tage bei 100°C gerührt. Es fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt wird. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bleibt ein moosgrünes Öl zurück, daß sich an Luft schnell entfärbt.

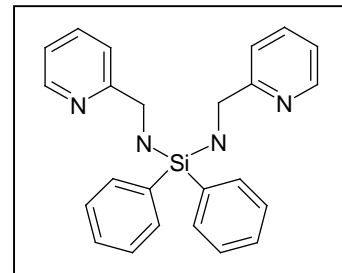
Ausbeute: n.b.;

Aufgrund des radikalischen Charakters konnten im NMR-Experiment keine Resonanzen beobachtet werden.

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Verbindung konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden.

3.2.42 Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan 41

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 15.31 ml (150.00 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 200 ml Toluol werden 60.00 ml (150.00 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan gegeben. Anschließend rührt man 25 Minuten und gibt dann 15.44 ml (75.00 mmol) Dichlordiphenylsilan zu. Man rührt weitere 12 Stunden und



trennt alle nicht löslichen Bestandteile ab. Im Vakuum werden alle flüchtige Anteile abdestilliert, wobei ein violettes Öl zurückbleibt, das sich an Luft schnell entfärbt.

Ausbeute: 21.12 g (53.24 mmol, 71%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.45$ (2H, Pyr5); 7.81 (m, Phenyl); 7.21 (m, Phenyl); 7.12 (2H Pyr3); 7.02 (2H, Pyr2); 6.60 (2H, Pyr4); 4.26 (4H, CH_2);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 162.4$ (Pyr.5); 149.0 (Pyr1); 135.6 (Phenyl); 135.1 (Pyr3); 129.1 (Phenyl); 127.5 (Phenyl); 121.1 (Pyr2); 120.9 (Pyr4); 47.2 (CH_2);

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3384 br, w, 3132 vw, 3065 m, 3046 m, 3010 m, 2910 w, 2850 w, 2676 vw, 1961, vw, 1896 vw, 1827 vw, 1774 vw, 1591 s, 1569 m, 1476 m, 1429 s, 1401 s, 1349 vw, 1311 vw, 1262 vw, 1206 vw, 1187 vw, 1115 vs, 1048 w, 1029 vw, 996 w, 954 vw, 853 m, 821 m, 794 m, 741 s, 703 vs, 630 w, 602 w, 522 s, 498 s;

MS-Daten (EI):

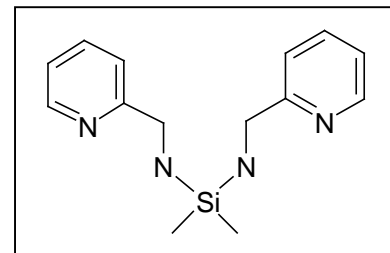
319 (396-Ph, 28%), 289 (396- $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2$), 100%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$ in Klammern; $396.562\text{ g mol}^{-1}$):

C: 72.01 (72.68), H: 6.25 (6.10), N: 12.82 (14.13);

3.2.43 Bis(2-pyridylmethylamin)dimethylsilan 42

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 5.1 ml (50.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 100 ml Toluol werden 20.0 ml (50.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan gegeben. Anschließend rührt man 25 Minuten und gibt dann 3.0 ml (25.0



mmol) Dichlordimethylsilan zu. Man rührt weitere 12 Stunden und trennt alle nicht löslichen Bestandteile ab. Im Vakuum werden alle flüchtige Anteile abdestilliert, es bleibt ein violettes Öl zurück, das sich an Luft schnell entfärbt.

Ausbeute: 5.61 g (20.58 mmol, 82%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.50$ (2H, Pyr1); 7.11 (2H, Pyr3); 7.04 (2H, Pyr2); 6.65 (2H, Pyr4); 4.14 (4H, CH_2); 0.09 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 163.6$ (Pyr.5); 149.0 (Pyr1); 135.7 (Pyr3); 121.0 (Pyr2); 120.7 (Pyr4); 47.2 (CH_2); -1.5 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.2$

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3683 vw, 3327 br, s, 3166 w, 3057, br, s, 3008 s, 2952 vs, 2899 vs, 2850 s, 2673 w, 2486 vw, 2294 vw, 1977 w, 1944 w, 1874 w, 1591 vs, 1569 vs, 1472 vs, 1433 vs, 1402 vs, 1345 s, 1249 vs, 1211 s, 1123 vs, 1084 vs, 1047 vs, 1027 vs, 994 vs, 959 s, 869 vs, 855 vs, 787 vs, 768 vs, 726 s, 683 m, 671 m, 640 s, 629 m, 599 m, 593 m, 564 vw, 543 vw, 524 w, 513 m, 506 w, 500 m, 485 m, 478 m, 474 s, 470 s, 464 m, 459 s, 456 s, 453 s, 449 s, 445 s, 437 m, 431 m, 421 s, 416 w, 406 vs

MS-Daten (EI):

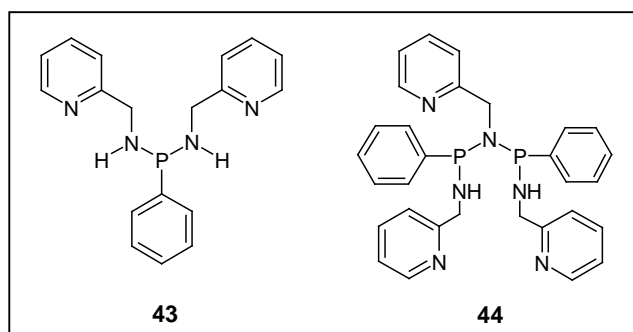
257 (272-Me, 26%), 165 (272- $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2$, 100%);

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Si}$ in Klammern; $272.430\text{ g mol}^{-1}$):

C: 59.15 (61.72), H: 7.39 (7.40), N: 18.71 (20.57);

3.2.44 Bis(2-Pyridylmethylamin)phenylphosphan **43** und Bis(2-pyridylmethylamino-phenylphosphino)amin **44**

Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 10.0 ml (98.0 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 100 ml THF werden 39.0 ml (98.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan gegeben. Anschließend rührt man weitere noch 25 Minuten und gibt dann



6.64 ml (49.0 mmol) Dichlorphenylphosphan zu. Man rührt 12 Stunden und destilliert das Lösungsmittel vollständig ab. Zurück bleibt ein Gemisch aus mehreren Verbindungen, von denen **43** und **44** identifiziert werden können.

Ausbeute: n.b.

NMR-Daten von Verbindung **43**:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.43$ (2H, Pyr1); 7.83 (2H, Pyr3,); 7.22 (m, Phenyl); 7.06 (m, Phenyl); 6.89 (2H, Pyr2); 6.62 (2H, Pyr4); 4,15 (m, 4H, CH_2);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 161.3$ (Pyr.1); 149.1 (Pyr5); 135.8 (Pyr3); 131,1 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.3 (Phenyl); 128.2 (Phenyl); 121.6 (Pyr2); 121.3 (Pyr4); 49.3 (CH_2);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 68.3$;

NMR-Daten von Verbindung **44**:

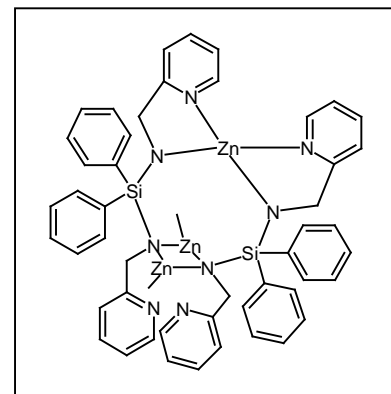
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.26/8.15$ (Pyr5); 6.65/6.50 (Pyr4); 4.54/4.32 (CH_2);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 161.8/160.2$ (Pyr.1); 135.3/134.1 (Pyr3); 123.7/123.5 (Pyr2); 123.1/122.8 (Pyr4); 52.3/51.9 (CH_2);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 84.3/83.8$;

3.2.45 Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan **41** mit Dimethylzink

Es werden 1.65 g (4.17 mmol) Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan **41** in 25 ml Toluol vorgelegt, und bei 0°C mit 6.26 ml (12.51 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Hexan versetzt. Die Mischung wird für 30 min gerührt, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Entfernung aller leichtflüchtigen Anteile im Vakuum fällt die metallierte Verbindung **45** als weißer Feststoff aus.



Ausbeute: 3.98 g (3.60 mmol, 86%)

Schmelzpunkt: 208°C (Zersetzung)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.30/8.00$ (Pyr1); 6.87/6.72 (Pyr3); 6.79/6.53 (Pyr2); 6.32/6.25 (Pyr2); 4.78/4.27 (CH_2);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 168.2/165.8$ (Pyr1); 147.3/145.7 (Pyr5); 136.2/135.6 (Pyr3); 122.1/121.9 (Pyr2); 121.5/120.7 (Pyr4); 54.5/53.3; -12.1 (ZnCH_3);

IR-Daten (in Nujol zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

1603 s, 1570 s, 1495 w, 1483 s, 1464 br, w, 1432 sh, s, 1427 vs, 1379 vw, 1349 m, 1286 m, 1279 m, 1259 vw, 1238 vw, 1211 vw, 1189 vw, 1150 s, 1140 sh, w, 1120 vs, 1094 vs, 1079 vs, 1048 vs, 1030 w, 1020 m, 1017 m, 1009 sh, w, 996 w, 964 vw, 919 s, 889 vw, 881 w, 861 m, 840 m, 831 m, 815 m, 800 vs, 762 vs, 739 s, 732 s, 725 s, 700 vs, 680 w, 659 w, 650 m, 641 m, 608 m, 556 s, 524 vs, 509 m, 476 vs, 448 vw, 428 vw, 415 w;

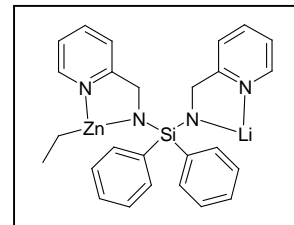
Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Zn}_3$ in Klammern;

$1015.30 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 59.37 (59.15), H: 5.57 (4.96), N: 9.18 (11.04);

3.2.46 Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan **41** mit Diethylzink

Eine Lösung von 1.65 g (4.17 mmol) Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan **41** in 30 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 6.26 ml (6.26 mmol) einer 1 molaren Lösung von Diethylzink in Heptan versetzt. Die Reaktionslösung wird für 15 Minuten gerührt, dann wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Die heteroleptisch- metallierte Verbindung **46** kristallisiert in Form farbloser Nadeln aus.



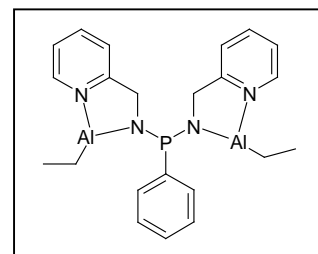
Ausbeute: n.b.;
Schmelzpunkt: >250°C (Zersetzung)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.13/7.98$ (Pyr1); 6.85/6.79 (Pyr3); 6.72/6.50 (Pyr2); 6.47/6.37 (Pyr4); 4.82/4.43 (CH_2);
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 168.1/163.7$ (Pyr1); 147.9/147.5 (Pyr5); 136.4/136.3 (Pyr3); 122.0/121.9 (Pyr2); 121.7/120.9 (Pyr4); 54.7/52.7 (CH_2); 12.6 (ZnCH_2CH_3); 3.3 (ZnCH_2CH_3)

3.2.47 Umsetzung von Bis(2-pyridylmethylamin)phenylphosphan **43** mit Triethylalan

Zu einer Lösung von 0.74 g (2.30 mmol) Bis(2-pyridylmethylamin)phenylphosphan **43** in 30 ml Toluol werden unter Eiskühlung 2.30 ml (2.30 mmol) einer 1 molaren Lösung von Triethylalan in Toluol gegeben. Die Lösung wird 15 Minuten bei 0°C gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. Verbindung **47** kristallisiert in Form farbloser Quader aus.



Ausbeute: n.b.
Schmelzpunkt: n.b.

NMR-Daten:

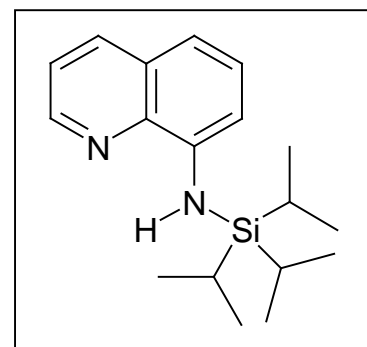
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 7.79$ (2H, Pyr1); 7.15 (m, Phenyl); 7.02 (2H, Pyr3); 6.50 (2H, Pyr2); 6.32 (2H, Pyr4); 4.04 (4H, CH_2); 1.38 (t, 6H, AlCH_2CH_3); 0.46 (q, 4H, AlCH_2CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 164.3$ (Pyr1); 143.7 (Pyr5); 138.9 (Pyr3); 138.7 (Phenyl); 130.9 (Phenyl); 129.1 (Phenyl); 128.3 (Phenyl); 122.4 (Pyr2); 121.9 (Pyr4); 51.8 (CH_2); 10.4 (AlCH_2CH_3); 1.1 (AlCH_2CH_3);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 64.1$;

3.2.48 Triisopropylsilyl-8-aminochinolin 48

Eine Lösung von 3.22 g (22.31 mmol) 8-Aminochinolin in 50 ml THF wird bei -78°C mit 9.0 ml (22.50 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man lässt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 4.77 ml (22.31 mmol) Triisopropylsilylchlorid zu. Die Lösung wird weitere 12 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Der orange Rückstand wird mit 50 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **48** als ein oranges, luftempfindliches Öl.



Ausbeute: 5.18 g (17.25 mmol, 77%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.59$ (Chin1); 7.61 (Chin4); 7.27 (Chin6); 6.97 (Chin7); 6.94 (Chin8); 6.83 (Chin9); 6.69 (NH); 1.29 (3H, CH); 1.14 (18H, CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 146.8$ (Chin1); 146.0 (Chin2); 140.0 (Chin3); 135.8 (Chin4); 129.1 (Chin5); 127.5 (Chin6); 121.1 (Chin7); 115.0 (Chin8); 109.9 (Chin9); 18.6 (CH_3); 12.6 (CH_3);

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 6.8$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3322 vw, 3045 vw, 2871 vw, 2726 vw, 2232 vw, 1948 vw, 1908 vw, 1874 vw, 1808 vw, 1763 vw, 1612 w, 1572 w, 1504 w, 1467 w, 1416 w, 1381 w, 1323 w, 1273 vw, 1247 vw, 1231 w, 1174 vw, 1096 m, 1062 w, 1029 vw, 1012 m, 998 w, 912 m, 884 m, 820 m, 808 s, 786 s, 742 m, 728 m, 675 s, 648 s, 587 m, 570 m, 532 w, 520 vw, 502 vs, 484 s, 463 s, 423 w, 415 w, 406 vw;

MS-Daten (EI):

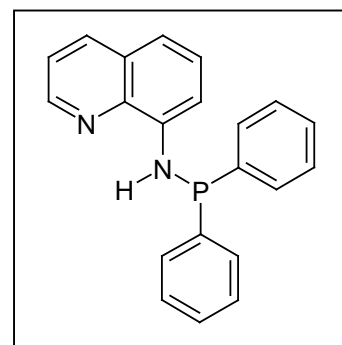
300 (M^+ , 23%), 257(300- C_3H_7 , 100%), 171 (50%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}$ in Klammern; $300.514 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 71.13 (70.52); H: 9.60 (11.18); N: 9.34 (9.14)

3.2.49 N-Diphenylphosphanyl-8-aminochinolin 49

Eine Lösung von 2.64 g (18.33 mmol) 8-Aminochinolin in 25 ml THF wird bei -78°C mit 7.33 ml (18.33 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 3.29 ml (18.33 mmol) Diphenylchlorphosphan zu. Die Lösung wird weitere 12 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Der



rotbraune Rückstand wird mit 50 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin **49** als ein rotbraunes, luftempfindliches Öl.

Ausbeute: 5.01 g (15.27 mmol, 83%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 8.48$ (Chin1); 7.76 (Chin4); 7.61 (m, Phenyl); 7.55 (Chin6); 7.23 (Chin7); 7.13 (Chin8); 7.04 (m, Phenyl); 6.98 (Chin9); 6.77 (NH);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 147.3$ (Chin1); 144.4 (d, 17.3 Hz, Chin2); 140.6 (d, 11.1 Hz, Chin3); 139.6 (Phenyl); 137.7 (Phenyl); 135.9 (Chin4); 131.9 (Phenyl); 131.6 (Phenyl); 129.2 (Phenyl); 129.1 (Chin5); 128.8 (Phenyl); 127.7 (Chin6); 121.4 (Chin7); 116.7 (Chin8); 110.1 (Chin9);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 26.1$;

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3327 vw, 3050 vw, 1830 vw, 1782 vw, 1734 vw, 1601 vw, 1586 vw, 1574 w, 1463 w, 1438 w, 1418 vw, 1388 vw, 1375 w, 1338, 1263 vw, 1231 vw, 1199 vw, 1134 vw, 1118 vw, 1091 m, 1059 w, 1027 w, 999 w, 908 m, 814 s, 790 m,

747 s, 731 s, 697 vs, 641 m, 612 w, 578 w, 534 s, 519 s, 503 m, 472 s, 446 vs, 421 w;

MS-Daten (EI):

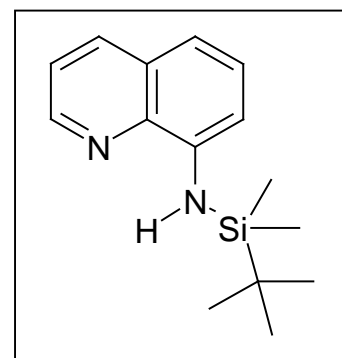
328 (M^+ , 38%), 251 (328-Phenyl, 100%), 173 (42%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ in Klammern; $328.336 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 77.15 (76.81), H: 4.90 (5.22), N: 8.44 (8.53);

3.2.50 N-Tert-butyl-dimethylsilyl-8-aminochinolin A38

Eine Lösung von 2.23 g (15.47 mmol) 8-Aminochinolin in 30 ml THF wird bei -78°C mit 6.19 ml (15.47 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 4.34 ml (15.47 mmol) *Tert*-butyl-dimethylsilylchlorid zu. Die Lösung wird weitere 12 Stunden gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert. Der orange Rückstand wird mit 50 ml Toluol aufgenommen und alle nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt N-Tert-butyl-dimethylsilyl-8-Aminochinolin **A38** als ein oranges, luftempfindliches Öl.



Ausbeute: 2.88 g (11.15 mmol, 72%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.57$ (Chin1); 7.58 (Chin4); 7.26 (Chin6); 7.00 (Chin7); 6.94 (Chin8); 6.81 (Chin9); 6.68 (NH); 0.99 (9H, CCH_3); 0.25 (6H, SiCH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 146.8$ (Chin1); 146.0 (Chin2); 140.1 (Chin3); 135.8 (Chin4); 129.0 (Chin5); 127.6 (Chin6); 121.1 (Chin7); 115.0 (Chin8); 109.9 (Chin9); 26.4 (CCH_3); 18.1 (CCH_3); -4.6 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.9$

IR-Daten (in Substanz zwischen Kaliumbromid-Platten [cm^{-1}]):

3328 vw, 2953 vw, 2919 vw, 2856 vw, 1610 vw, 1592 vw, 1574 w, 1504 w, 1473 w, 1441 w, 1416 m, 1378 w, 1322 m, 1252 m, 1231 w, 1173 w, 1096 s, 1064 m, 1029 w, 1007 m, 938 m, 914 vs, 831 vs, 820 vs, 806 vs, 790 vs, 776 vs, 743 s, 722 m, 686 m, 669 s, 660 s, 647 s, 585 s, 574 s, 529 w, 500 w, 441 s, 422 vw;

MS-Daten (EI):

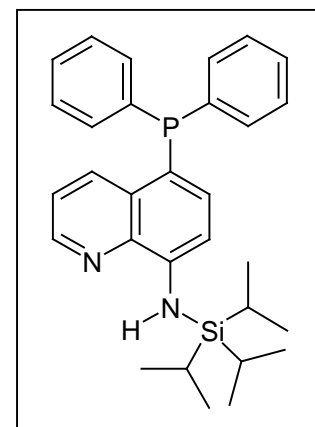
258 (M^+ , 31%), 243 (258-Methyl, 4%), 201 (258-tert-Butyl, 100%), 171 (30%)

Elementaranalyse (berechnete Werte für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ in Klammern; $258.436 \text{ g mol}^{-1}$):

C: 69.14 (66.60); H: 8.76 (9.46); N: 10.80 (11.95);

3.2.51 N-triisopropylsilyl-5-diphenylphosphanyl-8-aminochinolin 50

Eine Lösung von 3.0 g (10.0 mmol) N-Triisopropylsilyl-8-Aminochinolin **48** in 25 ml Toluol wird bei -78°C mit 4.0 ml (10.0 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Man läßt die Mischung 25 Minuten rühren und gibt 2.12 ml (10.0 mmol) Triisopropylsilylchlorid zu. Die Lösung wird weitere 72 Stunden gerührt, es fällt ein weißer Niederschlag aus. Alle nicht löslichen



Bestandteile werden abfiltriert, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Zurück bleibt N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **49** als ein oranges, luftempfindliches Öl.

Ausbeute: 2.73 g (5.63 mmol, 56%)

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): Aufgrund einer starken Verbreiterung der Signale keine Auswertung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 147.8$ (Chin1); 146.9 (Chin2); 140.2 (Chin3); 139.7 (Phenyl); 135.0 (Phenyl); 134.1 (Chin4); 132.8 (Phenyl); 131.4 (Phenyl); 129.0 (Phenyl); 121.4 (Chin7); 110.1 (Chin9); 18.5 (CH_3); 12.5 (CH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 11.0 / 7.2$

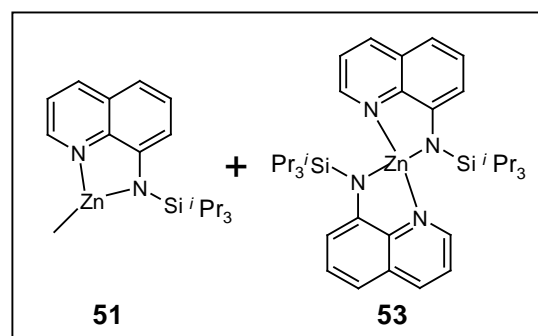
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 55.0$;

3.2.52 Umsetzung von N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **48** mit Dimethylzink

Eine Lösung von 1.17 g (3.9 mmol) N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **48** in 25 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 2.0 ml (4 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Man lässt die Mischung 45 Minuten rühren und dann auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird 72

Stunden gerührt, dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält ein Gemisch von Methylzink-N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **51** und Zink(II)-bis(N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin) **53** als orangenes Öl.

Ausbeute: n.b.



NMR-Daten von Verbindung 51:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 154.8$ (Chin); 146.1 (Chin); 140.1 (Chin); 137.8 (Chin); 129.9 (Chin); 126.5 (Chin); 121.1 (Chin); 115.0 (Chin); 110.0 (Chin); 18.5 (CH_3); 12.6 (CH_3); -13.5 (ZnCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 6.7$

NMR-Daten von Verbindung 53:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta =$ Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

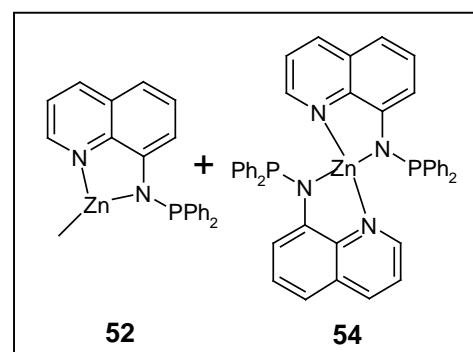
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 154.6$ (Chin); 146.8 (Chin); 141.2 (Chin); 135.8 (Chin); 129.6 (Chin); 125.4 (Chin); 120.2 (Chin); 115.1 (Chin); 110.8 (Chin); 19.1 (CH_3); 14.6 (CH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 5.5$;

3.2.53 Umsetzung von N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin **49** mit Dimethylzink

Eine Lösung von 1.83 g (5.57 mmol) N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin **49** in 25 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 2.8 ml (5.57 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Man lässt die Mischung 45 Minuten rühren und dann auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird weitere 72

Stunden gerührt, dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält ein Gemisch von Methylzink-N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin **52** und Zink(II)-bis(N-Diphenyl-phosphanyl-8-aminochinolin) **54** als orangenes Öl.



Ausbeute: 2.94 g (4.07 mmol, 73%)

NMR-Daten von Verbindung **52**:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 151.5$ (Chin); 144.6 (Chin); 142.4 (Chin); 140.8 (Chin); 132.1 (Chin); 129.9 (Chin); 120.3 (Chin); 113.1 (Chin); 111.8 (Chin);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 33.6$

NMR-Daten von Verbindung **54**:

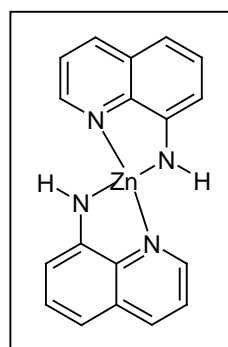
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta =$ Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 152.7$ (Chin); 144.3 (Chin); 139.3 (Phenyl); 138.5 (Chin); 137.6 (Phenyl); 132.7 (Chin); 132.4 (Phenyl); 129.3 (Phenyl); 129.1 (Chin); 128.3 (Phenyl); 127.7 (Chin); 120.4 (Chin); 112.7 (Chin); 110.7 (Chin);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 44.7$

3.2.54 Zink(II)-bis(8-aminochinolin) **58**

Eine Lösung von 1.37 g (9.5 mmol) 8-Aminoquinolin in 25 ml Toluol wird unter Eiskühlung mit 4.75 ml (9.5 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol versetzt. Man lässt die Mischung 45 Minuten rühren und dann auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird 72



Stunden gerührt, dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Nach ca. 7d bei 4°C kristallisiert Verbindung **58** in Form orangener Kristalle.

Ausbeute: n.b.

Schmelzpunkt: 138°C

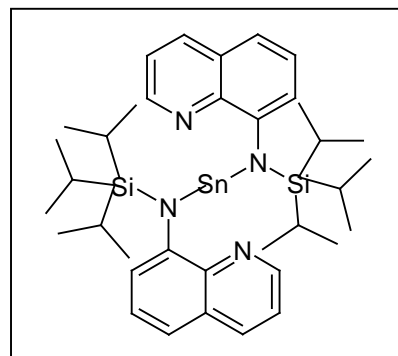
NMR-Daten von Verbindung

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.57$ (Chin); 7.55 (Chin); 7.35 (Chin); 7.16 (Chin); 6.86 (Chin); 6.58 (Chin);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 155.7$ (Chin); 147.0 (Chin); 143.4 (Chin); 138.3 (Chin); 135.5 (Chin); 130.6 (Chin); 121.1 (Chin); 115.3 (Chin); 106.3 (Chin);

3.2.55 Zinn(II)-bis(N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin) 55

Eine Lösung von 1.17 g (3.9 mmol) N-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin **48** in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 2.57 g (5.85 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Lösung wird 72 Stunden gerührt dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält Verbindung **55** als rot-oranges Öl.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.02$ (Chin); 7.46 (Chin); 7.20 (Chin); 7.11 (Chin); 7.00 (Chin); 6.59 (Chin); 0.27 (CH_3); 0.18 (CH);

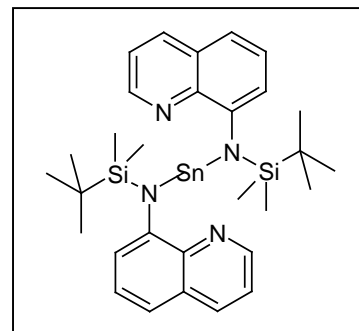
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 154.7$ (Chin); 142.4 (Chin); 139.9 (Chin); 131.2 (Chin); 130.2 (Chin); 129.0 (Chin); 120.4 (Chin); 117.9 (Chin); 111.5 (Chin); 19.5 (CH_3); 15.4 (CH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 8.3$;

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = 55.8$;

3.2.56 Zinn(II)-bis(N- N-Tert-butyl-dimethylsilyl-8-aminochinolin) 56

Eine Lösung von 1.22 g (4.73 mmol) N-Tert-butyl-dimethylsilyl-8-aminochinolin **A38** in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.92 g (2.10 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Lösung wird 72 Stunden gerührt dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält Verbindung **56** als rot-orangenes Öl.



Ausbeute: n.b.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.97$ (Chin); 7.48 (Chin); 7.19 (Chin); 7.06 (Chin); 6.60 (Chin); 6.56 (Chin); 1.07 (CCH_3); 0.27 (SiCH_3); 0.16 (SiCH_3);

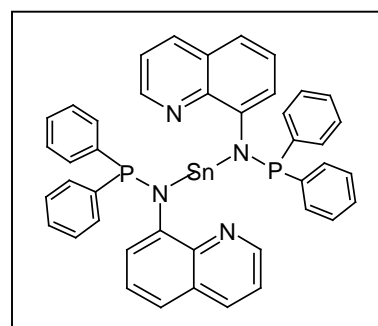
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 154.4$ (Chin); 142.7 (Chin); 142.4 (Chin); 139.7 (Chin); 131.2 (Chin); 130.3 (Chin); 120.6 (Chin); 117.7 (Chin); 111.3 (Chin); 28.2 (CCH_3); 20.9 (CCH_3); 0.1 (SiCH_3);

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 7.6$;

$^{119}\text{Sn-NMR}$: $\delta = 44.1$;

3.2.57 Zinn(II)-bis(N-diphenylphosphanyl-8-aminochinolin) 57

Eine Lösung von 1.52 g (4.62 mmol) N-Diphenylphosphanyl-8-Aminoquinolin **49** in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 3.05 g (6.93 mmol) Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die Lösung wird 72 Stunden gerührt dann werden alle leichtflüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man erhält



Verbindung **57** als rotes Öl. Nach 14 Tagen bei 4°C kristallisiert **57** in Form roter Kristalle.

Ausbeute: n. b.

Schmelzpunkt: 187°C

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): Durch die Aufspaltung der Resonanzen in Multipletts und den engen Bereich ist eine Bestimmung und Zuordnung möglich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 152.2$ (Chin); 146.7 (Chin); 143.3 (Chin); 139.8 (Phenyl); 139.7 (Chin); 135.3 (Chin); 130.5 (Phenyl); 130.1 (Chin); 129.1 (Phenyl); 128.7 (Phenyl); 120.8 (Chin); 115.0 (Chin); 112.4 (Chin);

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 41.9$; 37.0;

^{119}Sn -NMR: $\delta =$; -137.6;

4. Kristallographische Untersuchungen

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung der Datensätze der Verbindungen **A9, 3, 14, 15, 19, 31, 46, 50, 57** und **58** wurden von Herrn Dr. P. Mayer am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem Stoe IPDS Diffraktometer mit Flächendetektion und einem NONIUS Kappa Diffraktometer mit CCD-Flächen-detektor vermessen. Verbindung **37** wurde von Herrn Dr. M. Oßberger am Department Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-Flächendetektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Die Verbindungen **45** und **47** wurden von Dr. H. Görls am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller Universität Jena an einem mit SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen

Die Kristalle wurden vor der Messung mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlendem Stickstoff-Strom bei etwa $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Stahlung ($\lambda = 71,073\text{ pm}$) betrieben. Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS und SIR-97, die Verfeinerung mit SHELXL-93 und SHELXL-97 (an F^2 -Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. verwendet. Die Raumgruppe wurde der Literatur entnommen. Im Folgenden sind die Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen wiedergegeben.

Die Molekülbilder wurden mit dem Zeichenprogrammen Resview und Diamond erstellt.

4.1 Zu Kapitel 2.1.3: Verbindung A9

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten der Verbindung A9.

| | |
|--|--|
| Summenformel | C ₂₇ H ₄₀ Cl ₂ Li ₂ N ₄ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 505.41 |
| Meßtemperatur [K] | 200(2) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | - |
| a [pm] | 2980.29(11) |
| b [pm] | 621.42(2) |
| c [pm] | 1779.43(7) |
| α [°] | 90 |
| β [°] | 117.3061(1) |
| γ [°] | 90 |
| Zellvolumen [nm ³] | 2.92830(18) |
| Z | 4 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 1.1461 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.242 |
| Diffraktometer | Siemens P4 |
| F(000) | 3136 |
| Meßbereich [°] | 6.74 < 2 θ < 48.00 |
| Gemessene Reflexe | 15989 |
| Sym.-unabh. Reflexe N_o | 2295 |
| R_{int} | 0.0752 |
| Absorptionskorrektur | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - |
| Restraints | 0 |
| Zahl der Parameter N_p | 186 |
| N_o/N_p | 9.2 |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | 0.1269 |
| R_1 (alle Daten) | 0.0752 |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | 1748 |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.1205 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0558 |
| Gütefaktor s an F^2 | 1.115 |
| Restelektronendichte [e nm ⁻³] | 426/-332 |
| CCDC-Nummer | - |

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für

A9

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|------------|------------|----------|
| Cl | 1955.9(3) | 8578.4(11) | 5053.4(4) | 34.3(2) |
| Li | 2156.5(17) | 6286(7) | 4214(3) | 35.6(11) |
| N(1) | 1930.4(8) | 6365(4) | 2918.0(13) | 30.3(5) |
| N(2) | 1924.9(10) | 3121(4) | 3906.7(15) | 35.6(6) |
| C(1) | 2045.9(11) | 7838(5) | 2482.6(19) | 38.0(7) |
| C(2) | 1931.4(12) | 7595(6) | 1643(2) | 48.2(9) |
| C(3) | 1706.4(12) | 5715(6) | 1243(2) | 51.3(9) |
| C(4) | 1589.1(11) | 4174(5) | 1678.1(17) | 42.8(8) |
| C(5) | 1694.8(9) | 4557(4) | 2513.5(16) | 28.0(6) |
| C(6) | 1544.0(10) | 2985(4) | 3007.4(16) | 31.3(7) |
| C(7) | 1002.5(10) | 3390(5) | 2895.3(18) | 36.5(7) |
| C(8) | 914.3(12) | 5739(6) | 3033(2) | 57.5(10) |
| C(9) | 623.9(12) | 2739(7) | 2004(2) | 70.6(11) |
| C(10) | 912.7(13) | 1995(7) | 3521(3) | 69.0(11) |
| C(11) | 122(3) | 921(11) | -227(4) | 61(2) |
| C(12) | 367(4) | -962(14) | 172(5) | 72(6) |
| C(13) | 128(7) | -2415(11) | 465(4) | 170(11) |
| C(14) | -355(8) | -1990(03) | 359(7) | 131(9) |
| C(15) | -600(4) | -100(03) | -41(8) | 106(5) |
| C(16) | -362(3) | 1350(18) | -334(5) | 86(6) |
| C(17) | 375(7) | 2580(03) | -599(11) | 110(6) |

4.2 Zu Kapitel 2.1.4: Verbindung 3

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten der Verbindung 3.

| | | 3 |
|----------------------------------|--|--|
| Summenformel | | $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ |
| Molmasse [g mol^{-1}] | | 476.49 |
| Meßtemperatur [K] | | 200 |
| Kristallsystem | | triklin |
| Raumgruppe | | P-1 (Nr. 2) |
| a [pm] | | 1021.93(3) |
| b [pm] | | 1049.79(3) |
| c [pm] | | 1302.25(3) |
| α [°] | | 70.2551(19) |
| β [°] | | 77.7362(17) |
| γ [°] | | 70.5810(11) |

| | |
|--|-------------------------|
| Zellvolumen [nm ³] | 1232.22(6) |
| Z | 2 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 1.284 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.198 |
| Diffraktometer | - |
| F(000) | 500 |
| Meßbereich [°] | 3.3 < 2 θ < 27.4 |
| Gemessene Reflexe | 19098 |
| Sym.-unabh. Reflexe N_o | 5562 |
| R_{int} | 0.073 |
| Absorptionskorrektur | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - |
| Restraints | - |
| Zahl der Parameter N_p | 411 |
| N_o/N_p | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | - |
| R_1 (alle Daten) | - |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | 4012 |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.1521 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0548 |
| Gütefaktor s an F^2 | 1.03 |
| Restelektronendichte [e nm ⁻³] | -0.47/0.90 |

Tabelle 4.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3

| x | y | z | U(eq) | x |
|-----|-------------|------------|-------------|------------|
| P1 | 0.41164(6) | 0.11692(6) | 0.38685(5) | 0.0287(2) |
| P2 | 0.23125(6) | 0.30399(7) | 0.20659(5) | 0.0302(2) |
| N1 | 0.38837(19) | 0.2400(2) | 0.25858(15) | 0.0283(6) |
| N2 | 0.5898(2) | 0.3469(3) | 0.29920(19) | 0.0432(8) |
| C1 | 0.2859(2) | 0.2095(3) | 0.47898(19) | 0.0317(7) |
| C2 | 0.2583(3) | 0.3540(3) | 0.4590(2) | 0.0432(9) |
| C3 | 0.1754(4) | 0.4196(4) | 0.5368(3) | 0.0557(11) |
| C4 | 0.1219(3) | 0.3424(3) | 0.6357(2) | 0.0511(11) |
| C5 | 0.1516(3) | 0.1995(3) | 0.6565(2) | 0.0416(9) |
| C6 | 0.2315(3) | 0.1331(3) | 0.5793(2) | 0.0350(8) |
| C7 | 0.3288(2) | -0.0147(3) | 0.38812(18) | 0.0313(7) |
| C8 | 0.4174(3) | -0.1420(3) | 0.3724(2) | 0.0368(8) |
| C9 | 0.3640(3) | -0.2428(3) | 0.3633(2) | 0.0483(10) |
| C10 | 0.2201(3) | -0.2169(3) | 0.3714(2) | 0.0482(10) |
| C11 | 0.1325(3) | -0.0953(3) | 0.3904(2) | 0.0440(10) |
| C12 | 0.1850(3) | 0.0050(3) | 0.3994(2) | 0.0354(8) |
| C13 | 0.2044(2) | 0.4944(3) | 0.15232(19) | 0.0338(8) |
| C14 | 0.2904(3) | 0.5667(3) | 0.1631(2) | 0.0409(9) |
| C15 | 0.2548(4) | 0.7120(3) | 0.1278(2) | 0.0501(10) |
| C16 | 0.1318(4) | 0.7893(3) | 0.0817(2) | 0.0521(10) |
| C17 | 0.0447(3) | 0.7190(3) | 0.0700(2) | 0.0500(9) |

| | | | | |
|-----|-----------|-----------|-------------|------------|
| C18 | 0.0805(3) | 0.5740(3) | 0.1046(2) | 0.0414(9) |
| C19 | 0.2758(2) | 0.2529(3) | 0.07838(19) | 0.0316(7) |
| C20 | 0.2968(3) | 0.3443(3) | -0.0269(2) | 0.0428(9) |
| C21 | 0.3302(3) | 0.2946(3) | -0.1185(2) | 0.0495(10) |
| C22 | 0.3465(3) | 0.1560(3) | -0.1071(2) | 0.0434(9) |
| C23 | 0.3276(3) | 0.0647(3) | -0.0042(2) | 0.0413(9) |
| C24 | 0.2907(3) | 0.1131(3) | 0.0876(2) | 0.0367(8) |
| C25 | 0.5190(2) | 0.2443(3) | 0.1840(2) | 0.0353(8) |
| C26 | 0.6307(2) | 0.2650(3) | 0.23275(19) | 0.0323(7) |
| C27 | 0.7696(3) | 0.2048(3) | 0.2013(2) | 0.0421(9) |
| C28 | 0.8710(3) | 0.2313(4) | 0.2409(3) | 0.0521(10) |
| C29 | 0.8319(3) | 0.3114(3) | 0.3107(3) | 0.0482(10) |
| C30 | 0.6908(3) | 0.3666(3) | 0.3385(2) | 0.0472(10) |

4.3 Zu Kapitel 2.1.5: Verbindungen 14, 15, 19, 31 und 37

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten der Verbindungen 14, 15 und 19.

| | 14 | 15 | 19 |
|----------------------------|--------------------------|------------------------|--|
| Summenformel | $C_{19}H_{19}N_2PZn$ | $C_{22}H_{36}N_4Zn$ | $4(Zn C H_3), 0.5(C_7 H_8), 2(N_3 C_{12} H_9)$ |
| Molmasse [$g\ mol^{-1}$] | 371.70 | 487.33 | 758.21 |
| Meßtemperatur [K] | 193(2) | 200 | 200 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | C2/c | P-1 (Nr. 2) | Pbca (Nr. 61) |
| a [pm] | 1610.42(10) | 730.25(3) | 2011.23(5) |
| b [pm] | 1270.46(8) | 876.41(3) | 1411.59(3) |
| c [pm] | 1751.57(11) | 1046.48(4) | 2267.44(7) |
| α [°] | 90 | 72.6525(14) | - |
| β [°] | 105.3970(1) | 82.2139(14) | - |
| γ [°] | 90 | 69.5478(18) | - |
| Zellvolumen [nm^3] | 3455.0(4) | 598.62(4) | 6437.3(3) |
| Z | 8 | 1 | 8 |
| d_{ber} [$g\ cm^{-3}$] | 1.429 | 1.352 | 1.556 |
| μ [mm^{-1}] | 1.514 | 2.017 | 2.975 |
| Diffraktometer | Siemens P4 | - | - |
| F(000) | 1536 | 256 | 3048 |
| Meßbereich [°] | $4.14 < 2\theta < 46.50$ | $3.2 < 2\theta < 27.4$ | $3.2 < 2\theta < 24.1$ |
| Gemessene Reflexe | 7590 | 8917 | 47251 |
| Sym.-unabh. Reflexe | 2344 | 2707 | 5106 |
| N_o | | | |
| R_{int} | 0.0652 | 0.057 | 0.173 |
| Absorptionskorrektur | - | - | - |
| T_{min}/T_{max} | - | - | - |

| | | | |
|--|----------|------------|------------|
| Restraints | 0 | - | 1 |
| Zahl der Parameter | 225 | 199 | 359 |
| N_p | | | |
| N_o/N_p | 10.4/8.8 | - | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | 0.0718 | - | - |
| R_1 (alle Daten) | 0.0311 | - | - |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | 2344 | 1925 | 2933 |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.0706 | 0.0973 | 0.1605 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0260 | 0.0424 | 0.0605 |
| Gütefaktor s an F^2 | 1.033 | 1.00 | 1.03 |
| Restelektronendichte [ϵ nm ⁻³] | - | -0.50/0.49 | -0.81/0.82 |
| CCDC-Nummer | - | - | - |

 Tabelle 4.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|------------|------------|------------|---------|
| Zn(1) | 1779.6(1) | 1834.6(2) | 4594.0(1) | 30.2(1) |
| P(1) | 3396.4(4) | 1835.5(4) | 3916.4(4) | 28.9(1) |
| N(2) | 2010.6(12) | 647.8(14) | 5450.9(12) | 31.7(5) |
| C(2) | 5186.5(16) | 1893.2(19) | 4817.3(17) | 39.4(6) |
| C(1) | 4551.4(15) | 2196.9(18) | 4147.9(16) | 31.3(6) |
| C(16) | 2464.4(18) | -954.2(19) | 6548.0(16) | 43.8(7) |
| C(12) | 4138.6(15) | 10.9(19) | 3382.0(16) | 37.7(6) |
| C(17) | 1621.8(18) | -627(2) | 6301.1(16) | 44.4(7) |
| C(14) | 2831.1(15) | 321.9(17) | 5692.8(13) | 27.8(6) |
| C(7) | 3431.5(15) | 471.5(18) | 3560.4(14) | 30.5(6) |
| C(4) | 6238.0(18) | 2943(2) | 4430(2) | 47.5(8) |
| C(5) | 5628(2) | 3250(2) | 3768(2) | 54.3(8) |
| C(9) | 2601.8(16) | -1068(2) | 2998.3(17) | 45.9(7) |
| C(15) | 3067.3(16) | -476.7(19) | 6241.0(15) | 36.2(6) |
| C(18) | 1416.3(17) | 168.5(19) | 5753.6(17) | 38.9(6) |
| C(8) | 2661.2(16) | -94.4(18) | 3372.3(17) | 38.4(6) |
| C(10) | 3306.4(19) | -1505(2) | 2819.7(17) | 43.9(7) |
| C(11) | 4083.4(16) | -966(2) | 3022.4(16) | 42.9(7) |
| C(6) | 4788.6(18) | 2872(2) | 3626.7(19) | 48.5(7) |
| C(3) | 6021.0(18) | 2275(2) | 4953.0(18) | 48.0(7) |
| N(1) | 3121.2(12) | 1711.6(13) | 4786.4(12) | 27.2(5) |
| C(13) | 3485.5(14) | 851.5(17) | 5333.8(14) | 30.0(6) |
| C(19) | 789.3(15) | 1636(2) | 3659.9(16) | 47.0(7) |

Tabelle 4.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----------|----------|-----------|---------|
| Zn | 3273.4(5) | 392.2(4) | 5848.7(3) | 33.1(1) |
| N(1) | 3596(3) | -2236(3) | 6381(2) | 30.0(6) |
| N(2) | 6207(4) | -671(3) | 6188(3) | 31.2(6) |
| C(1) | 2319(5) | -2924(4) | 6164(3) | 38.4(8) |
| C(2) | 2770(6) | -4628(5) | 6364(4) | 45.7(9) |
| C(3) | 4599(6) | -5678(4) | 6781(4) | 46.2(9) |
| C(4) | 5933(5) | -4996(4) | 6992(3) | 38.2(8) |
| C(5) | 5393(4) | -3256(4) | 6810(3) | 30.6(7) |
| C(6) | 6732(4) | -2400(4) | 7083(3) | 31.1(7) |
| C(7) | 6731(4) | -2512(4) | 8606(3) | 36.6(8) |
| C(8) | 8148(6) | -1662(6) | 8796(4) | 49.1(9) |
| C(9) | 7434(6) | -4361(5) | 9421(4) | 45.9(9) |
| C(10) | 4697(5) | -1654(5) | 9132(4) | 43.8(9) |
| C(11) | 953(5) | 1875(5) | 6622(5) | 44.6(9) |

Tabelle 4.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **19**

| | x | y | z | U(eq) |
|------|------------|------------|------------|-----------|
| Zn1A | 0.17737(5) | 0.43230(7) | 0.21455(4) | 0.0538(3) |
| Zn1B | 0.17359(5) | 0.32909(7) | 0.10255(4) | 0.0616(4) |
| Zn2A | 0.11012(5) | 0.52994(7) | 0.09058(4) | 0.0589(4) |
| Zn2B | 0.11225(5) | 0.23419(7) | 0.23027(5) | 0.0632(4) |
| N1A | 0.2790(3) | 0.4596(4) | 0.2175(3) | 0.045(2) |
| N1B | 0.2743(3) | 0.3036(4) | 0.0942(3) | 0.048(2) |
| N2A | 0.1860(3) | 0.4852(4) | 0.1345(3) | 0.049(2) |
| N2B | 0.1855(3) | 0.2778(4) | 0.1827(3) | 0.055(3) |
| N3A | 0.1608(3) | 0.5848(4) | 0.0202(3) | 0.054(3) |
| N3B | 0.1689(4) | 0.1800(5) | 0.2975(3) | 0.063(3) |
| C1A | 0.3216(5) | 0.4377(5) | 0.2609(4) | 0.054(3) |
| C1B | 0.3131(5) | 0.3305(5) | 0.0495(4) | 0.054(3) |
| C2A | 0.3878(5) | 0.4504(6) | 0.2565(4) | 0.062(3) |
| C2B | 0.3789(6) | 0.3213(6) | 0.0494(5) | 0.076(4) |
| C3A | 0.4121(5) | 0.4897(6) | 0.2056(5) | 0.069(4) |
| C3B | 0.4083(5) | 0.2806(7) | 0.1004(5) | 0.085(5) |
| C4A | 0.3680(5) | 0.5140(6) | 0.1609(4) | 0.061(4) |
| C4B | 0.3659(6) | 0.2529(6) | 0.1466(4) | 0.075(4) |
| C5A | 0.3010(4) | 0.4988(5) | 0.1675(3) | 0.043(3) |
| C5B | 0.2995(5) | 0.2670(5) | 0.1416(4) | 0.057(4) |
| C6A | 0.2466(4) | 0.5183(5) | 0.1217(3) | 0.046(3) |
| C6B | 0.2478(6) | 0.2451(6) | 0.1914(4) | 0.065(4) |
| C7A | 0.2661(4) | 0.5656(5) | 0.0710(4) | 0.052(3) |
| C7B | 0.2675(5) | 0.1981(6) | 0.2367(4) | 0.071(4) |
| C8A | 0.2278(4) | 0.5955(5) | 0.0222(3) | 0.049(3) |

| | | | | |
|------|-------------|------------|-------------|-----------|
| C8B | 0.2352(5) | 0.1685(5) | 0.2890(4) | 0.058(4) |
| C9A | 0.2611(5) | 0.6357(6) | - 0.0260(4) | 0.064(3) |
| C9B | 0.2736(6) | 0.1221(7) | 0.3345(5) | 0.083(4) |
| C10A | 0.2248(6) | 0.6660(6) | -0.0739(4) | 0.077(4) |
| C10B | 0.2409(11) | 0.0916(8) | 0.3842(6) | 0.118(7) |
| C11A | 0.1566(6) | 0.6567(7) | -0.0751(4) | 0.075(4) |
| C11B | 0.1743(10) | 0.1047(9) | 0.3905(6) | 0.123(8) |
| C12A | 0.1264(5) | 0.6179(6) | -0.0276(4) | 0.066(4) |
| C12B | 0.1402(6) | 0.1490(7) | 0.3478(5) | 0.091(5) |
| C13A | 0.1134(5) | 0.4430(7) | 0.2804(5) | 0.096(5) |
| C13B | 0.1065(5) | 0.3199(7) | 0.0399(4) | 0.093(4) |
| C14A | 0.0136(5) | 0.5354(8) | 0.0987(5) | 0.097(5) |
| C14B | 0.0149(5) | 0.2277(7) | 0.2327(5) | 0.099(5) |
| *C15 | -0.0128(12) | 0.4985(13) | 0.5197(8) | 0.128(10) |
| *C16 | -0.0340(8) | 0.5833(11) | 0.4947(8) | 0.075(6) |
| *C17 | -0.0082(9) | 0.6126(9) | 0.4409(8) | 0.115(8) |
| *C18 | 0.0389(10) | 0.5573(12) | 0.4120(7) | 0.103(12) |
| *C19 | 0.0600(7) | 0.4726(10) | 0.4370(7) | 0.075(6) |
| *C20 | 0.0342(10) | 0.4432(10) | 0.4908(8) | 0.084(7) |
| *C21 | -0.0350(19) | 0.466(3) | 0.5745(18) | 0.136(13) |

 Tabelle 4.9: Kristallographische Daten der Verbindung **31**.

| | |
|--|--|
| Summenformel | GeCl ₃ , GeClN ₂ C ₆ H ₈ |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 505.41 |
| Meßtemperatur [K] | 200 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P21/c (Nr. 14) |
| a [pm] | 1057.15(2) |
| b [pm] | 864.30(1) |
| c [pm] | 1391.32(2) |
| α [°] | 90 |
| β [°] | 91.0775(1) |
| γ [°] | 90 |
| Zellvolumen [nm ³] | 1271.02(3) |
| Z | 4 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 2.065 |
| μ [mm ⁻¹] | 5.534 |
| Diffraktometer | - |
| F(000) | 760 |
| Meßbereich [°] | 3.4 < 2 θ < 27.5 |
| Gemessene Reflexe | 28507 |
| Sym.-unabh. Reflexe N_0 | 2911 |
| R_{int} | 0.090 |
| Absorptionskorrektur | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - |
| Restraints | - |

| | |
|--|------------|
| Zahl der Parameter N_p | 159 |
| N_o/N_p | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | - |
| R_1 (alle Daten) | - |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | 2434 |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.0770 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0558 |
| Gütefaktor s an F^2 | 1.03 |
| Restelektronendichte [$e \text{ nm}^{-3}$] | -0.64/0.75 |
| CCDC-Nummer | - |

Tabelle 4.10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 31.

| | x | y | z | U(eq) |
|-----|-------------|-------------|--------------|------------|
| Ge1 | 0.15337(3) | 0.03336(4) | -0.68807(2) | 0.0314(1) |
| Cl1 | 0.16176(9) | 0.28978(10) | -0.64822(6) | 0.0419(3) |
| N1 | 0.3160(3) | 0.0532(3) | -0.76445(18) | 0.0290(8) |
| N2 | 0.0834(3) | 0.0849(4) | -0.8226(2) | 0.0325(9) |
| C1 | 0.3053(3) | 0.1239(4) | -0.8506(2) | 0.0306(9) |
| C2 | 0.4099(4) | 0.1434(5) | -0.9070(3) | 0.0446(11) |
| C3 | 0.5257(4) | 0.0889(5) | -0.8732(3) | 0.0534(16) |
| C4 | 0.5349(4) | 0.0150(5) | -0.7860(3) | 0.0497(15) |
| C5 | 0.4287(3) | -0.0008(5) | -0.7325(3) | 0.0403(11) |
| C6 | 0.1749(3) | 0.1790(4) | -0.8763(2) | 0.0351(10) |
| Ge2 | 1.14082(3) | 0.88614(4) | -0.44427(3) | 0.0351(1) |
| Cl2 | 1.17918(8) | 0.80090(10) | -0.28709(6) | 0.0379(3) |
| Cl3 | 1.34477(10) | 0.94935(14) | -0.47351(7) | 0.0559(3) |
| Cl4 | 1.14677(8) | 0.64629(10) | -0.51248(6) | 0.0377(3) |

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten der Verbindung 37.

| | |
|----------------------------------|----------------------------|
| Summenformel | $C_{36} H_{30} N_4 P_2 Sn$ |
| Molmasse [g mol^{-1}] | 699.27 |
| Meßtemperatur [K] | 183 (2) |
| Kristallsystem | triklin |
| Raumgruppe | P-1 (Nr. 2) |
| a [pm] | 988.14 (2) |
| b [pm] | 1343.98 (4) |
| c [pm] | 1343.98 (4) |
| α [°] | 112.890 (1) |
| β [°] | 94.838 (1) |
| γ [°] | 103.545 (2) |
| Zellvolumen [nm^3] | 1567.60 |

| | |
|--|---------------------------|
| Z | 2 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 1.481 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.949 |
| Diffraktometer | - |
| F(000) | 708 |
| Meßbereich [°] | 2.34 < 2 θ < 27.48 |
| Gemessene Reflexe | 7026 |
| Sym.-unabh. Reflexe N_o | 0.0183 |
| R_{int} | - |
| Absorptionskorrektur | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - |
| Restraints | 0 |
| Zahl der Parameter N_p | 508 |
| N_o/N_p | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | 0.0657 |
| R_1 (alle Daten) | 0.0253 |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | - |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.0628 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0253 |
| Gütefaktor s an F^2 | 0.0997 |
| Restelektronendichte [e nm ⁻³] | -0.630/0.350 |
| CCDC-Nummer | |

Tabelle 4.12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 37.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| Sn | 6672(1) | -110(1) | 1199(1) | 21(1) |
| P(1) | 5918(1) | -2370(1) | 1639(1) | 21(1) |
| P(2) | 5101(1) | 1877(1) | 1575(1) | 21(1) |
| N(1) | 7532(2) | 1059(1) | 3193(1) | 22(1) |
| N(2) | 5141(2) | 728(1) | 1780(1) | 19(1) |
| N(3) | 5518(2) | -1167(1) | 1835(1) | 20(1) |
| N(4) | 2032(2) | -1005(2) | 2565(1) | 27(1) |
| C(1) | 8802(2) | 1435(2) | 3875(2) | 28(1) |
| C(2) | 8948(2) | 1869(2) | 5003(2) | 31(1) |
| C(3) | 7737(2) | 1906(2) | 5457(2) | 30(1) |
| C(4) | 6432(2) | 1521(2) | 4763(2) | 24(1) |
| C(5) | 6362(2) | 1108(2) | 3632(1) | 20(1) |
| C(6) | 4968(2) | 592(2) | 2802(1) | 19(1) |
| C(7) | 4508(2) | -707(2) | 2482(1) | 18(1) |
| C(8) | 2964(2) | -1195(2) | 1898(2) | 20(1) |
| C(9) | 2546(2) | -1751(2) | 754(2) | 25(1) |
| C(10) | 1113(2) | -2109(2) | 300(2) | 33(1) |
| C(11) | 139(2) | -1900(2) | 982(2) | 36(1) |
| C(12) | 646(2) | -1356(2) | 2099(2) | 34(1) |

| | | | | |
|-------|---------|----------|---------|-------|
| C(13) | 4228(2) | -3503(2) | 1045(2) | 25(1) |
| C(14) | 3180(2) | -3701(2) | 1631(2) | 36(1) |
| C(15) | 1910(3) | -4540(2) | 1102(3) | 51(1) |
| C(16) | 1676(3) | -5195(2) | -17(3) | 54(1) |
| C(17) | 2700(3) | -5013(2) | -612(2) | 48(1) |
| C(18) | 3975(3) | -4173(2) | -85(2) | 35(1) |
| C(19) | 6293(2) | -2342(2) | 3018(2) | 25(1) |
| C(20) | 5994(2) | -3332(2) | 3185(2) | 32(1) |
| C(21) | 6418(3) | -3295(2) | 4218(2) | 39(1) |
| C(22) | 7147(2) | -2284(2) | 5092(2) | 38(1) |
| C(23) | 7467(2) | -1301(2) | 4944(2) | 34(1) |
| C(24) | 7045(2) | -1335(2) | 3911(2) | 27(1) |
| C(25) | 3398(2) | 2107(2) | 1886(1) | 22(1) |
| C(26) | 3209(2) | 3184(2) | 2274(2) | 31(1) |
| C(27) | 1874(3) | 3322(2) | 2417(2) | 35(1) |
| C(28) | 718(2) | 2399(2) | 2171(2) | 34(1) |
| C(29) | 886(2) | 1327(2) | 1753(2) | 31(1) |
| C(30) | 2215(2) | 1183(2) | 1610(2) | 24(1) |
| C(31) | 6322(2) | 3126(2) | 2741(2) | 27(1) |
| C(32) | 7541(2) | 3714(2) | 2533(2) | 38(1) |
| C(33) | 8534(3) | 4625(2) | 3402(3) | 54(1) |
| C(34) | 8326(3) | 4946(2) | 4466(3) | 53(1) |
| C(35) | 7125(3) | 4370(2) | 4684(2) | 46(1) |
| C(36) | 6120(3) | 3472(2) | 3831(2) | 34(1) |

4.4 Zu Kapitel 2.2: Verbindungen 45, 46 und 47

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten der Verbindungen 45, 46 und 47.

| | 45 | 46 | 47 |
|---------------------------|-------------------------------|---|--|
| Summenformel | $C_{56} H_{56} N_8 Si_2 Zn_3$ | $3(Zn C_2 H_5), Li, 1.5 (C_7 H_8), 2(Si N_4 C_{24} H_{22})$ | $C_{40} H_{44} Al_2 N_8 P_2^* C_6 H_6$ |
| Molmasse [$g mol^{-1}$] | 1093.38 | 1217.59 | 830.84 |
| Meßtemperatur [K] | 183 (2) | 200 | 183 (2) |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | C2/c (Nr. | P21/c (Nr. 14) | P-1 (Nr. 2) |
| a [pm] | 1659.53 (6) | 2431.73 (13) | 999.58 (4) |
| b [pm] | 1808.82 (9) | 1238.44 (4) | 1128.91 (5) |
| c [pm] | 1882.31 (6) | 4138.45 (19) | 1132.73 (5) |
| α [°] | 90 | 90 | 89.446 (3) |
| β [°] | 114.132 (2) | 100.749 (6) | 67.692 (3) |
| γ [°] | 90 | 90 | 68.215 (3) |
| Zellvolumen [nm^3] | 5156.5 (4) | 12244.5 (10) | 10.8521 (8) |

| | | | |
|--|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Z | 4 | 8 | 1 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 1.408 | 1.321 | 1.271 |
| μ [mm ⁻¹] | 1.477 | 1.251 | 0.184 |
| Diffraktometer | - | - | - |
| F(000) | 2264 | 5080 | 483 |
| Meßbereich [°] | 1.75 < 2 θ < 27.52 | 1.4 < 2 θ < 22.3 | 2.40 < 2 θ < 27.49 |
| Gemessene Reflexe | 17213 | 54600 | 7833 |
| Sym.-unabh. Reflexe | 5901 | 15551 | 4900 |
| N_o | | | |
| R_{int} | 0.0616 | 0.110 | 0.0274 |
| Absorptionskorrektur | - | - | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - | - | - |
| Restraints | 0 | - | 0 |
| Zahl der Parameter | 312 | 1273 | 289 |
| N_p | | | |
| N_o/N_p | - | - | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | 0.1068 | - | 0.1004 |
| R_1 (alle Daten) | 0.0642 | - | 0.0407 |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | - | 7936 | - |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.0960 | 0.1250 | - |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0417 | 0.0486 | - |
| Gütefaktor s an F^2 | 1.032 | 0.80 | 1.010 |
| Restelektronendichte [ϵ nm ⁻³] | -0.678/0.432 | -0.88/0.81 | -0.328/0.264 |
| CCDC-Nummer | - | - | - |

Tabelle 4.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 45.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|---------|-------|
| Zn(1) | -237(1) | 281(1) | 8169(1) | 22(1) |
| Zn(2) | 0 | 1983(1) | 7500 | 24(1) |
| Si | -1682(1) | 952(1) | 6624(1) | 20(1) |
| N(1) | -980(1) | 206(1) | 6980(1) | 22(1) |
| N(2) | -566(2) | -873(1) | 8102(1) | 26(1) |
| N(3) | -1224(1) | 1722(1) | 7145(1) | 23(1) |
| N(4) | -261(2) | 2776(1) | 8188(1) | 28(1) |
| C(1) | -354(2) | 791(2) | 9053(2) | 33(1) |
| C(2) | -1364(2) | -533(2) | 6739(2) | 25(1) |
| C(3) | -1020(2) | -1113(2) | 7373(2) | 25(1) |
| C(4) | -1196(2) | -1861(2) | 7206(2) | 33(1) |
| C(5) | -926(2) | -2368(2) | 7812(2) | 41(1) |
| C(6) | -477(2) | -2115(2) | 8572(2) | 40(1) |
| C(7) | -311(2) | -1371(2) | 8691(2) | 34(1) |
| C(8) | -1679(2) | 2160(2) | 7519(2) | 27(1) |

| | | | | |
|-------|----------|---------|---------|--------|
| C(9) | -1120(2) | 2778(2) | 8027(2) | 24(1) |
| C(10) | -1483(2) | 3332(2) | 8323(2) | 33(1) |
| C(11) | -947(2) | 3881(2) | 8784(2) | 38(1) |
| C(12) | -52(2) | 3867(2) | 8952(2) | 36(1) |
| C(13) | 264(2) | 3311(2) | 8642(2) | 35(1) |
| C(14) | -2795(2) | 778(2) | 6658(2) | 23(1) |
| C(15) | -3580(2) | 992(2) | 6043(2) | 28(1) |
| C(16) | -4401(2) | 916(2) | 6076(2) | 32(1) |
| C(17) | -4451(2) | 636(2) | 6733(2) | 36(1) |
| C(18) | -3686(2) | 417(2) | 7354(2) | 40(1) |
| C(19) | -2876(2) | 488(2) | 7315(2) | 32(1) |
| C(20) | -1941(2) | 1060(2) | 5553(2) | 27(1) |
| C(21) | -2234(3) | 456(2) | 5052(2) | 47(1) |
| C(22) | -2382(3) | 507(2) | 4270(2) | 56(1) |
| C(23) | -2267(2) | 1167(2) | 3967(2) | 48(1) |
| C(24) | -1997(3) | 1775(2) | 4444(2) | 50(1) |
| C(25) | -1831(2) | 1712(2) | 5227(2) | 38(1) |
| C(2T) | 1772(3) | 2438(5) | 5152(3) | 92(2) |
| C(3T) | 2326(5) | 1866(4) | 5293(3) | 96(2) |
| C(1T) | 1933(4) | 3069(4) | 4856(4) | 102(2) |

Tabelle 4.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 46.

| | x | y | z | U(eq) |
|------|------------|-------------|--------------|-----------|
| Zn4 | 0.14437(3) | 0.34341(7) | -0.15241(2) | 0.0296(3) |
| Zn5 | 0.21708(3) | 0.55886(7) | -0.14472(2) | 0.0283(3) |
| Zn6 | 0.29470(3) | 0.43288(7) | -0.08682(2) | 0.0279(3) |
| Si3 | 0.27215(8) | 0.33909(18) | -0.16107(5) | 0.0261(7) |
| Si4 | 0.16709(8) | 0.47373(17) | -0.08265(5) | 0.0261(7) |
| N9 | 0.1038(2) | 0.4764(5) | -0.18359(17) | 0.038(3) |
| N10 | 0.2125(2) | 0.4182(5) | -0.16854(14) | 0.025(2) |
| N11 | 0.2847(2) | 0.1657(5) | -0.07042(16) | 0.032(2) |
| N12 | 0.2870(2) | 0.3121(5) | -0.11987(14) | 0.024(2) |
| N13 | 0.3284(3) | 0.5916(5) | -0.09985(16) | 0.036(3) |
| N14 | 0.2237(2) | 0.5322(5) | -0.09590(14) | 0.026(2) |
| N15 | 0.1597(3) | 0.1324(5) | -0.09922(16) | 0.038(3) |
| N16 | 0.1527(2) | 0.3548(5) | -0.10289(15) | 0.025(2) |
| *C79 | 0.1028(3) | 0.2172(7) | -0.1757(2) | 0.047(3) |
| *C80 | 0.0884(8) | 0.2154(15) | -0.2115(4) | 0.076(8) |
| C55 | 0.0508(3) | 0.5137(7) | -0.1873(3) | 0.054(3) |
| C56 | 0.0255(4) | 0.5649(9) | -0.2159(3) | 0.070(4) |
| | 0.0543(5) | 0.5755(9) | -0.2410(3) | 0.073(5) |
| C58 | 0.1075(4) | 0.5371(7) | -0.2374(2) | 0.049(3) |
| C59 | 0.1312(3) | 0.4875(6) | -0.2083(2) | 0.033(3) |
| C60 | 0.1881(3) | 0.4381(7) | -0.20373(18) | 0.033(3) |
| C61 | 0.2813(3) | 0.1028(6) | -0.0442(2) | 0.039(3) |

| | | | | |
|------|------------|------------|--------------|-----------|
| C62 | 0.3252(4) | 0.0469(7) | -0.0271(2) | 0.045(3) |
| C63 | 0.3751(4) | 0.0538(7) | -0.0375(2) | 0.044(3) |
| C64 | 0.3798(3) | 0.1157(7) | -0.0639(2) | 0.040(3) |
| C65 | 0.3328(3) | 0.1719(6) | -0.08055(18) | 0.026(3) |
| C66 | 0.3361(3) | 0.2390(6) | -0.11037(19) | 0.031(3) |
| C67 | 0.2572(3) | 0.2101(6) | -0.18554(19) | 0.029(3) |
| C68 | 0.2406(3) | 0.1186(7) | -0.1717(2) | 0.039(3) |
| C69 | 0.2245(4) | 0.0258(8) | -0.1902(3) | 0.056(4) |
| C70 | 0.2240(4) | 0.0258(9) | -0.2228(3) | 0.059(4) |
| C71 | 0.2403(4) | 0.1159(8) | -0.2379(2) | 0.051(4) |
| C72 | 0.2577(3) | 0.2064(7) | -0.2193(2) | 0.039(3) |
| C73 | 0.3320(3) | 0.4071(6) | -0.17611(18) | 0.029(3) |
| C74 | 0.3303(3) | 0.5144(7) | -0.18688(19) | 0.036(3) |
| C75 | 0.3756(4) | 0.5630(8) | -0.1970(2) | 0.047(3) |
| C76 | 0.4249(4) | 0.5056(9) | -0.1956(2) | 0.053(4) |
| C77 | 0.4273(3) | 0.4019(8) | -0.1851(2) | 0.049(4) |
| C78 | 0.3822(3) | 0.3523(7) | -0.1761(2) | 0.041(3) |
| C81 | 0.2157(4) | 0.7068(7) | -0.1641(2) | 0.059(4) |
| C82 | 0.2117(9) | 0.7272(11) | -0.1974(4) | 0.193(11) |
| C83 | 0.3798(4) | 0.6153(8) | -0.1053(2) | 0.050(4) |
| C84 | 0.4041(4) | 0.7153(8) | -0.0985(2) | 0.052(4) |
| C85 | 0.3746(4) | 0.7927(8) | -0.0856(2) | 0.055(4) |
| C86 | 0.3211(3) | 0.7696(7) | -0.0799(2) | 0.043(3) |
| C87 | 0.2996(3) | 0.6675(7) | -0.08725(19) | 0.033(3) |
| C88 | 0.2440(3) | 0.6340(6) | -0.0797(2) | 0.034(3) |
| C89 | 0.1637(4) | 0.0239(8) | -0.1006(2) | 0.054(4) |
| C90 | 0.1227(4) | -0.0455(8) | -0.0965(2) | 0.057(4) |
| C91 | 0.0734(5) | -0.0009(9) | -0.0896(3) | 0.068(4) |
| C92 | 0.0681(4) | 0.1088(8) | -0.0883(2) | 0.055(4) |
| C93 | 0.1127(3) | 0.1732(7) | 0.09385(19) | 0.038(3) |
| C94 | 0.1060(3) | 0.2950(7) | -0.0929(2) | 0.038(3) |
| C95 | 0.1849(3) | 0.4474(7) | 0.0364(2) | 0.033(3) |
| C96 | 0.1824(4) | 0.5260(8) | -0.0137(2) | 0.059(4) |
| C97 | 0.1998(5) | 0.5048(11) | 0.0201(3) | 0.087(5) |
| C98 | 0.2188(5) | 0.4049(12) | 0.0302(3) | 0.086(6) |
| C99 | 0.2209(4) | 0.3261(10) | 0.0079(3) | 0.070(5) |
| C100 | 0.2042(4) | 0.3482(8) | -0.0250(2) | 0.052(4) |
| C101 | 0.1061(3) | 0.5694(6) | -0.0883(2) | 0.034(3) |
| C102 | 0.0974(3) | 0.6414(7) | -0.1151(2) | 0.043(3) |
| C103 | 0.0511(4) | 0.7101(8) | -0.1222(3) | 0.057(4) |
| C104 | 0.0137(4) | 0.7084(9) | -0.1022(3) | 0.075(5) |
| C105 | 0.0205(5) | 0.6431(12) | -0.0753(4) | 0.123(7) |
| C106 | 0.0669(4) | 0.5732(9) | -0.0693(3) | 0.075(5) |
| C107 | 0.3442(4) | 0.4123(7) | -0.0425(2) | 0.051(4) |
| C108 | 0.3595(7) | 0.5078(10) | -0.0221(3) | 0.167(8) |
| Li2 | 0.2204(5) | 0.2462(11) | -0.1008(3) | 0.034(3) |
| *C80 | 0.0407(8) | 0.2231(19) | -0.1829(5) | 0.057(8) |
| *C79 | 0.1028(3) | 0.2172(7) | -0.1757(2) | 0.047(2) |
| Zn1 | 0.58249(3) | 0.01176(7) | -0.09102(2) | 0.0255(3) |

| | | | | |
|-----|------------|-------------|--------------|------------|
| Zn2 | 0.64546(3) | 0.20568(7) | -0.11537(2) | 0.0298(3) |
| Zn3 | 0.68714(3) | 0.02921(7) | -0.16343(2) | 0.0289(3) |
| Si1 | 0.55542(8) | 0.07695(17) | -0.16697(5) | 0.0233(7) |
| Si2 | 0.71916(8) | 0.00123(18) | -0.08671(5) | 0.0260(7) |
| N1 | 0.5793(2) | 0.1707(5) | -0.06269(16) | 0.033(2) |
| N2 | 0.5712(2) | 0.1302(4) | -0.12757(14) | 0.0214(17) |
| N3 | 0.6364(3) | -0.2287(5) | -0.17304(16) | 0.035(3) |
| N4 | 0.6058(2) | -0.0155(5) | -0.17135(13) | 0.0227(19) |
| N5 | 0.7043(3) | 0.1966(6) | -0.17564(17) | 0.039(3) |
| N6 | 0.7082(2) | 0.1004(5) | -0.11627(14) | 0.025(2) |
| N7 | 0.5975(3) | -0.2515(5) | -0.10761(16) | 0.035(3) |
| N8 | 0.6566(2) | -0.0638(5) | -0.08767(14) | 0.0221(17) |
| C1 | 0.5886(4) | 0.1916(7) | -0.0306(2) | 0.043(3) |
| C2 | 0.5595(4) | 0.2650(8) | -0.0163(2) | 0.056(4) |
| C3 | 0.5167(4) | 0.3209(8) | -0.0358(2) | 0.053(4) |
| C4 | 0.5071(3) | 0.3008(7) | -0.0686(2) | 0.039(3) |
| C5 | 0.5387(3) | 0.2256(6) | -0.08166(19) | 0.027(3) |
| C6 | 0.5273(3) | 0.1984(6) | -0.11772(17) | 0.028(3) |
| C7 | 0.6556(3) | -0.3312(7) | -0.1714(2) | 0.047(3) |
| C8 | 0.6584(3) | -0.3904(8) | -0.1993(2) | 0.047(3) |
| C9 | 0.6398(3) | -0.3448(8) | -0.2295(2) | 0.051(4) |
| C10 | 0.6201(3) | -0.2405(8) | -0.2311(2) | 0.043(3) |
| C11 | 0.6184(3) | -0.1840(6) | -0.2023(2) | 0.028(3) |
| C12 | 0.5947(3) | -0.0716(7) | -0.20341(18) | 0.035(3) |
| C13 | 0.4848(3) | 0.0088(6) | -0.17306(16) | 0.023(3) |
| C14 | 0.4802(3) | -0.1000(6) | -0.16544(18) | 0.034(3) |
| C15 | 0.4282(4) | -0.1500(7) | -0.1677(2) | 0.045(3) |
| C16 | 0.3801(4) | -0.0905(8) | -0.1774(2) | 0.045(3) |
| C17 | 0.3830(3) | 0.0151(7) | -0.18514(19) | 0.038(3) |
| C18 | 0.4350(3) | 0.0646(7) | -0.18372(17) | 0.028(3) |
| C19 | 0.5492(3) | 0.1886(6) | -0.19821(19) | 0.029(3) |
| C20 | 0.5664(3) | 0.2940(7) | -0.1899(2) | 0.035(3) |
| C21 | 0.5653(3) | 0.3746(7) | -0.2132(2) | 0.040(3) |
| C22 | 0.5483(3) | 0.3525(7) | -0.2457(2) | 0.040(3) |
| C23 | 0.5300(3) | 0.2502(8) | -0.2548(2) | 0.043(3) |
| C24 | 0.5295(3) | 0.1714(7) | -0.2319(2) | 0.037(3) |
| C25 | 0.5159(3) | -0.0592(7) | -0.07852(19) | 0.036(3) |
| C26 | 0.5167(3) | -0.0712(8) | -0.0416(2) | 0.051(3) |
| C27 | 0.6500(4) | 0.3629(8) | -0.1060(4) | 0.095(6) |
| C28 | 0.6868(6) | 0.4279(13) | -0.0961(7) | 0.257(18) |
| C29 | 0.6933(3) | 0.2484(8) | -0.2045(2) | 0.048(4) |
| C30 | 0.7233(4) | 0.3373(9) | -0.2114(3) | 0.060(4) |
| C31 | 0.7651(5) | 0.3751(9) | -0.1873(3) | 0.075(5) |
| C32 | 0.7766(4) | 0.3241(8) | -0.1580(3) | 0.062(4) |
| C33 | 0.7455(3) | 0.2319(7) | -0.1522(2) | 0.042(3) |
| C34 | 0.7570(3) | 0.1673(7) | -0.1210(2) | 0.040(3) |
| C35 | 0.5622(3) | -0.3332(7) | -0.1178(2) | 0.045(3) |
| C36 | 0.5484(4) | -0.4105(7) | -0.0971(3) | 0.054(4) |
| C37 | 0.5709(4) | -0.4031(8) | -0.0641(3) | 0.073(4) |

| | | | | |
|------|-------------|-------------|--------------|-----------|
| C38 | 0.6069(4) | -0.3194(8) | -0.0524(2) | 0.060(4) |
| C39 | 0.6193(3) | -0.2437(6) | -0.0751(2) | 0.035(3) |
| C40 | 0.6583(3) | -0.1512(6) | -0.06351(18) | 0.029(3) |
| C41 | 0.7742(3) | -0.0992(7) | -0.09451(19) | 0.036(3) |
| C42 | 0.7598(3) | -0.1987(7) | -0.1078(2) | 0.041(3) |
| C43 | 0.7986(4) | -0.2742(8) | -0.1143(2) | 0.059(4) |
| C44 | 0.8546(5) | -0.2452(11) | -0.1074(3) | 0.082(5) |
| C45 | 0.8709(4) | -0.1465(11) | -0.0943(3) | 0.077(5) |
| C46 | 0.8312(3) | -0.0724(8) | -0.0880(2) | 0.048(3) |
| C47 | 0.7494(3) | 0.0627(7) | -0.04501(18) | 0.029(3) |
| C48 | 0.7323(3) | 0.1635(7) | -0.0362(2) | 0.039(3) |
| C49 | 0.7526(4) | 0.2090(8) | -0.0059(2) | 0.051(3) |
| C50 | 0.7920(4) | 0.1579(8) | 0.0163(2) | 0.048(4) |
| C51 | 0.8109(3) | 0.0584(8) | 0.00860(19) | 0.045(3) |
| C52 | 0.7889(3) | 0.0113(7) | -0.02147(19) | 0.038(3) |
| C53 | 0.7454(3) | -0.0483(8) | -0.1828(2) | 0.045(3) |
| C54 | 0.7518(5) | -0.0148(10) | -0.2167(3) | 0.088(5) |
| Li1 | 0.6231(4) | -0.1321(9) | -0.1337(3) | 0.013(2) |
| C109 | 0.0047(4) | 0.6043(10) | 0.3016(3) | 0.134(6) |
| C110 | -0.0322(6) | 0.6777(10) | 0.2837(3) | 0.166(7) |
| C111 | -0.0852(5) | 0.6920(9) | 0.2910(3) | 0.200(9) |
| C112 | -0.1013(4) | 0.6330(11) | 0.3163(3) | 0.147(6) |
| C113 | -0.0644(6) | 0.5596(10) | 0.3342(3) | 0.186(8) |
| C114 | -0.0114(5) | 0.5453(8) | 0.3268(3) | 0.151(6) |
| C115 | 0.0594(9) | 0.5902(19) | 0.2957(5) | 0.221(10) |
| C116 | -0.0471(6) | 0.232(2) | 0.4757(4) | 0.330(18) |
| C117 | -0.0051(10) | 0.1544(13) | 0.4792(4) | 0.239(11) |
| C118 | 0.0497(8) | 0.1821(16) | 0.4929(4) | 0.197(9) |
| C119 | 0.0625(6) | 0.2876(19) | 0.5030(4) | 0.248(12) |
| C120 | 0.0206(11) | 0.3653(12) | 0.4996(5) | 0.42(2) |
| C121 | -0.0342(9) | 0.3375(18) | 0.4859(5) | 0.264(13) |
| C122 | -0.0976(14) | 0.238(3) | 0.4600(8) | 0.355(19) |
| C123 | 0.0868(6) | 0.4869(11) | 0.1642(6) | 0.210(9) |
| C124 | 0.0716(6) | 0.5417(18) | 0.1346(4) | 0.228(10) |
| C125 | 0.0682(6) | 0.6537(19) | 0.1343(4) | 0.241(11) |
| C126 | 0.0801(7) | 0.7110(11) | 0.1637(7) | 0.258(12) |
| C127 | 0.0953(6) | 0.6562(19) | 0.1933(5) | 0.242(12) |
| C128 | 0.0987(6) | 0.5442(19) | 0.1936(4) | 0.234(11) |
| C129 | 0.1017(17) | 0.671(4) | 0.2239(11) | 0.46(3) |

Tabelle 4.16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 47.

| | x | y | z | U(eq) |
|------|----------|---------|---------|-------|
| Al | 10085(1) | 6697(1) | 3952(1) | 18(1) |
| P(1) | 9490(1) | 4333(1) | 3551(1) | 17(1) |
| N(1) | 7626(2) | 7492(1) | 4559(1) | 21(1) |

| | | | | |
|--------|----------|---------|----------|-------|
| N(2) | 9519(2) | 6777(1) | 5740(1) | 21(1) |
| N(3) | 12542(2) | 5715(1) | 3400(1) | 20(1) |
| N(4) | 10427(2) | 5288(1) | 2826(1) | 19(1) |
| C(1) | 6783(2) | 7633(2) | 3842(2) | 28(1) |
| C(2) | 5165(2) | 8242(2) | 4362(2) | 35(1) |
| C(3) | 4382(2) | 8716(2) | 5667(2) | 38(1) |
| C(4) | 5242(2) | 8575(2) | 6408(2) | 34(1) |
| C(5) | 6877(2) | 7956(2) | 5817(2) | 24(1) |
| C(6) | 7939(2) | 7763(2) | 6514(2) | 29(1) |
| C(7) | 13489(2) | 5902(2) | 3902(2) | 25(1) |
| C(8) | 15104(2) | 5248(2) | 3344(2) | 33(1) |
| C(9) | 15771(2) | 4373(2) | 2227(2) | 40(1) |
| C(10) | 14810(2) | 4183(2) | 1704(2) | 35(1) |
| C(11) | 13195(2) | 4868(2) | 2316(2) | 22(1) |
| C(12) | 12036(2) | 4775(2) | 1812(2) | 22(1) |
| C(13) | 10267(2) | 8256(2) | 3175(2) | 26(1) |
| C(14) | 10477(7) | 9148(4) | 4003(5) | 48(1) |
| C(14A) | 11815(5) | 8404(4) | 2484(5) | 45(1) |
| C(15) | 9724(2) | 3296(2) | 2178(2) | 20(1) |
| C(16) | 9424(2) | 2180(2) | 2409(2) | 25(1) |
| C(17) | 9336(2) | 1471(2) | 1466(2) | 29(1) |
| C(18) | 9572(2) | 1845(2) | 262(2) | 30(1) |
| C(19) | 9900(2) | 2936(2) | -1(2) | 27(1) |
| C(20) | 9955(2) | 3658(2) | 957(2) | 23(1) |
| C(1B) | 14842(7) | -345(7) | 232(6) | 69(2) |
| C(2B) | 16291(3) | -448(4) | -29(3) | 76(1) |
| C(3B) | 16685(5) | 619(5) | -766(5) | 50(1) |
| C(4B) | 15566(6) | 1570(5) | -1069(5) | 57(1) |
| C(5B) | 14116(6) | 1576(7) | -728(5) | 68(2) |

4.5 Zu Kapitel 2.3: Verbindungen 50, 57 und 58

Tabelle 4.17: Kristallographische Daten der Verbindungen 50, 57 und 58.

| | 50 | 57 | 58 |
|---------------------------------|--|--|--|
| Summenformel | N C ₉ H ₅ , N H Si C ₉ H ₂₁ , P C ₁₂ H ₁₀ | Sn, 2(N ₂ P C ₂₁ H ₁₆), C ₆ H ₆ | Zn, 2(C ₉ H ₇ N ₂) |
| Molmasse [g mol ⁻¹] | 484.69 | 851.50 | 351.72 |
| Meßtemperatur [K] | 200 | 200 | 200 |
| Kristallsystem | triklin | orthorhombisch | tetragonal |
| Raumgruppe | P-1 (Nr. 2) | Fdd2 (Nr. 43) | I41/a (Nr. 88) |
| a [pm] | 825.15(8) | 3897.82(4) | 1530.14(4) |
| b [pm] | 1283.15(14) | 2831.82(3) | 1530.14(4) |
| c [pm] | 1335.49(14) | 1450.10(1) | 1325.53(3) |
| α [°] | 78.206(12) | - | - |

| | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| β [°] | 81.551(12) | - | - |
| γ [°] | 78.293(12) | - | - |
| Zellvolumen [nm ³] | 1347.1(3) | 16006.1 | 3103.50(13) |
| Z | 2 | 16 | 8 |
| d_{ber} [g cm ⁻³] | 1.195 | 1.413 | 1.505 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.167 | 0.758 | 1.586 |
| Diffraktometer | - | - | - |
| F(000) | 520 | 6944 | 1440 |
| Meßbereich [°] | 2.1 < 2 θ < 28.0 | 3.3 < 2 θ < 27.5 | 3.3 < 2 θ < 26.0 |
| Gemessene Reflexe | 12341 | 42658 | 13051 |
| Sym.-unabh. Reflexe | 5975 | 9142 | 1515 |
| N_o | | | |
| R_{int} | 0.069 | 0.044 | 0.041 |
| Absorptionskorrektur | - | - | - |
| $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$ | - | - | - |
| Restraints | - | - | - |
| Zahl der Parameter | 455 | 496 | 133 |
| N_p | | | |
| N_o/N_p | - | - | - |
| wR_2 (an F^2 , alle Daten) | - | - | - |
| R_1 (alle Daten) | - | - | - |
| Daten mit $I > 2\sigma(I)$ | 3790 | 7981 | 1282 |
| wR_2 (an F^2 , $I > 2\sigma(I)$) | 0.1060 | 0.0587 | 0.0859 |
| R_1 ($I > 2\sigma(I)$) | 0.0441 | 0.0303 | 0.0689 |
| Gütefaktor s an F^2 | 0.87 | 1.02 | 1.05 |
| Restelektronendichte [ϵ nm ⁻³] | -0.43/0.35 | -0.52/0.19 | -0.35/0.24 |
| CCDC-Nummer | - | - | - |

Tabelle 4.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 50.

| | x | y | z | U(eq) |
|----|------------|--------------|--------------|-----------|
| P | 0.69151(7) | 0.25144(4) | 0.09182(4) | 0.0231(2) |
| Si | 1.26704(7) | -0.23311(4) | 0.33910(4) | 0.0220(2) |
| N1 | 1.2664(2) | -0.00880(13) | 0.05043(12) | 0.0229(5) |
| N2 | 1.2129(3) | -0.14056(14) | 0.22947(13) | 0.0272(6) |
| C1 | 1.2955(3) | 0.05240(17) | -0.03972(15) | 0.0264(7) |
| C2 | 1.1825(3) | 0.14335(17) | -0.07990(15) | 0.0273(6) |
| C3 | 1.0357(3) | 0.17129(16) | -0.02259(14) | 0.0243(6) |
| C4 | 0.9974(3) | 0.10971(14) | 0.07568(13) | 0.0187(5) |
| C5 | 1.1197(3) | 0.01877(14) | 0.10799(13) | 0.0184(5) |
| C6 | 0.8478(3) | 0.13597(14) | 0.14142(14) | 0.0194(6) |
| C7 | 0.8288(3) | 0.06980(16) | 0.23545(14) | 0.0226(6) |
| C8 | 0.9479(3) | -0.02173(16) | 0.26815(14) | 0.0238(6) |

| | | | | |
|-----|-----------|--------------|-------------|------------|
| C9 | 1.0918(3) | -0.05013(14) | 0.20660(14) | 0.0205(6) |
| C10 | 0.7787(3) | 0.36616(16) | 0.10982(15) | 0.0257(6) |
| C11 | 0.8930(3) | 0.35820(18) | 0.18016(18) | 0.0334(7) |
| C12 | 0.9532(4) | 0.4477(2) | 0.19001(19) | 0.0412(9) |
| C13 | 0.9018(4) | 0.5468(2) | 0.1307(2) | 0.0441(9) |
| C14 | 0.7892(4) | 0.55673(19) | 0.0610(2) | 0.0448(9) |
| C15 | 0.7307(3) | 0.46638(18) | 0.04956(18) | 0.0336(7) |
| C16 | 0.5207(3) | 0.24455(15) | 0.19470(15) | 0.0233(6) |
| C17 | 0.5003(3) | 0.29471(19) | 0.28048(16) | 0.0316(7) |
| C18 | 0.3661(3) | 0.2845(2) | 0.35490(18) | 0.0373(8) |
| C19 | 0.2500(3) | 0.2242(2) | 0.34586(19) | 0.0392(8) |
| C20 | 0.2672(3) | 0.1746(2) | 0.2614(2) | 0.0394(8) |
| C21 | 0.3993(3) | 0.18574(18) | 0.18618(18) | 0.0329(7) |
| C22 | 1.3656(3) | -0.1693(2) | 0.42455(18) | 0.0367(8) |
| C23 | 1.2416(5) | -0.0848(3) | 0.4765(2) | 0.0553(11) |
| C24 | 1.5144(4) | -0.1201(3) | 0.3661(3) | 0.0552(11) |
| C25 | 1.4274(3) | -0.33851(18) | 0.28219(16) | 0.0310(7) |
| C26 | 1.3548(5) | -0.4000(2) | 0.2177(2) | 0.0515(10) |
| C27 | 1.5339(4) | -0.4185(2) | 0.3584(2) | 0.0412(9) |
| C28 | 1.0800(3) | -0.28420(17) | 0.41602(16) | 0.0278(7) |
| C29 | 0.9652(4) | -0.3181(3) | 0.3537(2) | 0.0472(10) |
| C30 | 1.1271(4) | -0.3742(2) | 0.5070(2) | 0.0449(9) |

Tabelle 4.19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 57.

| | x | y | z | U(eq) |
|-----|------------|-------------|-------------|------------|
| Sn | 0.05719(1) | 0.04666(1) | 0.94277(1) | 0.0314(1) |
| P1 | 0.09637(2) | 0.09328(2) | 0.76616(4) | 0.0295(2) |
| P2 | 0.02205(2) | 0.09074(3) | 1.12698(5) | 0.0318(2) |
| N1 | 0.09282(5) | 0.09684(8) | 0.88216(14) | 0.0301(7) |
| N2 | 0.10015(6) | 0.06730(8) | 1.05818(15) | 0.0329(7) |
| N3 | 0.02737(6) | 0.10086(8) | 1.01275(15) | 0.0302(7) |
| N4 | 0.01678(5) | 0.08082(8) | 0.83328(15) | 0.0343(7) |
| C1 | 0.11513(6) | 0.12222(8) | 0.9397(2) | 0.0300(8) |
| C2 | 0.13326(7) | 0.16217(10) | 0.91588(19) | 0.0361(9) |
| C3 | 0.15571(7) | 0.18447(11) | 0.9786(2) | 0.0427(10) |
| C4 | 0.16123(7) | 0.16711(11) | 1.0640(2) | 0.0454(10) |
| C5 | 0.14348(7) | 0.12620(10) | 1.09292(19) | 0.0380(9) |
| C6 | 0.11966(7) | 0.10465(9) | 1.03189(18) | 0.0313(8) |
| C7 | 0.14739(8) | 0.10557(12) | 1.1804(2) | 0.0482(10) |
| C8 | 0.12788(8) | 0.06790(11) | 1.2055(2) | 0.0494(11) |
| C9 | 0.10368(8) | 0.05000(10) | 1.14339(19) | 0.0407(9) |
| C10 | 0.08496(6) | 0.15180(9) | 0.72058(17) | 0.0311(8) |
| C11 | 0.06752(7) | 0.18442(11) | 0.7739(2) | 0.0362(9) |
| C12 | 0.05467(8) | 0.22604(11) | 0.7349(2) | 0.0478(11) |
| C13 | 0.05950(9) | 0.23500(12) | 0.6428(2) | 0.0519(11) |

| | | | | |
|-----|-------------|--------------|-------------|------------|
| C14 | 0.07719(9) | 0.20319(12) | 0.5893(2) | 0.0526(11) |
| C15 | 0.08955(8) | 0.16182(11) | 0.62686(19) | 0.0432(10) |
| C16 | 0.14276(7) | 0.08829(10) | 0.74238(17) | 0.0308(8) |
| C17 | 0.16480(7) | 0.12450(10) | 0.71718(19) | 0.0402(9) |
| C18 | 0.19926(7) | 0.11579(11) | 0.7005(3) | 0.0479(10) |
| C19 | 0.21223(8) | 0.07082(12) | 0.7100(2) | 0.0549(11) |
| C20 | 0.19066(8) | 0.03465(13) | 0.7345(3) | 0.0593(12) |
| C21 | 0.15635(8) | 0.04294(10) | 0.7498(2) | 0.0445(10) |
| C22 | 0.00973(6) | 0.13381(9) | 0.95997(17) | 0.0290(8) |
| C23 | -0.00320(7) | 0.17668(10) | 0.99069(19) | 0.0352(9) |
| C24 | -0.02069(7) | 0.20762(10) | 0.9318(2) | 0.0418(9) |
| C25 | -0.02661(7) | 0.19688(11) | 0.8418(2) | 0.0473(10) |
| C26 | -0.01471(7) | 0.15343(11) | 0.80650(19) | 0.0398(9) |
| C27 | 0.00377(7) | 0.12265(10) | 0.86454(17) | 0.0318(8) |
| C28 | -0.02033(7) | 0.13875(14) | 0.7142(2) | 0.0519(13) |
| C29 | -0.00797(7) | 0.09640(13) | 0.6856(2) | 0.0537(13) |
| C30 | 0.01098(7) | 0.06837(12) | 0.74677(19) | 0.0432(10) |
| C31 | -0.02399(7) | 0.10219(10) | 1.14750(17) | 0.0324(8) |
| C32 | -0.04624(8) | 0.07033(11) | 1.1066(2) | 0.0437(10) |
| C33 | -0.08145(8) | 0.07491(12) | 1.1168(2) | 0.0493(11) |
| C34 | -0.09475(7) | 0.11049(13) | 1.1706(2) | 0.0464(10) |
| C35 | -0.07317(7) | 0.14119(12) | 1.2133(2) | 0.0491(11) |
| C36 | -0.03783(7) | 0.13744(10) | 1.2023(2) | 0.0404(9) |
| C37 | 0.04281(6) | 0.13889(9) | 1.1899(2) | 0.0346(8) |
| C38 | 0.06348(7) | 0.17307(11) | 1.1494(2) | 0.0406(10) |
| C39 | 0.08166(7) | 0.20490(11) | 1.2039(3) | 0.0511(12) |
| C40 | 0.07946(8) | 0.20236(13) | 1.2995(2) | 0.0541(11) |
| C41 | 0.05934(8) | 0.16848(14) | 1.3398(2) | 0.0597(14) |
| C42 | 0.04159(8) | 0.13676(13) | 1.2865(2) | 0.0506(10) |
| C43 | 0.09043(9) | 0.03244(13) | 0.5218(3) | 0.0603(12) |
| C44 | 0.05777(10) | 0.04958(15) | 0.5212(3) | 0.0717(17) |
| C45 | 0.03630(10) | 0.03905(17) | 0.4499(4) | 0.0917(18) |
| C46 | 0.04745(11) | 0.01142(16) | 0.3758(3) | 0.0760(17) |
| C47 | 0.08052(9) | -0.00491(12) | 0.3766(2) | 0.0552(11) |
| C48 | 0.10160(8) | 0.00530(11) | 0.4503(3) | 0.0564(11) |

Tabelle 4.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 58.

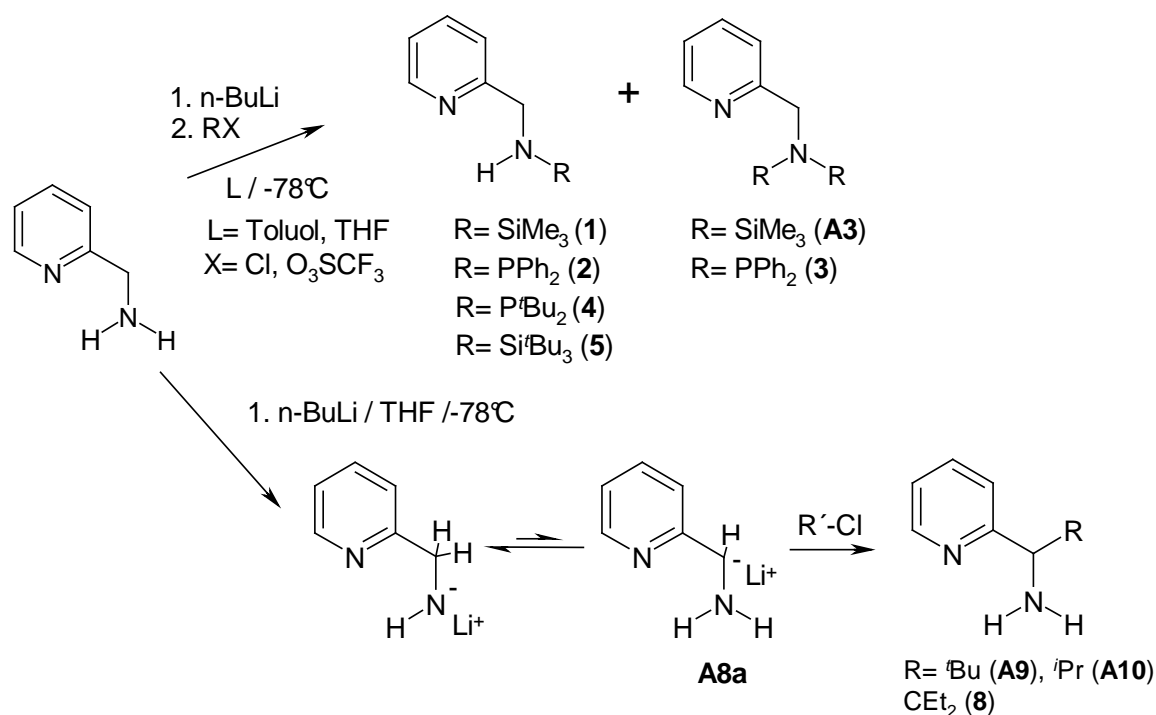
| | x | y | z | U(eq) |
|----|---------------|---------------|-------------|------------|
| Zn | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | 0.14909(2) | 0.0349(1) |
| N1 | 0.46591(12) | 0.13542(12) | 0.10620(14) | 0.0395(6) |
| N2 | 0.58754(10) | 0.18112(10) | 0.23914(12) | 0.0326(5) |
| C1 | 0.50942(14) | 0.06961(13) | 0.15185(14) | 0.0354(7) |
| C2 | 0.49828(19) | -0.01990(15) | 0.13658(18) | 0.0499(9) |
| C3 | 0.5501(2) | -0.08126(16) | 0.1869(2) | 0.0621(10) |
| C4 | 0.6141(2) | -0.05855(16) | 0.25279(19) | 0.0594(9) |

| | | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|-----------|
| C5 | 0.62897(15) | 0.03077(14) | 0.27271(15) | 0.0426(7) |
| C6 | 0.57605(13) | 0.09367(12) | 0.22332(14) | 0.0333(6) |
| C7 | 0.69420(17) | 0.06329(19) | 0.33792(17) | 0.0536(9) |
| C8 | 0.70455(17) | 0.15037(18) | 0.35285(17) | 0.0514(9) |
| C9 | 0.64939(14) | 0.20838(15) | 0.30188(16) | 0.0409(7) |

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese von N-(Trialkylsilyl)- und N-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylaminen und N-Alkyl-2-pyridylmethylaminen bzw. -8-Aminoquinolinen, sowie homolytisch und heteroleptisch bis-substituierter 2-Pyridylmethylaminen bzw. -8-Aminoquinoline und die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Metallhalogeniden, Metallalkylen und Metallamiden der zwölften bis vierzehnten Gruppe näher betrachtet. In Abhängigkeit zu dem jeweiligen Normalpotential der Metalle wird die Tendenz der substituierten 2-Aminomethylpyridine zur Bildung von Metallkomplexen oder zur oxidativen C-C-Kupplung zweier Liganden untersucht.

Im ersten Teil der Arbeit geht es um die Synthese von substituierten 2-Pyridylmethylaminen (Gleichung 5.1).



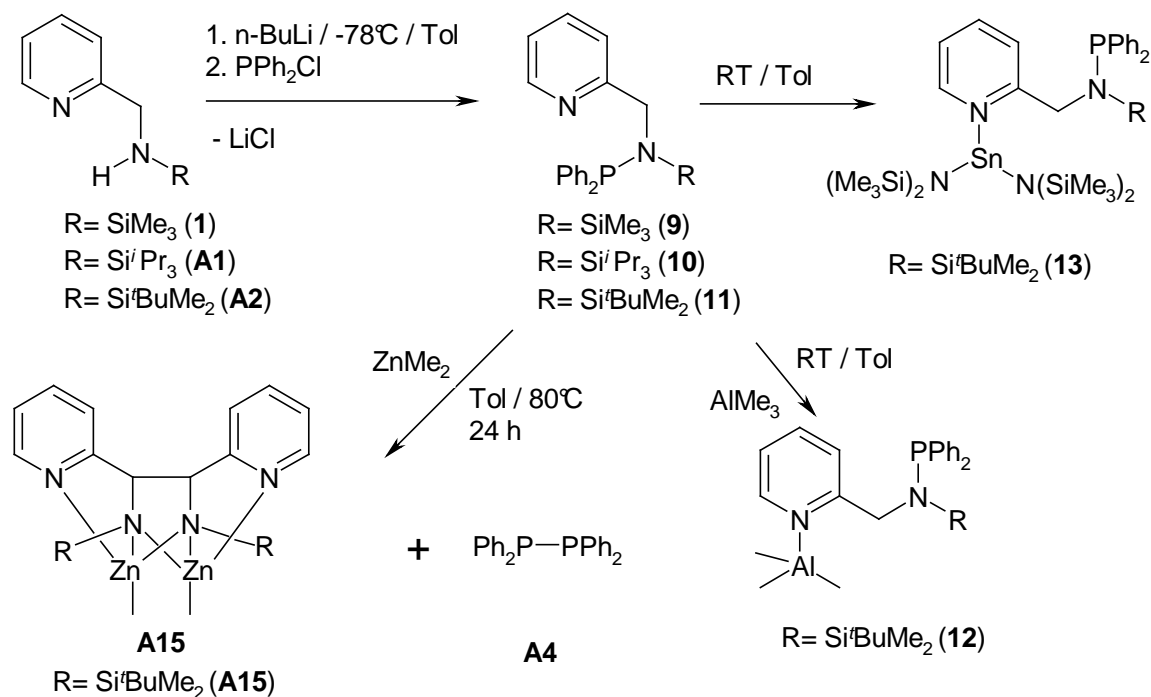
Gleichung 5.1: Darstellung der (Trialkylsilyl)- und (Dialkylphosphanyl- bzw. Diphenylphosphanyl)-2-Pyridylmethylamine **1**, **2** und **4**, sowie der 1-Amino-1-Pyridylalkane Verbindungen **A9**, **A10** und **8**.

Bei der Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid und Diphenylphosphanylchlorid ist neben der Bildung der Produkte **1** und **2** auch die Entstehung der zweifach-substituierten Amine **A3** und **3** sowie im zweiten Fall auch des Diphosphanes **A4** zu beobachten.

Die Bildung der Verbindungen **A3** und **3** kann durch einen Metall-Wasserstoff-Austausch, **A4** durch einen Metall-Halogen-Austausch der lithiierten Stufe erklärt werden.

Bei der Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit *n*-BuLi und Alkylchloriden entstehen nicht die *N*-(Alkyl)-2-pyridylmethylamine, sondern die Substitution findet an der Methylengruppe des 2-Aminomethylpyridines statt (*Gleichung 5.1*). Dies deutet auf eine 1,2-Wasserstoffverschiebung des Lithium-2-pyridylmethylamids hin. Die entstehende Verbindung **A8a** reagiert aufgrund der erhöhten Nucleophilie bevorzugt mit den Alkylhalogeniden.

In *Kapitel 2.1.4* werden die heteroleptisch-substituierten Amine **9**, **10** und **11** vorgestellt, die durch Lithiierung des jeweiligen 2-Pyridylmethyl(trialkylsilyl)amins **1**, **A1** oder **A2** und anschließender Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan zugänglich sind (*Gleichung 5.2*). Während **11** mit Trimethylaluminium und Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei RT die Koordinations-Verbindungen **12** und **13** ergibt, die auch bei hoher Temperatur keine Folgereaktionen eingehen, führt die Umsetzung mit Dimethylzink bei 80°C unter Abspaltung des Diphenylphosphanyl-Substituenten zur C-C-gekuppelten Verbindung **A15** (*Gleichung 5.2*).

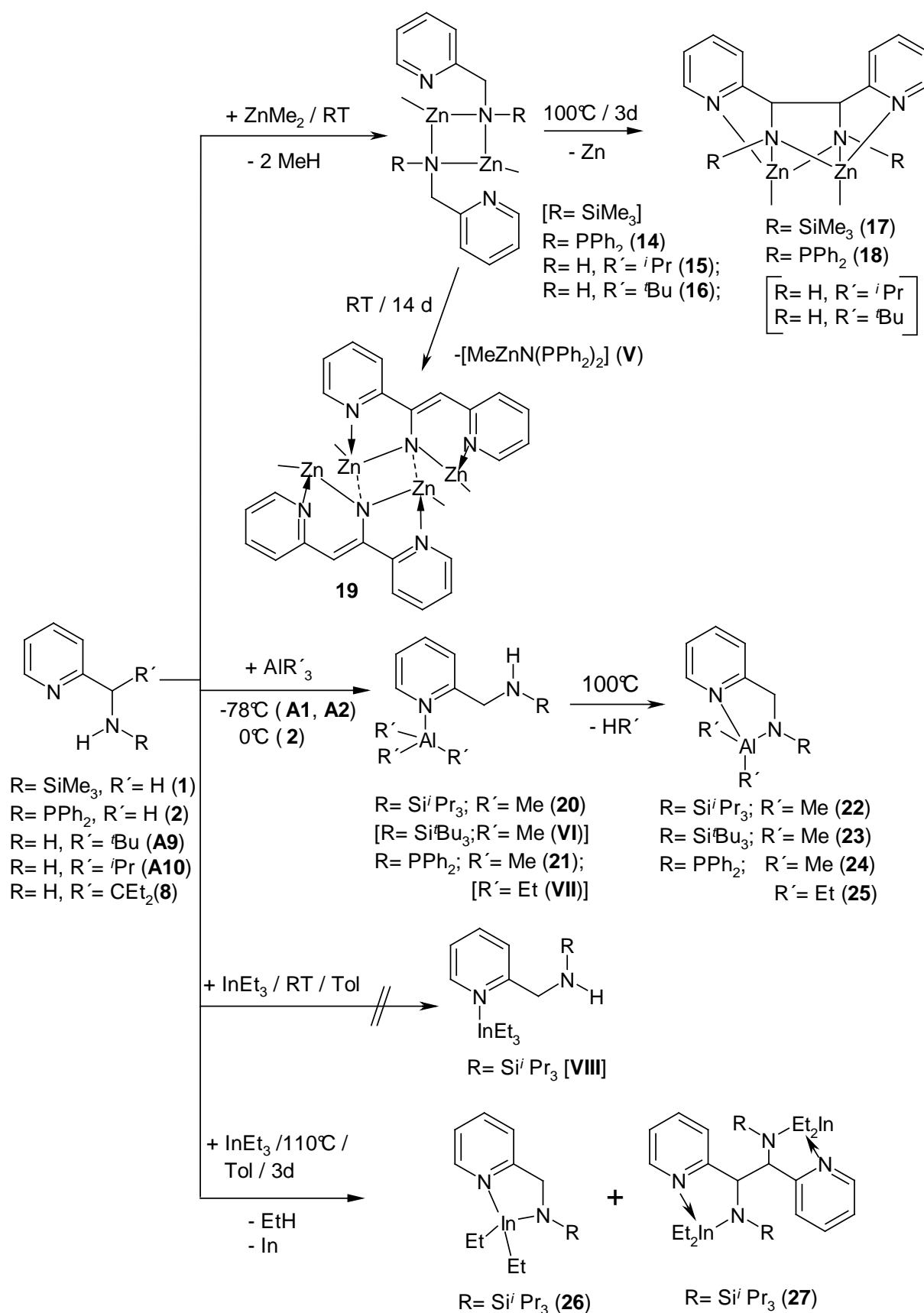


Gleichung 5.2: Darstellung der heteroleptisch-bis-substituierten 2-Pyridylmethylamine **9-11** und deren Reaktion mit Dimethylzink und Triethylaluminium.

Kapitel 2.1.5 behandelt die Reaktionen der silyl- und phosphanyl-substituierten 2-Pyridylmethyamine mit Metallalkylen und -chloriden der zwölften bis vierzehnten Gruppe und deren oxidative C-C-Kupplung. Das 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** bildet mit Dimethylzink bei RT den 1/1- Komplex **14**, der bei 100° C unter Abspaltung von elementarem Zink die C-C gekuppelte Verbindung **18** bildet (Gleichung 5.3). Bei RT reagiert **14** langsam zum Imid **19**. Ein möglicher Reaktionsweg ist die Abspaltung von Methylzink-bis(diphenylphosphanyl)-amin **V**, das aber nicht isoliert werden kann. Bei dem 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** kann der 1/1- Komplex nicht isoliert werden, sondern nur die C-C gekuppelte Verbindung **17**.

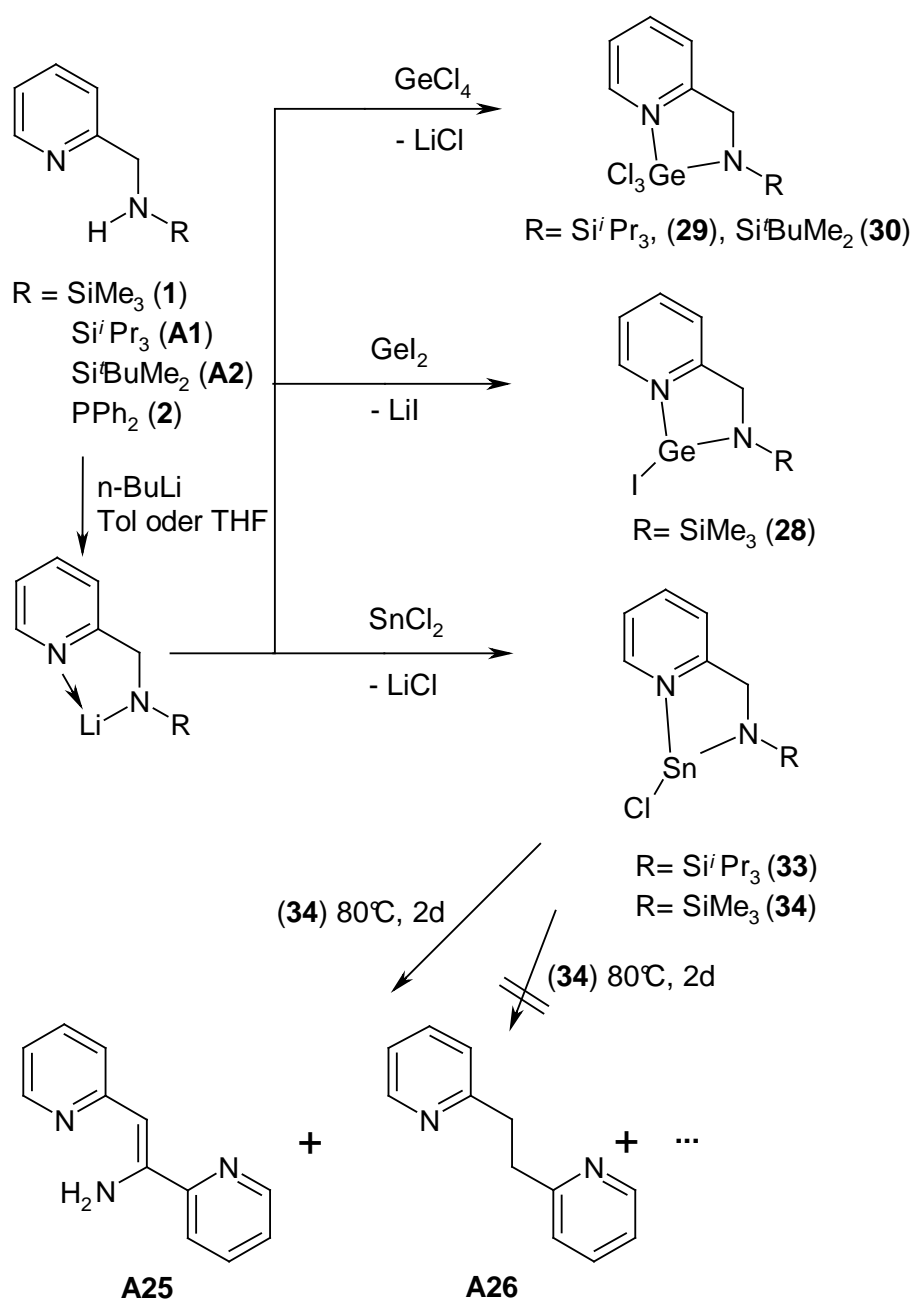
Auch die 1-Amino-1-Pyridylalkane **A9** und **A10** reagieren mit Dimethylzink bei Raumtemperatur zu den 1/1- Komplexen **15** und **16**, aber selbst bei schärferen Reaktionsbedingungen (90°C, 3d) tritt keine Weiterreaktion zu den jeweiligen C-C Kupplungsprodukten auf.

Setzt man 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** und 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** bei -78°C mit Triethylalan um, so kommt es zur Bildung der Koordinationskomplexe **20** und **21**, die beim Erhitzen auf 100°C unter Methanabspaltung zu den 1/1- Komplexen **22** und **24** weiterreagieren (Gleichung 5.6). Eine oxidative C-C Kupplung ist hier aufgrund des negativeren Normalpotentials [$E_0(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1.66 \text{ V}$] von Aluminium nicht mehr möglich. Bei der Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-*tert*-butyldimethylsilylamin **A2** mit Trimethylalan kann der Koordinationskomplex **VI** nicht beobachtet werden. Hier erhält man schon bei -78°C ausschließlich Verbindung **23**. Setzt man 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** mit Triethylalan bei -78°C um, so ist im NMR-Experiment kein Umsatz feststellbar. Bei RT erhält man ein Gemisch aus dem Edukt **2** und dem 1/1-Komplex **25**, und erst beim Erhitzen auf 100° C ausschließlich Verbindung **25** (Gleichung 5.3). Das Normalpotential von Indium [$E_0(\text{In}/\text{In}^{3+}) = -0.34 \text{ V}$] reicht schon aus, um eine oxidative C-C Kupplung zu ermöglichen, wenngleich auch scharfe Reaktionsbedingungen und lange Reaktionszeiten notwendig sind. Setzt man 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** mit Triethylindan bei 110°C drei Tage lang um, so erhält man ein Gemisch der metallierten Verbindung **26** und dem C-C Kupplungsprodukt **27**. Bei niedrigeren Temperaturen findet keine Umsetzung statt, die Bildung des Koordinationskomplexes **VIII** wird mit Triethylindan nicht beobachtet.



Gleichung 5.3: Umsetzung der silyl- und phosphanyl-substituierten 2-Pyridylmethylamine mit Dimethylzink, Alkylalanen und -indanen.

Kapitel 2.1.5.4.1 beschreibt die Reaktion der lithiierten trialkylsilyl- und diphenylphosphanyl-substituierten 2-Aminomethylpyridine mit Germanium(II)- und (IV)halogeniden. Die Lithiierung und anschließende Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** und 2-Pyridylmethyl-tert-butyldimethylsilylamin **A2** mit Germanium(IV)chlorid führt zu den metallierten Komplexen **29** und **30**. Eine oxidative C-C Kupplung wird nicht beobachtet (Gleichung 5.4).

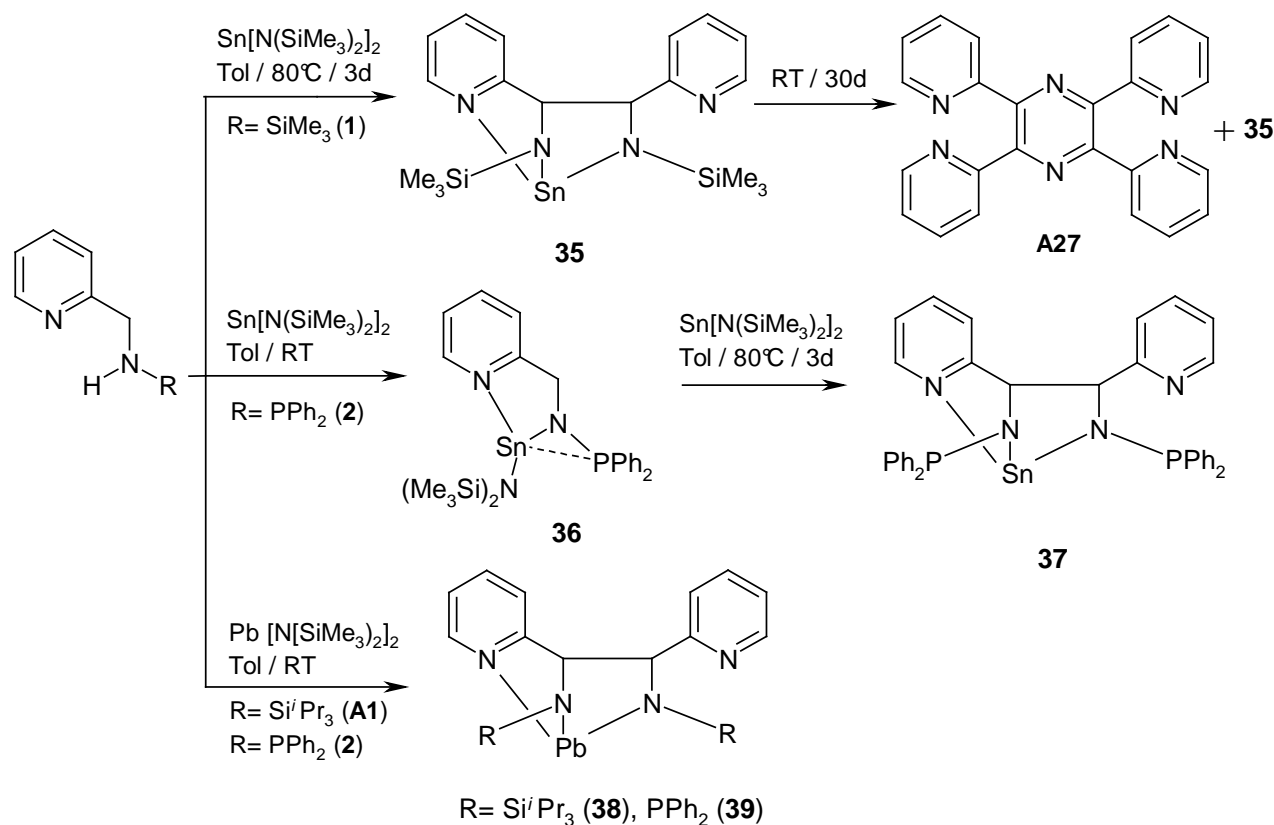


Gleichung 5.4: Salz-Metathesereaktionen von **1**, **2**, **A1** und **A2** mit ausgewählten Halogeniden der 14. Gruppe.

Bei der Lithiierung und anschließenden Umsetzung von 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** mit Germanium(II)iodid bildet sich Verbindung **28**. Tetraethylgerman reagiert nicht mit den Aminen **1**, **2**, **A1** und **A2** (Gleichung 5.4).

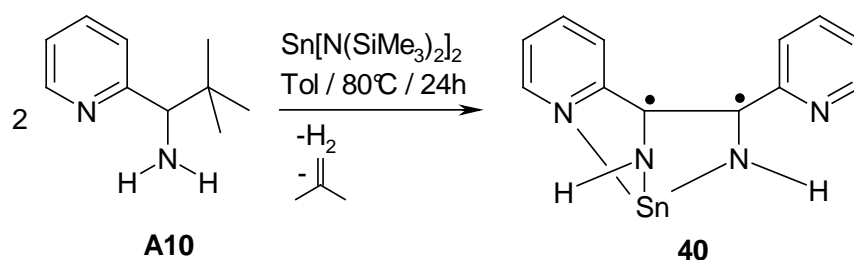
Kapitel 2.1.5.5 behandelt die Reaktionen der trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 2-Aminomethylpyridine **1**, **2**, **A1** und **A2** mit Zinn(II)chlorid, -amid und Blei(II)-amid. Die Lithiierung von 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** und 2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** und Umsetzung mit Zinn(II)chlorid führt zu den metallierten Verbindungen **33** und **34**. Bei 80°C reagiert Verbindung **34** zu einem Gemisch der einfach deaminierten und gekuppelten Verbindung **A25** und zur vollständig deaminierten und gekuppelten Verbindung **A26**. Bei Verbindung **33** ist hingegen eine Umsetzung feststellbar (Gleichung 5.4).

2-Pyridylmethyl-trimethylsilylamin **1** reagiert mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei 80°C zur C-C gekuppelten Verbindung **35**, welche bei Raumtemperatur über einen noch unbekanntem Mechanismus langsam zu einem Gemisch von **35** und Verbindung **A27** reagiert (Gleichung 5.5).



Gleichung 5.5: Reaktionen der trimethylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 2-Pyridylmethylamine **1**, **2** und **A1** mit Bis[bis(trimethylsilyl)amiden] der 14. Gruppe.

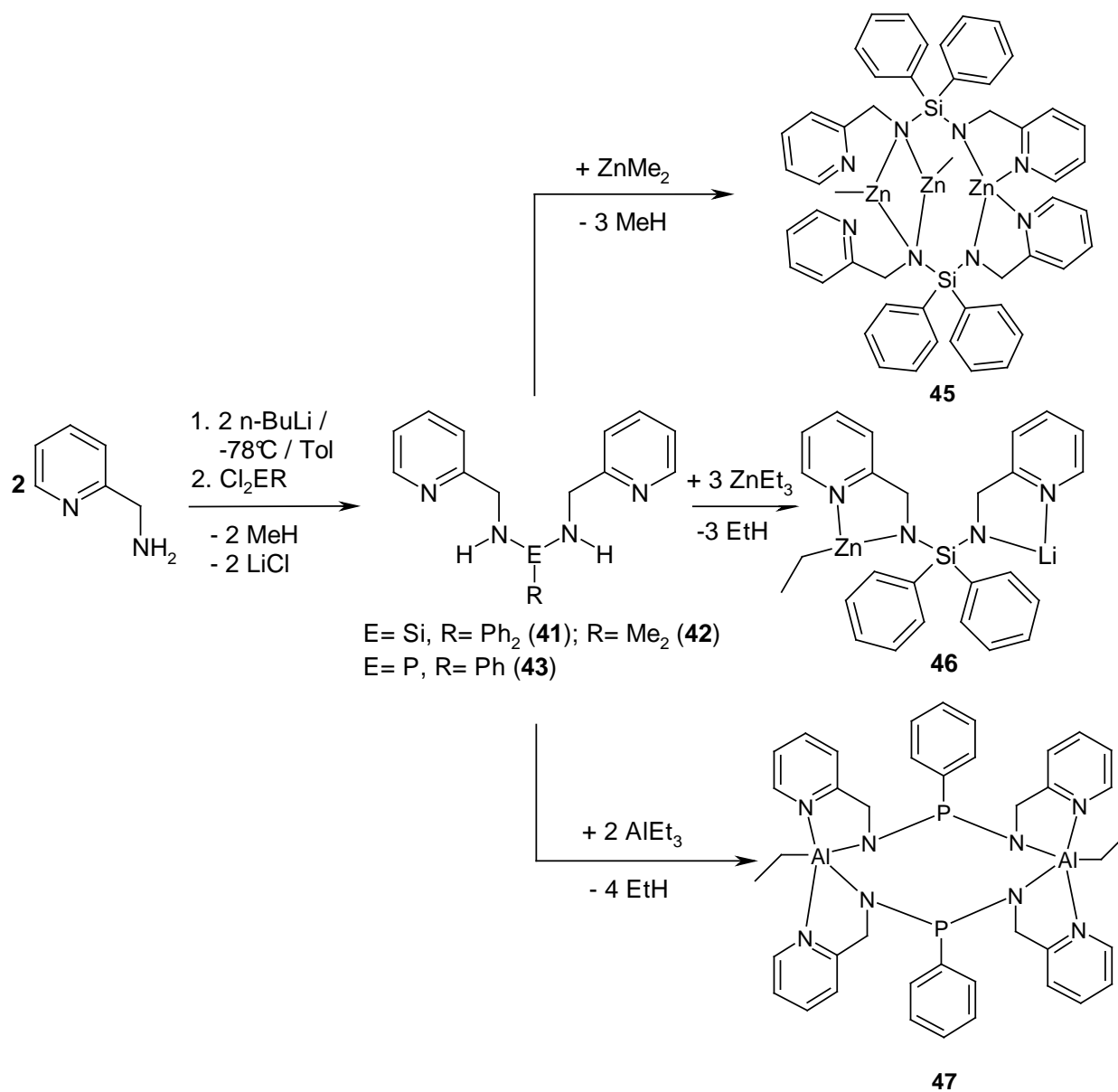
Der Umsatz von 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei RT im äquimolaren Verhältnis führt zur Bildung des metallierten Komplexes **36**, der bei RT auch über längere Zeit stabil ist. Wird jedoch Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] im Überschuß eingesetzt, so findet bei RT langsam die Folgereaktion zum oxidativ gekuppelten C-C-Kupplungsprodukt **37** statt. Mit Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] reagieren 2-Pyridylmethyl-triisopropylsilylamin **A1** und 2-Pyridylmethyl-diphenylphosphanylamin **2** schon bei RT vollständig unter Abscheidung von elementarem Blei zu den C-C-Kupplungsprodukten **38** und **39**. Aus sterischen Gründen unterscheidet sich die Reaktivität des Methylene-substituierten 1-Aminopyridyl-2,2-dimethylpropans **A10**: Mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] im Überschuß bildet sich bei 80°C unter Abspaltung des Alkylsubstituenten als Wasserstoff und Isobuten das C-C Kupplungsprodukt **40**, das eine bei Raumtemperatur stabile biradikalische Verbindung darstellt (Gleichung 5.6).



Gleichung 5.6: Bildung des stabilen Biradikales **40**.

Die Darstellung von Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan **41**, Bis(2-pyridylmethylamino)dimethylsilan **42** und Bis(2-pyridylmethylamino)phenylphosphan **43** erfolgt durch Lithiierung von 2-Aminomethylpyridin bei -78°C und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Dichlordialkyl/diarylsilanen bzw. dem Dichlorphenylphosphan (Gleichung 5.7). Bei der Umsetzung von **41** mit Dimethylzink bildet sich der Komplex **45**, bei dem beide Aminomethylpyridin-Einheiten metalliert sind, wobei ein Zinkatom beide Methylgruppen, die beiden anderen nur eine Methylgruppe bei der Metallierungsreaktion einsetzen. Für das Reaktionsergebnis spielen weder das Verhältnis von **41** zu Dimethylzink noch die Reaktionstemperatur eine Rolle. Eine oxidative C-C Kupplung wird nicht beobachtet. Setzt man **41** mit Diethylzink um, so erhält man die heteroleptisch bis-metallierte Verbindung **46**. Hier ist eine Aminomethylpyridin-Einheit durch eine Ethylzinkgruppe metalliert, die zweite

bindet allerdings koordinativ ein Li-Kation. Das Lithium-Kation stammt aus Verbindung **41**, an welche es koordinativ als LiCl gebunden ist. Aufgrund der geringeren Reaktivität des Diethylzinks wird nur eine Ethylgruppe abgespalten, die Metallierung mit zwei Ethylzinkgruppen ist hier jedoch aus sterischen Gründen ungünstig. Bei der Reaktion des Bis(2-pyridylmethylamino)phenylphosphans **43** mit Triethylalan entsteht die metallierte Verbindung **47**. Hier bildet sich ein $\text{Al}_2\text{N}_4\text{P}_2$ -Heterocyclus (Gleichung 5.7).



Gleichung 5.7: Darstellung und Umsetzungen der Verbindungen **41**, **42** und **43** mit Dimethylzink, Diethylzink und Triethylalan.

Die Darstellung der verwandten trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten 8-Aminochinoline **A38**, **48** und **49** (Abbildung 5.2) erfolgt durch Lithiierung von 8-Aminochinolin und Umsetzung mit dem entsprechenden Trialkylsilyl- und Diphenylchlorphosphan. Es wird auch versucht, ein heteroleptisch N,N-bis-substituiertes 8-Aminochinolin durch Lithiierung von Verbindung **48** und Umsetzung mit Diphenylphosphanylchlorid darzustellen, jedoch erfolgt die Substitution hier am C8 des Aminochinolines (Abbildung 5.2).

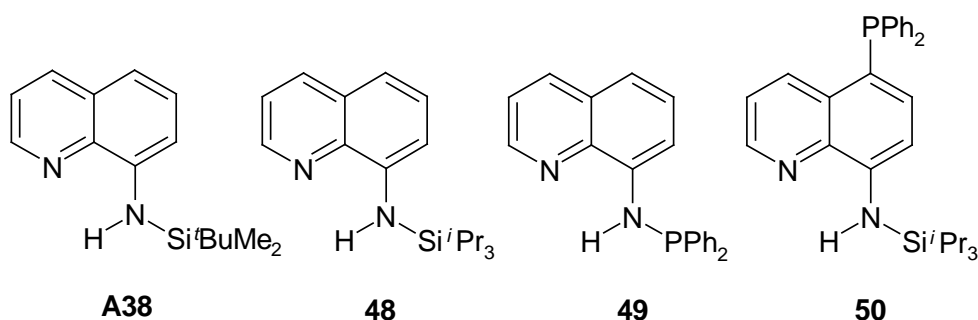
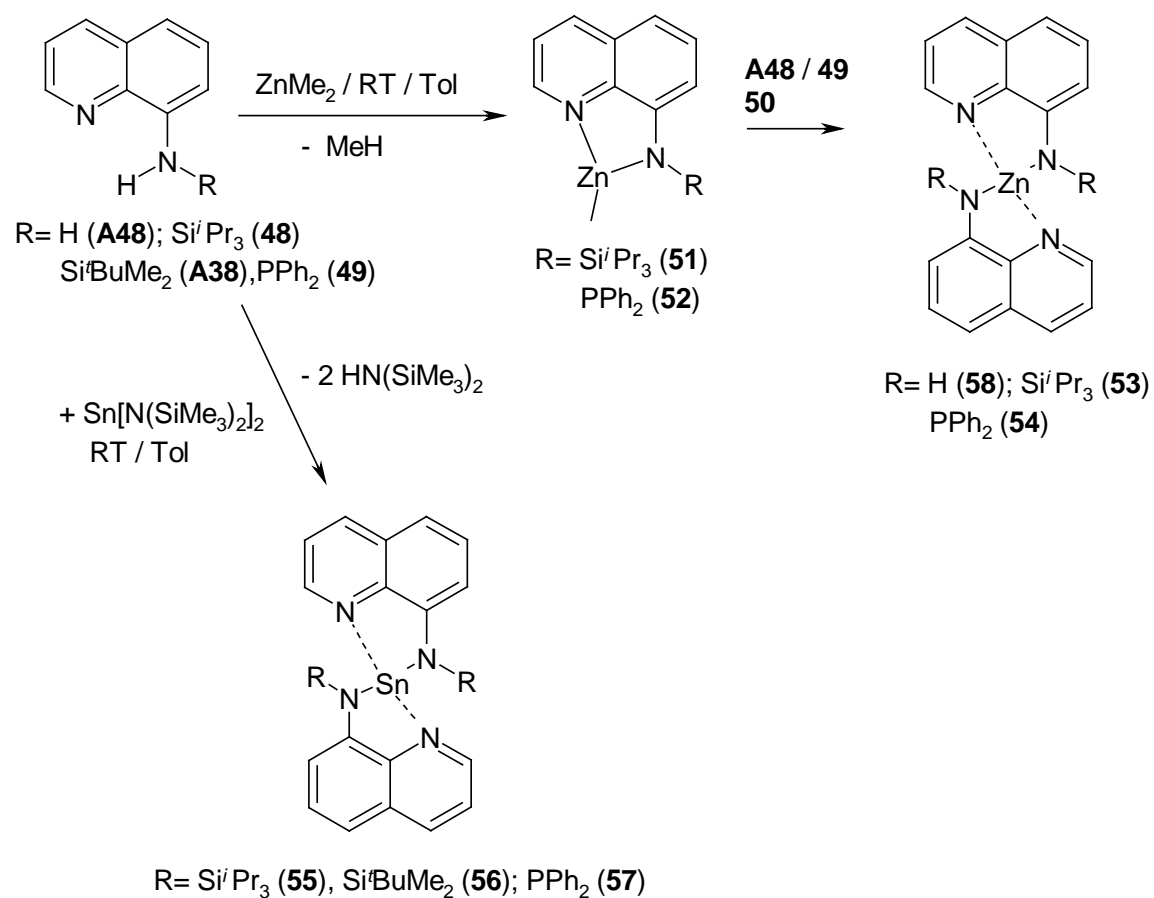


Abbildung 5.2: Die trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierter 8-Aminochinoline **A38**, **48**, **49** und **50**.

Setzt man die Amine **48** und **49** bei Raumtemperatur mit Dimethylzink um, so erhält man ein Gemisch der Verbindungen **51** und **53** beziehungsweise **52** und **54**. Die Methylzink-8-aminochinoline **51** und **53** stellen die Zwischenstufe bei der Bildung der Verbindungen **52** und **54** dar. Bei der Reaktion der trialkylsilyl- und diphenylphosphanylsubstituierten-8-Aminochinoline **A38**, **48** und **49** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei Raumtemperatur kann die Zwischenstufe nicht beobachtet werden. Hier erhält man ausschließlich die Zinn-bis(8-aminochinoline) **55**, **56** und **57**. Während bei den Zink-Komplexen das Metall tetraedrisch von den Stickstoffatomen der zwei Aminochinolin-Liganden umgeben ist, liegt der Zinn(II)-Komplex **57** als Stannylen vor, und weist wegen der steigenden Hybridisierungsunwilligkeit der schwereren Elemente eine Wippen-Koordination auf.



Gleichung 5.8: Deprotonierungen der Verbindungen **A38**, **A48**, **48**, und **49** mit Dimethylzink und Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

6. Literaturverzeichnis

6.1 Literatur zu Kapitel 1:

- [1] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, (1993), Teubner, Stuttgart.
- [2] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* 2 (1848-9) 263.
- [3] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, (1985), de Gruyter, Berlin.
- [4] A. Freund, *Lieb. Ann. Chem.* 118 (1861) 1.
- [5] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, (1995), de Gruyter, Berlin.
- [6] S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 20 (1887) 1210.
- [7] S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* 28 (1895) 2842.
- [8] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5323.
- [9] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1959) 4256.
- [10] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67, (1955), 541-547
- [11] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Chimica e l'Industria* 37, (1955), 881-882
- [12] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (1956), 1-6
- [13] H. Vahrenkamp, *Chemie in unserer Zeit*, 22. Jahrg. Nr. 3 (1988) 73.
- [14] D. Voet, J. G. Voet, C.W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, 2. Auflage, (2002), Wiley-VCH, Weinheim.
- [15] R.P. Sheridan, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 103, (1981), 1545
- [16] Löffler, Petrides, *Biochemie & Pathobiochemie*, 7. Auflage, (2002), Springer, Berlin.
- [17] E. Bermejo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, R. Carballo, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 961.

6.2 Literatur zu Kapitel 2.1:

- [1] a) J.G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 1-4; A.J. de Koning, J. Boersma, G.J.M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 159-172; b) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2349-2356.
- [2] a) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) 275-287; b) M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 443 (1993) 25-33.
- [3] a) W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789; b) M. Westerhausen, B. Rademacher in A.J. Welch, S.K. Chapman (ed.): *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1993) 148-151.
- [4] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* 17 (1998) 779.
- [5] G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 49-61.
- [6] J.T.B.H. Jastrzebski, J.M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) C49-C53.
- [7] a) M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5606-5618; b) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2349-2356; c) E. Wissing, E. Rijnberg, P.A. van der Schaaf, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2609-2615; d) E. Wissing, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Inorg. Chim Acta* 220 (1994) 55-61.
- [8] a) A.L. Spek, J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Cryst.* C43 (1987) 2006-2007; b) E. Wissing, S. van der Linden, E. Rijnberg, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 13 (1994) 2602-2608.
- [9] A. Freund, *Lieb. Ann. Chem.* 118 (1861) 1.
- [10] Matthias Westerhausen, Tobias Bollwein, Nikolaos Makropoulos, Stefan Schneiderbauer, Max Suter, Heinrich Nöth, Peter Mayer, Holger Piotrowski, Kurt Pollborn, Arno Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 389-404
- [11] T. Bollwein, *Dissertation*, Universität München (2001) 46
- ^[12] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* (2000), 55b, 51.

- [13] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, 13, (1994), 2349-2356.
- [14] a) Stephen T. Liddle, William Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001), 402-408; b) Rosalinda Contreras, Jean Michel Grevy, Zureima Garcia-Hernández, Marisol Güizado-Rodríguez, Bernd Wrackmeyer, *Heteroatom Chemistry* 12, (6), (2001), 542-550; c) Aucott S. M., Slawin A. M. Z., Woolins D. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 2559; d) Heather L. Milton, Matthew V. Wheatley, Alexandra M.Z. Slawin, J. Derek Woolins, *Polyhedron* 23, (2004), 3211-3220.
- [15] David A. Gaul, Oliver Just, William S. Rees, *Inorg. Chem.* 39, (2000), 5648-5654
- [16] a) Cameron Jones, Peter C. Junk, Stuart G. Leary, Neil A. Smithies, Jonathan W. Steed, *Inorg. Chem. Com.* 5, (2002), 533-536; b) Stephen T. Liddle, William Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2001), 3549-3550; c) Stephen T. Liddle, William Clegg, *Polyhedron* 21, (2002), 2451-2455; d) Jungsook Kim, Simon G. Bott, David M. Hoffman, *Inorg. Chem.* 37, (1998), 3835-3841; e) Herbert Schumann, Jochen Gottfriedsen, Sebastian Deichert, Frank Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626, (2000), 747-758; f) Gregorio Sánchez, Joaquin Garcia, David Meseguer, José L. Serrano, Luis Garcia, José Pérez, Gregorio López, *Inorg. Chim. Act.* 357, (2004), 4568-4576; g) Matthew L. Clarke, Alexandra M. Z. Slawin, Matthew V. Wheatley, Derek Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001), 3421-3429; h) Tania R. van den Ancker, Lutz M. Engelhardt, Mark J. Henderson, Geraldine E. Jacobsen, Colin E. Raston, Brian W. Skelton, Allan H. White, *J. Org. Chem* 689, (2004), 1991-1999.
- [17] V. P. Shamshin, V. A. Aleshina, S. A. Suhkanova, T. I. Kabanova, *Pharmaceutical Chemistry Journal* 35, (7), (2001), 349-352.
- [18] E. Niemers, R. Hiltmann, *Synthesis* 9, (1976), 593-595.
- [19] Bönnemann H, *Angew. Chem.* 97, (1985), 264
- [20] Massimo Falorni, Giorgio Chelucci, Sandra Conti, Giampaolo Giacomelli, *Synthesis* 10, (1992), 972-976.
- [21] Giuseppe Alvaro, Gianluca Martelli, Diego Savoia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, (1998), 775-783
- [22] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, (1999), 428; J.D. Scollard, D.H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* 118, (1996), 10008
- [23] H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe, *Inorg. Chem.* 35, (1996), 6742

- [24] Simon Aldridge, Richard J. Calder, Deborah L. Coombs, Cameron Jones, Jonathan W. Steed, Simon Coles, Michael B. Hursthouse, *New J. Chem.* 26, (2002), 677-686
- [25] Schorr Manfred, Schmitt Wilfried, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related Elements* 68 (1-4), (1992), 25-35
- [26] L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 89
- [27] S. O. Grimm, A. W. Yankowsky, S. A. Bruno, W. J. Bailey, E. F. Davidoff, T. J. Marks, *Journal of Chemical and Engineering Data* 15 (4), (1970), 497-499.
- [28] J. A. Brunelle, C.H. Bushweller, A. D. English, *J. Phys. Chem* 80 (23), (1976), 2598-2602.
- [29] a) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L.H. Letcher, V. Mark, J. R. van Wazer, *Top Phosphor Chem.* 5, (1967), 1; b) G. D. Gorenstein, Ed. *Phosphorus-31 NMR Principles*, (1983), Academic Press, New York; J. C. Tebby, Ed. *CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, (1991), CRC Press, Boca Raton (FL).
- [30] J. G. Verkade, L. D. Quinn, Eds. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, (1987), VCH Weinheim, New York.
- [31] L. D. Quinn, J. G. Verkade, Eds. *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, (1994), VCH Weinheim, New York.
- [32] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR Spectroscopy of the Nonmetallic Elements*, (1994), Wiley, Chichester (UK).
- [33] A. N. Kneifel, *Dissertation*, Universität München (2005), 33
- [34] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Haberer, M. Suter, H. Nöth. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 851-857.
- [35] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), 389-404.
- [36] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628, (2002), 1425-1432.
- [37] C. Cova, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2001).
- [38] J. Emsley: *The Elements*, W. de Gruyter: Berlin, (1994).

- [39] a) M. Necas, J. Novosad, *Phosphorus Research Bulletin* 12, (2002) 73-76; b) T. Q. Ly, J. D. Woolins, *Coord. Chem. Rev.* 176, (1998), 451-481; c) P. Bhattacharyya, J. D. Woolins, *Polyhedron* 14 (23/24), 3367-3388.
- [40] a) A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand.* 36A, (1982), 159. b) M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 443, (1993), 25.
- [41] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* 421, (1991), 175.
- [42] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 427, (1992), 275
- [43] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 522, (1996), 137.
- [44] a) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, A. Kalisch, *Angew. Chem.* 117, (2005), 98-100; b) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, A. Kalisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, (2005), 96-98.
- [45] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 6510-6511.
- [46] G. R. Willey, U. Somasunderam, D. R. Aris, W. Errington, *Inorganica Chimica Acta* 315, (2001), 191-195
- [47] S. Schuette, F. Pauer, U. Klingenbiel, D. Stahlke, G. M. Sheldrick, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 582, (1990), 151-161.
- [48] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* 280 (11), (1975), 783-786.
- [49] Y. V. Fedotova, A. N. Kornev, V. V. Sushev, Y.A. Kursky, T. G. Mushtina, N. P. Makarenko, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* 689, (2004), 3060-3074.
- [50] S. M. Godfrey, I. Mushtaq, R. G. Pritchard, *Inorg. Chem.* 8, (1999), 1319-1324.
- [51] W. Wolfsberger, *Chemiker-Zeitung* 103 (10), (1979), 338-340.
- [52] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, W. Wolfsberger, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* 33B (5), (1978), 493-497.
- [53] W. Wolfberger, H. H. Pickel, *J. Organomet. Chem.* 54, (1973), C8-C10.
- [54] M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem.* 87, (1975), 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, (1975), 642

- [55] L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 69, (1947), 981
- [56] L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 70, (1948), 2876
- [57] N. Wiberg, A. Wörner, H. W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. v.R. Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998), 833
- [58] N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* 124, (1991), 93
- [59] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 524, (1997), 1
- [60] S. Weinrich, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2000).
- [61] N. Makropoulos, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, (2001).
- [62] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* 81, (1959), 6415
- [63] a) Y. Okamoto, K. Ogura, T. Kinoshita, *Polyhedron* 3(5), (1984), 635-638.
b) Y. Okamoto, K. Ogura, Y. Kurasawa, Y. Yamaguchi, *Heterocycles* 59(1), (2003), 283-291.
- [64] a) H. Grutzmacher, F. Breher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, (2002), 4006, b) W. T. Borden, *Diradicals*; (1998), Wiley-Interscience, 708, c) R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 110, (1988), 1356, d) K. A. Nguyen, M. C. Gordon, J. A. Boatz, *J. Am. Chem. Soc.* 116, (1994), 9241.
- [65] a) M. Abe, W. Adam, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* 120, (1998), 11304, b) M. Abe, W. Adam, T. Heidenfelder, W. M. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 122, (2000), 2019, c) M. Abe, W. Adam, M. Hara, M. Hattori, T. Majima, M. Nojima, K. Tachibana, S. Tojo, *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 6450.
- [66] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, (1995), 555.
- [67] a) T. Baumgartner, D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, T. J. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* 121, (1999), 5953, b) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nigler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, (1999), 3028, c) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nigler, O. Schmidt, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, (1999), 3031, d) E. Niecke, A. Fuchs, M. Nigler, O. Schmidt, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 146, (1999), 41, d) H. Sugiyama, S. Ito, M. Yoshifuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, (2003), 3802.

- [68] a) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schöllner, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* 295, (2002), 1880, b) W. Schoeller, A. Rozhenko, D. Bourissou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* 9, (2003), 3611, c) D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schöllner, D. Bourissou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, (2004) 385, d) H. Amii, L. Vranicar, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 1344.
- [69] a) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* 114, (1992), 7024, b) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* 113, (1991), 5070, c) L. R. Sita, I. Kinoshita, *J. Am. Chem. Soc.* 112, (1990), 8839.

6.3 Literatur zu Kapitel 2.2:

- [1] a) E. Lindner, H. Rauleder, P. Wegner, *Zeitschrift für Naturforschung Teil B* 39B (9), (1984), 1224-1229, b) E. Lindner, H. Rauleder, W. Hiller, *Zeitschrift für Naturforschung Teil B* 38B, (1983), 417-425.
- [2] a) H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1951), 5802-5803, b) E. Larsson, L. Bjelkerup, *J. Am. Chem. Soc.* 75, (1953), 995-997.
- [3] a) A.P. Lane, D. A. Morton-Blake, D. S. Payne, *J. Chem. Soc. A*, (1967), 1492, b) Y. G. Trishin, V. N. Christokletov, A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* 49, (1979), 39.
- [4] T. G. Hill, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* 24, (1985), 3499.
- [5] T.G. Hill, R. C. Haltiwanger, T. R. Prout, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* 28, (1989), 3461-3467.
- [6] T. Bollwein, *Dissertation*, Universität München (2001)
- [7] Matthias Westerhausen, Tobias Bollwein, Nikolaos Makropoulos, Stefan Schneiderbauer, Max Suter, Heinrich Nöth, Peter Mayer, Holger Piotrowski, Kurt Pollborn, Arno Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002), 389-404

6.3 Literatur zu Kapitel 2.3:

- [1] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* 92, (1992), 1-27.
- [2] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* 96, (1996), 2239-2314
- [3] N. Wasi, H. B. Singh, *Inorg. Chim. Act.* 135 (2), (1987), 133-137.
- [4] H. K. Lee, Y. Peng, Y. L. Wong, T. C. W. Mak, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
b) Y. Peng, *M. Phil. Thesis*, (1999).
- [5] J. C Lee Jr., B. Müller, P. Pregosin, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* 34, (1995), 6295-6301.
- [6] H. K. Lee, Y. Peng, S. C. F. Kui, Z-Y. Zhang, Z-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.*(2000), 2159-2162.
- [7] L. M. Engelhardt, M. G. Gardiner, C. Jones, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions, Inorg. Chem.* 14, (1996), 3053-3057.
- [8] L. M. Engelhardt, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, R. E. Sue, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 14, (1991), 930-932.
- [9] L. M. Engelhardt, G. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 1, (1990), 89-91.
- [10] S. J. Trepanier, S. Wang, *Angew. Chem.* 106 (12), (1994), 1357-1358.
- [11] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), 389-404.
- [12] a) T. Seifert, W. Storch, M. Voesten, *Eur. J. Inorg. Chem.* 9, (1998), 1343,1349,
b) A. Hazel, K. F. Thong, J. Ouyang, L. E. Khoo, *Act. Cryst. C, Cryst. Struct. Com.*C53 (9), 1226-1228, c) A. M. Donia, H. El-Boraey, *Thermochimica Acta* 237 (1), (1994), 195-201.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name Alexander Kalisch
Geburtsdatum 16. März 1974
Geburtsort München
Nationalität deutsch
Familienstand ledig

AUSBILDUNG

11/2001 – 07/2005 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie
Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. M. Westerhausen auf dem Gebiet
der metallorganischen Chemie

11/1994 - 10/2001 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie
Studium der Chemie (Diplom);
Diplomarbeit: „Synthese sterisch anspruchsvoller Diphosphanylgerman-
diyle und -stannandiyle“, Nebenfach Polymerchemie

09/1984 - 07/1994 Schulische Ausbildung
Welfen-Gymnasium Schongau

BERUFLICHE ERFAHRUNGEN

Seit 11/2001 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie
Wissenschaftlicher Angestellter

09/2001 - 02/2002 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie
Studentischer Mitarbeiter

07/1992 - 09/1999 Haindl Papier GmbH und Co. KG Schongau
Werkstudent

München, 27.06.2005

Alexander Kalisch