

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

**Synthese und Charakterisierung von Pentoliden, Diketonaten
und heteroleptischen Verbindungen der schweren
Alkali- und Erdalkalimetalle**

-

**Modellverbindungen für die Spaltung von
O-C- und O-Si-Bindungen**

Manfred Oßberger

aus München

2004

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 02.07.2004



Manfred Oßberger

Dissertation eingereicht am: 02.07.2004

Erstgutachter: Prof. Dr. Westerhausen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 29.07.2004

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Sept. 2001 bis Juli 2004 am Department Chemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. Westerhausen durchgeführt.

Ihm gilt mein besonderer Dank. Nicht nur, daß man sich seine Arbeitsgebiete selber aussuchen durfte und einem große Freiheiten bei der Durchführung der wissenschaftlichen Arbeit gewährte, sondern daß er einen auch in Zeiten dürftiger Ergebnisse nicht mit „Weisheiten“ wie „jetzt wird's dann aber langsam Zeit.....“ oder „wofür arbeiten sie überhaupt für mich.....?“ beehrte. Er gab einem damit immer das Gefühl, nicht die größte Flasche der Nation zu sein, sondern daß die Ergebnisse irgendwann schon kommen werden. Ihm wünsche ich, daß er immer wieder viele engagierte Mitarbeiter bekommt, weiterhin mit seiner Arbeitsgruppe wandern geht, wie jedes Jahr Thanksgiving feiert und daß er nie wieder die Tätigkeit eines Prorektors annimmt.

Weiterhin gilt ein herzlicher Dank der Karin, bei der ich zwei Monate lang in ihren Labors arbeiten durfte und mir damit einen tollen Auslandsaufenthalt ermöglichte.

Gedankt sei auch

der Frau H. Mayer, die sich immer um vieles gekümmert hat,

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

den Herrn Dr. K. Karaghiosoff und Dr. P. Mayer für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, den Mitarbeitern der Analytikabteilung, Frau Käser, Frau Kiese Wetter, Frau Ewald und Herrn Dr. Fischer,

den Herrn Dr. J. Alexander, Dr. P. Mayer, Dr. H. Piotrowski und M. Suter für die Messung zahlreicher Datensätze

und der Ludwig-Maximilians-Universität für die Gewährung eines zweijährigen Stipendiums.

Ein Dank auch an meinen Bruder Martin, dem Alex und der Bri für das Korrekturlesen meiner Arbeit, was ganz sicher kein Spaß gewesen ist!

Meinen Eltern, meinem Bruder Martin und meiner Schwester Beatrice, *denen ich diese Arbeit widme*, will ich mich im besonderen Maße für die von ihnen gewährte Unterstützung bedanken, ohne die ich es wohl nicht so weit gebracht hätte.

Für das einmalige Arbeitsklima möchte ich mich bei meinen (ehemaligen) Kollegen bedanken, über die ich nur die besten Photos, äh... Erinnerungen haben werde.

Liste der verwendeten Abkürzungen

δ	Chemische Verschiebung	ml	Milliliter
μ	Absorptionskoeffizient	mmol	Millimol
ρ	Dichte	Mes; ^s Mes	Mesityl; Supermesityl
ν	Wellenzahl [cm^{-1}]	nm	Nanometer
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	NMR	Nuclear magnetic resonance
Abb.	Abbildung	Ph	Phenyl
br	Breit (IR/NMR)	pm	Picometer
C_6D_6	Hexadeuterobenzol	ppm	Parts per million
Cp	Cyclopentadienyl	q	Quartett
d	Dublett, Tag	RT	Raumtemperatur
Bu	Butyl	s	Singulett (NMR); stark (IR)
C_q	Quartärer Kohlenstoff	Smp	Schmelzpunkt
DME	1,2-Dimethoxyethan	Tab.	Tabelle
DPPD	Dibenzoylmethan	t	Triplett
Et	Ethyl	^t Bu	<i>tert</i> Butyl
Et_2O	Diethylether	<i>tert</i>	Tertiär
g	Gramm	THD	Dipivaloylmethan
Gl.	Gleichung	THF	Tetrahydrofuran
Hz	Hertz	$[\text{D}_8]\text{THF}$	Octadeuterotetrahydrofuran
ⁱ Pr	<i>iso</i> Propyl	TMEDA	Tetramethylethylendiamin
IR	Infrarotspektroskopie	TMS	Tetramethylsilan
J	Kopplungskonstante	TMTA	1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan
K	Kelvin	Tol	Toluol
LM/L/	Lösemittel	$[\text{D}_8]\text{Tol}$	Octadeuterotoluol
Lösem.		vw	Sehr schwach
m	Multiplett (NMR); mittel (IR)	w	Schwach
M	Metall; molar	Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
Me	Methyl		
mg	Milligramm		

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
Literatur zu Kapitel I	6
II. Gang der Untersuchung	9
1. Fünfringsysteme	9
1.1. Zirkonacyclen	9
1.1.1. Einleitung	9
1.1.2. Synthese	10
1.1.3. Spektroskopische Charakterisierung	12
1.1.4. Molekülstruktur von Verbindung 1	13
1.1.5. Weitere Versuche mit 1 und 2	15
1.2. [4+2]-Cycloadditionen des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphols I	16
1.2.1. Einleitung	16
1.2.2. Synthese von 1-Chloro-1-phospha-7-oxa-2,5,9,10-tetraethyl-6,8-diketo- [3 ^{3,4} .2 ^{2,5}]-dec-9-en 3 und des entsprechenden Imids 4	17
1.2.3. Spektroskopische Charakterisierung	17
1.2.4. Molekülstruktur von 3	19
1.3. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide	20
1.3.1. Einleitung	20
1.3.2. Synthese	22
1.3.3. Spektroskopische Charakterisierung	22
1.3.4. Molekülstrukturen von 5 , 6 , 7 , 8 und 9	24
1.3.5. Metathesereaktionen von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6	31
1.3.5.1. Einleitung	31
1.3.5.2. Synthese von 10 und 11	31
1.3.5.3. Spektroskopische Charakterisierung	32
1.3.5.4. Molekülstrukturen von 10 und 11	33
1.3.6. Weitere Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden	38
1.3.6.1. Einleitung	38
1.3.6.2. Synthese	39

1.3.6.3. Spektroskopische Charakterisierung	40
1.4. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide und –stibolide	42
1.4.1. Einleitung	42
1.4.2. Synthese	43
1.4.2. Spektroskopische Charakterisierung	43
1.4.3. Molekülstrukturen von 16a-d und 17a,c,d und e	44
1.4.4. Untersuchungen zur Reaktivität von Alkalimetallarsoliden und –stiboliden	53
1.4.4.1. Metathesereaktionen	53
1.4.4.1.1. Synthese	53
1.4.4.1.2 Spektroskopische Charakterisierung	54
1.4.4.2. Schwefelinsertion	55
1.4.4.2.1. Einleitung	55
1.4.4.2.2. Synthese	55
1.4.4.2.3. Spektroskopische Charakterisierung	55
1.5. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylbismolide	57
1.5.1. Einleitung	57
1.5.2. Synthese	57
1.5.3. Spektroskopische Charakterisierung	58
1.6. Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide	59
1.6.1. Einleitung und Synthese	59
1.6.2. Spektroskopische Charakterisierung	59
1.6.3. Molekülstruktur von 23a	60
Literatur zu Kapitel II. 1.	62
2. Arylzinkverbindungen	67
2.1. Einleitung	67
2.2. Synthese der Bisarylzinkverbindungen 24 und 25	69
2.3. Spektroskopische Charakterisierung	70
2.4. Molekülstrukturen von 24 und 25	71
2.5. Transmetallierung von 24 und 25	76
2.5.1. Synthese	76
2.5.2. Spektroskopische Charakterisierung	77
2.5.2. Molekülstruktur von 26	78

2.6. Metathesereaktionen mit Mesitylmagnesiumbromid	80
2.6.1. Synthese	80
2.6.2. Spektroskopische Charakterisierung	80
Literatur zu Kapitel II. 2.	82
3. Heterobimetallische Verbindungen	85
3.1. Einleitung	85
3.2. Synthese	88
3.3. Spektroskopische Charakterisierung	89
3.4. Molekülstrukturen von 27 , 28 und 29	92
Literatur zu Kapitel II. 3.	97
4. Diacylmethanide und –phosphanide	98
4.1. Einleitung	98
4.2. Synthese	101
4.3. Spektroskopische Charakterisierung	104
4.4. Molekülstrukturen von 30 , 31 , 32 , 33 und 34	106
Literatur zu Kapitel II. 4.	116
III. Experimenteller Teil	118
1. Allgemeine Arbeitsbedingungen	118
2. Versuche zu Kapitel II. 1.	120
2.1. Versuch 1: Synthesevorschrift für 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-diphenyl- 3,4-di(phenylethynyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien 1	120
2.2. Versuch 2: Synthesevorschrift für 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-bis(trimethyl- silyl)-3-5-bis-(trimethylsilylethynyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien 2	121
2.3. Umsetzung von 1 mit Phosphortrichlorid	122
2.4. Umsetzung von 2 mit Phosphortrichlorid	122
2.5. Synthese von 1-Chloro-1-phospha-7-oxa-2,5,9,10-tetraethyl-6,8- diketo-[3 ^{3,4} .2 ^{2,5}]-dec-9-en 3	123
2.6. [4+2]-Reaktion von 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphospholyl mit	

Maleinsäureimid (4)	124
2.7. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide 5-9	125
2.7.1. Lithium-2,3,4,5-tetraethylphospholid	126
2.7.2. (Dimethoxyethan-O,O')natrium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 5	127
2.7.3. (Dimethoxyethan-O,O')rubidium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 7	128
2.7.4. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 8	129
2.7.5. (Tetrahydrofuran-O)dicaesium-cyclopentadienid-2,3,4,5-tetraethylphospholid 9	130
2.8. Metathesereaktionen	131
2.8.1. (Dimethoxyethan-O,O')kalium-digallium(III)tetrachlorid-tris(2,3,4,5-tetraethylphospholid) 10	131
2.8.2. Octaethyl-1,1'-diphosphastannocen 11	132
2.9. Weitere Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden	133
2.9.1. Versuch 4: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6 mit Zinn(II)-bis-[bis(trimethylsilyl)amid]	133
2.9.2. Versuch 5: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6 mit Trimethylzinn(IV)chlorid	134
2.9.3. Versuch 6: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6 mit Silicium(IV)tetrachlorid	135
2.9.4. Versuch 7: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6 mit Aluminiumtrichlorid	135
2.9.5. Versuch 8: Umsetzung von (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 8 mit Zinkchlorid	136
2.10. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide 16 und -stibolide 17	137
2.10.1. Lithium-2,3,4,5-tetraethylarsolid	138
2.10.2. (Tetramethylethylendiamin-N,N')natrium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16a	139
2.10.3. (Dimethoxyethan-O,O')kalium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16b	140
2.10.4. (Dimethoxyethan-O,O')rubidium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16c	140
2.10.5. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16d	141
2.10.6. (Dimethoxyethan-O,O')natrium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17a	143
2.10.7. Bis(Dimethoxyethan-O,O')biskalium-cyclopentadienid-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17e	143
2.10.8. (Dimethoxyethan-O,O')rubidium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17c	144
2.10.9. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17d	145

2.11. Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsoliden	146
2.11.1. Versuch 9: Umsetzung von 16b mit Aluminiumtribromid	146
2.11.2. Versuch 10: Umsetzung von 16b mit Indiumtrichlorid	146
2.11.3. Versuch 11: Umsetzung von 16b mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]	147
2.11.4. Versuch 12: Umsetzung von 16b mit Galliumtrichlorid	147
2.12. Schwefelinsertion beim Rubidiumarsolid 16c	148
2.13. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylbismolide	149
2.13.1. (Dimethoxyethan-O,O')natrium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 20	150
2.13.2. (Dimethoxyethan-O,O')kalium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 21	151
2.13.3. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 22	152
2.14. Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide	153
2.14.1. (Dimethoxyethan)calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorid 23a	154
2.14.2. Versuch 14: Barium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 23b	154
2.14.3. Versuch 15: (Dimethoxyethan-O,O')barium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 23c	155
3. Versuche zu Kapitel II. 2.	156
3.1. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink 24	156
3.2. Bis[2,4,6-tri(<i>tert</i> butyl)phenyl]zink 25	157
3.3. Caesium-[2,4,6-tri(<i>tert</i> butyl)phenolat] 26	158
3.4. Versuch 16: Reaktion von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink 24 mit Calcium	159
3.5. Versuch 17: Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Calciumdiiodid	159
3.6. Versuch 18: Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Calciumtrifluormethansulfonat	160
4. Versuche zu Kapitel II. 3.	161
4.1. Versuch 19: Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylboran	162
4.2. Versuch 20: Reaktion von $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylboran	163
4.3. Versuch 21: Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylalat] 27	164
4.4. Versuch 22: Reaktion von $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylalan	164
4.5. Versuch 23: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Triethylgallan	165
4.6. Versuch 24: Reaktion von $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ und des solvensfreien $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylgallan (28)	165
4.7. Versuch 25: Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylindan	166

4.8. Versuch 26: Reaktion von $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylindan (29)	166
5. Versuche zu Kapitel II. 4.	167
5.1. Versuch 27: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (30)	168
5.2. Versuch 28: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (33)	169
5.3. Versuch 29: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Dibenzoylmethan (31)	170
5.4. Versuch 30: Reaktion von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ (32)	171
5.5. Versuch 31: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan	172
5.6. Versuch 32: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Dibenzoylphosphan	172
5.7. Versuch 33: Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Bis(2,4,6-trimethyl- benzoyl)phosphan	173
5.8. Versuch 34: Bis(tetrahydrofuran-O)tris[calcium-bis(cyclopent-1-en-1-olat-2- carbonsäuremethylester)] 34	174
5.9. Versuch 35: Reaktion von $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Cyclopentanon-2- carbonsäuremethylester	175
6. Kristallographischer Anhang	176
6.1. Zu Kapitel II.1.	177
6.2. Zu Kapitel II.2.	188
6.3. Zu Kapitel II.3.	191
6.4. Zu Kapitel II.4.	192
Literatur zu Kapitel III. 2. - 6.	200
IV. Zusammenfassung	202

I. Einleitung

Organometallische Verbindungen lassen sich je nach der Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung in polare (elektrovalente) und unpolare (kovalente) Reagenzien einteilen. Zu den polaren organometallischen Verbindungen zählen diejenigen, in denen eine Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Element der Ersten und Zweiten Hauptgruppe vorliegt. Im Grenzbereich liegen Verbindungen mit einer Zink-Kohlenstoff-Bindung [1]. In der vorliegenden Arbeit wird darüber berichtet, wie über verschiedene Syntheserouten folgende polare organometallische Verbindungen hergestellt werden (dabei wird die oben genannte Einteilung zusätzlich auf Substanzen mit Metall-Sauerstoff-Bindungen ausgeweitet):

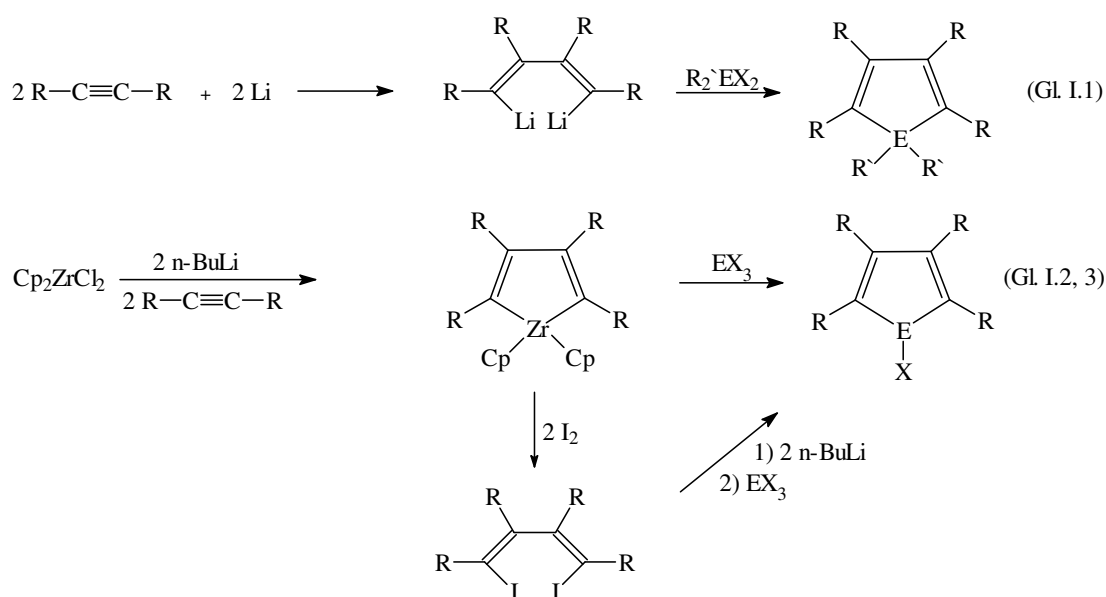
1. Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall- Fünfring-Heterocyclen (Pentolide) mit Zirkonacyclen als Vorstufe,
2. Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallaryle durch Transmetallierungsreaktionen von Zinkarylen,
3. Lewis-Säure/Base-Addukte der Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide]
4. Erdalkalimetalldiacylmethanide und -phosphanide

Der formale Ersatz eines CH-Fragments im Cyclopentadienyl-Rest durch ein Element der fünften Hauptgruppe führt zu den Pentolen und deren Salzen (Pentoliden). Derartigen Heterocyclen wurde (und wird) ein hohes Interesse entgegengebracht, seit deren biologischen Relevanz erforscht ist. So wurden Fünfring-Heterocyclen als grundlegender Strukturbestandteil z. B. in Häm, in Chlorophyll und in dem Polynukleotid Desoxyribonukleinsäure (DNS), dem Träger der Erbsubstanz, aufgefunden. Daneben zeigt sich die Bedeutung von Heterocyclen auch in ihrer strukturellen Vielfalt in Haupt- bzw. Nebengruppenkomplexen.

Während *Mathey* und *Ashe* hauptsächlich auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Heterocyclen-Komplexe vor allem des Eisens arbeiten [2], richten andere Arbeitsgruppen wie *Theopold*, *Haggerty* oder *Westerhausen* ihre Aufmerksamkeit mehr auf Verbindungen mit einem Hauptgruppenelement als Komplexzentrum [3].

Der Einbau von Heteroatomen in den Fünfring zeigt eine weitere Möglichkeit der Strukturvariation auf. Zwei Reaktionswege sind hierfür etabliert, um die oben erwähnte formale Fragmentinsertion chemisch zu realisieren:

Zum einen kann die Synthese über eine reduktive Kopplung eines substituierten Alkins mit elementarem Lithium und anschließender doppelter Metathesereaktion nach Gl. I.1 [4] geführt werden. Andererseits kann auch der Weg über einen Zirkonacyclus eingeschlagen werden. Abhängig von dem verwendeten Elementhalogenid wird der Zirkonacyclus entweder direkt mit der Halogenverbindung umgesetzt (Gl. I.2 [5]) oder die Reaktion über eine Diiodstufe geführt (Gl. I.3 [6]). Für Pentole mit Ethylgruppen hat sich die direkte Umsetzung des Zirkonacyclus mit Halogeniden der Pentole (= Pnictogene) (EX_3) bewährt (Gl. I.2).



Gleichung I.1-3: Syntheseweg zur Darstellung substituierter Pentole.

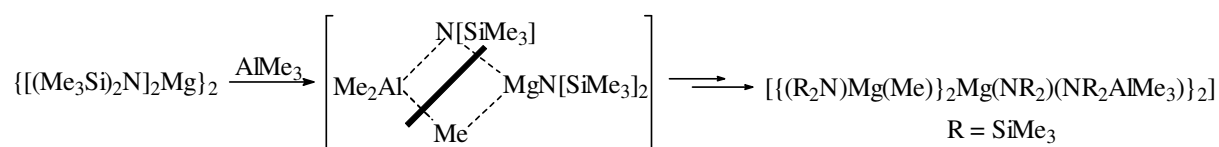
Westerhausen, Theopold, Haggerty und Mitarbeiter konnten ausgehend von Halogenpentolen mit Metallen der zweiten Hauptgruppe diverse Metallpentolidhalogenide erhalten [5a, 5b, 6].

Aufbauend auf diese Arbeiten erfolgt die Umsetzung der Pentole mit den Alkalimetallen Lithium bis Caesium und den Erdalkalimetallen Calcium und Barium. Auf weiterführende Reaktionen wie eine Schwefelinsertion oder die Metathese mit Hauptgruppenelementhalogeniden wird in diesem Kapitel ebenfalls eingegangen. Zudem wird einerseits ein neuer Zirkonacyclus als auch die [4+2]-Cycloaddition des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphols mit Carbonsäureanhydriden vorgestellt.

Metallorganyle des Typs MR_2 ($M = \text{Alkalimetall, Erdalkalimetall, Zn}$) und Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallzinkate ($MZnR_3$) sind wegen deren Verwendung als Starter für Polymerisationen (z. B. stereoselektive Polymerisation von Styrol nach *Harder und Mitarbeiter* [7], anionische Polymerisation von Alkenen [8]) und deren möglichen Gebrauchs bei Sol-Gel- oder CVD-Prozessen von technischer Bedeutung [9], weshalb auf folgende Probleme und Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel II.2) eingegangen wird:

1. Ein Verständnis der chemischen Reaktionsfähigkeit von Zinkorganylen wird durch die geringe Verfügbarkeit an strukturellen Daten erschwert, weshalb Zinkaryle synthetisiert und röntgenspektroskopisch untersucht werden.
2. *Markies und Mitarbeiter* erhielten bei der Synthese des Diphenylzinks ein Dimeres mit der ungewöhnlichen Koordinationszahl drei für jedes Zink [10].
Deshalb werden die Arylsubstituenten 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Mesityl) und 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (Supermesityl) ausgewählt, um auch der Frage nachzugehen, inwieweit die Molekülstruktur durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch der Arylliganden beeinflusst wird.
3. Zudem soll geklärt werden, ob eine vollständige Transmetallierung dieser Verbindungen möglich ist oder die Reaktion auf der Stufe der Zinkate beendet ist, wie es bei der von *Westerhausen und Mitarbeitern* untersuchten Reaktion von elementarem Erdalkalimetall mit Bis(trimethylsilylmethyl)zink der Fall ist [11].

Während Synthesewege wie die Metathese oder (Trans)Metallierung gängige Methoden zur Synthese von Hauptgruppenmetall-Kohlenstoff-Bindungen darstellen, wiesen Untersuchungen von *Her und Mitarbeiter* auf eine neue Methode hin, die über die Darstellung einer heterobimetallischen Magnesiumverbindung mit anschließender Abspaltung eines Molekülteils verläuft (Gl. I.4) [12].



Gleichung I.4: Reaktion nach *Her und Mitarbeiter* [12] mit angedeuteter Bindungsspaltung.

Darauf aufbauend wurden von *Westerhausen und Mitarbeiter* diverse heterobimetallische Verbindungen (Abb. I.1: **A**, **B**), die bereits Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, dargestellt. Diese wurden nachfolgend thermisch behandelt, um reine Metallalkyle isolieren zu können [13].

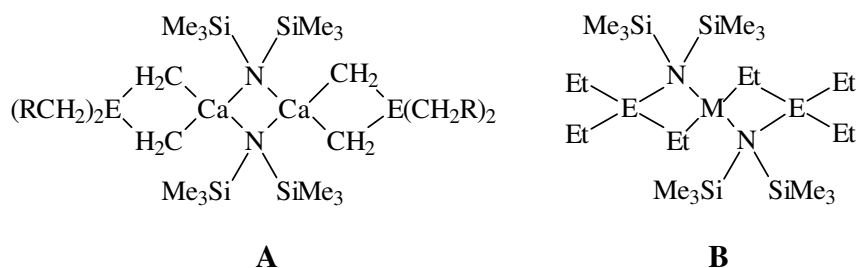
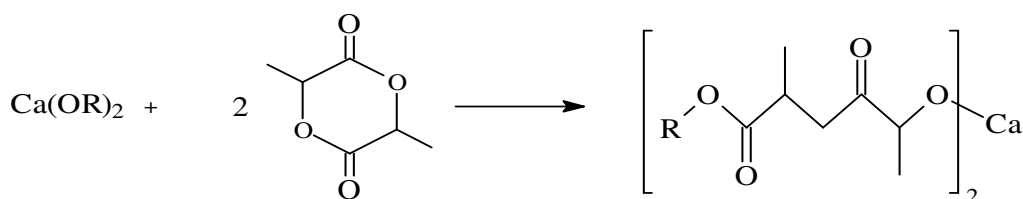


Abbildung I.1: Von *Westerhausen und Mitarbeitern* veröffentlichte Strukturen [13]. **A:** E = E^{III} = Al; **B:** E = E^{III} = Ga, M = Ca, Sr.

In Anlehnung an diese Vorarbeiten sollten verschiedene TriethylE^{III}-Verbindungen (E^{III} = B, Al, Ga und In) mit Calcium- und Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] umgesetzt werden und deren strukturelle Eigenschaften bezüglich einer Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Bindung sowie deren thermische Stabilität untersucht werden.

Wie Ergebnisse aus den letzten Jahren zeigen, eignen sich Calciumalkoholate als anionische Polymerisationsstarter für Ringöffnungspolymerisationen cyclischer Ester (Gl. I.5) [14].



Gleichung I.5: Start einer Ringöffnungspolymerisation [14].

Ein Nachteil dieser Alkoholate ist in der Reduzierung der Reaktivität durch Oligomerisierung und die elektronische und sterische Absättigung durch Ausbilden von oktaedrisch umgebenen Metallzentren begründet. Monomere oder dimere Alkoholate des Calciums lassen sich nur mit sterisch anspruchsvollen Liganden stabilisieren [15]. Eine weitere Möglichkeit zur Verwirkli-

chung niederer Oligomerisierungsgrade ist die Verwendung zweizähliger Monoanionen wie die 1,3-Diketonate [16] und die Koordinierung mehrzähliger Neutralbasen wie DME an das Metallatom [17].

Die bei den Cyclopentadieniden erwähnte formale Substitution eines Kohlenstoffatoms mit einem Element der fünften Hauptgruppe ist ebenfalls bei den 1,3-Diketonen möglich. So sind einige Diacylphosphane- und entsprechende -phosphanide erstmals 1977 (1. Synthesen: *Becker und Mitarbeiter*) [18] strukturell charakterisiert worden. 1986 publizierten *Märkl und Sejпка* erstmals homologe Arsen-Derivate [19]. Entsprechende Antimon-Verbindungen sind dagegen erst seit 1999 durch *Jones und Mitarbeiter* bekannt [20]. Allgemein haben derartige Liganden zwei Möglichkeiten der Koordination (**C** und **D**), wobei oft die annähernd symmetrische Bindung über die Sauerstoffatome zu einem Chelatkomplex bevorzugt wird (Abb. I.2).

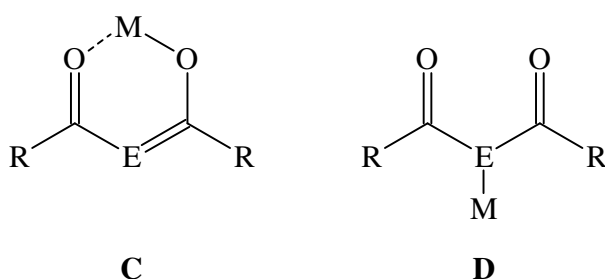


Abbildung I.2: Koordinationsmöglichkeiten **C** und **D** von Metall M.

Der Vorteil der Diacylphosphinate liegt in der Möglichkeit, über den NMR-aktiven Phosphorkern Polymerisationsreaktionen genauer verfolgen zu können. Deshalb werden neben den Diacylmethaniden auch die Diacylphosphanide mit Erdalkalimetallamiden und -zinkaten umgesetzt und kristallographisch charakterisiert.

Literatur zu Kapitel I

- [1] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität Polarer Organometalle*, Springer, Berlin, **1993**.
- [2] a) X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 182-186.
b) A. J. Ashe, J. W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, *Organometallics* **1994**, *13*, 4067.
c) A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743.
d) A. J. Ashe, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 1491.
e) A. J. Ashe, T. R. Diephouse, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1991**, *10*, 2068.
f) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429.
g) A. J. Ashe, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wunsch, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 249.
h) L. Chiche, J. Galy, G. Thiolett, F. Mathey, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B368*, 1344.
i) A. J. Ashe, T. R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C95.
j) G. Thiollet, F. Mathey, R. Poiblan, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 167.
- [3] a) S. Harder, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1357.
b) P. S. Tanner, J. S. Overby, M. M. Henein, T.P. Hanusa, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 155.
c) D. J. Burkley, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, *15*, 4971.
d) M. L. Hayes, T. P. Hanusa, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 73.
e) M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 359.
f) P. S. Tanner, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2417.
g) D. J. Burkley, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2273.
h) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023.
i) R. A. Williams, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2454.
j) R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128.
k) P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 879.
l) A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347.
m) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31.
n) R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 879.
- [4] J. Ferman, J. P. Kakareka, W. T. Klooster, J. L. Mullin, J. Quattrucci, J. S. Ricci, H. J. Tracy, W. J. Vining, S. Wallace, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2464-2472.
- [5] a) M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, *19*(12), 2393-2396.

- b) M. Westerhausen, M. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar *Organometallics* **1999**, *18*(13), 2491-2496.
- c) D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, *10*, 825.
- d) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- e) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 2829-2832.
- [6] a) S. C. Sendlinger, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2453-2456.
- b) T. Douglas, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Polyhedron* **1990**, *9*, 329-333.
- [7] a) S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, *20*, 1044-1046.
- b) S. Harder, F. Feil, K. Knoll, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(22), 4261-4264.
- c) S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268-2274.
- [8] a) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, Y. Shoji, *Polym. Bull. (Berlin)* **1989**, *21*, 119; *C. A.* **1989**, *111*, 97775 c.
- b) T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana, *Polym. J. (Tokyo)* **1990**, *22*, 1023, *C. A.* **1991**, *114*, 123162 j.
- c) T. Narita, T. Hagiwara, H. Inukai, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, **1991**, *C. A.* *115*, **1991**, 1600051 p.
- [9] a) Alkylierung geminaler Dibromalkane:
T. Harada, Y. Kotani, T. Katsuhira, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1573.
- b) Alkylierung geminaler Dibromalkene:
T. Harada, D. Hara, K. Hattori, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3821.
- c) Stereoselektive Addition an Alkene:
D. Seebach, W. Langer, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1701.
D. Seebach, W. Langer, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1710.
- [10] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1990**, *9*, 2243-2247.
- [11] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereeder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, *20*, 893-899.
- [12] T. Y. Her, C. C. Chang, G. H. Lee, S. M. Pent, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 99-104.
- [13] a) M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209-2214.

- b) M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Oßberger, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, *6*, 23-25.
- c) M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Oßberger, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 575-577.
- [14] Z. Zhong, P. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863-3868.
- [15] a) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, C. J. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5572-5579.
- b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141-1142.
- [16] a) V.-C. Arunasalam, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, S. A. S. Miller, D.M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2435-2442.
- b) V.-C. Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5295-5306.
- c) D. C. Bradley, M. Hasan, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, O. F. Z. Khan, R. G. Pritchard, J. O. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 575-576.
- [17] a) S. R. Drake, S. A. S. Miller, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3227-3235.
- b) H. Guillon, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 633-639.
- c) S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Bavoux, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1065-1070.
- [18] a) G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 7.
- b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *14*, 267.
- c) G. Becker, H. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 77-90.
- [19] a) M. Westerhausen, *Dissertation*, Stuttgart, **1994**.
- b) M. Schmidt, *Dissertation*, Marburg, **1989**.
- c) G. Märkel, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286.
- d) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **1985**, *4*, 1890.
- [20] a) S. Bruce, C. E. Hibbs, C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 466-474.
- b) C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1541-1542.
- c) W. Becker, *Dissertation*, Marburg, **1986**.

II. Gang der Untersuchung

1. Fünfringsysteme

1.1. Zirkonacyclen

1.1.1. Einleitung

Zirkonocen und Titanocen sind als 14-Elektronenspezies instabil und treten in Reaktionen nur „in situ“ auf. Diese Metallocene können ausgehend von den folgenden Verbindungen synthetisiert werden:

1. $Cp_2Zr(\pi\text{-}1\text{-buten})$ nach *Negishi* durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit n-BuLi im Verhältnis 1:2 über $Cp_2Zr(\sigma\text{-}^n\text{Bu})_2$ [1].
2. Nach *Takahashi* durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit EtMgCl (1:2). Bei dieser Reaktion wird über den Komplex $Cp_2Zr(\sigma\text{-Et})_2$ das $Cp_2Zr(\pi\text{-ethen})$ (stabilisiert mit PMe_2Ph) gebildet [2].
3. Weitere Komplexe sind $Cp_2Ti(PMe_3)_2$ [3a], $Cp_2Ti(1\text{-alken})(PMe_3)$ [3b], $C_5Me_4(SiMe_2^tBu)_2Ti$ [3c] und $Cp_2Zr(\pi\text{-}1,3\text{-butadien})$ [3d].

Es ist auch möglich, das bei der *Negishi*-Methode eingesetzte n-BuLi durch $Mg/HgCl_2$ [4] bzw. nur Mg [5] zu ersetzen. Nach letzterer Literatur sind über eine Eintopfreaktion mit Mg, Zirkonocen- bzw. Titanocendichlorid und Bis(trimethylsilyl)acetylen die synthetisch nützlichen $Cp_2M(1\text{-alken})$ -Komplexe ($M = Zr, Ti$) darstellbar. So konnte unter milden Bedingungen durch thermisches Abspalten des Bis(trimethylsilyl)acetylen vom Titanokomplex $[\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_3)\}_2Ti(\eta^2\text{-}Me_3SiC\equiv CSiMe_3)]$ das Titanocen $[\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_3)\}_2Ti(II)]$ erhalten werden [6]. Direkt läßt sich diese Verbindung nicht aus $[\{\eta^5\text{-}C_5Me_4(SiMe_3)\}_2TiCl_2]$ herstellen [7], weil dann Kupplungsreaktionen der substituierten Cp-Liganden die Folge sind. Von weiterem Interesse ist die Umsetzung mit 1,3-Diinen, wobei je nach Stöchiometrie nach *Rosenthal und Mitarbeitern* [8] allgemein die in Abb. II.1 gezeigten Produkte gebildet werden.

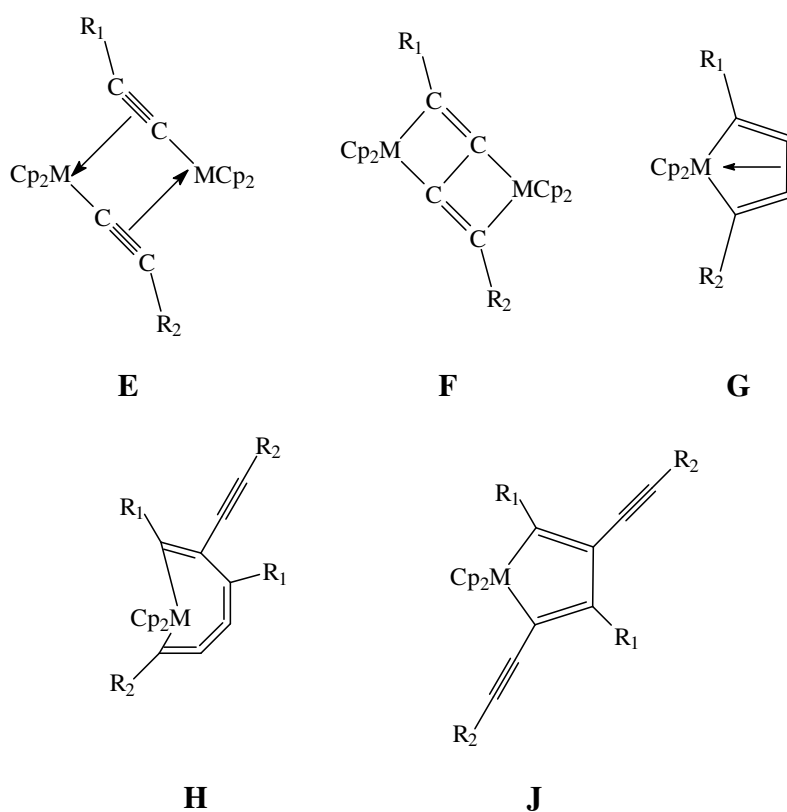


Abbildung II.1: Strukturen **E** bis **J** bei Umsetzung von 1,3-Diinen mit Cp₂M-η²-(Me₃SiC≡CSiMe₃)-Komplexe (M = Zr, Ti) bei unterschiedlicher Stöchiometrie und Resten R₁ und R₂ [8].

Nicht unerwähnt soll die Möglichkeit der einfachen Substitution des Zirkonocenfragments bleiben. So werden Cyclopentadiene, in denen ein Kohlenstoffatom durch ein Element der Haupt- oder Nebengruppe ersetzt ist, durch direkte Umsetzung von Zirkonacyclopentadienen mit Haupt- oder Nebengruppenelementhalogeniden erhalten [9] Wo dieser Weg nicht zum Ziel führt (z. B. mit SiCl₄, R₂SiCl₂), wird ein Zirkonium-Iod-Austausch nach *Ashe* durchgeführt. Bei der darauf folgenden Metall-Halogen-Austauschreaktion mit n-BuLi und der anschließenden Umsetzung mit Halogeniden ist das gewünschte Metallacyclopentadien zugänglich [10].

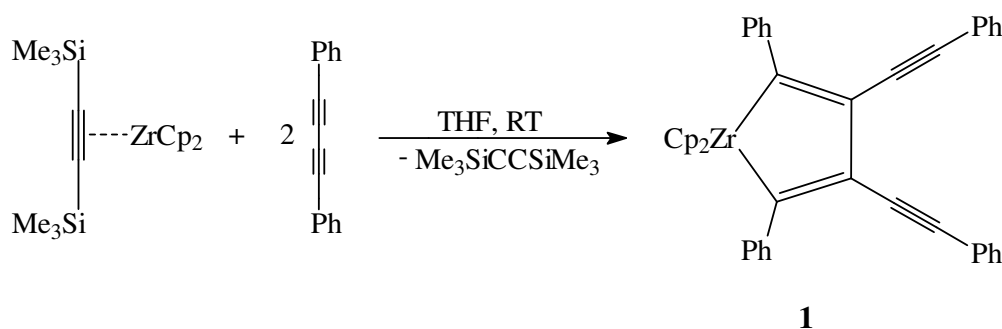
1.1.2. Synthese

Für die Darstellung von Zirkonocyclopentadienen werden sowohl der mit THF stabilisierte Komplex [(η⁵-C₅H₅)₂Zr(η²-Me₃SiC≡CSiMe₃)] als auch das Zirkonocendichlorid eingesetzt. Eine Übersicht über verwendete Zirkonocenderivate und 1,3-Diene sowie die gewählten Stöchiome-

trien gibt Tab. II.1. Die Reaktion zu Verbindung **1** als bisher nicht literaturbekanntes Produkt ist beispielhaft in Gl. II.1 wiedergegeben.

Versuch	Zr-Verbindung	1, 3-Diin	Verhältnis	Produkt
1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$	(R _{1,2} = Ph)	1:1	1
2	Cp ₂ ZrCl ₂	(R _{1,2} = Ph)	1:2	-
3	Cp ₂ ZrCl ₂	(R _{1,2} = SiMe ₃)	1:2	2 [11]

Tabelle II.1: Synthese von Zirkonocyclopentadienen.



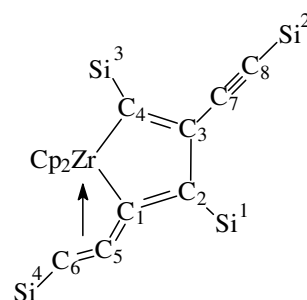
Gleichung II.1: Darstellung des Zirkonacyclus **1**.

Versuch 1 wird bei RT in THF durchgeführt, während bei Versuch 2 und 3 nach der *Negishi*-Methode gearbeitet wird, welche auch erfolgreich bei der Darstellung des Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-diens anwendbar ist [1]. Hier werden die Verbindungen in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und einer In- bzw. Diin-Verbindung bei -78°C hergestellt. Das Auftreten einer Rotfärbung des Ansatzes deutet auf die Bildung eines Zirkonacyclopentadienids hin. Kristalle konnten nur beim ersten und letzten Versuch bei -20°C gezüchtet werden.

1.1.3. Spektroskopische Charakterisierung

Bei den Versuchen 1 und 2 war eine spektroskopische Charakterisierung nicht möglich. Für Verbindung **2** erhält man aber auswertbare Spektren, die der Tab. II.2 zu entnehmen sind. Die Zuordnung der Resonanzen der bereits früher von *Hsu und Mitarbeiter* publizierten Verbindung **2** [11] wird hier aufgrund des Vergleichs mit der analogen Titanverbindung **2'** [8] allerdings abweichend vorgenommen.

	2	2' ^{a)}
Lösem.	C ₆ D ₆	[D ₈]THF
¹H:		
δ(Si ¹ Me ₃)	0.31	0.04
δ(Si ² Me ₃)	0.35	0.10
δ(Si ³ Me ₃)	0.59	0.13
δ(Si ⁴ Me ₃)	0.67	0.24
δ(Cp)	5.38	6.30
¹³C{¹H}:		
δ(Si ¹ Me ₃)	-0.47	-0.2
δ(Si ² Me ₃)	-0.32	0.2
δ(Si ³ Me ₃)	1.03	1.2
δ(Si ⁴ Me ₃)	3.04	2.2
δ(C ₄)	72.00	91.5
δ(C ₈)	91.35	106.6
δ(C ₁)	100.72	109.9
δ(C ₇)	109.82	122.1
δ(C ₂)	152.18	130.4
δ(C ₆)	162.54	157.0
δ(C ₃)	187.66	198.4
δ(C ₅)	229.09	245.6
δ(Cp)	105.15	115.0
²⁹Si{¹H}:		
δ(Si ¹ Me ₃)	-19.08	-20.7
δ(Si ² Me ₃)	-9.46	-20.1
δ(Si ³ Me ₃)	-7.80	-15.4
δ(Si ⁴ Me ₃)	-7.42	-8.6



^{a)} Vergleichsdaten der analogen Titanverbindung **2'** [8]

Tabelle II.2: NMR-Daten von **2** und **2'** [8]. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Verglichen mit der analogen Titanverbindung **2'** zeigen die Spektren ein ambivalentes Verhalten. Während beim ^1H -NMR-Experiment von **2** die Signale der vier Trimethylsilylgruppen im höheren Feld liegen, zeigen diese und die anderen Kohlenstoffatome sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im tieferen Feld. Ausnahmen sind neben den beiden Kohlenstoffatomen C2 und C6 die Trimethylsilylgruppen im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Folgende Daten sind weiterhin bemerkenswert: Die Signale der Dreifachbindung zwischen C5 und C6 treten stark tieffeldverschoben auf ($\delta = 162.5$ und 229.1), was für eine Koordination der Dreifachbindung an das Zirkoniumatom spricht. Dies wird durch publizierte Daten von der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ [5] und auch durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt. Zum anderen sind die NMR-Daten der Ringkohlenstoffatome ($\delta = 72.0, 100.7, 152.2$ und 187.7) im Vergleich zum Bis(cyclopentadienyl)-tetraethyl-1-zirkonacyclopentadien mit $\delta = 133.7$ und 190.8 stark verschieden, was mit den endständigen Alkylgruppen und dem damit erweiterten π -System zu erklären ist.

1.1.4. Molekülstruktur von Verbindung **1**

Die Kristallstruktur von Verbindung **1** aus Versuch 1 ist überraschend angesichts der von *Rosenthal und Mitarbeiter* [8] durchgeführten Untersuchungen (Abb. II.1 und Tab. II.3).

M	R_1/R_2 ^{a)}	Stöchiometrie (M:Butadiin)		
		2:1	1:1	1:2
Ti	SiMe ₃	E	E und J	J
Ti	^t Bu	F	G	G und nicht reagiertes Butadiin
Zr	SiMe ₃	E	E und H	H
Zr	^t Bu	G und nicht reagiertes Zirkonocen	G	G und nicht reagiertes Butadiin

^{a)} für Ergebnisse mit unterschiedlichem R_1/R_2 siehe [8]

Tabelle II.3: Produkte der Reaktionen von Butadiinen mit Metallocenen, für die Zuordnung der Produkte siehe Abb. II.1.

Handelt es sich bei dem eingesetzten Diin um das 1,3-Diphenylbutadiin, dann läßt sich bei Versuch 1 entgegen bisheriger Ergebnisse ein symmetrischer fünfgliedriger Zirkonacyclus isolieren, der aus zwei 1,3-Diinmolekülen aufgebaut ist.

Bei Versuch 2 wird dieselbe Verbindung wie in Versuch 1 isoliert, was sowohl durch die Elementaranalyse als auch durch die Spektroskopie gestützt wird.

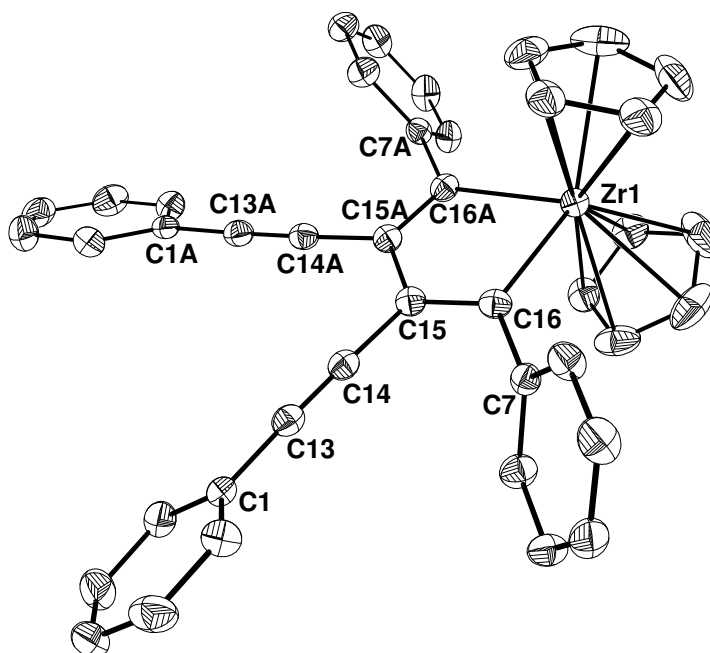


Abbildung II.2: Molekül- und Nummerierungsschema von **1**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%; auf die Wiedergabe der H-Atome wird aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zr1-C16 228.2(3), C15-C16 137.3(4), C15-C15(A) 146.2(6), C14-C15 144.4(4), C13-C14 119.6(4); Winkel [°]: Zr1-C16-C15 109.2(2), C14-C15-C16 121.1(3), C14-C15-C15(A) 117.6(2), C7-C16-C15 120.6(3).

Verbindung **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn. Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abb. II.2 zusammengestellt, wobei die durch eine C₂-Achse erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A (A: -x+1, y, -z+1/2) gekennzeichnet ist.

Das zentrale Strukturelement besteht aus dem Zirkonacyclus, der mitsamt der Alkinatome C13(A) und C14(A) planar ist, während die Phenylreste aufgrund ihres sterischen Anspruchs gegeneinander verdreht sind. Die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome des zentralen Fünfringes liegen alle zwischen 117.6(2)° und 121.1(3)° und damit im erwarteten Bereich für eine sp²-

hybridisierte Umgebung. Der Winkel Zr1-C16-C15 ist mit $109.2(2)^\circ$ zwar stark abweichend von 120° , ist aber durch die Größe des Zirkonatoms erklärbar. Die Bindungslängen von C15-C16 mit $137.3(4)$ pm und C15-C15(A) mit $146.2(6)$ pm geben die oben beschriebene Bindungssituation wieder. Die Zr1-C16-Bindungslänge liegt mit $228.2(3)$ pm geringfügig unter dem erwarteten Wert. So weist die Zirkoniumverbindung **2'** [11] zum Beispiel eine Bindungslänge von $241.6(5)$ pm auf.

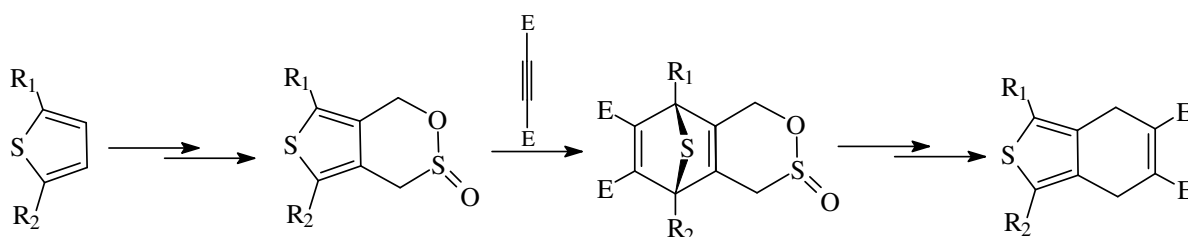
1.1.5. Weitere Versuche mit **1** und **2**

Zur Aufklärung, welches weitere Produkt aus dem nicht reagierten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]\cdot\text{THF}$ neben **1** entstanden ist, werden die Produkte aus Versuch 1 und 3 mit PCl_3 umgesetzt. Dabei werden die Edukte in THF gelöst und das Phosphortrichlorid zugetropft. Nach einigen Tagen werden folgende $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen gemessen: Für Versuch 1 werden drei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 72.2$, 154.5 und 154.5 beobachtet, bei Versuch 3 nur ein Singulett bei $\delta = 58.3$. Die jeweils ersten beiden Werte der Versuche liegen damit in dem Bereich für Chlorphosphole. Der Ursprung der beiden Signale bei $\delta = 154.5$ und 154.5 könnte für $M = \text{Zr}$ und $R_{1/2} = \text{Ph}$ in der Bildung des Typs **E** oder **F** liegen, eine Trennung bzw. Isolierung sowie eine eindeutige Charakterisierung gelang uns jedoch nicht.

1.2. [4+2]-Cycloadditionen des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphols I

1.2.1. Einleitung

[4+2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) werden in der organischen Synthese zahlreich angewendet. So ist es relativ einfach, neue Ringstrukturen mit unterschiedlichen Substituenten zu synthetisieren, die auf andere Weise nur schwer darstellbar sind. *Nakayama und Mitarbeiter* war es zum Beispiel möglich, ausgehend von dem Fünfring-Heterocyclus Thiophen-1,1'-dioxid mit Phenylvinylsulfon unter Abspaltung von Schwefeldioxid fast quantitativ neue Benzolderivate herzustellen. Das [4+2]-Addukt bildet sich hier als Übergangsstufe [12]. Gl. II.2 zeigt, daß auch im Bereich der Ringerweiterung die Addition eine Rolle spielt [13].

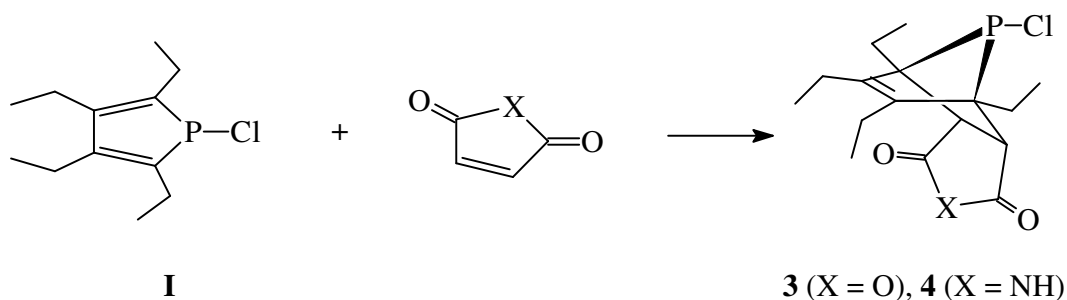


Gleichung II.2: Ringerweiterungsreaktion [13].

Die Reaktionen, in denen der Schwefel durch Bor, Silicium, Phosphor oder Sauerstoff ersetzt ist, sind in [14] zusammengestellt.

1.2.2. Synthese von 1-Chloro-1-phospha-7-oxa-2,5,9,10-tetraethyl-6,8-diketo-[3^{3,4}.2^{2,5}]-dec-9-en **3** und des entsprechenden Imids **4**

In bisherigen Publikationen werden als Fünfring-Heterocyclen meistens Phospholoxide bzw. -sulfide oder 1-Phenyl-1*H*-phosphole verwendet [14]. Bei den nachfolgenden Reaktionen wird dagegen das 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphol **I** und das Octaethyldiphospholyl **II** sowohl mit Maleinsäureanhydrid als auch mit Maleinsäureimid umgesetzt (Gl. II.3). Die Reaktion wird bei RT und in DME oder einem Gemisch aus DME und THF als Lösemittel durchgeführt, wobei eine positiv erfolgte Reaktion bei ersterem schon nach einem Tag im NMR-Spektrum zu erkennen ist. Verbindung **4** bildet sich erst nach zwei Tagen. **II** reagiert dagegen nicht.



Gleichung II.3: [4+2]-Cycloaddition von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphol **I** mit einem Anhydrid.

Nach Entfernen des Lösemittels und Kühlung bei -20°C erhält man orange Kristalle, die bei 73°C (**3**) bzw. bei 107°C (**4**) schmelzen.

1.2.3. Spektroskopische Charakterisierung

Die ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** unterscheiden sich nur geringfügig von dem des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraethylphosphols **I**. Dies gilt nur teilweise für das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Zwar liegen die meisten Verschiebungen im selben Bereich, die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome erscheinen aber bei $\delta = 135.4/143.2$ (**3**) und $\delta = 134.5/142.4$ (**4**) und damit um etwa 9 ppm (C3/C4) bzw. 6 ppm (C2/C5) ins höhere Feld verschoben. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte führen diesen Trend fort, was wegen der veränderten Bindungssituation im Phosphorfünfring verständlich ist. Die NMR-Daten von **3**, **4** und 1-Chlortetraethylphosphol **I** sind in Tab. II.4 abgebildet.

	I	3	4
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹H:			
δ(CH ₃)	0.82	0.78	0.84
δ(CH ₃)	1.14	0.98	1.04
δ(CH ₂)	2.01	1.91	1.99
δ(CH ₂)	2.01	2.24	2.06
δ(-CH-)		3.69	3.54
¹³C{¹H}:			
δ(CH ₃)	15.90	11.16	11.16
³ J _{CP}	7.2	9.23	10.02
δ(CH ₃)	14.18	13.90	13.77
⁴ J _{CP}	5.7	3.10	3.32
δ(CH ₂)	20.43	19.23	19.33
δ(CH ₂)	20.53	21.23	21.61
² J _{CP}	20.7	8.13	9.54
δ(C3/C4)	144.18	135.43	134.54
² J _{CP}	21.4	-	-
δ(C2/C5)	149.43	143.17	142.40
¹ J _{PC}	11.5	25.12	25.84
δ(C=O)		171.04	177.18
δ(C=O)		171.07	177.20
³¹P{¹H}:	73.81	58.59	59.70

Tabelle II.4: NMR-Daten von **3**, **4** und 1-Chlortetraethylphosphol **I**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Erwähnenswert ist außerdem, daß durch die Substitution des Chloratoms mit einer Oxo- und einer Dimethylamingruppe [15] die Verschiebung der ³¹P{¹H}-Resonanz mit Δ_δ = 52 ppm weit größer ausfällt als bei der hier vorgestellten Reaktion, wo Δ_δ lediglich 14 ppm beträgt (Δ_δ ist der Unterschied von zwei ³¹P{¹H}-NMR-Resonanzen in ppm).

Bei der Umsetzung des Octaethylphospholyls **II** ist keine Reaktion zu beobachten. Dies ist im Grunde unverständlich, da die π-Elektronen in dieser Verbindung lokalisiert sind (wie die ³¹P{¹H}-NMR-Resonanz mit δ = -24.0 anzeigt) und damit für eine [4+2]-Cycloaddition sogar bevorzugter als bei **I** zur Verfügung stehen sollten. Deswegen führen wir sterische Gründe für dieses Resultat an.

1.2.4. Molekülstrukturen von **3**

Bisher sind nur wenige Kristallstrukturen von [4+2]-Addukten mit Phospholen bekannt. So veröffentlichten die Gruppen *Quin* [15] und *Mathey* [16] Strukturen mit Phosphor am Brückenkopf. **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **3** sind in Abb. II.3 zusammengestellt.

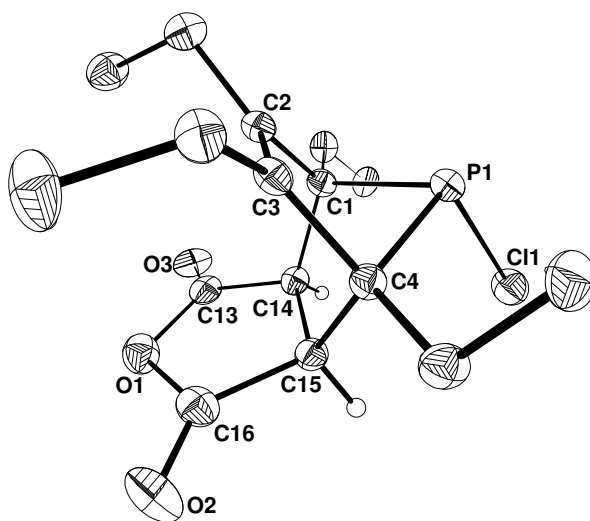


Abbildung II.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%; nur die H-Atome an C14 und C15 sind aufgrund der Übersichtlichkeit eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: P1-C4 185.5(2), C1-C2 152.0(3), C2-C3 135.9(3), O1-C13 138.4(3), O1-C16 138.3(3), C14-C15 152.1(3); Winkel [°]: C4-P1-Cl1 101.59(7), P1-C1-C2 91.6(2), C1-P1-C4 82.43(9), C1-C2-C3 111.6(2), C1-C2-C14 109.0(2), O1-C13-C14 109.5(2), C13-C14-C15 104.6(2).

Aufgrund des großen sterischen Anspruchs des Chloratoms liegt (wie in der Verbindungen mit einer Oxo- und Dimethylamin-Gruppe am Phosphor [15]) nur die *exo*-Form vor.

Die Bindungslängen zwischen C1-C2 (152 pm) und C2-C3 (136 pm) entsprechen einer normalen Einfach- bzw. Doppelbindung mit üblicher Hybridisierung. Auch die P1-C1-Bindungslänge mit 187 pm, O1-C13/16 (138 pm) und C14-C15 (152 pm) entsprechen den Erwartungswerten.

Bei den Bindungsparametern fällt vor allem der nahezu rechte Winkel P1-C1-C2 (92°) und der von C1-C2-C3-Winkel mit einem für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome ungewöhnlich kleinen Wert von 112° auf. Die Winkel C4-P1-Cl1 (102°) und C1-P1-C4 (82°) weisen auf ein unhybridisiertes Phosphoratom hin.

1.3. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide

1.3.1. Einleitung

Bei den substituierten Phospholiden des Lithiums handelt es sich um eine intensiv untersuchte Substanzklasse, die vor allem als Metathesereagenz bei den Umsetzungen mit Übergangsmetallhalogeniden präparative Bedeutung erlangte [17]. *Mathey und Mitarbeiter* publizierten die ersten Derivate bereits vor mehr als 15 Jahren [18], während *Douglas und Theopold* [19] bereits wenige Jahre später erstmals ein strukturell charakterisiertes Lithium-tetramethylphospholid beschrieben. In der Folgezeit wurden sowohl die Substituenten des Phospholids als auch der Anwendungsbereich variiert und eine Fülle neuer Lithium- und Übergangsmetall-Derivate isoliert [17]. Wesentlich weniger Beachtung fanden die Phospholide der schweren Alkalimetalle, obwohl auch Kalium-tetramethylphospholid Anwendung in der Metathesereaktion gefunden hat [20]. Die Untersuchung von Rubidium- und Caesium-tetramethylphospholid zeigte überraschende Unterschiede bei ihren Löslichkeiten. Während das Rubidium-Derivat in DME und THF leicht löslich war, zeichnete sich das Caesium-Derivat durch Schwerlöslichkeit aus [21]. Diese Löslichkeitsunterschiede lassen sich durch die Abwesenheit von Donorsolvenzien und eine dreidimensionale Vernetzung der Moleküle im Kristall verstehen. Deshalb werden Phospholide mit Ethylgruppen substituiert und DME als Lösungsmittel verwendet, um bei den durchgeführten Reaktionen eine größere Löslichkeit zu gewährleisten.

Bei den Erdalkalimetalloccenen hat sich gezeigt, daß man sandwichartig aufgebaute Komplexe **K** (Abb. II.4) nur bei den großen Kationen Sr^{2+} ($r = 132 \text{ pm}$ [23]) und Ba^{2+} ($r = 149 \text{ pm}$ [23]) beobachten kann, während bei den kleineren Erdalkalimetallkationen Mg^{2+} ($r = 86 \text{ pm}$ [23]) und Ca^{2+} ($r = 114 \text{ pm}$ [23]) die Zugabe von Halogenidanionen notwendig ist, um eine Reduktion der Diphospholyde mit den elementaren Metallen erzielen zu können. Dabei bilden sich dann die heteroleptischen Tetraethylphospholylerdalkalimetallhalogenide **L** entsprechend Gl. II.4 aus. Erdalkalimetall-bis(phospholide) **N** mit σ -P-gebundenen Anionen sind bisher erst einmalig beschrieben worden ($M = \text{Ca}$; $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{SiMe}_3$) [24].

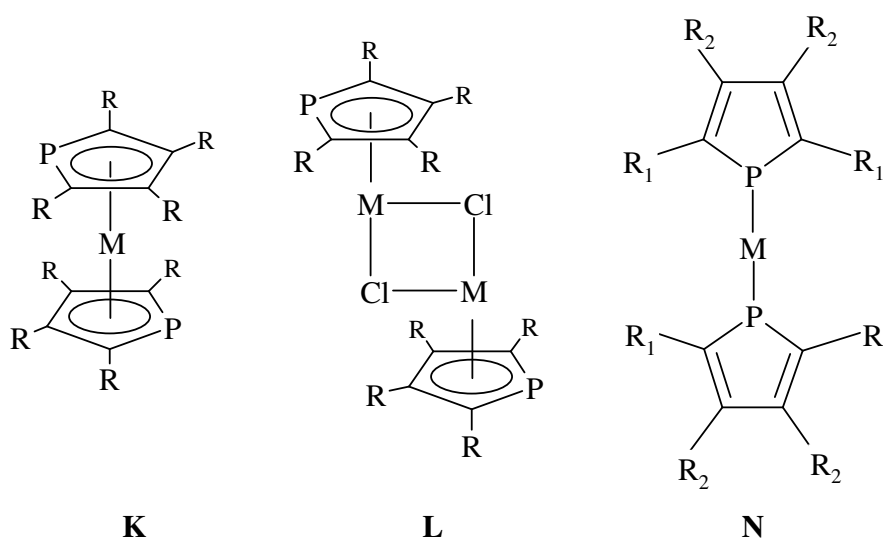
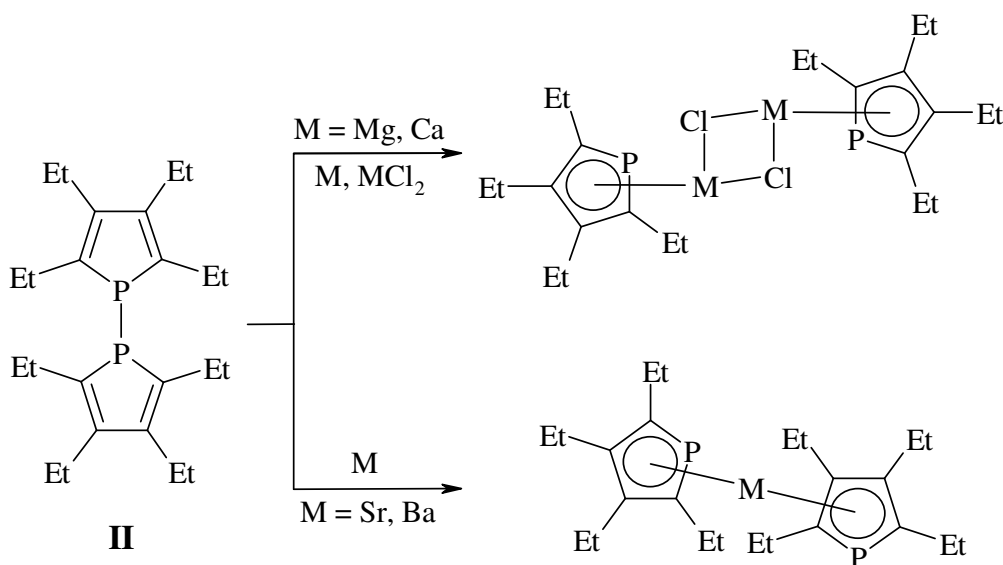


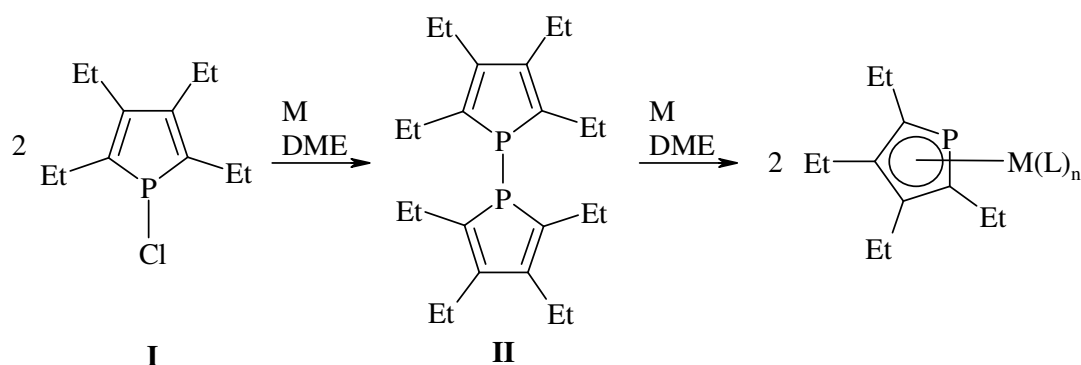
Abbildung II.4: Bekannte Strukturen von Metallphospholiden.

Gleichung II.4: Reaktion von Octaethylphospholyl II mit $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$.

Wegen der Einwertigkeit der Alkalimetalle erübrigt sich die Zugabe von Halogeniden bei der Reduktion der Diphospholyde II, aber der Radius der Alkalimetalle sollte auch hier einen strukturbestimmenden Einfluß auf die Moleküle ausüben. Außerdem beobachtet man wegen der Monovalenz der Alkalimetallkationen deutlich größere Radien (Na^+ : 116 pm, K^+ : 152 pm, Rb^+ : 166 pm, Cs^+ : 181 pm [23]) als für die isoelektronischen Dikationen der Erdalkalimetalle.

1.3.2. Synthese

Die Darstellung der Tetraethylphospholide gelingt in guten Ausbeuten in DME nach Gl. II.5 durch die Umsetzung der Alkalimetalle mit 1-Chlortetraethylphosphol **I** [22], das aus 1,1'-Dicyclopentadienyl-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien und Phosphortrichlorid zugänglich ist (Gl. II.2). Als Zwischenstufe kann NMR-spektroskopisch 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyl-1,1'-diphospholyl **II** nachgewiesen werden, die Isolierung dieser Zwischenstufe ist aber für die Reaktionsführung nicht notwendig. Eine quantitative Abtrennung des Zirkonocendichlorids hingegen ist erforderlich, da die Alkalimetallphospholide ansonsten bei der Umsetzung des Chlorphosphols mit Alkalimetall in Anwesenheit von Cp_2ZrCl_2 auch Cyclopentadienid-Anionen enthalten. Eine sich anschließende Umkristallisation führt nicht zur Trennung des Phospholids vom Cyclopentadienid, da im Kristall beide Anionen nebeneinander enthalten sind. Am Beispiel der Caesiumverbindung wurde von dieser Verbindung die Molekülstruktur $\text{Cs}_2\text{Cp}(\text{PC}_4\text{Et}_4)$ (**9**) aufgeklärt.



Gleichung II.5: Reaktionsweg zur Darstellung der Alkalimetallphospholide: $\text{M}(\text{L})_n = \text{Na}(\text{DME})$ (**5**), K (**6**), $\text{Rb}(\text{DME})$ (**7**), $\text{Cs}(\text{DME})$ (**8**).

1.3.3. Spektroskopische Charakterisierung

In Tab. II.5 sind die NMR-spektroskopischen Daten der Tetraethylphospholide von Natrium (**5**), Kalium (**6**), Rubidium (**7**) und Caesium (**8**, **9**) zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten des Octaethyldiphospholyls **II** mit aufgeführt.

M	(Et ₄ C ₄ P) ₂ II	Na (5)	K (6)	Rb (7)	Cs (8)	Cs (9)
Löseml.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	[D ₈]THF	C ₆ D ₆	[D ₈]THF	[D ₈]THF
¹ H:						
δ(CH ₃)	0.99	1.14	1.00	1.07	1.00	1.03
δ(CH ₃)	1.19	1.36	1.19	1.35	1.15	1.14
δ(CH ₂)	2.29	2.62	2.45	2.52	2.38	2.39
δ(CH ₂)	2.49	2.92	2.63	2.75	2.54	2.53
δ(LM)		3.14/3.31 DME		3.10/3.26 DME	3.26/3.42 DME	1.77/3.61 DME
δ(C ₅ H ₅)						5.51
¹³ C{ ¹ H}:						
δ(CH ₃)	15.26	17.59	17.14	17.02	16.71	16.70
δ(CH ₃)	17.48	20.08	19.38	18.96	18.23	18.39
³ J _{PC}		13.0	10.3	11.4	12.9	11.5
δ(CH ₂)	20.84	21.27	21.09	20.86	20.71	20.72
δ(CH ₂)	21.88	23.89	23.66	23.52	23.27	23.24
³ J _{PC}		25.3	24.3	25.2	24.0	25.0
δ(C3/C4)	142.87	129.02	130.77	130.60	130.92	131.02
δ(C2/C5)	146.60	145.68	145.89	145.27	145.28	145.49
¹ J _{PC}		39.5	39.2	39.0	38.7	39.8
δ(LM)		58.20/71.89 DME	58.02/71.83 DME	58.28/71.73 DME	57.99/71.79 DME	25.54/67.36 THF
δ(C ₅ H ₅)						106.62
³¹ P{ ¹ H}:	-23.9	50.4	63.5	68.0	74.8	75.0
¹³³ Cs{ ¹ H}:					-111.1	-202.9

Tabelle II.5: Vergleich der NMR-Parameter der Tetraethylphospholide von Natrium (5), Kalium (6), Rubidium (7) und Caesium (8) und der heteroleptischen Caesium-Verbindung 9. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Während der Einfluß des Alkalimetallatoms auf die chemischen Verschiebungen in den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren nur gering ist, beobachtet man doch deutliche Unterschiede im ³¹P{¹H}-NMR-Experiment. Die Resonanz des Natrium-tetraethylphospholids 5 ist stark ins hohe Feld verschoben, verglichen mit den Verbindungen der schwereren Alkalimetalle. Die Tieffeldverschiebung nimmt vom Kalium- zum Caesium-Derivat ebenfalls geringfügig zu und läßt sich mit der Zunahme der Ionizität der Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide erklären. Der vergleichsweise große Unterschied zwischen 5 und 6 ist mit der anderen Struktur zu erklären: Während das Natrium-Derivat 5 als dimerer Halbsandwich-Komplex vorliegt, kristallisieren die

Komplexe der schwereren Alkalimetalle als Stränge, so daß die Metallatome jeweils zu zwei Phospholidanionen binden.

1.3.4. Molekülstrukturen von **5**, **6**, **7**, **8** und **9**

Die strukturellen Parameter der Molekülstrukturen der Alkalimetall-tetraethylphospholide sind (mit Ausnahme von **9**) in Tab. II.6 zusammengefaßt.

Verbindung	5 (M = Na) ^{c)}	6 (M = K)	7 (M = Rb)	8 (M = Cs)
M-P1	297.6(5)	320.14(9)	343.2(1)	357.95(9)
M-P1'	293.9(4)	320.68(9)	347.0(1)	356.02(9)
M-O (M.W. ^{a)})	236.6	-	296.6	313.3
P1-C1	173(1)	176.0(2)	177.5(4)	177.2(4)
C1-C2	142(2)	140.1(2)	140.0(6)	139.7(4)
C2-C3	143(2)	142.7(3)	143.4(5)	141.6(5)
C3-C4	137(2)		139.0(6)	139.8(4)
P1-C4	178(1)		176.4(5)	176.2(4)
P1-M-P1'	95.3(1)	119.76(3)	134.54(2)	133.81(1)
Zent _P -M-Zent _{P'} ^{b)}	-	176.0	133.1	132.3
M-Zent _P ^{b)}	249.4	277.3	312.9	321.1
M-Zent _{P'} ^{b)}	-	277.4	311.5	322.2
C1-P1-C4	90.1(6)	90.4(1)	90.4(2)	90.7(2)

^{a)} M.W. Mittelwert. ^{b)} Zentrum des fünfgliedrigen aromatischen Ringes des Phospholidanions, berechnet aus den Atomen P1, C1, C2, C3 und C4. ^{c)} Daten von Molekül 1, Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Tabelle II.6: Vergleich ausgewählter struktureller Parameter der Tetraethylphospholide von Natrium (**5**), Kalium (**6**), Rubidium (**7**) und Caesium (**8**).

In diesen Verbindungen zeigen sich große Gemeinsamkeiten bezüglich der planaren Phospholidanionen. Die mittleren P-C-Bindungslängen liegen bei etwa 176 pm. Für alle endocyclischen C-C-Bindungen beobachtet man ähnliche Werte, wobei die C2-C3-Bindung geringfügig aufge-

weitet ist im Vergleich zu den C1-C2- und C3-C4-Werten. Am bemerkenswertesten ist aber der Einfluß der Größe des Alkalimetallatoms auf die Molekülstruktur dieser Verbindungen.

Die Molekülstruktur von **5** ist in Abb. II.5 dargestellt.

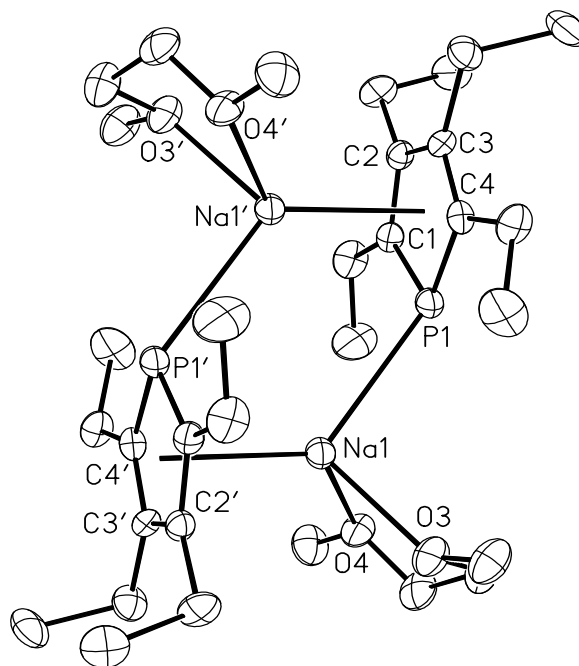


Abbildung II.5: Molekülstruktur vom dimeren **5**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Na-Zent_P 249.4, Na1-P1 297.6(5), Na1-P1' 293.9(4), P1-C1 173(1), C1-C2 142(2), C2-C3 143(2), Na-O 236.6; Winkel [°]: P1-Na1-P1' 95.3(1) C1-P1-C4 90.1(6).

Hier handelt es sich um ein dimeres Molekül, wobei die Natriumatome und die Phosphoratome einen viergliedrigen Ring ausbilden. Obwohl das Metallatom Na1 an eines der Phospholidanionen σ -gebunden ist, der andere Phospholid-Ligand aber η^5 -gebunden auftritt, beobachtet man vergleichbare Na-P-Abstände. Die Koordinationssphäre der Alkalimetallatome wird durch die neutralen zweizähligen 1,2-Dimethoxyethan-Moleküle vervollständigt.

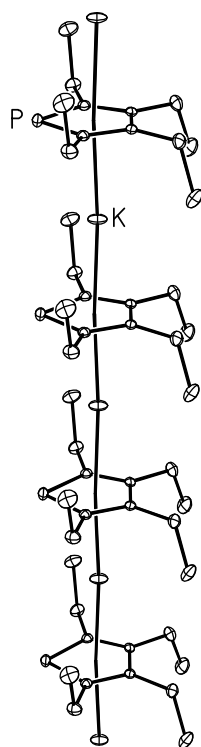


Abb. II.6 zeigt die Molekülstruktur von **6**. Die Moleküle kristallisieren als eindimensionale Stränge mit koplanaarer Anordnung der Phospholid-Anionen, die parallel zur *a*-Achse ausgerichtet sind. Auf Grund der Translation entlang der *a*-Achse stehen die fünf-gliedrigen Ringe auf Deckung. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome wird durch agostische $K \cdots C$ -Wechselwirkungen von 352.9(2) pm zu den Methylgruppen der Alkylreste vervollständigt.

Abbildung II.6: Ausschnitt aus der polymeren Struktur des Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholids (**6**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, die H-Atome werden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: K-Zent_P 277.3, K1-P1 320.1(9), K1-P1' 320.7(9), P1-C1 176.0(2), C1-C2 140.1(2), C2-C3 142.7(3); Winkel [°]: Zent_P-K-Zent_P 176.4(5), P1-K1-P1' 119.76(3) C1-P1-C4 90.4(1).

Im Gegensatz zum linearen Strang des Kalium-tetraethylphospholids kristallisieren die Phospholide der schwereren Alkalimetalle in der Gestalt eines am Metallatom gewinkelten Stranges. Die dadurch sich am Metall bildende Koordinationslücke bindet die zweizählige Etherbase 1,2-Dimethoxyethan. Die Molekülstrukturen von **7** und **8** sind in Abb. II.7 dargestellt.

Wegen der Koordination des zweizähligen Ethermoleküls und der dadurch erhöhten Koordinationszahl am Metallzentrum treten hier nur intramolekulare agostischen Bindungen zwischen den Ethylgruppen und den weichen Alkalimetallkationen auf. In allen bisher hier beschriebenen Phospholiden beobachtet man ein innerhalb der fünffachen Standardabweichung identisches Phospholidanion mit einem mittleren CPC-Bindungswinkel von etwa 90.4°.

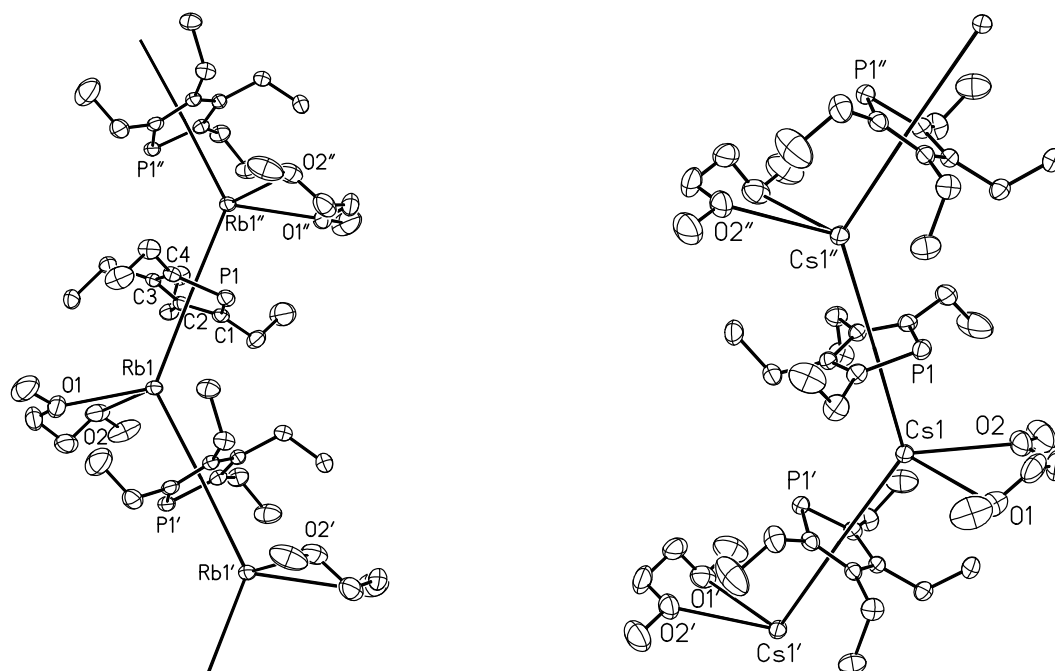


Abbildung II.7: Ausschnitt aus der polymeren Struktur des Rubidium- **7** (links) und Caesiumtetraethylphospholids **8** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, die Wasserstoffatome werden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben.

7: Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Rb-Zent_P 312.9, Rb1-P1 343.2(1), Rb1-P1' 347.0(1), P1-C1 177.5(4), C1-C2 140.0(6), C2-C3 143.4(5), Rb-O 296.6; Winkel [°]: Zent_P-Rb-Zent_P 133.1, P1-Rb1-P1' 134.54(2), C1-P1-C4 90.4(2).

8: Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Cs-Zent_P 321.1, Cs1-P1 358.9(1), Cs1-P1' 356.0(1), P1-C1 177.2(4), C1-C2 139.7(4), C2-C3 141.6(5), Cs-O 313.3; Winkel [°]: Zent_P-Rb-Zent_P 132.3, P1-Cs1-P1' 133.81(1) C1-P1-C4 90.7(2).

Verbindung **9** lässt sich in die Stränge der Formeln $[\text{CsPC}_4\text{Et}_4\cdot\text{CsCp}]_\infty$ (Strang **α**, Abb. II.8) und $[(\mu\text{-THF})\text{Cs}_2\text{PC}_4\text{Et}_4^+]_\infty$ (Strang **β**, Abb. II.9) gliedern, wobei diese eindimensionalen Polyaggregate durch Cyclopentadienid-Anionen zu einem Flächenverband verknüpft werden. In den hier gebildeten Hohlräumen sind weitere Tetrahydrofuran-Moleküle eingelagert, die weder kurze Kontakte zu den Phospholidanionen noch zu den Caesiumkationen aufweisen. Es erfolgt also keine Substitution jedes zweiten Phospholids der Verbindung **8** durch ein Cyclopentadienid-Anion und eine mit dem Einbau eines sterisch wenig anspruchsvollen Liganden zu erwartende Linearisierung der Kette.

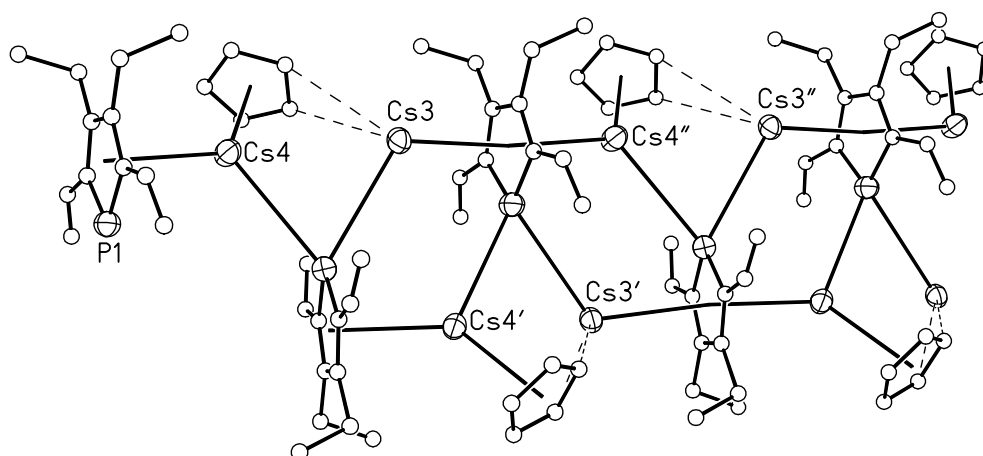


Abbildung II.8: Ausschnitt aus dem Strang α der polymeren Struktur von **9**. Die Ellipsoide der Caesiumatome repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome werden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben und die C-Atome mit willkürlichem Radius dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen: Cs4-Zent_p 321.4, Cs4-Zent_c 312.5.

Bemerkenswert ist der im Strang α (Abb. II.8) auftretende kurze Kontaktabstand zwischen den Caesiumatomen Cs3 und Cs4 von nur 424.6(1) pm. Diese beiden Caesiumatome werden einerseits von einem Phosphoratom eines Phospholidanions verbrückt, andererseits beobachtet man hier eine ungewöhnliche Koordination des Cyclopentadienid-Anions. Während dieser Ligand an Cs4 η^5 -gebunden auftritt, weist er kurze agostische Bindungen zu Cs3 auf.

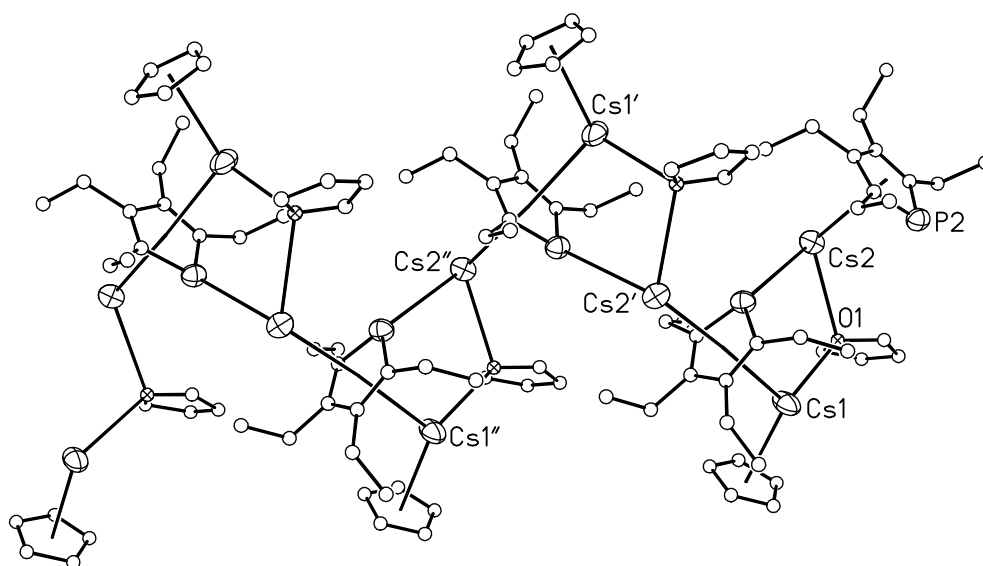


Abbildung II.9: Ausschnitt aus dem Strang β der polymeren Struktur von **9**. Die Darstellung entspricht derjenigen aus Abb. II.8. Ausgewählte Bindungslängen: Cs4-Zent_p 321.2, Cs2'-Zent_c 316.9, Cs1-O1 319.1(8).

Der polykationische Strang β (Abb. II.9) weist das selbe Strukturmotiv wie der Strang α auf, das verbrückend η^5 -gebundene Phospholidanion, an das von verschiedenen Seiten zwei Caesiumatome koordinieren. Diese $[\text{Cs}(\mu\text{-PC}_4\text{Et}_4)\text{Cs}]^+$ -Einheiten werden im Strang β über verbrückend auftretende Tetrahydrofuran-Moleküle und zusätzliche Cs2-P-Bindungen zu einem Polymeraggregat verknüpft. Die Caesiumatome Cs1 und Cs2 weisen ebenfalls einen kleinen Kontaktabstand von nur 495.8(1) pm auf, der aber doch deutlich größer ist als der in Strang α beobachtete Wert. Die Caesiumatome Cs1 und Cs2 binden zu dem verbrückend auftretenden Tetrahydrofuran-Molekül mit Cs1-O1- und Cs2-O1-Bindungslängen von 319.1(8) und 324.0(8) pm.

Die dreidimensionale Verknüpfung der Stränge α und β erfolgt über Cyclopentadienidanionen, die zwischen Cs2 und Cs3 angeordnet sind. Diese C_5H_5 -Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weder in Abb. II.8 noch in Abb. II.9 berücksichtigt. Das zentrale Strukturelement beider Stränge stellt dabei die $[\text{Cs}(\mu\text{-PC}_4\text{Et}_4)\text{Cs}]^+$ -Einheit dar, die über THF-Moleküle, Cyclopentadienid-Anionen und zusätzliche Cs-P-Bindungen miteinander verknüpft sind. Innerhalb der Phospholidanionen unterscheiden sich die endocyclischen C-C-Bindungslängen wesentlich stärker als bei den homoleptischen Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden (Tab. II.6). Im Strang α sind die den P-C-Bindungen benachbarten C-C-Bindungen um etwa 6 pm kürzer als die dem Phosphoratom gegenüberliegende C-C-Bindung. Im Strang β beträgt der entsprechende Unterschied sogar fast 8 pm, wobei allerdings die Aussagekraft wegen der Standardabweichung von 1.3 pm eingeschränkt ist. In Lösung beobachtet man in der NMR-Spektroskopie nur eine Phosphorresonanz und ebenfalls nur ein Signal für Caesium (Tab. II.5), weshalb kleinere Verbände vorliegen sollten.

Zusammenfassend betrachtet beobachtet man bei den Alkalimetall-tetraethylphospholiden bevorzugt die Sandwichstruktur und im Festkörper damit die Ausbildung von Strängen. Das Natriumkation ist offensichtlich zu klein, um zwischen zwei Phospholidanionen platziert zu sein. Deswegen beobachtet man hier die Ausbildung dimerer Moleküle, wobei das Alkalimetallatom zu einem Phospholid-Liganden eine η^5 -Koordination aufweist, zu dem anderen Anion hingegen eine σ -Bindung zum Phosphoratom. Beim Kalium-Derivat kristallisiert trotz der Darstellung in Ether ein koligandenfreies Aggregationspolymer mit koplanar angeordneten Tetraethylphospholid-Anionen. Hier liegt offensichtlich der minimale Schichtabstand zwischen Phospholidanionen vor: Statt eines geringeren Schichtabstandes wird bei Koordination zu kleineren Kationen wie

Na^+ die Sandwichstruktur aufgebrochen, bei größeren Kationen beobachtet man das Abknicken der Stränge und die Koordination von weiteren Lewis-Basen an die Metallkationen.

Es stellt sich hier die Frage, ob der Einfluß des Pnictogenatoms oder derjenige der Alkylsubstituenten die Molekülstrukturen dominiert. Der geringste Schichtabstand ist im Graphit mit 335 pm [25] zu erwarten, läßt sich aber durch die Einlagerung von Atomen deutlich aufweiten. So beobachtet man beispielsweise bei den Einlagerungsverbindungen C_8K und C_8Br Schichtabstände von 776 bzw. 705 pm [25]. Die in den Metallocenen zu erwartende koplanare Ausrichtung der aromatischen Anionen ist vor allem bei den kleinen Kationen zu erwarten, wo dann auch die Mindestschichtabstände zu beobachten sein sollten. Während Kalium-cyclopentadienid eine Zick-zack-Kette ausbildet ($\text{K-Zent}_{\text{Cp}}$ 281.6 pm [26]), fallen sowohl das Lithium- ($\text{Li-Zent}_{\text{Cp}}$ 196.9 pm) als auch das Natrium-Derivat ($\text{Na-Zent}_{\text{Cp}}$ 235.7 pm) als lineare Polymere an [26]; auch im zentrosymmetrischen Anion $[\text{NaCp}_2]^-$ beobachtet man koplanare Cyclopentadienid-Substituenten ($\text{Na-Zent}_{\text{Cp}}$ -Abstand 236.6 pm [27]). Im Magnesocen beträgt der Abstand der koplanaren C_5H_5^- -Anionen sogar nur 396 pm [28]. Für die substituierten Metallocene kann man bei dem Decamethylberyllocen ($\text{Be-Zent}_{\text{Cp}^*}$ 165.5 pm [29]) mit zwei koplanar angeordneten Cp^* -Liganden davon ausgehen, daß hier der nicht zu unterschreitende Abstand der Cyclopentadienid-Anionen zueinander verwirklicht wird, während man im Octamethyl- [30] und Decamethylmagnesocen [31] ähnliche Werte wie im unsubstituierten Magnesocen findet.

Die Substitution eines CR-Fragmentes durch ein Pnictogenatom führt zu den Phospholiden und seinen schweren Homologen und auch zu einer Veränderung des Abstands zwischen Metall und aromatischem Ring. So beobachtet man für **6** mit einem Abstand von nur 277 pm zwischen dem Kaliumatom und dem Phospholidzentrum sogar einen kleineren Wert als im unsubstituierten Kalium-cyclopentadienid, während man für das homologe Stibolid einen geringfügig größeren Wert von 284 pm beobachtet [32]. Neben dem Metallradius übt daher der sterische Anspruch der Substituenten und auch der Übergang von einem Cyclopentadienid zu einem Phospholid einen Einfluß auf die Bindungsparameter aus.

1.3.5. Metathesereaktionen von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 6

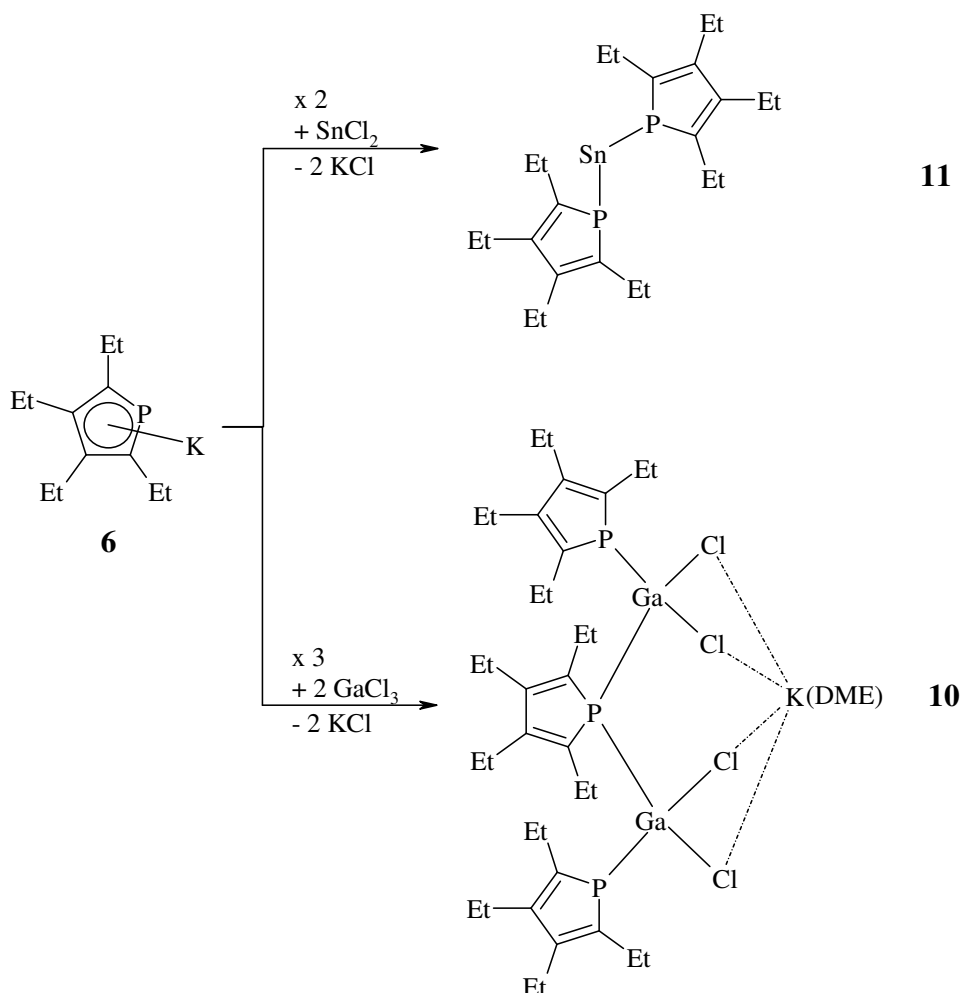
1.3.5.1. Einleitung

Das Kalium-Derivat **6** ist auch bei einer Synthese in Anwesenheit von Neutralbasen wie Ethern etherfrei isolierbar und stellt somit ein ideales Synthon für Metathesereaktionen mit lewissauren Halogeniden der Hauptgruppenelemente wie beispielsweise GaCl_3 und SnCl_2 dar. An Gallium koordinierte Phospholide sind bisher kaum untersucht worden. So fanden bisher vor allem die Phospholide von Ga(I) das Interesse einiger Gruppen. Die Phospholidanionen treten an das Gallium(I) η^5 -gebunden auf, wie sowohl für Gallium-2,5-di(*tert*butyl)phospholid [33] als auch für sein Chrompentacarbonyl-Addukt [34] nachgewiesen werden konnte. Auch bei dem erst kürzlich publizierten Gallium-2,5-di(*tert*butyl)-1,4,5-triphospholid [35] beobachtet man ein ähnliches Koordinationsverhalten des aromatischen Anions. *Mathey, Floch und Mitarbeiter* [36] setzten Gallium(III)chlorid mit 1,1'-Diphosphaferrocenen um und konnten so kationische Galliumdichlorid-Addukte mit einer mittleren Ga-P-Bindungslänge von 238.7 pm isolieren. Die Koordination des Cl_2Ga^+ -Fragments an das Diphosphaferrocen führt zu Verzerrungen in der Struktur des Eduktes: Die P-C-Bindungen sind leicht aufgeweitet und das Phosphoratom wird aus der Ebene des fünfgliedrigen Aromaten herausgedrückt. Noch weit weniger Untersuchungen wurden zu den Zinn(II)phospholiden publiziert. Während *Elvers und Mitarbeiter* [37] bei den 1,1',2,2',4,4'-Hexaphosphastannocenen von einem η^5 -gebundenen Triphospholidanion ausgehen, konnten *Westerhausen und Mitarbeiter* bereits früher zeigen, daß bei 1,1'-Diphosphastannocenen diese Annahme *a priori* nicht berechtigt erscheint [24] und die Beschreibung als η^1 -gebundener Phospholid-Ligand gerechtfertigt ist, wobei sich das Zinnatom nicht in der Phospholidebene befindet.

1.3.5.2. Synthese von 10 und 11

Bei den in Gl. II.6 dargestellten Umsetzungen von **6** mit Gallium(III)chlorid und mit Zinn(II)chlorid bilden sich die Metatheseprodukte **10** und **11**. Die Reaktion wird einerseits bei -60°C (**10**), andererseits bei RT (**11**) in DME durchgeführt. Während sich bei der Umsetzung mit SnCl_2 beide Halogenatome durch die Phospholidanionen substituieren lassen, beobachtet man bei der Umsetzung mit GaCl_3 nur die Substitution eines Chloratoms. Zwei solcher Dichlorogallium-

phospholid-Moleküle koordinieren dann an ein Kalium-phospholid, wobei eines der Phospholidanionen nun verbrückend zwischen zwei Galliumatomen auftritt, während das Alkalimetallatom an die Chloratome gebunden ist.



Gleichung II.6: Reaktion von **6** mit GaCl_3 und SnCl_2 zu den Verbindungen **10** und **11**.

1.3.5.3. Spektroskopische Charakterisierung

Die in Gl. II.6 bereits angedeutete verringerte Delokalisierung der anionischen Ladung drückt sich besonders im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment aus (Tab. II.7). Im Vergleich zu den Alkalimetall-Derivaten **5** bis **8** beobachtet man eine starke Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz (**10**: $\delta = -36.8$; **11**: $\delta = 21.9$), während die chemischen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen der endocyclischen Kohlenstoffatome C3 und C4 eine Tieffeldverschiebung um mehr als 10 ppm

erfahren (**10**: $\delta = 141.2$; **11**: $\delta = 146.6$). Während bei den Phospholiden der Alkalimetalle die $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstante unterhalb der Auflösung liegt, beobachtet man für das Galliumderivat einen $^2J_{PC}$ -Wert von 14.2 Hz, wogegen beim Diphosphastannocen sogar ein $^2J_{PC}$ -Wert von 38.5 Hz gemessen wird.

	10	11
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹H:		
$\delta(\text{CH}_3)$	1.08	0.99
$\delta(\text{CH}_3)$	1.29	1.24
$\delta(\text{CH}_2)$	2.44	2.34
$\delta(\text{CH}_2)$	2.79	2.55
$\delta(\text{LM})$	3.13/3.26	3.12/3.31
	DME	DME
¹³C{¹H}:		
$\delta(\text{CH}_3)$	15.25	17.84
$^3J_{CP}$		10.6
$\delta(\text{CH}_3)$	18.00	18.44
$\delta(\text{CH}_2)$	21.20	20.78
$\delta(\text{CH}_2)$	22.41	22.43
$^2J_{CP}$	19.0	20.3
$\delta(\text{C3/C4})$	141.20	146.55
$^2J_{CP}$	14.2	38.5
$\delta(\text{C2/C5})$	146.85	149.94
$^1J_{PC}$	3.3	4.9
$\delta(\text{LM})$	58.33/71.43	58.39/71.89
	DME	DME
³¹P{¹H}:	-36.84	21.58

Tabelle II.7: NMR-Daten von **10** und **11**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

1.3.5.4. Molekülstrukturen von **10** und **11**

Die Elementarzelle von Verbindung **10** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle des Typs $\text{K}[(\text{Cl}_2\text{Ga-PC}_4\text{Et}_4)_2(\mu_2\text{-PC}_4\text{Et}_4)]$, die über zwei zwischen den Kaliumatomen angeordneten 1,2-Dimethoxyethan-Molekülen miteinander verknüpft sind. Abb. II.10 zeigt das Strukturmodell dieses Moleküls sowie das Nummerierungsschema. Damit besitzt es eine vergleich-

bare Struktur wie das 1990 von *Douglas und Mitarbeitern* aus Indium(I)chlorid und (18-Krone-6)kaliumbis(2,3,4,5-tetramethylphospholid) hergestellte (18-Krone-6)kaliumbis(chloro)-bis-(η^1 -2,3,4,5-tetramethylphospholyl)indat(III) [38].

Abgesehen von der Orientierung der Ethylsubstituenten beobachtet man kaum Unterschiede bei den Bindungsparametern der terminal und verbrückend angeordneten Phospholid-Liganden. Sogar die größere Koordinationszahl vier am Phosphoratom P2 führt nicht zu einer signifikanten Verlängerung der entsprechenden P-C-Bindungen, aber zu einer deutlichen Aufweitung der Ga-P-Abstände.

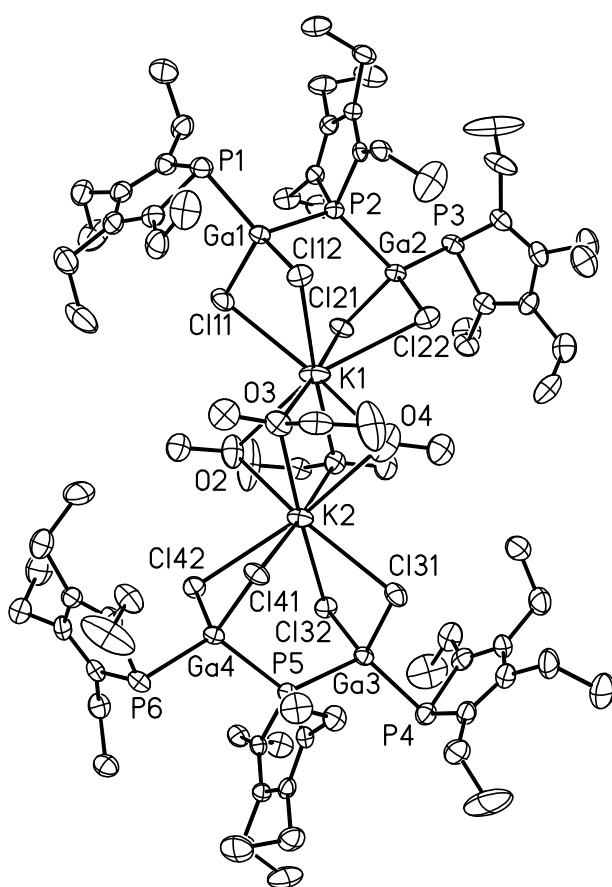


Abbildung II.10: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **10**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: K1-Cl 315.5(2)-320.3(2), Ga1-P1 231.9(2), Ga1-P2 240.1(1), P1-C1 181.3(5), P1-C4 179.8(5), C1-C2 137.4(6), C2-C3 146.3(6), C3-C4 134.7(6), P2-C13 178.9(4), P2-C16 180.6(4), C13-C14 135.8(6), C14-C15 145.6(6), C15-C16 134.9(5); Winkel [°]: C1-P1-C4 90.2(3), Ga1-P1-C1 92.0(2), Ga1-P2-Ga2 122.1(5), C13-P2-C13 111.5(2), Ga1-P2-C16 103.6(2), P1-C1-C2 110.2(4), C1-C2-C3 114.0(5), P2-C13-C14 107.9(4), C13-C14-C15 115.3(4).

Die Phospholid-Liganden weisen σ -Bindungen (mit p-Charakter) zu den Galliumatomen auf mit nur wenig vom rechten Winkel abweichenden CPC-Werten an den Phosphoratomen der terminal gebundenen Liganden. Damit kommt dem freien Elektronenpaar vorwiegend s-Charakter zu. Da für die Bindung zum Galliumatom das p-Orbital benötigt wird, steht es nicht mehr für die Ausbildung eines aromatischen Phospholidanions zur Verfügung. Konsequenterweise beobachtet man auch für die dem Phosphoratom gegenüberliegende endocyclische C-C-Bindung Werte, die für Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen charakteristisch sind, während die dem Phosphoratom benachbarten C-C-Bindungen durchschnittlich um mehr als 10 pm verkürzt sind. Somit ist die Bindungssituation von Verbindung **10** dem von *Beachley und Mitarbeitern* hergestellte Tricyclopentadienylgallium(III) [39] und Tris(tetramethylcyclopentadienyl)gallium(III) [40] ähnlich. Bei dem verbrückend gebundenen Phospholidanion beobachtet man vergleichbare Bindungsparameter, obwohl hier ein Ga1-P2-Ga2-Bindungswinkel von 122.1° auftritt. Das Kaliumatom fixiert durch die Koordination zu den vier Chlorsubstituenten die Konformation des komplexen Anions. Außerdem wird die Koordinationssphäre des Alkali-metallatoms durch zwei zweizählige DME-Moleküle ergänzt, die wiederum zwei Kaliumatome miteinander verbinden. Dadurch weisen die Kaliumatome die große Koordinationszahl acht auf, während die Sauerstoffatome der zweizähligen Etherliganden vierfach koordiniert sind.

Die Molekülstruktur sowie das Nummerierungsschema von 1,1'-Diphosphastannocen **11** sind in Abb. II.11 dargestellt. Das Koordinationsverhalten des Zinn(II)atoms entspricht dem bereits früher gefundenen Molekülaufbau, so daß die bereits an anderer Stelle diskutierten Bindungsverhältnisse [24] auf dieses Molekül übertragbar sind. Im Einklang mit diesem Bindungskonzept steht auch der fehlende Bindungslängenausgleich der endocyclischen C-C-Bindungen. Die dem Phosphoratom gegenüberliegende C-C-Bindung ist etwa 6 pm länger als die benachbarten C-C-Bindungen, so daß hier nicht mehr von einem aromatischen System mit einer delokalisierten anionischen Ladung ausgegangen werden darf. Die P-C-Bindungen sind hingegen nur geringfügig aufgeweitet verglichen mit den an die Alkalimetalle gebundenen 2,3,4,5-Tetraethylphospholidanionen.

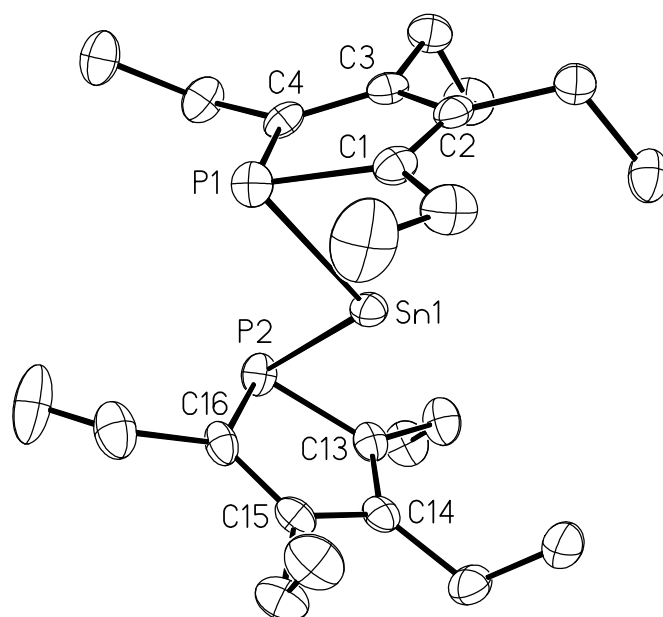


Abbildung II.11: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **11**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aufgrund der Übersichtlichkeit werden die H-Atome nicht eingezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sn1-P1 273.1(1), P1-C1 178.4(4), P1-C4 179.5(4), C1-C2 138.5(6), C2-C3 144.2(5), C3-C4 137.8(6), Sn1-P2 274.6(1), P2-C13 177.7(4), P2-C16 177.8(4), C13-C14 138.5(5), C14-C15 144.1(6), C15-C16 138.8(6); Winkel [°]: P1-Sn1-P2 114.1(3), Sn1-P1-C1 75.1(1), Sn1-P1-C4 67.6(1), C1-P1-C4 89.7(2), P1-C1-C2 112.2(3), C2-C3-C4 113.3(4), Sn1-P2-C13 75.2(1), Sn1-P2-C16 68.4(1), C13-P2-C16 89.9(2), C13-C14-C15 112.7(4).

Vergleichsdaten des Zinn(II)phospholids ($R_{C1C4} = Ph$; $R_{C2C3} = SiMe_3$) [24]: Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sn1-P1 272.9(8), P1-C1 178.1(3), C1-C2 141.2(4), C2-C3 146.3(4); Winkel [°]: P1-Sn1-P2 103.5(3), P1-C1-C2 113.8(2), C2-C3-C4 111.4(3).

Die Bindungsverhältnisse der Stannocene, die der Verbindung **10** entsprechen, unterscheiden sich deutlich von denen der vorwiegend ionischen Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide. Das Auftreten der η^5 -gebundene Anionen bei den Derivaten der elektropositiven Metalle ähnelt den Cyclopentadieniden, was angesichts der vergleichbaren Aromatizität des Phospholids und des Cyclopentadienids [41] nicht überrascht. Bereits vor zwanzig Jahren berechneten *Kostic und Fenske* [42] die Gestalt und die relativen Energien der Molekülorbitale des Phospholidanions (Abb. II.12).

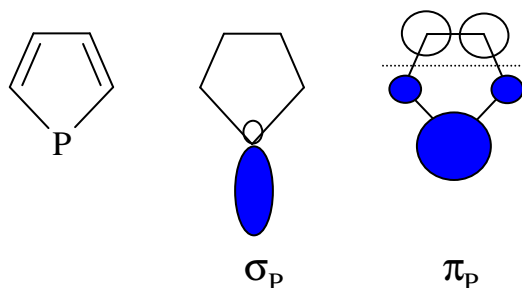


Abbildung II.12: Gestalt und relative Energien der Molekülorbitale des Phospholidanions.

Das σ_P - und π_P -Orbital sind energetisch zwar vergleichbar, aber die Bindung zum σ_P -Orbital ergibt ein planar koordiniertes Phosphoratom (wie für die Calcium- und Strontiumphospholide in [24] beobachtet), während eine Bindung zu dem π_P -Orbital zu einem pyramidal umgebenen P-Atom führt. Die geringe Beteiligung der dem Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffatome erklärt die beobachteten Bindungswinkel, die kleiner als 90° sind. Eine Erklärung für die Abwinkelung des Zinn(II)phospholids läßt sich wie bei den Stannocenen in der energetischen Absenkung des antibindenden HOMO's finden, welches durch die bindende Einmischung von p-Charakter nichtbindend wird [43].

1.3.6. Weitere Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden

1.3.6.1. Einleitung

Neben Versuchen mit weiteren Hauptgruppenmetallsalzen werden auch Salze der Nebengruppenelemente verwendet. Verbindungen von Pentoliden an Nebengruppenmetallen sind in der Anorganischen Chemie in größerer Vielzahl bekannt als an Hauptgruppenmetallen. So konnten von *Nief* und *Mathey* neben dem Bis(η^5 -2,3,4,5-tetramethylphospholyl)dichloro-zirconocen **12** [44], einem Katalysator zur Ethenpolymerisation [45], auch die Komplexe **13** und **14** [46] synthetisiert werden (Abb. II.13).

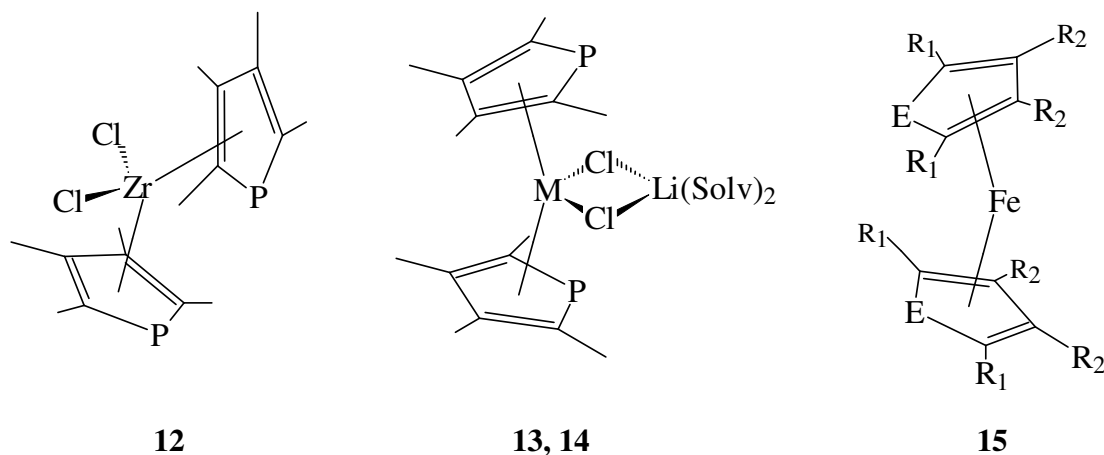


Abbildung II.13: Literaturbeispiele für Nebengruppenmetallpentolide: **13:** M = Yttrium, Solv.= DME; **14:** M = Lutetium, Solv.= Et₂O; **15:** E = P, As, Sb, Bi.

Zudem sind von *Ashe* bzw. *Mathey und Mitarbeiter* diverse Derivate des Moleküls **15** bekannt. Eine Übersicht ist in [47] zu finden, weitere Beispiele sind in [48] aufgeführt. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß auch Phospholid-Komplexe mit Metallen aus der Lanthan- und Actiniumreihe existieren [49].

1.3.6.2. Synthese

Die Versuche 4 bis 8 (s. Tab. II.8) werden auf ähnliche Weise bei RT durchgeführt wie bei der Darstellung der Verbindungen **10** und **11**.

Versuch	Edukt 1	Edukt 2	Verhältnis	Produkt(e)
4	K-Phospholid	Sn[N(SiMe ₃) ₂] ₂	2:1	✓
5	K-Phospholid	Me ₃ SnCl	1:1	✓
6	K-Phospholid	SiCl ₄	2:1	✓ + P-P
7	K-Phospholid	AlCl ₃	2:1	✓
8	Cs-Phospholid	ZnCl ₂	2:1	✓

Tabelle II.8: Weitere Metathesereaktionen. P-P = Octaethylphospholyl **II**.

Ein Häkchen (✓) kennzeichnet dabei wegen einer fehlenden Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig identifizierte Produkte. Nicht unerwähnt soll die Problematik bleiben, daß sich bei vielen Reaktionen das Octaethyldiphospholyl **II** als Hauptprodukt bildet. Dieses Ergebnis läßt sich weder durch die Wahl des Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholids noch durch die Wahl des Lösemittels (DME, THF, Ether, Toluol) oder der Temperatur (-80°C bis RT) beeinflussen. Weder das Ersetzen der Halogenidverbindung durch ein Trifluormethansulfonat oder ein Bistrimethylsilylamid, noch ein Wechsel der Reihenfolge der Zugabe führen zu signifikanten Änderungen des Reaktionsergebnisses. Folgende Hauptgruppenmetallhalogenide weisen dieses Verhalten auf und werden hier untersucht: InCl₃, GaCl₃, GeI₂, SiBr₄, SnCl₄, PCl₃, AsCl₃, SbCl₃, BiCl₃, NbCl₅.

1.3.6.3. Spektroskopische Charakterisierung

Die Spektren der in Tab. II.8 aufgeführten Versuche 4 bis 8 haben das für Pentole charakteristische Aussehen. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. II.9 zusammengefaßt.

Versuch	Sn-P	4 (Sn-P)	5 (Sn-P)	6 (Si-P)	7 (Al-P)	8 (Zn-P)
Löseem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	[D ₈]THF	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H:						
δ(CH ₃)	0.99	0.85	1.05	1.02	0.98	0.90
δ(CH ₃)	1.24	1.06	1.14	1.22	1.14	1.04
δ(CH ₂)	2.34	2.49	2.46	2.35	2.25	2.21
δ(CH ₂)	2.55	2.75	2.52	2.75	2.48	2.43
δ(LM)	3.12/3.31	2.95/2.99	3.26/3.42	3.12/3.33	3.14/3.33	3.11/3.29
	DME	DME	DME	DME	DME	DME
¹³ C{ ¹ H}:						
δ(CH ₃)	18.44	17.13	15.35	15.04	15.01	14.74
⁴ J _{CP}			1.21		1.76	2.29
δ(CH ₃)	17.84	19.28	17.13	17.40	16.71	16.39
³ J _{CP}	10.6	9.07	9.46		7.65	7.64
δ(CH ₂)	20.78	20.86	20.93	21.48	20.54	20.33
δ(CH ₂)	22.43	23.20	22.32	22.28	21.36	21.04
² J _{CP}	20.3	22.25	20.01		19.41	19.87
δ(C3/C4)	146.55	136.61	146.84	137.30	145.51	148.22
² J _{CP}	38.5	38.46	3.58		1.52	
δ(C2/C5)	149.94	145.85	142.76	153.15	146.28	161.75
¹ J _{PC}	4.9	33.04	16.97		9.07	32.41
δ(LM)	58.39/71.89	58.32/70.90	58.12/71.87	58.43/71.98	58.34/71.86	58.08/71.77
	DME	DME	DME	DME	DME	DME
³¹ P{ ¹ H}:	21.58	38.10	-56.17	-41.24	-13.05	-13.13
			¹ J _{PSn} = 583.51	¹ J _{PSi} = 99.02		
¹¹⁹ Sn{ ¹ H}:			12.20			

Tabelle II.9: NMR-Daten der Versuche 4 bis 8 und von Verbindung **11** als Vergleichswerte. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. (P = Phospholid).

Während die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren annähernd gleich sind, treten nennenswerte Unterschiede wie bei den Alkalimetall-tetraethylphospholiden nur im ³¹P{¹H}-NMR-Experiment auf. Da die ³¹P{¹H}-NMR-Signale wie bei den Verbindungen **10** und **11** im hohen Feld liegen

($\delta = -56.2$ bis 38.1), läßt sich daraus schließen, daß auch hier die negative Ladung vorwiegend am Phosphoratom lokalisiert ist und die Metallatome somit η^1 gebunden sind. Erwähnenswert ist auch das unterschiedliche Spektrum von der Umsetzung mit Zinn(II)bis[bis(trimethylsilyl)amid] (Versuch 4) im Vergleich zu Zinn(II)chlorid. Nicht nur, daß das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit $\delta = 38.1$ um 16 ppm tieffeldverschoben erscheint, auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte der Ringkohlenstoffatome C3/C4 liegen um 4 ppm, die von C2/C5 gar um 10 ppm im höheren Feld. Zudem ist die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von 33.0 Hz deutlich vergrößert.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Versuch 8 mit Zinkchlorid offenbart eine ähnlich große Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PC}} = 32.4$ Hz). Zudem wurde ein Tieftemperaturspektrum in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bis -80°C gemessen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei $\delta = -13.1$ zeigt dabei nicht die erwartete Aufspaltung, obwohl die Cyclopentadienylringe der bisher dargestellten Zinkocene sich in ihrer Bindung zum Zink unterscheiden und sowohl Verbindungen des Typs **P** als auch **Q** bilden [50, 51] (Abb. II.14). Wegen nur geringer Energieunterschiede kann nicht von einer statischen Struktur ausgegangen werden.

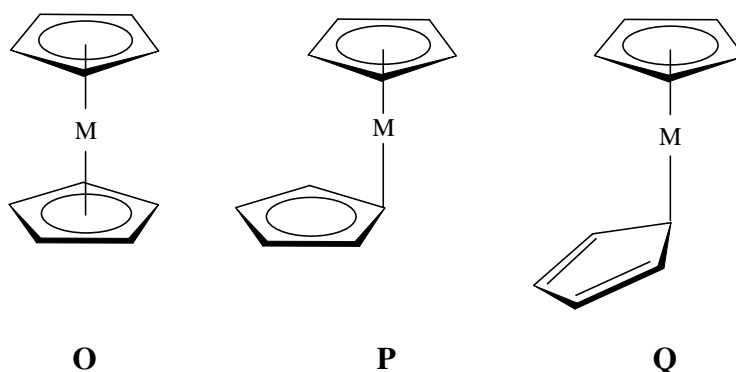


Abbildung II.14: Strukturen von Hauptgruppenmetallocenderivaten.

1.4. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide und -stibolide

1.4.1. Einleitung

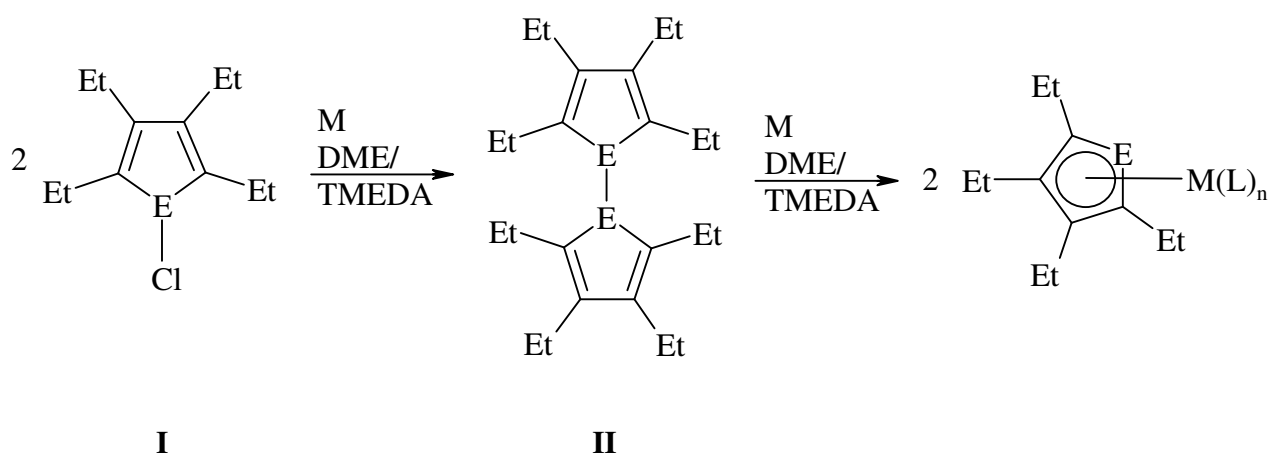
Vor mehr als 30 Jahren erschienen die ersten Artikel über Inversionsbarrieren und die Aromatizität der Arsole [52]. Diese Frage blieb in den weiteren Jahren von Interesse und war auch für die Cyclopentadiene und Phospholide aktuell [41, 42]. 20 Jahre später wurde (TMEDA)lithium-tetramethylarsolid isoliert und röntgenspektroskopisch charakterisiert [53]. Die Molekülstruktur dieser monomeren Verbindung besitzt mit der η^5 -Koordination ein charakteristisches Merkmal der Kohlenstoffanalogen [31]. Ringvergrößerungsreaktionen der Arsolide und die Synthese von Arsabenzolen wurden von *Märkl und Mitarbeiter* veröffentlicht [54].

Die Reaktion des 2,3-Dimethyl-1-phenylarsols mit Kalium ergab das Kalium-2,3-dimethylarsolid, welches für die Synthese des entsprechenden 1-Arsa- und 1,1'-Diarsaferrocens verwendet wurde [55]. Zudem setzte man erst vor kurzem das Kalium-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylarsolid als Arsolid-Transferreagenz ein [20c, 56]. Rubidium- und Caesiumarsolide sind bisher gänzlich unbekannt.

Seit mehr als 20 Jahren sind sowohl das thermochrome violettblaue 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl [57] als auch das Lithiumstibolid [58, 59] bestens bekannt. Die Anwendung der letzteren Substanz als Stibolid-Transferreagenz wurde bei der Darstellung des entsprechenden 1,1'-Distibaferrocens untersucht. *Breunig und Mitarbeiter* [60] berichteten von der interessanten Synthese des PMDETA-Komplexes 2-(3',5'-dimethylphenyl)-5,7-dimethylstibindolyl-kalium über Trimethylstiban und Kalium in THF in Anwesenheit eines Aminliganden. Die Struktur baute sich aus Stapeln auf, in denen abwechselnd (PMDETA)kaliumkationen und Stibindolyanionen vorlagen. Semi(THF)kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolid, hergestellt durch Reduktion von Octaethyldistibolyl, kristallisierte in einer Schichtstruktur, da die Säulen aus sich abwechselnden Kalium- und Stibolidionen durch K-Sb- σ -Bindungen verbunden wurden [32]. Synthesen bzw. Molekülstrukturen der schweren Alkalimetallen Rubidium und Caesium sind unbekannt, obwohl hier wie bei den Phospholiden Unterschiede gegenüber den leichteren Alkalimetallen zu erwarten sind [21].

1.4.2. Synthese

Eine Reduktion des 2,3,4,5-Tetraethyl-1-chlorarsols und –stibols mit den Alkalimetallen Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium ergibt nach Gl. II.7 die entsprechenden Alkalimetallarsolide **16a-d** und –stibolide **17a-e** (Na (**a**), K (**b**), Rb (**c**), Cs (**d**), K_{Cp} (**e**)). Zur Kristallisation eigneten sich für diese Reaktionen zweizählige Koliganden wie DME oder TMEDA als Lösemittel. Bei Verwendung von TMEDA als Lösemittel wird der Überschuß im Vakuum entfernt und das Produkt aus Toluol umkristallisiert.



Gleichung II.7: Reaktionsweg zur Darstellung der Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide und -stibolide:

As: $M(L)_n = Na(TMEDA)$ (**16a**), $K(DME)_{0,5}$ (**16b**), $Rb(DME)$ (**16c**), $Cs(DME)$ (**16d**)

Sb: $M(L)_n = Na(DME)$ (**17a**), $K(THF)_{0,5}$ (**17b**) [32], $Rb(DME)$ (**17c**), $Cs(DME)$ (**17d**)

Sb: $M(L)_n = K_2(DME)(Cp)$ (**17e**).

1.4.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Parameter der 2,3,4,5-Tetraethylarsolide **16** und –stibolide **17** sind in Tab. II.10 zusammengefaßt, Kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolid ist der Literatur [32] entnommen. Der Einfluß des Alkalimetalls auf die chemische Verschiebung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome ist weit geringer ausgeprägt als der der Pnictogenatome. Diese Tatsache ist im Einklang mit dem Model für hauptsächlich ionische Verbindungen, besonders bei Betrachtung der Elektronegativitäten nach Pauling: Während der Wert für Natrium 0.93 beträgt, zeigen die schwereren Alkalimetalle nur geringfügig kleinere Elektronegativitäten (K: 0.82, Rb: 0.82, Cs: 0.79). Die

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebung der 2,5-Kohlenstoffatome, die an den Pnictogenatomen gebunden sind, fällt wie erwartet am größten aus, wobei mit steigender Größe des Pnictogenatoms die Resonanzen in Richtung tieferes Feld beobachtet werden. Die durchschnittlichen Werte für Phospholide [61], Arsolide und Stibolide betragen $\delta = 145.5$, $\delta = 167.0$ und $\delta = 164.2$. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Ringkohlenstoffatome des bereits bekannten Kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolids **17b** weichen von diesem Trend ab. **17b** ist dabei jedoch nur von THF koordiniert, während Alkalimetalle der restlichen Verbindungen **16** und **17** von zweizähligen Liganden abgesättigt werden.

M	Na		K		Rb		Cs	
E	As (16a)	Sb (17a)	As (16b)	Sb (17e) ^{a)}	As (16c)	Sb (17c)	As (16d)	Sb (17d)
L	TMEDA	1/2 DME	2/3 DME		DME	DME	DME	DME
Löseem.	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	$[\text{D}_8]\text{THF}$	C_6D_6	$[\text{D}_8]\text{THF}$	$[\text{D}_8]\text{THF}$
^1H:								
$\delta(\text{CH}_3)$	1.15	1.07	0.95	1.09	1.22	1.03	1.00	1.03
$\delta(\text{CH}_3)$	1.48	1.39	1.24	1.45	1.47	1.37	1.19	1.24
$\delta(\text{CH}_2)$	2.60	2.50	2.39	2.57	2.66	2.49	2.37	2.42
$\delta(\text{CH}_2)$	2.97	2.85	2.70	2.88	2.90	2.84	2.63	2.70
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$:								
$\delta(\text{CH}_3)$	17.3	16.5	16.7	16.0	16.4	16.0	16.3	15.9
$\delta(\text{CH}_3)$	20.3	21.0	19.4	20.8	19.0	20.8	18.7	20.4
$\delta(\text{CH}_2)$	22.0	23.8	21.7	23.7	21.6	23.7	21.6	23.7
$\delta(\text{CH}_2)$	26.0	29.2	25.6	28.9	25.5	29.0	25.3	28.7
$\delta(\text{C3,C4})$	132.4	138.8	131.4	139.3	131.1	138.2	132.1	138.4
$\delta(\text{C2,C5})$	156.3	161.8	156.9	164.0	156.8	164.6	158.1	166.2

^{a)} **17b**) E = Sb, L = 1/3 THF [32]: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.01, 1.01, 2.22, 2.43/2.83$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 15.2/16.1, 18.9/21.2, 23.1/23.7, 26.5/29.1, 150.2, 153.3$.

Tabelle II.10: NMR-Daten der Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide (**16a-d**) und –stibolide (**17a-e**) des Typs (L)M-EC₄Et₄. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

In Lösung sind alle 2,3,4,5-Tetraethylstibolidanionen chemisch und magnetisch äquivalent, während in der festen Phase dies nur für die Rubidium- und Caesiumderivate sowie für das dimere TMEDA-Addukt Natrium-2,3,4,5-tetraethylarsol (**16a**) gilt. Auf der NMR-Zeitskala schnelle Dissoziations- und Austauschreaktionen führen zu der magnetischen Äquivalenz, die für hauptsächlich ionische Verbindungen zu erwarten ist.

1.4.3. Molekülstrukturen von **16a-d** und **17a,c,d** und **e**

Der Unterschied der Molekül- und Kristallstrukturen der 2,3,4,5-Tetraethylarsolide **16** und –stibolide **17** der schwereren Alkalimetalle sollte von den unterschiedlichen Radien sowohl der Alkalimetallatome als auch der Pnictogenatome geprägt sein. In Tab. II.11 sind die Radien der relevanten Atome aufgelistet, welche später noch zum Vergleich mit den beobachteten Strukturen herangezogen werden.

	R(M⁺)	P	As	Sb
r(E) ^{a)}		190	200	220
Na	116	293.9	303.0	316.0
K	152	320.4	332.7	350.7 ^[65]
Rb	166	345.1	352.1	366.8
Cs	181	357.0	363.6	377.6

^{a)} Van der Waals Radien r der Pnictogenatome E

Tabelle II.11: Radien der schwereren Alkalimetallkationen (Koordinationszahl 6) und van der Waals Radien der Pnictogenatome sowie die Bindungslängen der Alkalimetallatome zu den Pnictogenatomen des η^5 -gebundenen Liganden [pm].

Dimeres (TMEDA)natrium-2,3,4,5-tetraethylarsolid (**16a**) ist in Abb. II.15 zu sehen. So werden in der festen Phase einzelne Moleküle gefunden, in denen das Natrium einerseits η^5 , andererseits η^1 über eine Na-As- σ -Bindung an das Arsolidanion koordiniert ist. Die Koordinationssphäre von Natrium wird von einem TMEDA-Molekül ergänzt.

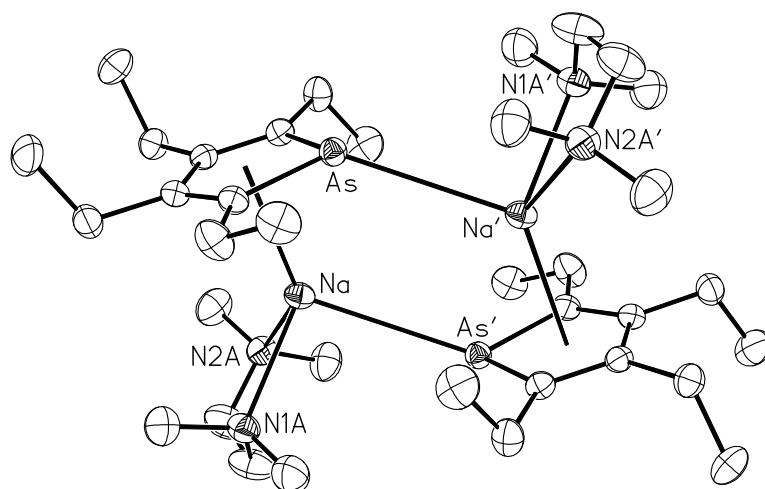


Abbildung II.15: Molekülstruktur des dimeren (TMEDA)natrium-2,3,4,5-tetraethylarsolids (**16a**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Die mit einem Apostroph markierten Atome werden über die Inversionssymmetrie generiert ($-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: As-C1 188.8(3), As-C4 189.4(3), C1-C2 139.3(5), C2-C3 143.3(5), C3-C4 138.3(5), Na-As 303.0(1), Na-As' 327.3(1), Na-C1 298.9(4), Na-C2 300.2(4), Na-C3 291.2(4), Na-C4 285.1(4), Na-N1A 249.8(3), Na-N2A 258.3(3); Winkel [°]: C1-As-C4 86.5(2), Na-As-Na' 93.7(3), N1A-Na-N2A 73.3(1), N1A-Na-As' 94.06(9), N2A-Na-As' 98.51(9), $\text{Zent}_{\text{As-Na-As'}}$ 125.6.

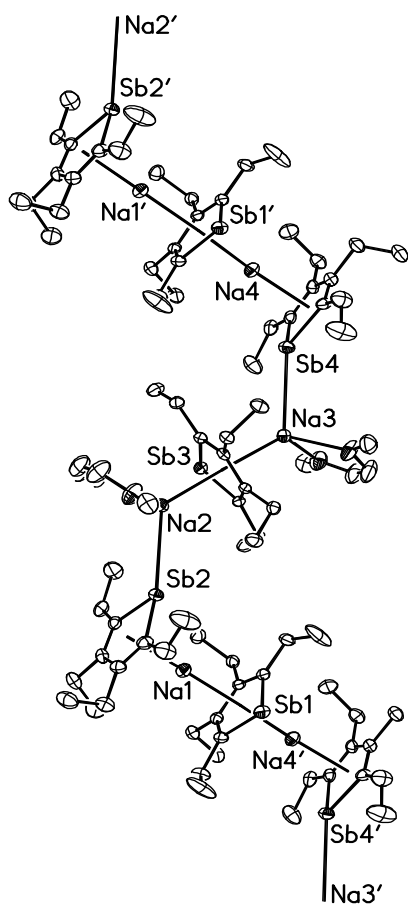


Abbildung II.16: Molekülstruktur des polymeren Semi(DME)natrium-2,3,4,5-tetraethylstibolids (**17a**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aufgrund der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Die mit einem Apostroph markierten Atome werden über eine Verschiebung parallel zur c-Achse generiert ($x, y, z\pm 1$). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sb1-C1 212.2(5), Sb1-C4 211.8(5), C1-C2 138.3(6), C2-C3 146.7(6), C3-C4 137.5(6), Sb2-C13 211.1(5), Sb2-C16 211.1(5), C13-C14 137.3(7), C14-C15 144.2(6), C15-C16 137.9(6), Sb3-C25 212.6(5), Sb3-C28 212.0(4), C25-C26 137.6(6), C26-C27 146.8(6), C27-C28 137.5(6), Sb4-C37 211.1(5), Sb4-C40 210.7(5), C37-C38 137.4(6), C38-C39 144.5(6), C39-C40 138.3(7), Na2-O1 239.1(4), Na2-O2 234.3(4), Na3-O3 238.5(4), Na3-O4 233.2(4), Na1-Sb1 312.1(2), Na1-Sb2 305.2(2), Na2-Sb2 323.3(2), Na2-Sb3 319.6(2), Na3-Sb3 319.9(2), Na3-Sb4 323.4(2), Na4-Sb4 305.1(2), Na4-Sb1' 312.3(2); Winkel [°]: Na2-Sb2-Na1 155.0, $\text{Zent}_{\text{Sb2-Na1-Zent}_{\text{Sb1}}}$ 173.5, $\text{Na1-Zent}_{\text{Sb1-Na4'}}$ 174.2, Sb3-Na3-Sb4 112.9(1).

Während **16a** an die Molekülstruktur des homologen Phosphor-Derivats erinnert, zeigt sich das entsprechende 2,3,4,5-Tetraethylstibolid in der festen Phase in einer völlig anderen Anordnung. Mit dem größeren Radius des Pnictogenatoms wird eine Kette gebildet, wobei nach Abb. II.16 jedoch durchaus auch ähnliche Struktur motive aufgefunden werden. Neben der η^5 -Koordination des Stibolids wird ebenso eine η^1 -Verknüpfung des Natriumatoms mit Antimon beobachtet.

Das eindimensionale Polymer kann in ein Tripeldecker-Anion- und in eine Dinatriumtetraethylstibolid-Kation-Einheit unterteilt werden, wobei im ersteren Fragment nur die η^5 -Verknüpfung auftaucht, die wiederum über Na-Sb- σ -Bindungen verbunden sind.

Im Gegensatz zum Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** [61], das als linearer Stapel aus sich abwechselnden Kationen und η^5 -gebundenen Anionen kristallisiert, bildet das homologe Arsolid **16b** Zick-zack-Ketten (s. Abb. II.17). Dieses eindimensionale Polymer kann in ein Sandwich-ähnliches Anion $[(\eta^5\text{-AsC}_4\text{Et}_4)\text{-K}(\eta^5\text{-AsC}_4\text{Et}_4)]^-$ und ein Kation mit der Struktur $[(\text{DME})\text{K}(\mu, \eta^5\text{-AsC}_4\text{Et}_4)\text{-K}(\text{DME})]^+$ gegliedert werden. Hier wird somit, anders als bei dem entsprechenden Phospholid, nur η^5 -Koordination beobachtet. Die Abwinkelung der Kette tritt am DME-kooordinierten Kalium auf und beträgt 134.8° . Die Winkel $\text{K}3\text{-Zent}_{\text{As}}\text{-K}1$ und $\text{K}1\text{-Zent}_{\text{As}}\text{-K}2$ sind (annähernd) linear.

Die Struktur des Kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolids **17b** wurde bereits in [32] diskutiert. Die Struktur von **17e** ist davon verschieden (Abb. II.18). Hier wird wie bei dem Kaliumarsolid **16b** ein eindimensionales Polymer ausgebildet, wobei bei dem Stibolid **17e** Cyclopentadienylliganden eingelagert sind. Jedes Kalium wird von einem zweizähligen DME-Liganden koordiniert und besitzt einen Knickwinkel von 134.0° bzw. 139.9° . Eine Abwinkelung des Kations $[(\text{DME})\text{K}(\mu, \eta^5\text{-SbC}_4\text{Et}_4)\text{-K}(\text{DME})]^+$ (174.9°) ist dagegen kaum zu beobachten (174.9°). Ebenso ist der $\text{K-Zent}_{\text{Cp}}\text{-K}'$ -Winkel sehr nah an 180° (174.1°). Die unterschiedlichen Abstände $\text{K-Zent}_{\text{Cp}}$ mit 286.6 pm und $\text{K-Zent}_{\text{Sb}}$ mit 297.8 pm zeugen von dem Einfluß des größeren Antimonradius.

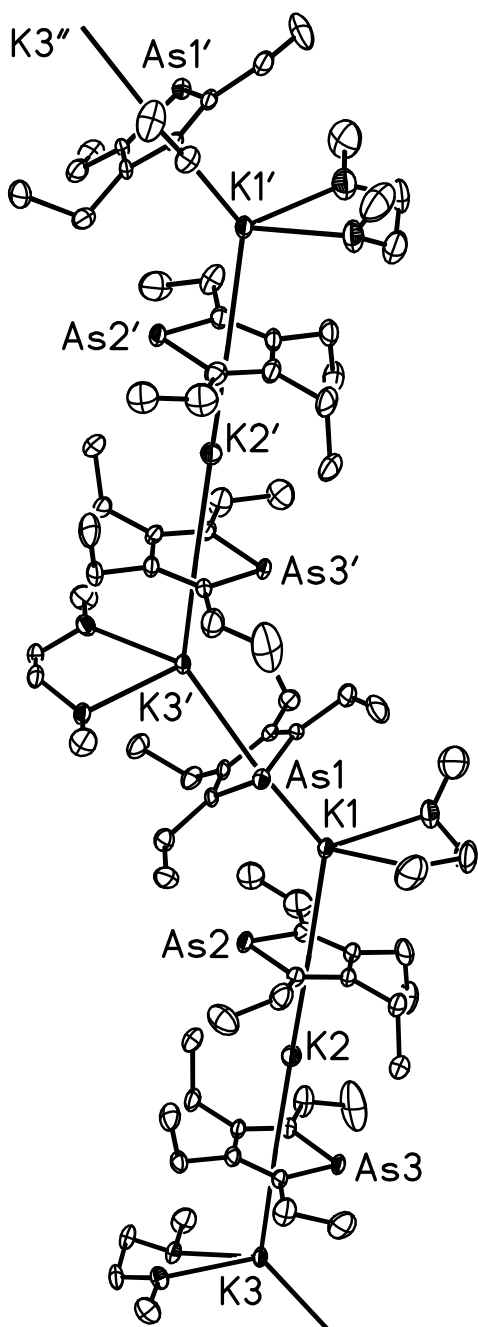


Abbildung II.17 (links): Molekülstruktur des polymeren $(\text{DME})_{2/3}\text{K}(\text{AsC}_4\text{Et}_4)$ (**16b**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Die mit einem Apostroph markierten Atome werden über eine Verschiebung parallel zur *c*-Achse generiert. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: As1-C1 189.9(5), As1-C4 189.3(5), C1-C2 137.0(7), C2-C3 144.5(8), C3-C4 137.5(7), As2-C13 189.7(6), As2-C16 188.0(6), C13-C14 139.3(8), C14-C15 141.9(9), C15-C16 137.7(9), As3-C25 189.8(5), As3-C28 188.9(5), C25-C26 138.2(7), C26-C27 143.1(7), C27-C28 138.8(7), K1-As1 339.0(2), K1-As2 332.5(1), K2-As2 328.8(1), K2-As3 327.9(1), K3-As3 335.4(1), K1-O1 279.3(5), K1-O2 271.9(5), K3-O3 282.7(4), K3-O4 270.3(4).

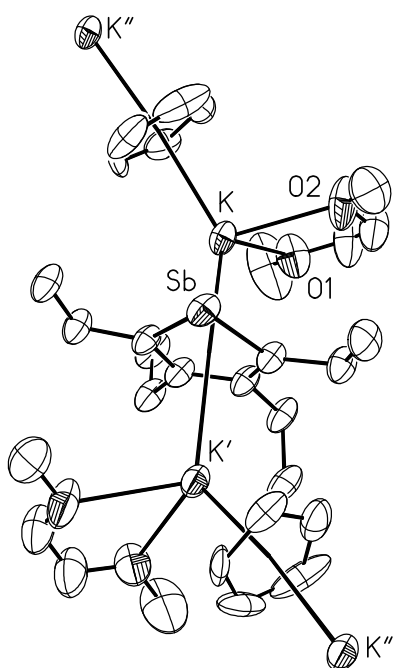
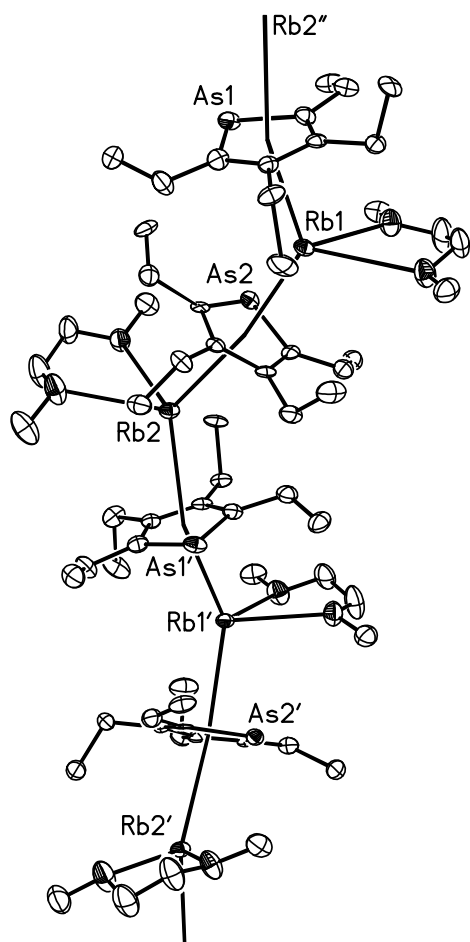


Abbildung II.18 (rechts): Molekülstruktur des polymeren (DME)kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolid-Kaliumcyclopentadienids (**17e**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Die mit einem Apostroph markierten Atome sind symmetriegenert. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: K-Zent_{Cp} 286.6, K-Zent_{Sb} 297.8, Sb1-C1 201.1(3), C1-C2 137.7(5), C2-C3 144.5(5), C3-C4 152.1(6), K-O1 279.3(5), K-O2 275.5(7), K-Sb 353.4(2); Winkel [°]: Zent_{Cp}-K-Zent_{Sb} 134.0 (139.9), K-Zent_{Sb}-K' 174.9, K-Zent_{Cp}-K' 174.1, C1-Sb-C4 80.2(4), Sb-C1-C2 112.7(2), C1-C2-C3 117.2(3).



Das 2,3,4,5-Tetraethylarsolid des Rubidiums (**16c**) und des Caesiums (**16d**) sowie die homologen 2,3,4,5-Tetraethylstibolide **17c** und **17d** kristallisieren als Zickzack-Kette mit der Abwinkelung am DME-kordinierten Alkalimetall. Deren Struktur ist sehr ähnlich zu den korrespondierenden Phospholiden [61]. Die Molekülstruktur des Rubidium-2,3,4,5-tetraethylarsolids **16c** ist in Abb. II.19 zu sehen, die der homologen Caesiumverbindungen **16d** und **17d** in den Abbildungen II.20 und II.21. Rubidium-2,3,4,5-tetraethylstibolid **17c** kristallisiert isotyp zu **17b**, weshalb auf eine Abbildung hier verzichtet werden kann.

Abbildung II.19: Molekülstruktur des polymeren (DME)Rb(AsC₄Et₄) (**16c**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aufgrund der Übersichtlichkeit werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Symmetriegenериerte Atome sind entweder mit einem (x-1/2, -y+1/2, z-1/2) oder zwei Apostrophen (x-1/2, -y+1/2, z+1/2) markiert. [Das homologe Stibolid kristallisiert isotyp und dessen Werte sind deshalb in

Klammern angegeben]. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: As1-C1 190.7(7) [Sb1-C1 210.0(6)], As1-C4 189.7(7) [Sb1-C4 210.9(6)], C1-C2 139.7(9) [139.7(8)], C2-C3 142.9(10) [147.3(8)], C3-C4 139.2(9) [138.8(8)], As2-C13 190.2(6) [Sb2-C13 208.9(6)], As2-C16 190.8(7) [Sb2-C16 210.2(6)], C13-C14 140.7(9) [138.0(9)], C14-C15 143.3(9) [145.1(9)], C15-C16 139.4(9) [138.7(8)], Rb1-As1 358.2(1), Rb1-As2 343.67(9), Rb1-O1 292.2(6) [294.3(5)], Rb1-O2 308.2(6) [303.3(5)], Rb2-As2 352.3(1), Rb2-As1' 354.2(1), Rb2-O3 299.6(6) [296.5(5)], Rb2-O4 298.2(5) [299.6(5)], [Rb1-Sb1 358.2(7), Rb1-Sb2 372.7(7), Rb2-Sb2 369.8(7), Rb2-Sb1' 366.5(8)]; Winkel [°]: Rb2''-Zent_{As1}-Rb1 163.4, Zent_{As1}-Rb1-Zent_{As2} 133.6, Rb1-Zent_{As2}-Rb2 170.6, Zent_{As2}-Rb2-Zent_{As1'} 130.3 [Rb2''-Zent_{Sb1}-Rb1 172.4, Zent_{Sb1}-Rb1-Zent_{Sb2} 130.2, Rb1-Zent_{Sb2}-Rb2 163.0, Zent_{Sb2}-Rb2-Zent_{Sb1'} 130.3].

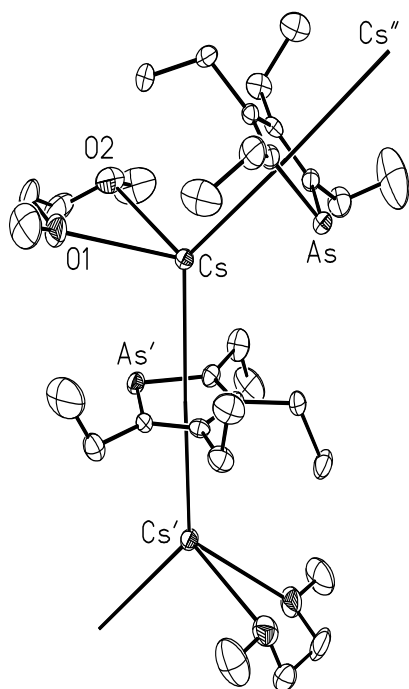


Abbildung II.20: Molekülstruktur des polymeren (DME)caesium 2,3,4,5-tetraethylarsolids (**16d**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, Wasserstoff-Atome werden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Symmetriegenerierte Atome sind entweder mit einem $(-x+1/2, y+1/2, -z+1/2)$ oder zwei Apostrophen $(-x+1/2, y-1/2, -z+1/2)$ markiert. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: As-C1 189.5(6), As-C4 187.0(7), C1-C2 136.9(9), C2-C3 143.9(8), C3-C4 138.9(8), Cs-As 362.64(8), Cs-As' 364.62(8), Cs-O1 311.9(5), Cs-O2 313.2(5); Winkel [°]: $\text{Zent}_{\text{As}'}\text{-Cs-Zent}_{\text{As}}$ 132.4, $\text{Cs-Zent}_{\text{As}}\text{-Cs}'$ 177.2.

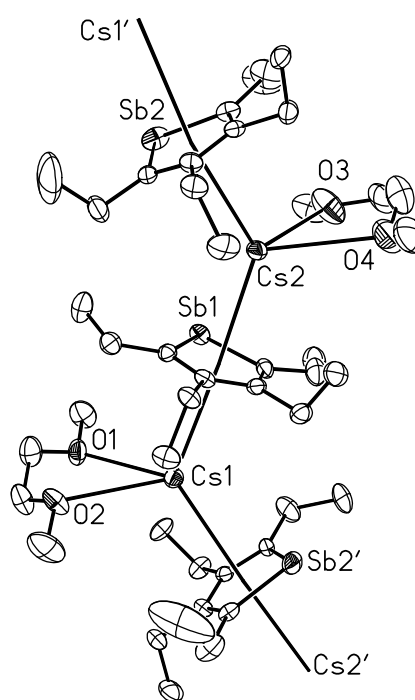


Abbildung II.21: Molekülstruktur des polymeren (DME)caesium 2,3,4,5-tetraethylstibolids (**17d**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, Wasserstoff-Atome werden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Cs1' wird durch $(x+0.5, -y+1.5, z-0.5)$ generiert, die anderen Atome mit Apostroph über die Symmetrieoperation $(x-0.5, -y+1.5, z+0.5)$. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sb1-C1 209.1(8), Sb1-C4 211.0(8), C1-C2 140(1), C2-C3 143(1), C3-C4 140(1), Sb2-C17 206.4(8), Sb2-C20 210.1(9), C17-C18 138(1), C18-C19 143(1), C19-C20 137(1), Cs1-Sb2' 377.56(9), Cs2-Sb1 377.52(9), Cs2-Sb2 377.8(1), Cs1-O1 310.5(6), Cs1-O2 321.4(7), Cs2-O3 304.7(6), Cs2-O4 328(1); Winkel [°]: $\text{Cs1}'\text{-Zent}_{\text{Sb2}}\text{-Cs2}$ 171.9, $\text{Zent}_{\text{Sb2}}\text{-Cs2-Zent}_{\text{Sb1}}$ 133.0, $\text{Cs2-Zent}_{\text{Sb1}}\text{-Cs1}$ 172.3, $\text{Zent}_{\text{Sb1}}\text{-Cs1-Zent}_{\text{Sb2}'}$ 126.0.

In Tab. II.11 sind die charakteristischen Bindungslängen zusammengefaßt. Die Molekülstrukturen der 2,3,4,5-Tetraethylarsolide und -stibolide des Rubidiums und Caesiums sind einander sehr ähnlich. Der Unterschied der Radien der Kationen Rb^+ und Cs^+ ist größer ($\Delta r(\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+) = 15$

pm) als der M-E^V-Bindungslängen-Unterschied der korrespondierenden Phospholide ($\Delta r = 11.9$ pm), Arsolide ($\Delta r = 11.5$ pm) und Stibolide ($\Delta r = 10.8$ pm). Diese Tatsache ist eine Konsequenz der Weichheit und der dadurch möglichen Deformation der großen Alkalimetallkationen. Ein Vergleich der K-E^V-Bindungslängen des Phospholids, Arsolids **16b** und Stibolids **17b** zeigt für das Phospholid eine unerwartet kleine K-P-Bindungslänge. Während das Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid [61] in linearen Ketten kristallisiert, erzwingen die größeren Pnictogenatome ein Aufweiten der Struktur, weshalb DME-Liganden an zwei von drei Kaliumatomen binden. Diese Vergrößerung der Koordinationssphäre der Metallatome führt zu einer unerwartet großen Verlängerung der K-As-Bindung. Ähnliche Betrachtungen können beim Gang von den Kaliumkomplexen zu den Rubidiumverbindungen, wo jedes Rb⁺-Atom von einem DME koordiniert wird, vorgenommen werden.

Abhängig von der Größe des Alkalimetalls findet man Komplexe ohne DME-Koliganden (K-PC₄Et₄) [61], eine DME-Koordination an nur einem Teil der Metallatome (**16b** und **17b** [32]) oder eine koordinative Absättigung jedes Metallzentrums mit zweizähligen Liganden (**16c**, **16d**, **17c** und **17d**). Die Größe der Metall- und Pnictogenatome bestimmt den Grad der Abwinkelung des eindimensionalen Polymers. Diese besitzen nicht nur die Möglichkeit zur Reduzierung der sterischen Spannung mittels Verlängerung der M-E^V-Bindung, sondern auch durch eine Vergrößerung des Winkels am Metallzentrum bzw. durch Variation des M-Zent_E-M-Winkels [Zent_E = Zentrum des Arsolid- (E = As) oder Stibolid-Liganden (E = Sb), definiert über dem Pnictogenatom und den vier Ringkohlenstoffatomen]. So werden zum Beispiel in **16c** für die Winkel Rb1-Zent_{As1}-Rb2^{``} und Rb1-Zent_{As2}-Rb2^{``} Werte von 163.4° und 170.6° beobachtet, während in **16d** ein größerer Cs-Zent_{As}-Cs^{``}-Winkel von 177.2° gemessen wird.

Der zweizählige DME-Ligand verhindert eine Interaktion der einzelnen Ketten. Zudem erreichen die Metallkationen eine vollständige sterische Absättigung über kurze Alkalimetall-Ethylkontakte (Literaturstelle über agostische Wechselwirkungen bei d⁰-Metallkomplexen: [62]). Steht zur Koordination nur der einzählige Ligand THF als Lewis-Base zur Verfügung, kann eine Verknüpfung der einzelnen Stränge beobachtet werden (z. B. im THF-Komplex des Kalium-2,3,4,5-tetraethylstibolids **17b** [32]).

Eine weitere Frage bezüglich derartiger Verbindungen betrifft die Aromatizität der Arsolide und Stibolide (die Aromatizität der Phospholide wird von theoretischen Betrachtungen gestützt [41, 42]). Das Ausmaß der Delokalisierung der negativen Ladung kann über einen Vergleich der endocyclischen C-C-Bindungslängen der 2,3,4,5-Tetraethylphospholide [61], -arsolide und -stibolide abgeschätzt werden. Ein geringerer Grad der Delokalisierung führt nicht nur zu einem

größeren Unterschied Δ ($\Delta = c-b$) zwischen der Bindungslänge b und c (Tab. II.12), sondern auch zu einer größeren negativen Ladung am Pnictogenatom E. Dies würde konsequenterweise zu E-C-Bindungslängen führen, die näher an einer Einfach- als an einer Doppelbindung liegen. Zu beobachten ist eine Vergrößerung von Δ mit der Größe des Pnictogenatoms E. Das ist eine Folge des immer größer werdenden p-Orbitals an E und das Ergebnis einer immer geringer werdenden Überlappung mit dem Kohlenstoff- π -Systems.

E		P	As	Sb
Na	a	176	189.1	211.6
	b	140	138.8	137.7
	c	143	143.3	145.6
	Δ (c-b)	3	4.5	7.9
K	a	176.0	189.3	209.7
	b	140.1	138.1	139
	c	142.7	143.2	145
	Δ (c-b)	2.6	5.1	6.0
Rb	a	177.0	190.4	210.0
	b	139.5	139.8	139.5
	c	143.4	143.1	146.2
	Δ (c-b)	3.9	3.3	6.7
Cs	a	176.7	188.3	209.2
	b	139.8	137.9	139
	c	141.6	143.9	143
	Δ (c-b)	1.8	6.0	4.0

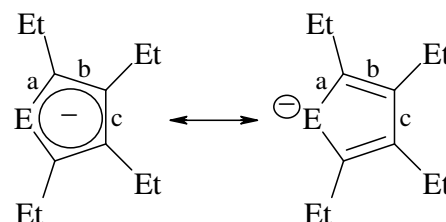


Tabelle II.12: Vergleich der endocyclischen Bindungslängen [pm] der 2,3,4,5-Tetraethylphospholide, -arsolide und -stibolide der schweren Alkalimetalle; Der Unterschied Δ zwischen den Bindungslängen b und c zeigen den Grad der Delokalisierung der negativen Ladung.

Deswegen sind die Sb-C-Bindungen (durchschnittliche Sb-C-Bindungslänge für **17a** bis **17d**: 210 pm) deutlich länger als für eine in einem substituierten 2,3-Distibabutadien [63] beobachtete Sb=C-Doppelbindung (206 pm), für Stibaethen H-Sb=CH₂ berechnete [64] oder in Stibabenzol gefundene (Stibinin, 205 pm) Sb-C-Mehrfachbindung [65]. Andererseits treten derartige Diskrepanzen ebenso bei den Phospholiden auf (durchschnittliche P-C-Bindungslänge: 176.4 pm, Tab. II.12); Im Vergleich zu Phosphaethen (167.3 pm [66]) und Phosphabenzol (Phosphinin: 173 pm [67]) werden für die Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide längere P-C-Bindungslängen

aufgefunden. Deshalb scheint der Unterschied Δ ein verlässliches Maß zur Abschätzung des Grades der Delokalisierung der negativen Ladung und für den Verlust an Aromatizität innerhalb des 6π -Aromaten zu sein.

1.4.4. Untersuchungen zur Reaktivität von Alkalimetallarsoliden und -stiboliden

1.4.4.1. Metathesereaktionen

1.4.4.1.1. Synthese

Die Versuche (s. Tab. II.13) werden auf ähnliche Weise bei RT durchgeführt wie bei der Darstellung der Verbindungen **10** und **11**.

Versuch	Edukt 1	Edukt 2	Verhältnis	Produkt(e)
9	K-Arsolid	AlBr ₃	2:1	✓ + As-As
10	K-Arsolid	InCl ₃	2:1	✓ + As-As
11	K-Arsolid	In[N(SiMe ₃) ₂] ₃	3:1	✓ + As-As
12	K-Arsolid	GaCl ₃	2:1	✓ + As-As
13	K-Stibolid	AlCl ₃	1:1	Sb-Sb

Tabelle II.13: Metathesereaktionen 9 bis 13 der Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide und -stibolide. As-As = Octaethyldiarsolyl; Sb-Sb = Octaethyldistibolyl.

Ein Häkchen (✓) kennzeichnet dabei wegen einer fehlenden Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig identifizierte Produkte. Wie zu erkennen ist, tritt die in Kapitel 1.3.6.2. angesprochene Problematik auf, nämlich die Bildung des Octaethyldiarsolyls und -distibolyls.

1.4.4.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die Spektren der in Tab. II.13 aufgeführten Versuche 9 bis 12 haben das für Pentole charakteristische Aussehen. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. II.14 zusammengefaßt.

Versuch	9 (Al-As)	10 (In-As)	11 (In-As)	12 (Ga-As)
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H:				
δ(CH ₃)	1.09	1.25	0.96	0.99
δ(CH ₃)	1.24	1.52	1.46	1.20
δ(CH ₂)	1.79	2.07	2.57	2.35
δ(CH ₂)	1.97	2.70	2.92	2.69
δ(LM)	1.47/3.55	3.14/3.32	3.10/3.25	1.49/3.53
	THF	DME	DME	THF
¹³ C{ ¹ H}:				
δ(CH ₃)	16.77	14.86	16.81	15.26
δ(CH ₃)	19.93	17.67	19.57	18.10
δ(CH ₂)	20.04	21.92	21.25	21.84
δ(CH ₂)	23.58	24.40	25.75	24.65
δ(C3/C4)	140.32	147.03	131.92	147.82
δ(C2/C5)	150.12	148.36	157.45	148.14
δ(LM)	25.51/67.51	58.24/71.80	58.28/71.67	25.48/67.50
	THF	DME	DME	THF

Tabelle II.14: NMR-Daten der Versuche 9 bis 12. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. As = Arsolid.

Im ¹H- als auch im ¹³C{¹H}-NMR-Experiment sind teilweise deutliche Unterschiede erkennbar. Interessanterweise sind dagegen die ¹³C{¹H}-NMR-Resonanzen der Umsetzungen 10 und 12 sehr ähnlich. Aufgrund des Fehlens von Kristallstrukturen und einer weiteren NMR-Sonde wie das Phosphoratom in den Phospholiden wird auf eine weitere Diskussion verzichtet.

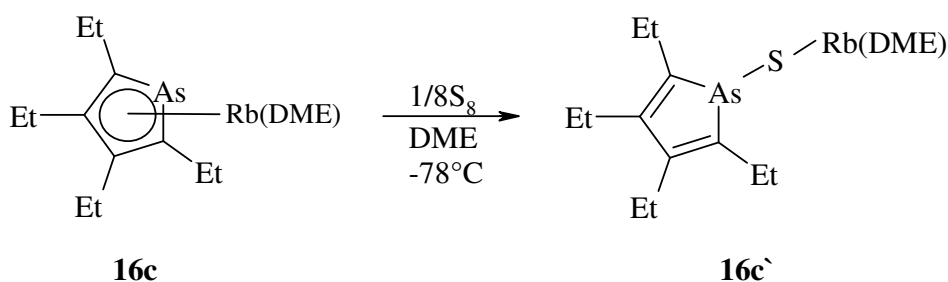
1.4.4.2. Schwefelinsertion

1.4.4.2.1. Einleitung

Insertionen von elementarem Schwefel oder Selen in eine E^V -Metall-Bindung (E^V = Element der fünften Hauptgruppe) wurden bisher in nur geringem Maße publiziert. So berichteten *Karsch und Mitarbeiter* 1992 von einem Einschub in eine Ge-P-Bindung [68], *Davies und Mitarbeiter* 2002 in eine Li-P-Bindung [69].

1.4.4.2.2. Synthese

Das (DME)rubidium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **16c** wird äquimolar mit Schwefel in DME bei -78°C umgesetzt (Gl. II.8). Nach fünf Tagen wird aufgearbeitet.



Gleichung II.8: Schwefelinsertion in das Rubidiumarsolid **16c**.

1.4.4.2.3. Spektroskopische Charakterisierung

Wie in Tab. II.15 deutlich zu sehen ist, erfahren die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen aufgrund des Schwefel-Einschubs eine erwartete Verschiebung hin zum höheren Feld. Das Metallatom ist nun weiter von dem Fünfring entfernt und hat somit einen geringeren Einfluß auf dessen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome. Auffällig ist dabei, daß diesem Trend die C3- und C4-Ringkohlenstoffatome nicht folgen, sondern deren Signale um fast 20 ppm im tieferen Feld erscheinen. Erwartungsgemäß hat der Schwefel-Einschub eine Lokalisierung der π -Elektronen zur Folge (vergleiche mit den NMR-Werten des Octaethyldiarsolyls).

	16c	16c^{a)}
Lösem.	[D ₈]THF	C ₆ D ₆
¹H:		
δ(CH ₃)	1.22	0.90
δ(CH ₃)	1.47	1.09
δ(CH ₂)	2.66	2.10
δ(CH ₂)	2.90	2.45
¹³C{¹H}:		
δ(CH ₃)	16.4	14.9
δ(CH ₃)	19.0	16.6
δ(CH ₂)	21.6	21.1
δ(CH ₂)	25.5	22.3
δ(C3,C4)	131.1	149.1
δ(C2,C5)	156.8	150.7

^{a)} Daten des 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyldiarsolyls: ¹H-NMR: δ = 1.01 (CH₃), 1.17 (CH₃), 2.25 (CH₂), 2.49 (CH₂);

¹³C{¹H}-NMR: δ = 15.28 (CH₃), 17.37 (CH₃), 21.4 (CH₂), 23.95 (CH₂), 147.34 (C3/C4), 149.34 (C2/C5).

Tabelle II.15: NMR-Daten des Produktes **16c'** der Schwefelinsertion und zum Vergleich die des Arsolids **16c**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

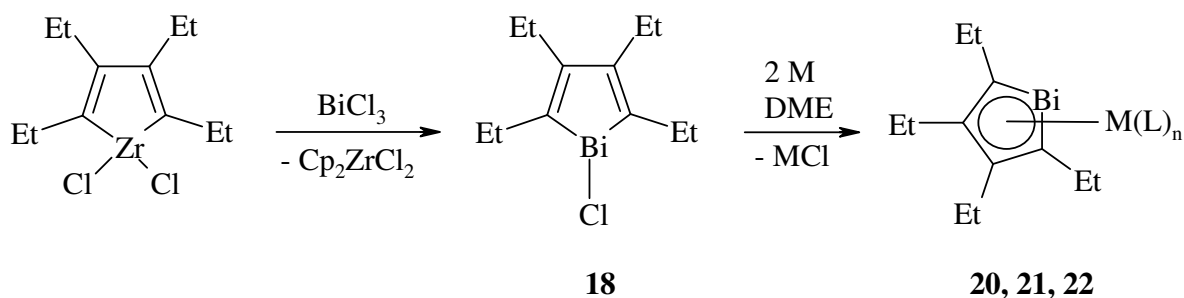
1.5. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylbismolide

1.5.1. Einleitung

Im Allgemeinen sind sich Stibol- und Bismolverbindungen sehr ähnlich, was sich auch in den bisher synthetisierten Molekülen zeigt. So fällt das 2,2',5,5'-Tetramethyldibismolyl [70] in Form grüner Kristalle an und zeigt thermochromes Verhalten. In der Kristallstruktur sind das Distibolyl und Dibismolyl in Stapeln angeordnet, wobei die Pentolyl-Einheiten *trans* zueinander stehen. Das über Metathese synthetisierte Eisen-bis(2,2',5,5'-tetramethylbismol) weist unerwarteterweise noch Bismutkontakte auf, erkennbar durch den im Vergleich zum 2,2',5,5'-Tetramethyldibismolyl nur um 3 pm aufgeweiteten Bi-Bi-Abstand [70]. Weitere Veröffentlichungen in dem bisher genannten Bereich sind in [71] zusammengestellt. Bisher sind jegliche Kristallstrukturen und NMR-Daten von Alkalimetallbismoliden unbekannt.

1.5.2. Synthese

Als Bismuttrihalogenid wird im Gegensatz zu früheren Versuchen [72] das Trichlorid eingesetzt. Das Chlorbismol **18** lässt sich nicht nur besser aufarbeiten als das Iodbismol **19**, die Reaktion verläuft zudem spektroskopisch gesehen sauberer. Das 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylbismol **18** wird dann weiter wie bei den vorherigen Pentolen mit den Alkalimetallen Natrium, Kalium und Caesium reduziert und es werden die Verbindungen **20** bis **22** erhalten (Gl. II.9).



Gleichung II.9: Synthese der Alkalimetallbismolide **20** (M = Na), **21** (M = K) und **22** (M = Cs).

1.5.3. Spektroskopische Charakterisierung

Wie der Tab. II.16 zu entnehmen ist, zeigen sich wie auch bisher die Unterschiede am deutlichsten bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werten der Ringkohlenstoffatome C2 bis C5. So werden deren Resonanzen mit abnehmender Elektronegativität bzw. zunehmender Größe des Halogens bzw. Metallatoms in den Tieffeldbereich verschoben, wobei die Differenz $\Delta\delta$ für die Bismolide ($\Delta\delta = 11$ (C3/C4) und 25 (C2/C5)) größer ausfällt als für die Bismole ($\Delta\delta = 5$ (C3/C4) und 12 (C2/C5)).

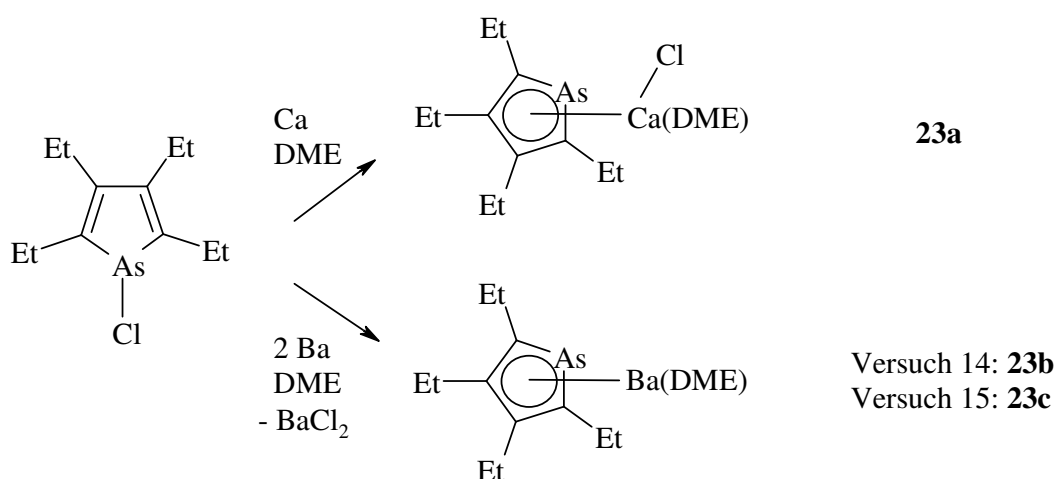
	Cl 18	I 19	Na (20)	K (21)	Cs (22)
Lösem.	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6
^1H :					
$\delta(\text{CH}_3)$	0.97	0.99	0.94	0.78	1.06
$\delta(\text{CH}_3)$	1.15	1.19	0.96	0.84	1.31
$\delta(\text{CH}_2)$	1.97	1.98	1.99	1.85	2.36
$\delta(\text{CH}_2)$	3.12	3.10	2.13	1.90	2.91
$\delta(\text{LM})$	1.54/3.50	1.45/3.52	3.06/3.16	3.26/3.42	3.11/3.29
	THF	THF	DME	DME	DME
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$:					
$\delta(\text{CH}_3)$	14.15	14.06	13.63	13.31	15.91
$\delta(\text{CH}_3)$	17.74	19.01	14.45	13.72	22.77
$\delta(\text{CH}_2)$	27.73	27.36	21.00	22.17	28.23
$\delta(\text{CH}_2)$	29.71	30.78	21.33	24.11	34.05
$\delta(\text{C3/C4})$	162.53	167.59	141.75	148.25	152.56
$\delta(\text{C2/C5})$	167.66	179.40	152.12	162.05	177.09
$\delta(\text{LM})$	25.49/67.46	25.55/67.57	58.33/71.22	58.05/71.74	58.00/71.66
	THF	THF	DME	DME	DME
$^{133}\text{Cs}\{^1\text{H}\}$:					-15.92

Tabelle II.16: Vergleich der NMR-Daten des Chlorbismols **18**, Iodbismols **19** und der Alkalimetallbismolide **20** bis **22**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

1.6. Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide

1.6.1. Einleitung und Synthese

Wie in Einleitung 1.3.1. bereits beschrieben, existieren bei den Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden die drei strukturellen Möglichkeiten **K** (ohne Halogenbrücke), **L** (mit Halogenbrücke) und **N** (σ -Metall-Phosphor-Bindung ohne Halogenbrücke). Für die Arsolide konnte zumindest mit der Synthese des (Dimethoxyethan-O,O')calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorids **23a** ein zu dem Calciumphospholid analoges Molekül hergestellt werden. Präparativ wird wie bei den Alkalimetallpentoliden (Kapitel 1.3.2.) vorgegangen (Gl. II.10).

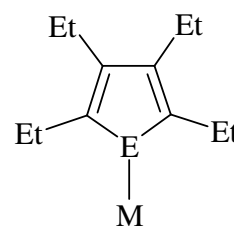


Gleichung II.10: Synthese der Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide **23a,b,c**.

1.6.2. Spektroskopische Charakterisierung

Der Gang vom Calciumphospholid zum -arsolid weist sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung auf (Tab. II.17), ein Trend, der auch bei den entsprechenden Alkalimetallpentoliden zu beobachten ist.

M/E	Ca/P ^{a)}	Ca/As (23a)	Ba/As(23b) Versuch 14	Ba/As (23c) Versuch 15
Löseem.	[D ₈]THF	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H:				
δ(CH ₃)	1.21	1.29	1.06	0.84
δ(CH ₃)	1.22	1.61	1.37	1.11
δ(CH ₂)	2.53	2.74	2.45	1.97
δ(CH ₂)	2.79	3.00	2.75	2.36
δ(LM)	1.76/3.62	3.13/3.30	3.11/3.29	3.13/3.33
	THF	DME	DME	DME
¹³ C{ ¹ H}:				
δ(CH ₃)	16.14	16.18	16.01	14.21
δ(CH ₃)	18.74	18.77	19.13	15.75
δ(CH ₂)	21.55	22.85	21.98	20.91
δ(CH ₂)	23.54	25.93	25.41	22.30
δ(C3/C4)	134.19	136.38	136.26	149.72
δ(C2/C5)	147.64	162.40	163.41	151.40
δ(LM)		58.51/71.82	58.29/71.81	58.45/71.97
		DME	DME	DME



^{a)} NMR-Daten des dimeren Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-2,3,4,5-tetraethyl-λ³-phospholidchlorids [23]

Tabelle II.17: NMR-Daten von **23a**, des analogen Phospholids und von zwei Bariumarsolidsynthesen aus den Versuchen 14 (**23b**) und 15 (**23c**). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Für die Versuche 14 und 15 mit Barium werden zwei unterschiedliche NMR-Spektren erhalten, wobei das von 14 bereits aus Arbeiten von *Gückel* bekannt ist [72]. Betrachtet man die NMR-Verschiebungen des dimeren Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-2,3,4,5-tetraethyl-λ³-phospholidchlorids und des Barium-bis(2,3,4,5-tetraethyl-λ³-phospholids) [23], dann sollte Versuch 14 zu dem gewünschten, Phospholid analogen, Verbindung geführt haben. Für Versuch 15 spricht dagegen eine durchgeführte Elementaranalyse.

1.6.3. Molekülstruktur von **23a**

Verbindung **23a** kristallisiert wie das Calciumphospholid als zentrosymmetrisches Dimer in der Raumgruppe P2₁/n. Das Calciumatom besitzt mit dem zweizähligen DME-Liganden und jeweils einem Chlor- und Arsolid-Liganden die gleiche Koordinationszahl 7 (für den Arsolidliganden

wird der Wert drei angenommen), die in einer quadratischen Pyramide als Koordinationspolyeder angeordnet sind, wobei in der apicalen Position der Arsolidligand aufzufinden ist (Abb. II.22). Der zentrale Ca_2Cl_2 -Vierring ist mit den Winkeln Ca1-C11-Ca1A von 95.8° und C11-Ca1-C11A von 84.2° zu einer Raute verzerrt, der Winkel $\text{Zent}_{\text{As}}-\text{Ca1-C11}$ mit 111.7° wird durch die sterischen Verhältnisse bestimmt.

Die Vergrößerung der Koordinationszahl am Calciumatom verglichen mit CaCl_2 (248.2 pm [73]) bewirkt hier ebenfalls eine Ca-Cl -Bindungsverlängerung wie beim Calciumphospholid (270.9 und 274.7 pm [72]) und beträgt 269.7 pm und 267.9 pm. Die Ca-O -Abstände zu dem neutralen DME-Ligand mit durchschnittlich 242.2 pm liegen hingegen im charakteristischen Bereich [74].

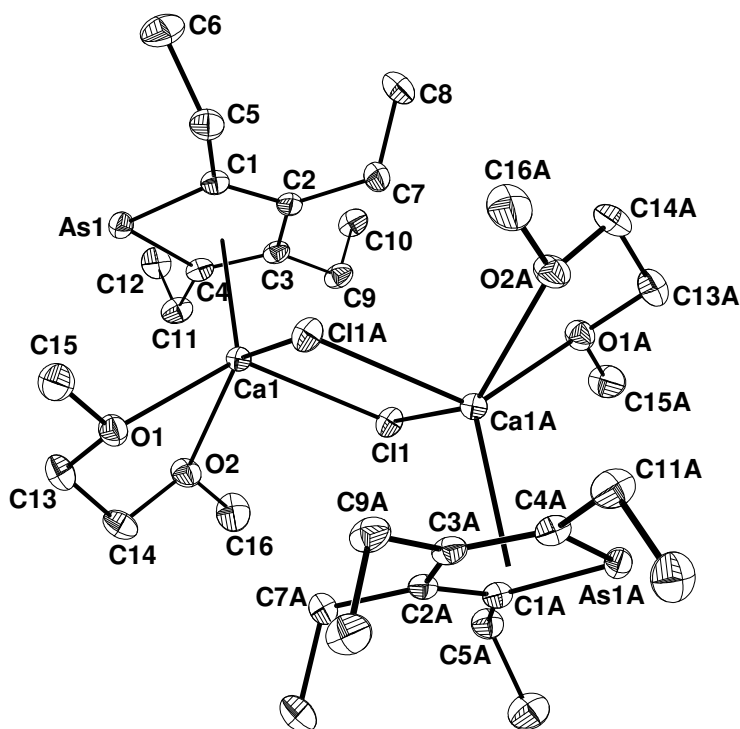


Abbildung II.22: Molekülstruktur des dimeren (Dimethoxyethan- O,O')calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorids (**23**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen werden die Wasserstoff-Atome nicht eingezeichnet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet (A: $2-x, -y, -z$). Bindungslängen [pm]: As1-Ca1 302.1(1) As-C1 189.0(2), C1-C2 139.3(4), C2-C3 144.9(4), C3-C4 139.3(3), As1-C4 189.0(3), Ca1-Cl1 269.7(1), Ca1-Cl1A 267.9(1), $\text{Ca1-Zent}_{\text{As1}}$ 246.7; Winkel [°]: Ca1-Cl1-Ca1A 95.8, Cl1-Ca1-Cl1A 84.2, $\text{Zent}_{\text{As1}}-\text{Ca1-Cl1}$ 111.7.

Der Wert für $\Delta = (c-b) = 5.6$ pm (eingeführt in Kapitel 1.4.3.) zeigt eine geringere Delokalisierung an, die mit der der Alkalimetallarsolide und der -stibolide vergleichbar ist.

Literatur zu Kapitel II. 1.

- [1] a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* **1986**, 27, 2829-2832.
b) D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* **1991**, 10, 825.
- [2] a) T. Takahashi, M. Murakami, M. Kunishige, M. Saburi, Y. Uchida, K. Kozawa, T. Uchida, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chemistry Letters* **1989**, 761-764.
b) T. Takahashi, Y. Nitto, M. Saburi, E. Negishi, *Chemistry Letters* **1990**, 2259-2262.
c) H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, C83.
- [3] a) L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 394.
b) P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1035-1042.
c) P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10264-10265.
d) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411-426.
- [4] S. Thanedar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 235, 65.
- [5] U. Rosenthal, A. Orff, M. Michaelik, H. Görls, V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1228-1230.
- [6] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1999**, 18, 3572-3578.
- [7] M. Horacek, V. Kupfer, U. Thewalt, P. Stepnicka, M. Polasek, K. Mach, *Organometallics* **1997**, 16, 4185-4191.
- [8] V. v. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 967-971.
- [9] Ausgewählte Beispiele für Ge und Sn:
a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2310-2312.
b) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880.
- [10] a) A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, *Organometallics* **1994**, 13, 4067.
b) U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 499, C7-C9.
c) C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* **1997**, 23, 4099-4102.
- [11] D. P. Hsu, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10394-10395.
- [12] J. Nakayama, R. Hasemi, K. Yoshimura, Y. Sugihara, S. Yamaoka, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4912-4924.

- [13] W. D. Liu, C. C. Chi, I. F. Pai, A. T. Wu, W. S. Chung, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9267-9275.
- [14] a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429-453 und dort zitierte Literatur.
b) J. J. Eisch, J. E. Galle, B. Shafii, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2342-2349.
- [15] L. D. Quin, J. Szewczyk, K. M. Szewczyk, A. T. McPhail, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3341-3347.
- [16] P. Le Goff, F. Mathey, L. Ricard, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4754-4758.
- [17] a) F. Mathey, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 585-593.
b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429-453.
c) F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1-52.
d) F. Mathey, *Science of Synthesis* **2002**, *9*, 553-600.
e) F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 15-20.
f) D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 27-51.
g) F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1616-1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578-1604 und dort zitierte Literatur.
- [18] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5025-5028.
- [19] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394-1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367-1368.
- [20] Ausgewählte Beispiele:
a) D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1501-1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1485-1486.
b) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3047-3051.
c) F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1993**, *12*, 19-26.
d) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 107-118.
e) H.-J. Gosink, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1306-1307.
f) T. Arliguie, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 293-297.
g) F. Nief, P. Riant, L. Ricard, P. Desmurs, D. Baudry-Barbier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1041-1045.
h) S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654-5660.

- i) S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 209-213.
- j) M. Visseaux, F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 139-144.
- [21] F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 642, 208-211.
- [22] M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1741-1750.
- [23] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, New York; **1988**; S. 278-279.
- [24] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3207-3214.
- [25] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Oxford University Press, **1975**; S. 734-737.
- [26] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, 16, 3855-3858.
- [27] S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, 15, 118-122.
- [28] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 1-6.
- [29] M. del Mar Conejo, R. Fernández, E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, C. Ruiz, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2025-2027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1949-1951.
- [30] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 588-600.
- [31] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
- [32] M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, 19, 2393-2396.
- [33] J. Chojnacki, E. Baum, I. Krossing, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1209-1212.
- [34] A. Schnepf, G. Stöber, D. Carmichael, F. Mathey, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1757-1759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1646-1649.
- [35] D. F. Matthew, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, H. Schnöckel, J. Steiner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 191-195.
- [36] X. Sava, M. Melaimi, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1378-1383.
- [37] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3143-3153.

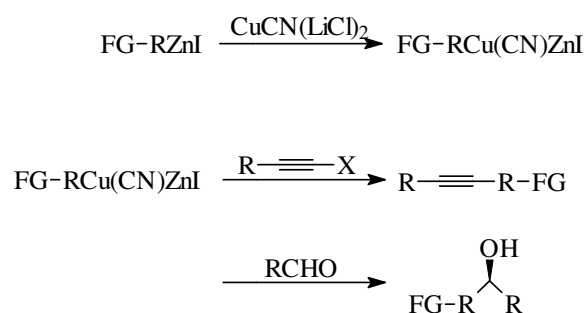
- [38] T. Douglas, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Polyhedron* **1990**, *9*, 329-333.
- [39] O. T. Beachley, Jr., T. D. Getman, R. U. Kirss, R. B. Hallock, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 751-754.
- [40] O. T. Beachley, Jr, M. T. Moss crop, M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 59-67.
- [41] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694-3698.
- [42] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008-1013.
- [43] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hoffmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 757-769.
- [44] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* **1988**, *7*, 921-926
- [45] C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1517-1529.
- [46] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 800-801.
- [47] A. J. Ashe, S. Al-Ahmad, A. Behrendt, C. Elschenbroich, S. Pilotek, D. B. Puranik, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2689-2698.
- [48] a) F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 770-771.
b) F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1989**, *8*, 1473-1477.
c) D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1167-1168.
d) R. Feher, F. H. Köhler, F. Nief, L. Ricard, S. Rossmayer, *Organometallics* **1997**, *16*, 4606-4610.
- [49] a) P. Gradoz, D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3047-3051.
b) H. J. Gosink, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1306-1307.
c) D. Baudry-Barbier, P. Desmurs, L. Ricard, P. Riant, F. Nief, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1041-1045.
d) F. Nief, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 891-904.
- [50] B. Fischer, P. Wijkens, J. Boersma, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 223-233.
- [51] a) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 165-173.
b) R. Fernandez, I. Resa, D. del Rio, E. Carmona, *Organometallics Com.* **2003**, *22*, 381-383.
- [52] R. H. Bowman, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2861-2862.

- [53] S. C. Sendlinger, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2453-2456.
- [54] G. Märkl, J. Advena, H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 303-304.
- [55] G. Thiollet, F. Mathey, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, L67-L68.
- [56] F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Commun.* **2002**, 1646-1647.
- [57] A. J. Ashe, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 207-209.
- [58] A. J. Ashe, T. R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C95-C98.
- [59] A. J. Ashe, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 1491-1496.
- [60] H. J. Breunig, M. E. Ghesner, E. Lork, *Chem. Commun.* **2003**, 274-275.
- [61] M. Westerhausen, M. W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2398-2407.
- [62] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816-1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1782-1806 und darin zitierte Literatur.
- [63] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 522-523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 492-493.
- [64] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372-375.
- [65] G. D. Fong, R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *70*, 197-208.
- [66] a) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513-515.
b) H. W. Kroto, J. F. Nixon, K. Ohno, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectr.* **1984**, *103*, 113-124.
- [67] T. C. Wong, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2840-2849.
- [68] G. Karsch, S. Baumgartner, J. Lachmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1333-1339.
- [69] R. P. Davies, M. G. Martinelli, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(2), 348-352 und darin zitierte Literatur.
- [70] A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, *Organometallics* **1992**, *11*(8), 2743-2745.
- [71] a) A. J. Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 197-201.
b) R. E. v. H. Spence, D. P. Hsu, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1992**, *11*, 3492-3493.
c) [9a], [47], [59].
- [72] C. Gückel, *Dissertation*, München, **2001**.
- [73] M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233.
- [74] a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89.
b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157.

2. Arylzinkverbindungen

2.1. Einleitung

Zinkorganische Verbindungen gehören zu den am längsten untersuchten Verbindungen der metallorganischen Chemie. Schon 1849 konnte *Frankland* beim Versuch, Ethylradikale herzustellen, die luftempfindlichen Zinkverbindungen Diethylzink und das Grignard-analoge Ethylzinkiodid isolieren [1]. In den folgenden Jahrzehnten wurden Zinkverbindungen als Alkylierungsmittel und später in spezifischen Reaktionen wie in der Reformatsky- bzw. Simmons-Smith-Reaktion verwendet [2]. Die Zinkverbindungen haben, obwohl mit den Grignardverbindungen reaktivere und besser handhabbare Alkylierungsreagenzien zur Verfügung stehen, nichts an Aktualität eingebüßt und haben in den letzten 15 Jahren wieder verstärkt in der organischen Synthese Einzug gehalten, seit bekannt wurde, daß die Reaktivität der Zinkverbindungen im Beisein von Nebengruppenmetallverbindungen drastisch gesteigert werden kann. So arbeiten *Knochel und Mitarbeiter* an Kupplungsreaktionen von Zinkreagenzien mit Kohlenstoff-Elektrophilen (Gl. II.11), wobei von Kupfer-Zink-Reagenzien ausgegangen wird [3].



Gleichung II.11: Reaktionsauswahl aus [3] von aktivierten Zinkorganyleen mit C-Elektrophilen. FG = Funktionelle Gruppe.

Organozinkverbindungen mit definierter Konfiguration werden von demselben Arbeitskreis in hoch stereoselektiven Synthesen mit sehr guten Ausbeuten verwendet [4], während *Srebnik und Mitarbeiter* diese zur Herstellung von 1,4-Diinen gebrauchen [5]. Ebenfalls von Interesse sind Zinkverbindungen für die Metallorganik zur Knüpfung neuer Kohlenstoff-Metall-Bindungen

mittels Transmetallierung. Zink wird heutzutage dem Quecksilber der Vorzug gegeben, obwohl diese Reaktionsführung nicht ohne Erfolg gewesen ist. So wurde auf diese Weise das bis zum Jahr 2000 einzige Dibenzylcalcium hergestellt [6]. Der geringe Fortschritt im Bereich von σ -gebundenen Erdalkalimetallverbindungen in den letzten Jahren liegt vor allem an deren hohen Reaktivität, ihrer geringen Löslichkeit und der geringen Verfügbarkeit geeigneter Edukte. Für eine Auswahl gut charakterisierter Verbindungen wird auf das Literaturverzeichnis verwiesen [7]. *Harder und Mitarbeiter* war es dann möglich, über Metathesereaktionen das Barium- und weitere Dibenzylverbindungen zu synthetisieren [8]. Die Gruppe *Ruhlandt-Senge* ist in diesem Kontext ebenfalls zu nennen [9]. Daneben wurden von ihnen Di- und Tribenzylderivate, Acetylide und „At“-Komplexe (s. auch *Westerhausen und Mitarbeiter* [10]) der schweren Erdalkalimetalle synthetisiert (Abb. II.23).

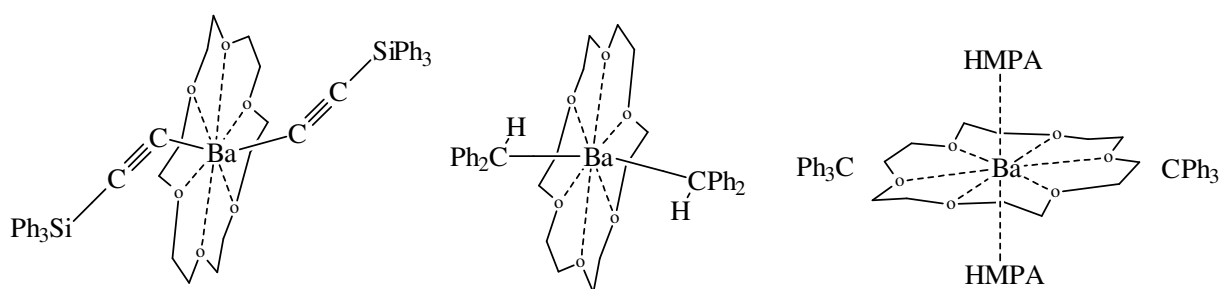
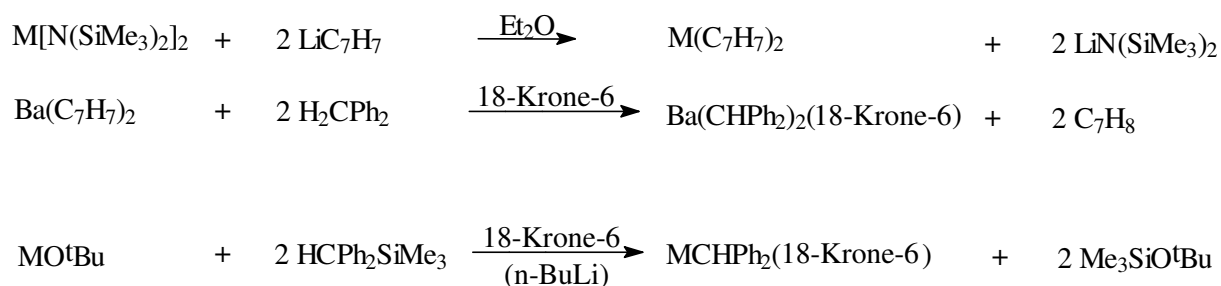


Abbildung II.23: Von *Ruhlandt-Senge und Mitarbeiter* veröffentlichte Strukturen [9].

Folgende Reagenzien werden als Alkalimetall-bzw. Erdalkalimetallquellen verwendet [8, 9]: Erdalkalimetalliodide, Alkalimetall-Erdalkalimetallalkoxide (z. B. Kalium-*tert*butylat), Erdalkalimetallamide (mit R = TMS) und das von *Harder und Mitarbeitern* hergestellte Dibenzylbarium [8], wobei die Hydrocarboneliminierung und die Desilylierung hervorgehoben werden sollen, da diese die neueren Wege zur Darstellung von Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen sind (Gl. II.12).



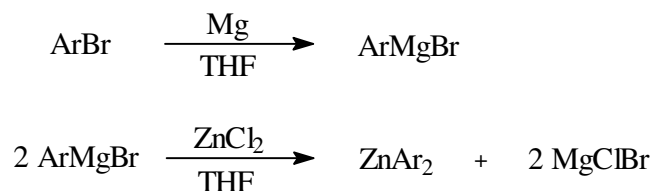
M = K, Rb, Cs, mit n-BuLi: M = Sr, Ba

Gleichung II.12: Hydrocarboneliminierung und Desilylierung [9].

Die im folgenden beschriebenen Zinkarylverbindungen werden über Salzeliminierung erhalten und weiter mit Metallen umgesetzt.

2.2. Synthese der Bisarylzinkverbindungen **24** und **25**

Um sowohl das Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink (Bismesitylzink bzw. Mes_2Zn) **24** als auch Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink (Bissupermesitylzink bzw. $^s\text{Mes}_2\text{Zn}$) **25** zu erhalten, wird von den jeweiligen Arylbromiden ausgegangen. Nach Darstellung der Grignard-Verbindungen mit aktiviertem Magnesium in THF werden diese bei -20°C mit wasserfreiem Zinkchlorid im Verhältnis 2:1 umgesetzt (Gl. II.13). Nach Aufarbeitung in Toluol erhält man bei -20°C farblose Kristalle, die entweder bei 195°C schmelzen (**24**) oder sich bei 260°C zersetzen (**25**).



Gleichung II.13: Synthese von **24** (Ar = Mes) und **25** (Ar = ^sMes).

Die Synthese von 1-Bromo-2,4,6-tri*tert*butylbenzol (Supermesitylbromid) gelingt über die Darstellung von 1,3,5-Tri*tert*butylbenzol [11] und darauffolgender Bromierung [12]. Ein Überschuß

an Arylgrignard führt laut *Dehnicke und Mitarbeiter* bei den Phenyl- und Mesitylderivaten zu Zinkaten [13].

2.3. Spektroskopische Charakterisierung

Bismesitylzink **24** liefert erwartungsgemäß ein ^1H -NMR-Spektrum, das die magnetische Äquivalenz entsprechender Wasserstoff-Gruppen für sowohl beide Mesitylliganden als auch beide ortho-Methylgruppen aufzeigt. Diese erscheinen bei einer Verschiebung von $\delta = 2.5$ und somit um 29 ppm ins tiefere Feld verschoben als die para-Methylgruppe (Tab. II.18). Das ist konform mit der Literaturstelle [14]. Das Singulett bei $\delta = 6.8$ läßt sich dann dem meta-Wasserstoffatom zuordnen.

	MesMgBr	24	25	$^s\text{Mes}_2\text{Mg}$
Lösem.	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6
^1H :				
$\delta(\text{p-CH}_3)$	2.19	2.21	1.44	1.43
$\delta(\text{o-CH}_3)$	2.51	2.50	1.25	1.48
$\delta(\text{m-H}_{\text{aryl}})$	6.75	6.79	7.32	7.57
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$:				
$\delta(\text{p-CH}_3)$	20.96	20.96	31.53	31.9
$\delta(\text{o-CH}_3)$	27.97	26.64	31.34	34.0
$\delta(\text{p-C}(\text{CH}_3)_3)$		-	33.87	34.9
$\delta(\text{o-C}(\text{CH}_3)_3)$		-	33.71	38.2
$\delta(\text{i-C}_{\text{aryl}})$	158.60	152.29	146.35	146.3
$\delta(\text{o-C}_{\text{aryl}})$	146.88	144.53	156.90	159.3
$\delta(\text{m-C}_{\text{aryl}})$	125.15	125.74	120.62	119.6
$\delta(\text{p-C}_{\text{aryl}})$	134.38	135.64	148.43	148.2

Tabelle II.18: NMR-Daten von MesMgBr, **24**, **25** und $^s\text{Mes}_2\text{Mg}$ [15]. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kommen die para- und ortho-Methylgruppen bei $\delta = 21.0$ und 26.6 in der gleichen Reihenfolge wie im ^1H -NMR mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2. Die Zuordnung und Lage der Ringkohlenstoffatome sind der Tab. II.18 zu entnehmen. Auffällig dabei ist, daß im Vergleich zum Edukt Mesitylmagnesiumbromid nur das ipso- und ortho-Ringatom

($\Delta_{\delta_{\text{ortho}}} = 2.4$ ppm; $\Delta_{\delta_{\text{ipso}}} = 6.3$ ppm) und die ortho-Methylgruppe mit $\Delta_{\delta} = 1.3$ ppm eine deutliche Verschiebung aufweisen. Die übrigen Signale erfahren trotz der deutlichen Änderung der chemischen Umgebung dagegen keine Verschiebung.

Wie bei **24** lassen sich in den ^1H - und den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **25** nur Singulets beobachten. Mehrere Unterschiede lassen sich aber feststellen: So liegen zwar nun die ortho- und para-*Tert*butylgruppen erwartungsgemäß im höheren Feld bei $\delta = 1.3$ und 1.4 , deren Reihenfolge ist aber nun vertauscht. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment sind diese bei $\delta = 31.5$ und 31.3 zu beobachten, die quartären Kohlenstoffatome geringfügig im höheren Feld bei $\delta = 33.9$ und 33.7 . Eine weitere Diskontinuität ist bei den Ringkohlenstoffatomen zu beobachten. Einerseits kommt das ipso-Kohlenstoffatom ($\delta = 146.4$) im höheren Feld als das ortho-Atom mit $\delta = 156.9$, andererseits erscheinen die Signale verglichen mit **24** deutlich verschoben.

Bei einem zusätzlichen Vergleich mit Bissupermesitylmagnesium zeigt sich, daß dessen Lagen der Resonanzen ähnlich denen von **25** sind. Größere Unterschiede werden nur bei den ortho-Methylgruppen, dem ortho-ständigen quartären Kohlenstoffatomen und dem ortho-Ringkohlenstoffatom ersichtlich (s. Tab. II.18), die allesamt ins tiefere Feld verschoben sind. Das kann mit der höheren Elektronegativität von Zink erklärt werden (Zn: 1.7; Mg: 1.3).

2.4. Molekülstrukturen von **24** und **25**

Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form farbloser Plättchen mit D_2 -Symmetrie, während Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink **25** mit der ebenfalls monoklinen Raumgruppe $C2/c$ zu beschreiben ist und bei 4°C farblose Nadel bildet.

Die in Abb. II.24 dargestellte Verbindung **24**, wobei die durch ein Inversionszentrum ($1-x, -y+1, -z+1$) erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A gekennzeichnet ist, kristallisiert solvensfrei. Dieses Ergebnis ist nach *Seidel und Bürger* davon unabhängig, in welchem Lösungsmittel gearbeitet wird [14]. Auch das Vorliegen dieser Substanz in monomeren Einheiten wurde von *Seidel und Bürger* bereits durch eine Molmassenbestimmung bestätigt [14]. Dieser Befund ist auf den sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückzuführen, da im Gegensatz dazu das Diphenylzink dimer mit zwei verbrückenden Phenylringen vorliegt [16]. Anzu-

merken ist dabei aber, daß auch das Bismesitylmangan [17], –eisen [18] und –cobalt [19] dimer vorliegen. Der Grund für die Erhöhung der Koordinationszahl ist hier in dem größeren Ionenradius von Mangan, Eisen und Cobalt begründet. Die Dimerstruktur läßt sich aber durch Zugabe von Donorlösungsmitteln leicht wieder aufbrechen [18].

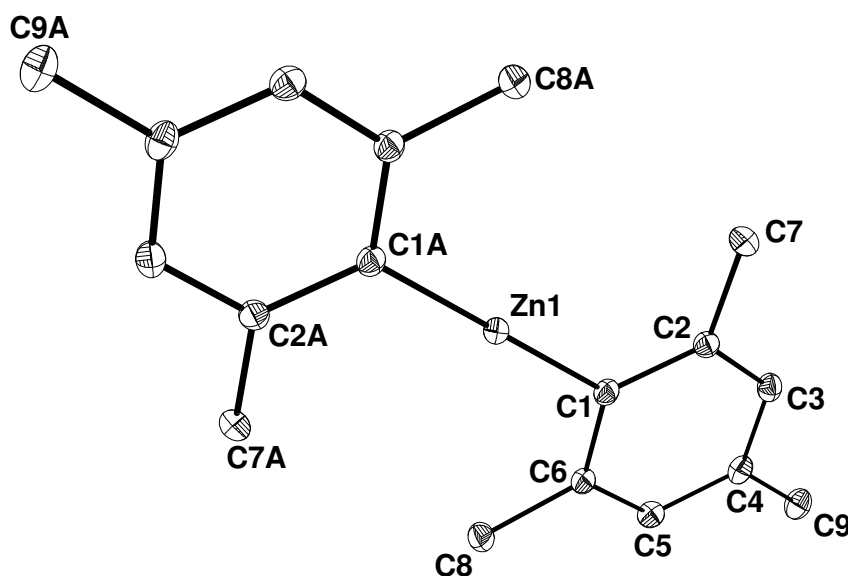


Abbildung II.24: Perspektivische ORTEP-Darstellung von **24**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-C1 193.9(4), C4-C9 150.7(2), C6-C8 151.3(2); Winkel [°]: C1-Zn1-C1(A) 180.0, C2-C1-C6 117.8(1), C1-C2-C7 119.9(1), C3-C4-C9 121.6(1).

Die Zn-C-Bindungslänge von 193.9 pm ist vergleichbar mit anderen monomeren Zinkdialkylspezies. Die Triarylzinkate $[\text{ZnPh}_3]^-$ und $[\text{ZnMes}_3]^-$ [13] zeigen jedoch durchschnittliche Bindungslängen von 200.7 und 203.4 pm. Die Verlängerung ist eine Konsequenz der negativen Ladung und der größeren Koordinationszahl von drei am Metallzentrum.

Mit einem Torsionswinkel von 0° der Arylgruppen zueinander und einem $\text{C}_{\text{Mes}}\text{-Zn-C}_{\text{Mes}}$ -Bindungswinkel von 180° (Tab. II.19) ist die Struktur von **24** völlig planar und entspricht damit dem Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]quecksilber (**R**) von *Roesky und Mitarbeitern* [20]. Dagegen sind die Strukturen von Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]zink mit einem Torsionswinkel von 67.1° und einem $\text{C}_{\text{Mes}}\text{-Zn-C}_{\text{Mes}}$ -Winkel von 170° [20] (**S**), das Bis[2,6-bis(methyl)phenyl]quecksilber mit 58.9° ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-Zn-C}_{\text{Ar}}$: 178.0°) [21] (**T**) und die Magnesiumarylverbindungen (mit Ar =

Mes, Ph^{iPr}) von *Power* [22] (**U** und **V**) anzuführen. Der Befund, daß im Gegensatz zu **24** bei **S** eine gegenseitige Verdrehung der Arylliganden und am Zentralatom ein Winkel abweichend von 180° auftritt, läßt sich mit Hilfe des Abbaus von sterischer Spannung und elektrostatischer Abstoßung erklären. Für **R** sollte deshalb ebenfalls eine Torsion auffindbar sein. Dem wirkt aber eine sehr große Hg-C_{Ar}-Bindungslänge von 215 pm [20] entgegen, die für die Planarität des Moleküls verantwortlich ist.

Diese Ergebnisse und weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24** werden in der folgenden Tab. II.19 zusammengefaßt.

Verbindung	d(M-C _{Mes}) [pm]	C _{Mes} -M-C _{Mes} [°]	Mes-Mes [°]	Lit.
24	193.9(4)	180	0	
R [HgMes ₂ (CF ₃)]	215	180	0	[20]
S [ZnMes ₂ (CF ₃)]	195.0(3)	170.0(1)	67.1	[20]
T [HgPh(2,6-Me)]	209	178.0(4)	58.9	[21]
U MgMes ₂ (THF) ₂	217.4(3)	118.8(1)	-	[22]
[MnMes ₂] ₃ ^{a)}	212/222	122/130	-	[17]
[FeMes ₂] ₂	202/210	104/124	-	[18]

^{a)} Werte nur für die beiden endständigen Gruppen

Tabelle II.19: Strukturdaten von Bismesityl-M(II)-Verbindungen.

Anders als bei Verbindung **24** besitzt das Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink **25** eine durch das Zinkatom verlaufende C₂-Achse (A: -x+1, y, -z+1/2+1). Verbindung **25** liegt monomer ohne Koordination von Lösungsmittelmolekülen vor. Der sterische Anspruch weitet dabei die Zn-C-Bindung nur auf 194.5(6) pm. Im Gegensatz zu **24** ist das Molekül nicht planar und es wird ein C_{sMes}-Zn-C_{sMes}-Winkel von 165.9(3)° beobachtet (Abb. II.25).

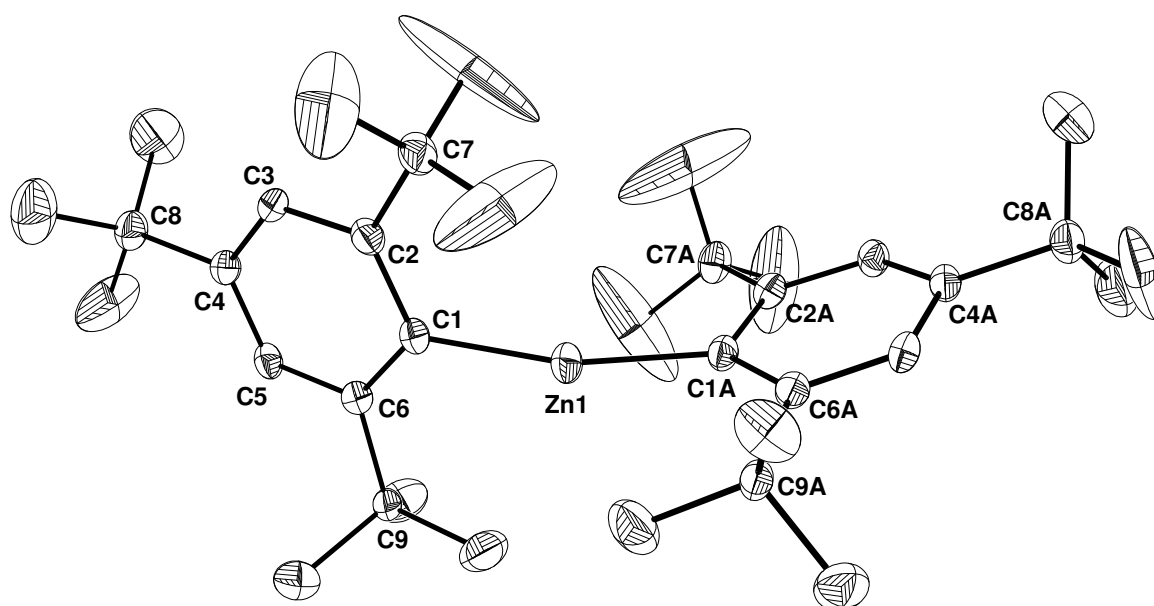


Abbildung II.25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **25**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-C1 194.5(6), C2-C7 152.9(8), C4-C8 152.6(8); Winkel [°]: C1-Zn1-C1(A) 165.9(3), C2-C1-C6 116.5(5), C1-C2-C7 123.6(5), C1-C6-C9 124.6(5).

Die Supermesitylliganden sind mit 70.9° sterisch günstig auf Lücke zueinander orientiert und das ipso-Kohlenstoffatom C1 ist nicht mehr planar koordiniert (Winkelsumme: 358.5°). Diese Abweichung von einer planaren Umgebung führt zu einem Winkel von $164.3(1)^\circ$ zwischen der Zn1-C1-Bindung und dem C1-C4-Vektor der Phenylgruppe. Das C1-Atom wird zum Zn1 gezogen, woraus ein kleiner Winkel für C2-C1-C6 von 116.5° resultiert, mehr als 1° kleiner als der beobachtete Wert bei Dimesitylzink **24**. Zudem werden die *Tert*butylgruppen in ortho-Position vom Zinkatom weggeschoben, was eine Aufweitung der Winkel C1-C2-C7 (123.7°) und C1-C6-C9 (124.9°) zur Folge hat. Die ortho-Kohlenstoffatome behalten dabei ihre planare Umgebung. Dieselbe Beobachtung ist bei dem para-Kohlenstoffatom C4 möglich. Der endocyclische Winkel ist hier ebenfalls kleiner als der bei **24**. Neben Bissupermesitylgermanium [23] und -zinn [24] besitzen die von Power und Mitarbeitern synthetisierten Magnesium-, Mangan- und Eisen-analogen Verbindungen [15] eine ähnliche Struktur, was verglichen mit **24** aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Supermesitylgruppen verständlich ist. Ausgewählte Strukturparameter inklusive der Quecksilberverbindung [26] sind in der Tab. II.20 zusammengefaßt.

Verbindung	d(M-C _{sMes}) [pm]	C _{sMes} -M-C _{sMes} [°]	^s Mes- ^s Mes [°]	Lit.
25	194.5(6)	165.9(3)	70.9	
Mg ^s Mes ₂	211.9	158.35(10)	73.3	[15]
Ge ^s Mes ₂	207.2	108.0(2)	43.2	[23]
Sn ^s Mes ₂	226.1	103.6(1)	~30	[24]
Mn ^s Mes ₂	210.8(2)	159.66(19)	74.5	[15]
Fe ^s Mes ₂	205.8(4)	157.9(2)	75.5	[15]
Hg ^s Mes ₂	208.0	173.4	70.8	[25]

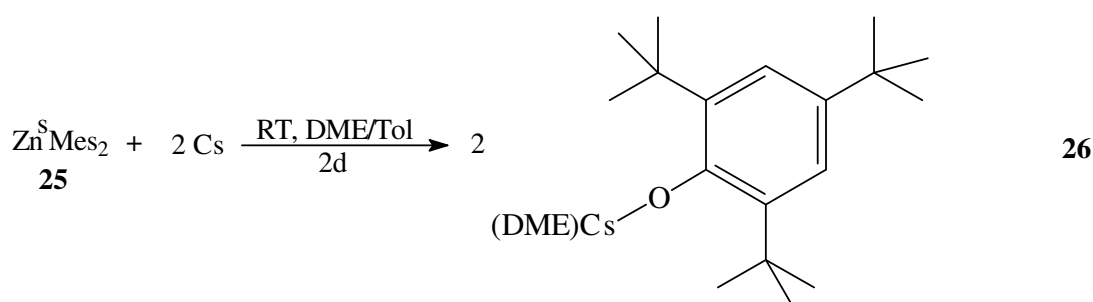
Tabelle II.20: Strukturdaten von Bissupermesityl-M(II)-Verbindungen.

Auffällig bei deren Betrachtung sind die kleinen Torsionswinkel des Germylens und des Stannylens, die aber über das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar erklärbar sind.

2.5. Transmetallierung von **24** und **25**

2.5.1. Synthese

Zur Untersuchung, ob die Verbindungen **24** und **25** sich vollständig oder nur teilweise transmetallieren lassen, wird einerseits **24** mit destillierten Calcium in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und DME (Gl. II.14), andererseits **25** mit Caesium in einem Gemisch aus DME und Toluol bei RT umgesetzt (Versuch 16). Während letztere Reaktion schon nach zwei Tagen aufgearbeitet werden kann, liegt die Reaktionsdauer bei der Reaktion mit Calcium bei 20 Tagen. Bei 4°C kristallisiert mit Verbindung **26** ein substituiertes Caesiumphenolat in Form farbloser Prismen. Weil unter Luftausschluß gearbeitet wird, liegt die Herkunft des Sauerstoffs in einer Etherspaltung, die bei derart reaktiven Substanzen häufig beobachtet wird [9].



Gleichung II.14: Umsetzung von **24** und **25** mit den Metallen Calcium und Caesium.

2.5.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten der in Kapitel 2.5.1. besprochenen Versuche sind der Tab. II.21 zu entnehmen.

	24	Versuch 16	25	26
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	[D ₈]THF
¹H:				
δ(p-CH ₃)	2.21	2.33	1.44	1.34
δ(o-CH ₃)	2.50	2.51	1.25	1.33
δ(m-H _{Aryl})	6.79	6.91	7.32	7.26
¹³C{¹H}:				
δ(p-CH ₃)	20.96	21.07	31.53	32.06
δ(o-CH ₃)	26.64	27.89	31.34	31.13
δ(p-C(CH ₃) ₃)	-	-	33.87	35.15
δ(o-C(CH ₃) ₃)	-	-	33.71	34.68
δ(i-C _{Aryl})	152.29	163.06	146.35	168.04
δ(o-C _{Aryl})	144.53	146.59	156.90	149.70
δ(m-C _{Aryl})	125.74	124.90	120.62	119.11
δ(p-C _{Aryl})	135.64	133.64	148.43	134.47
¹³³Cs{¹H}:				43.94

Tabelle II.21: NMR-Daten aus Versuch 16, (⁶MesO)Cs **26** und von **24** und **25** zum Vergleich. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Bei dem Transmetallierungsversuch 16 mit Calcium ist eine Reaktion im ¹³C{¹H}-NMR-Experiment deutlicher erkennbar als im ¹H-NMR-Spektrum. Tieffeldverschoben sind bis auf die meta- und para-Methylgruppen bzgl. Bismesitylzink **24** alle Resonanzen, was bei einem Einschub eines elektropositiveren Metalls verständlich wird. Erwartungsgemäß ist die Verschiebung von δ = 152.3 auf δ = 163.1 ppm mit Δ_δ ≈ 11 ppm des ipso-Ringkohlenstoffatoms am größten. Für eine Entscheidung, ob ein Zinkat oder eine reine Calciumarylverbindung synthetisiert wurde, ist aufgrund fehlender, bereits veröffentlichter, Vergleichssubstanzen noch nicht möglich.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **26** zeigen zwar deutliche Verschiebungen, ein Trend ist aber, verglichen mit **25**, nicht erkennbar. Die Verschiebung des ipso-Kohlenstoffatoms um Δ_δ ≈ 20 ppm ins Tieffeld fällt hier aufgrund des Sauerstoffeinschubs am Arylring noch größer aus als bei Versuch 16.

2.5.2. Molekülstruktur von **26**

Wie aus Abb. II.26 zu erkennen ist, liegt die Verbindung **26** als ein *Tert*butyl-substituiertes Caesiumphenolat vor.

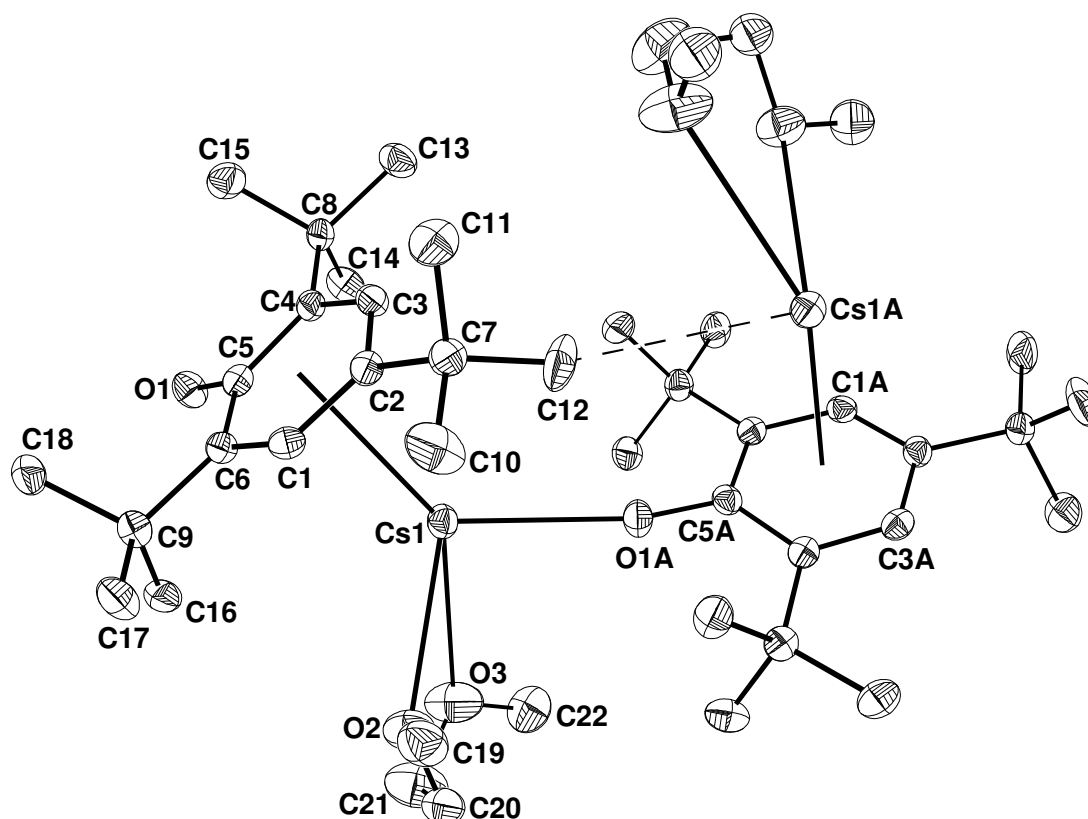


Abbildung II.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **26**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Cs1(A)-O1 276.7(3), Cs1-Zent_{Ar} 322.2, Cs1-C12(A) 359.6(5), Cs1-O2 303.3(3), Cs1-O3 320.4(4), Cs1-C1 349.5(4), Cs1-C2 354.4(4), Cs1-C5 345.9(4), C5-O1 131.2(5), C2-C7 153.9(5), C6-C9 154.9(6); Winkel [°]: O1-C5-C2 176.8(9), C1-C4-C8 176.3(3), C5-C2-C7 177.9, C3-C6-C9 177.8(1), O1-C5-C6 121.0(3), C1-C2-C7 123.5(4), C5-C6-C9 120.0(3).

Das Caesiumatom Cs1 liegt mittig über dem aromatischen Ring und ist dabei nicht nur η^6 gebunden, sondern auch η^1 an dem Sauerstoffatom des benachbarten Supermesitylringes. Damit bilden sich eindimensionale Stränge in Richtung der a-Achse aus, in denen die Moleküle derart liegen, daß die Caesiumatome im Innenbereich einer organischen Hülle aus dem Supermesityloxidli-

ganden liegen (Abb. II.27). Die Arylebenen aus den beiden organischen Schichten sind dabei gegeneinander verdreht.

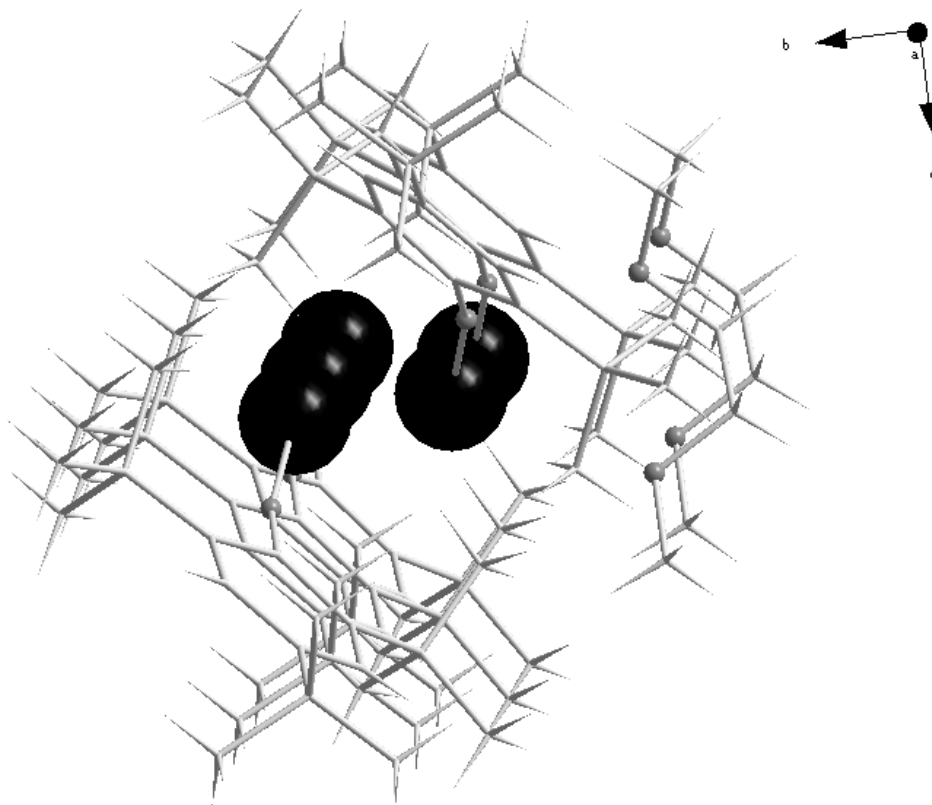


Abbildung II.27: Struktur eines Stranges von Verbindung 26.

Die Koordinationssphäre wird nicht nur mit DME vervollständigt, sondern auch durch die Wechselwirkung zu einer *Tert*butyl-Gruppe (in Abb. II.26 ist die Wechselwirkung zwischen C12 und Cs1A zu sehen). Dabei betragen die Bindungslängen von Caesium zum η^6 -gebundenen Supermesityloxidliganden 322.2 pm, zum Sauerstoffatom des nächsten Liganden 276.7(3) pm und zu den Sauerstoffatomen des DME-Moleküls 320.4(4) bzw. 303.3(3) pm. Die durchschnittlichen Bindungslängen im Kohlenstoffring liegt im Bereich von 138.4(6) bis 142.7(5) pm und die zu den *Tert*butylgruppen bei 153.8 pm. Die C5-O1-Bindungslänge von 131.2(5) pm liegt im Rahmen der Standardabweichung im üblichen Bereich für Phenolverbindungen [26].

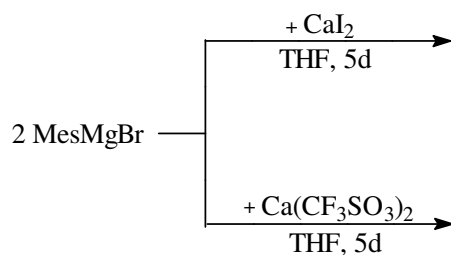
Das Caesiumatom wirkt nur in geringem Maße auf die Planarität des Arylringes ein. So zeichnen sich die Winkel O1-C5-C2 mit 176.8(9)°, C1-C4-C8 (176.3(3)°, C5-C2-C7 (177.9°) und C3-C6-C9 mit 177.8(1)° durch eine nur geringe Abweichung vom 180°-Winkel aus.

Dieses Phenolat zeigt einerseits, daß mit Alkalimetallen eine vollständige Transmetallierung möglich ist, andererseits aber auch die enorme Reaktivität derartiger Verbindungen.

2.6. Metathesereaktionen mit Mesitylmagnesiumbromid

2.6.1. Synthese

Mesitylmagnesiumbromid wird sowohl mit wasserfreiem Calciumiodid (Versuch 17) als auch mit Calciumtrifluormethansulfonat (Versuch 18) in THF bei RT umgesetzt. Nach fünf Tagen ist die Reaktion beendet. Man erhält jeweils einen gelblichen Feststoff (Gl. II.15).



Gleichung II.15: Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit zwei verschiedenen Calciumsalzen (Versuche 17 und 18).

2.6.2. Spektroskopische Charakterisierung

Wie aus Tab. II.22 ersichtlich wird, ist in den beiden Versuchen das gleiche Produkt entstanden wie bei dem Transmetallierungsversuch aus 2.5.1..Weitere Schlüsse auf die exakte Beschaffenheit des Produktes können hier auch wegen fehlender veröffentlichter $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von Calcium-Aryl-Verbindungen nicht gezogen werden.

	MesMgBr	Versuch 16	Versuch 17	Versuch 18
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H:				
δ(p-CH ₃)	2.19	2.33	2.28	2.31
δ(o-CH ₃)	2.51	2.51	2.51	2.52
δ(m-H _{aryl})	6.75	6.91	6.86	6.89
¹³ C{ ¹ H}:				
δ(p-CH ₃)	20.96	21.07	20.90	21.23
δ(o-CH ₃)	27.97	27.89	27.68	27.66
δ(i-C _{aryl})	158.60	163.06	163.60	163.64
δ(o-C _{aryl})	146.88	146.59	146.65	146.71
δ(m-C _{aryl})	125.15	124.90	124.81	124.87
δ(p-C _{aryl})	134.38	133.64	133.20	133.26

Tabelle II.22: NMR-Daten von MesMgBr, dem Transmetallierungsversuch aus Kapitel 2.5.1. und den Versuchen 16 und 17 aus Kapitel 2.6.1. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Literatur zu Kapitel II. 2.

- [1] a) E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1848-9**, 263.
b) Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100. Auflage, **1985**, de Gruyter, Berlin.
c) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, 3. Auflage, **1993**, Teubner, Stuttgart.
- [2] a) A. Freund, *Lieb. Ann. Chem.* **1861**, 118, 1.
b) R. Rieth, F. Beilstein, *Lieb. Ann. Chem.* **1863**, 126, 248.
c) G. Wagner, A. Saytzeff, *Lieb. Ann. Chem.* **1875**, 175, 361.
d) D. Pawlow, *Lieb. Ann. Chem.* **1877**, 188, 130.
e) S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1210.
f) S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2842.
g) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323.
h) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 80, 4256.
- [3] P. Knochel, F. Langer, A. Longeau, M. Rottländer, T. Stüdemann, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1021-1027.
- [4] a) A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39(19), 2294-2297.
b) E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2001**, 3(1), 127-130.
c) M. I. Calaza, E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2003**, 5(7), 1059-1061.
- [5] K. A. Agrios, M. Srebnik, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5468-5472.
- [6] K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1978**, 2, 577.
- [7] a) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724.
b) J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2003.
c) M. G. Gardiner, C. L. Raston, H. Viebrock, *Chem. Commun.*, **1996**, 1795-1796.
d) C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1961.
e) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241.
f) M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, 18, 2491.
- [8] a) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010-5015.
b) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, 20, 1044-1046.

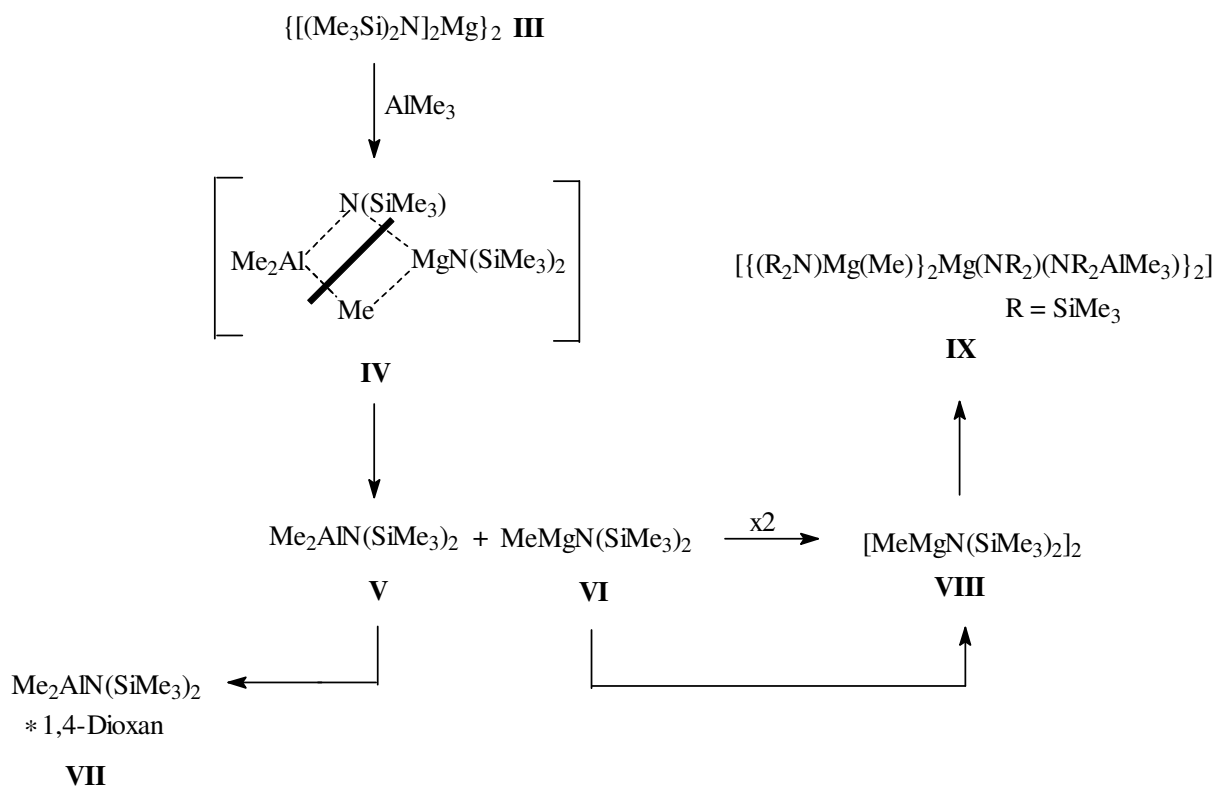
- c) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2002**, *21*, 2268-2274.
- [9] a) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, *111*(3), 365-367.
b) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761-2774.
c) J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics*. **2003**, *22*, 4933-4937.
d) J. S. Alexander, D. G. Allis, B. S. Hudson, K. Ruhlandt-Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15002-15003.
- [10] a) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1993**, *619*, 675-689.
b) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z. Naturforschung* **1994**, *49b*, 199-210.
c) M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereeder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, *20*, 893-899.
- [11] J. M. A. Baas, H. van Bekkum, M. A. Höfnagel, B. M. Wepster, *Recueil.* **1969**, *88*, 1110-1114.
- [12] S. R. Ditto, R. C. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*(5), 894-896.
- [13] M. Krieger, G. Geiseler, K. Harms, J. Merle, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1387-1388.
- [14] W. Seidel, I. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *473*, 166-170.
- [15] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Organometallics* **1995**, *14*, 3264-3267.
- [16] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkermann, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1990**, *9*, 2243-2247.
- [17] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Gustani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 933, 1128-1129.
- [18] H. Müller, W. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 133-136.
- [19] K. H. Theopold, J. Silvestre, E. K. Byrne, D. S. Richeson, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2001.
- [20] S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 192-195.
- [21] D. Liptak, W. H. Ilsley, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 339.
- [22] K. M. Waggoner, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 3209-3214.
- [23] P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 741-746.
- [24] M. Weidebruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chemie* **1994**, *18*, 106.
- [25] J. C. Huffman, W. A. Nugent, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*(9), 2749-2755.

[26] F. H. Allen, O. Kenard, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. II* **1987**, 1-19.

II. 3. Heterobimetallische Verbindungen

3.1. Einleitung

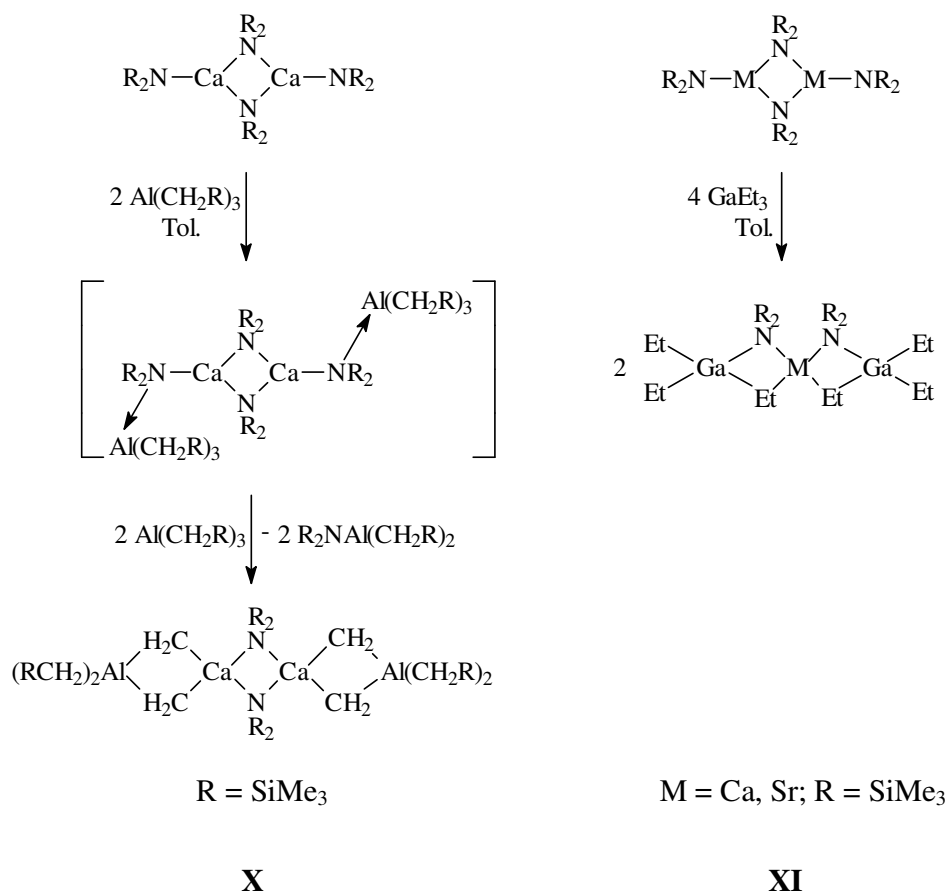
Während im vorherigen Kapitel Wege vorgestellt wurden, über gängige Methoden wie Metallierung oder Transmetallierung Erdalkalimetall-Kohlenstoffbindungen zu knüpfen, so wird hier versucht, über Lewis-Säure-Base Addukte einen Zugang zu M-C-Bindungen zu finden. Die Arbeitsgruppe von *Her* (1994) [1] schlug einen Mechanismus für eine Reaktion von Magnesiumamid (**III**) mit Trimethylalan nach Gl. II.16 vor, bei dem die Bildung von Methylmagnesium-Fragmenten erklärt wurde.



Gleichung II.16: Reaktion nach *Her* [1] mit angedeuteter Spaltung des Moleküls **IV**.

Verbindung (**VII**) und (**VIII**) werden kristallin erhalten. Von Interesse ist dabei das postulierte heterobimetallische Intermediat (**IV**), das als thermisch instabil beschrieben wurde.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend führten *Westerhausen und Mitarbeiter* diverse Untersuchungen durch, wobei Verbindungen des Typs (IV) hergestellt wurden, die dann zu Erdalkalimetallalkylen umgewandelt werden sollten. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktion von solvensfreien Erdalkalimetallamiden mit Trielalkylen je nach Art des Alkylrestes entweder nur teilweise das gewünschte Ergebnis liefert [2] oder aber auf der Stufe von (IV) [3] schon beendet ist (Gl. II.17).



Gleichung II.17: Ergebnisse von *Westerhausen und Mitarbeitern* [2, 3].

Weitere Versuche von *Her* und *Westerhausen* zeigten bisher die postulierte Abspaltung des Trielamids an und erlaubten die Isolierung des Tetraalkylalanats **X** [1, 2]. Wird Triethylgallan anstelle des Tris(trimethylsilylmethyl)alans mit Erdalkalimetallamiden umgesetzt, so werden die Lewis-Säure-Base-Addukte **XI** erhalten [3]. Eine Weiterreaktion wird auch nach starkem Erwärmen nicht beobachtet.

Grundsätzlich lassen sich heterobimetallische Substanzen in acyclische und cyclische Verbindungen einteilen, während die cyclischen häufig zu Käfigverbindungen aggregieren (Abb. II.28). Ein Beispiel für eine acyclische Heterobimetallverbindung ist das erst kürzlich von *Wright und Mitarbeitern* publizierte $[\{\eta^5\text{-Cp}\}_2\text{Pb}(\mu\text{:}\eta^5\text{-Cp})\text{K}]\cdot 2\text{THF}$ **R** [4], für eine cyclische die Ytterbiumverbindung $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2[\text{AlMe}_3]_2$ **S** [5]. Wie von *Mulvey und Mitarbeiter* berichtet, bilden Gemische aus Alkalimetallamiden und Magnesium- oder Zinkbisamiden „inverse Kronenether“ **T**, die in der Lage sind, einerseits als Superbase und andererseits als Wirtsmoleküle zu fungieren. So wurden Sauerstoff-, Hydrid- und Aryleinschlüsse beschrieben [6]. Aromaten wie Benzol oder Toluol wurden dabei doppelt deprotoniert.

In Rahmen dieser Arbeit sind besonders die Vierringe wie **S**, das Tetraanion **W** der Arbeitsgruppe *Wright* [7] oder das mit Alkali- und Erdalkalimetall gemischte Amid **U** [8] von Interesse, welches aus einem Gemisch von Benzylkalium, Dibutylmagnesium und LDA zugänglich ist.

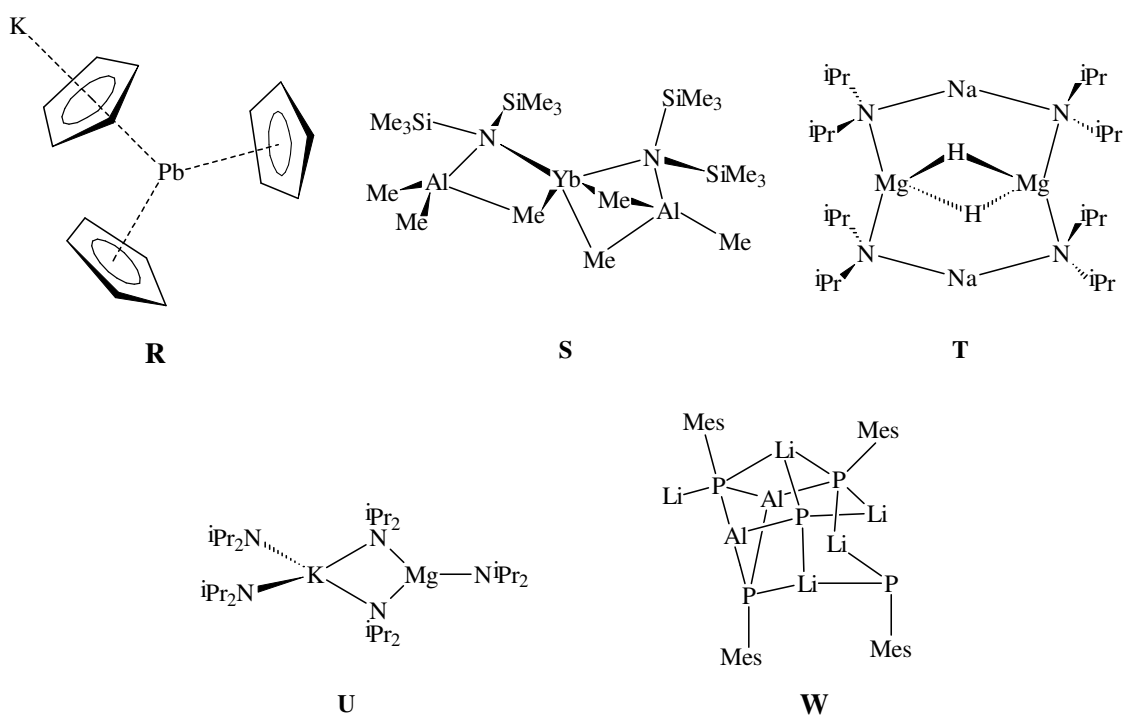
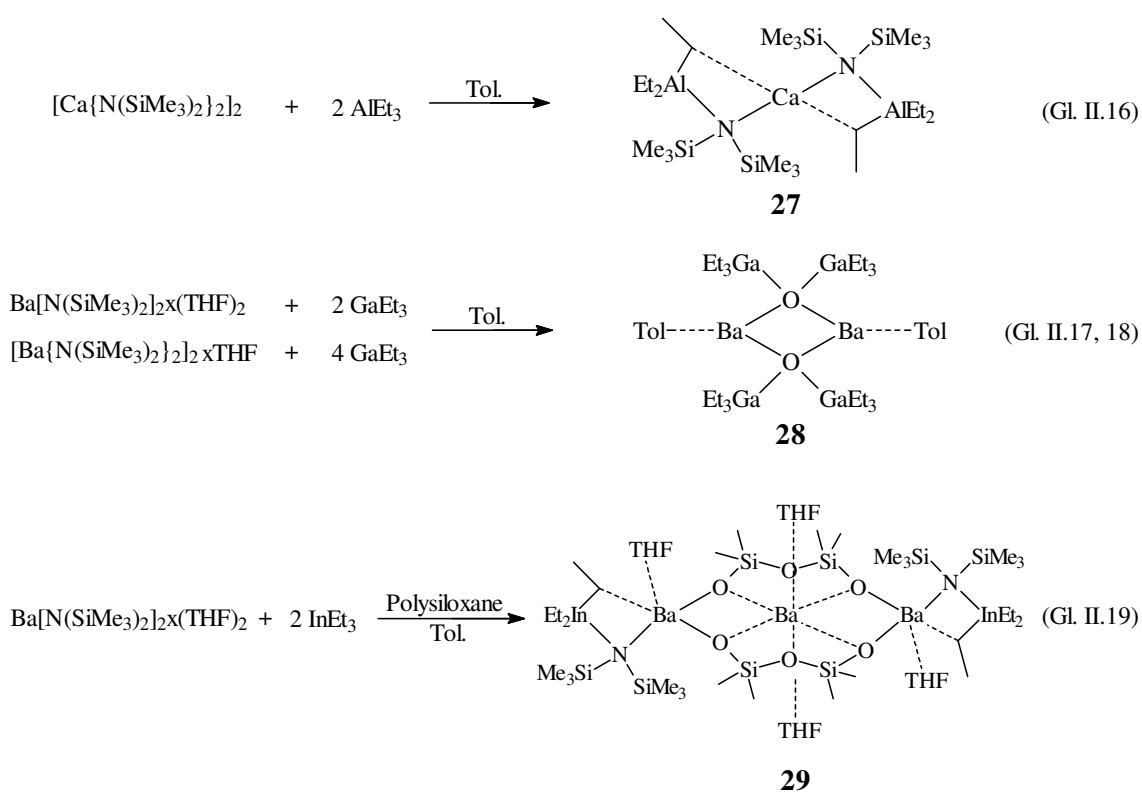


Abbildung II.28: Acyclische (**R**), cyclische (**S**, **T**, **U**) und käfigartige (**W**, vereinfachte Darstellung) heterobimetallische Verbindungen.

3.2. Synthese

Es werden teils die dimeren, solvensfreien Erdalkaliamide, teils deren THF-haltigen Erdalkalimetallamide ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$) in Toluol gelöst und bei RT mit vierfachem oder doppeltem Überschuß an Triethyltrialane ($E^{\text{III}} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) versetzt [3]. Nach zwei Tagen wird die Reaktionslösung aufgearbeitet.

Die Reaktionen verlaufen nur teilweise nach Gl. II.15 (XI), was durch eine Röntgenstrukturanalyse der kristallin anfallenden Produkte aufgeklärt werden konnte (Gl. II.18-21).



Gleichung II.18-21: Synthesen von den Verbindungen **27**, **28** und **29**.

Während die Umsetzung vom dimeren Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)]amid mit Triethylalan das erwartete Addukt **27** bildet (Gl. II.18), ergibt die Reaktion vom dimeren oder monomeren Barium-bis[bis(trimethylsilyl)]amid in Toluol nur Verbindung **28** als Produkt (Gl. II.19, 20). Da die Reaktion auch mit reinstem destilliertem Barium durchgeführt wurde, kann ausgeschlossen werden, daß der Sauerstoff aus sich im Barium befindlichen Bariumoxid stammt. Das postulierte Triethylgallan-Bariumamid-Addukt ist derart reaktiv, daß auch nur die geringsten Mengen an

THF ausreichen (entweder aus dem Bariumamid oder von der Zinnamiddarstellung), um den Barium-Sauerstoff-Vierring zu bilden.

Gl. II.21 zeigt die analoge Reaktion mit Triethylindan. Ein zu **27** analoges Produkt konnte nicht kristallisiert werden. Erst die nachfolgende Reaktion mit Polysiloxanen ergibt dabei das kristalline Produkt **29**. Dessen Kristallstruktur macht aber ein vorheriges Vorliegen des Lewis-Säure-Base-Produktes wahrscheinlich.

3.3. Spektroskopische Charakterisierung

Eine Übersicht der NMR-Resonanzen der $E^{III}Et_3$ -Verbindungen für $E = B, Al$ und der Produkte aus deren Reaktion mit den Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] wird in Tab. II.23, für $E = Ga, In$ in Tab. II.24 gegeben. Zum Vergleich sind auch die Edukt-NMR-Daten der $E^{III}Et_3$ -Verbindungen eingeschlossen.

Versuch	19	20	21	22		
$E^{III}Et_3$	BEt_3	$+[CaNSi]_2^b)$	$+[BaNSi]_2^b)$	$AlEt_3$	$+[CaNSi]_2^b) \mathbf{27}^a)$	$+[BaNSi]_2^b)$
Lösem.	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6
1H:						
$\delta(SiMe_3)$		0.20	0.16		0.25	0.09
$\delta(CH_2)$	0.83	0.97	0.93	0.30	1.18	0.40
$^3J_{HH}$	7.15	5.49	m	8.01	7.98	br
$\delta(CH_3)$	0.85	1.04	1.00	1.05	1.24	1.09
$^3J_{HH}$	6.49	6.98	6.84	7.95	7.51	6.40
$^{13}C\{^1H\}$:						
$\delta(SiMe_3)$		4.12	4.17		5.82	5.64
$\delta(CH_2)$	7.41	5.99	5.99	0.16	9.63	9.89
$\delta(CH_3)$	10.92	8.87	8.89	8.36	10.77	11.81
$^{29}Si\{^1H\}$		6.84	1.47		0.98	-2.22

^{a)} NMR-Spektrum des Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylgallat] [3]: 1H -NMR: $\delta = 0.25$ (NSiMe₃), 0.48 (CH₂), 1.30 (CH₃); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: 5.77 (NSiMe₃), 10.52 (CH₃), 10.84 (CH₂); $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR: -3.96 (NSiMe₃).

^{b)} [MNSi]₂ = dimeres Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

Tabelle II.23: NMR-Daten der Produkte aus den Reaktionen von Calcium- und Bariumamiden mit E^{III} -Triethylverbindungen ($E = B, Al$). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Versuch	23	24	25	26	
$E^{\text{III}}\text{Et}_3$	GaEt_3	$+\text{CaNSiTHF}^{\text{c)}$	$+\text{BaNSiTHF}^{\text{c)}$	$+\text{InEt}_3$	
			28		
				$+\text{[CaNSi]}_2^{\text{c)}$	
				29	
Lösem.	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	
^1H:					
$\delta(\text{SiMe}_3)$		0.14/0.29	(0.13/0.22)	0.33	0.25 ^{a)} /0.26 ^{b)}
$\delta(\text{CH}_2)$	0.47	0.53	0.48	0.59	0.66
$^3J_{\text{HH}}$		7.93	br	7.95	8.06
$\delta(\text{CH}_3)$	1.12	1.32	1.30	0.86	1.43
$^3J_{\text{HH}}$		7.96	br	6.83	8.09
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$:					
$\delta(\text{SiMe}_3)$		3.39/5.76	(3.92/5.86)	5.66	5.49 ^{a)} /5.71 ^{b)}
$\delta(\text{CH}_2)$	9.47	7.12	10.48	9.60	11.36
$\delta(\text{CH}_3)$	9.68	10.52	12.08	12.35	12.33
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$		-3.81	(-3.86)	-1.83	-0.76 ^{a)} /0.68 ^{a)} / 6.86 ^{b)} /7.08 ^{b)}

^{a)} $\text{Si}_\text{N}\text{Me}_3$

^{b)} $\text{Si}_\text{O}\text{Me}_2$

^{c)} $[\text{MNSi}]_2$ = dimeres Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid]; MNSiTHF = Bis(tetrahydrofuran-O)erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amid]

Tabelle II.24: NMR-Daten der Produkte aus den Reaktionen von Calcium- und Bariumamiden mit E^{III} -Triethylverbindungen ($E = \text{Ga}, \text{In}$). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Die Ethylgruppen sind magnetisch äquivalent. In sämtlichen ^1H -NMR-Spektren sind diese im tieferen Feld zu beobachten, was auch bei den von *Westerhausen und Mitarbeitern* veröffentlichten Calcium- und Strontiumgallaten der Fall ist [3]. Die chemische Verschiebung fällt dabei bei den Produkten der Reaktionen mit Calciumamid größer aus als bei den mit Bariumamid. Ein Unterschied zu den bereits publizierten Calcium- und Strontiumgallaten liegt in der Hyperfeinaufspaltung der Signale der Methylen- bzw. Methylgruppen als Quartett oder Triplet.

Dagegen treten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment analog zu bisherigen Beobachtungen [3] die Signale der Ethylgruppen häufig verbreitert auf. Ein einheitlicher Gang der chemischen Verschiebung ist hier nicht zu erkennen. So sind die Resonanzen bei der Reaktion bzgl. der von Triethylboran zu höheren Feld verschoben, was nur noch teilweise bei der Reaktion von THF-haltigen Calciumamid mit Triethylgallan der Fall ist ($\delta(\text{CH}_2) = 7.1$).

Deutliche Unterschiede lassen sich im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum feststellen. So werden hier Resonanzen in einem Bereich von $\delta = -2.2$ bis $\delta = 6.8$ gemessen und liegen damit im charakteristischen Bereich [9]. Alle Siliciumsignale der Reaktionen mit Triethylgallan sind einander ähnlich. Da von der Umsetzung mit Bariumamid die Struktur bekannt ist und diese keine Trimethylsilylgruppe enthält, wurden diese nur deshalb in die Tab. II.24 aufgenommen, um zu zeigen, daß die gleichen Resonanzen auch bei der Reaktion mit THF-haltigen Calciumamid auftreten. Zudem zeigt ein Vergleich mit Calcium- bzw. Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylgallat [3] teilweise deutliche Unterschiede im Spektrum auf. Daraus läßt sich folgern, daß sich hier ebenfalls der Erdalkalimetall-Sauerstoff-Vierring ausgebildet hat, wobei im Reaktionsverlauf eine unbekannte Siliciumamid-Spezies entstanden ist. Der Ursprung des Sauerstoffatoms liegt damit im THF des jeweiligen Amids. Dasselbe Ergebnis zeigt sich bei der Umsetzung von Triethylgallan mit dimeren Bariumamid, welches noch geringe Mengen an THF enthält.

Ein Vergleich der Spektren von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylalat] **27** und dem analogen Gallat [3] zeigt, daß im ^1H -NMR-Spektrum die Methylenresonanz deutlich im höheren Feld zu beobachten ist. Der Unterschied $\Delta\delta$ beträgt 0.7 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist mit der Tieffeldverschiebung der Methylengruppe dagegen den entgegengesetzten Trend auf ($\Delta\delta = 1.2$ ppm), der sich auch im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt. Hier läßt sich eine Verschiebung der Trimethylsilylgruppe von $\delta = 1.0$ auf $\delta = -4.0$ beobachten. Da die chemische Verschiebung derselben Gruppe bei der Umsetzung mit Triethylindan bei $\delta = -1.8$ und der mit Triethylboran bei $\delta = 6.8$ liegt, zeigt sich kein deutlicher Trend beim Gang in der dritten Hauptgruppe.

3.4. Molekülstrukturen von **27**, **28** und **29**

Die Elementarzelle von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylalat] **27** enthält drei kristallographisch unabhängige Einheiten an $\text{Ca}[(\mu_2\text{-NSiMe}_3)\text{AlEt}_3]_2$. Verbindung **27** kristallisiert bei -20°C in Form farbloser Plättchen in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Molekülstruktur mit den beiden gefalteten Ca-N-Al-C-Vierringen mit einem Torsionswinkel von 21° und das Nummerierungsschema ist in Abb. II.29 dargestellt.

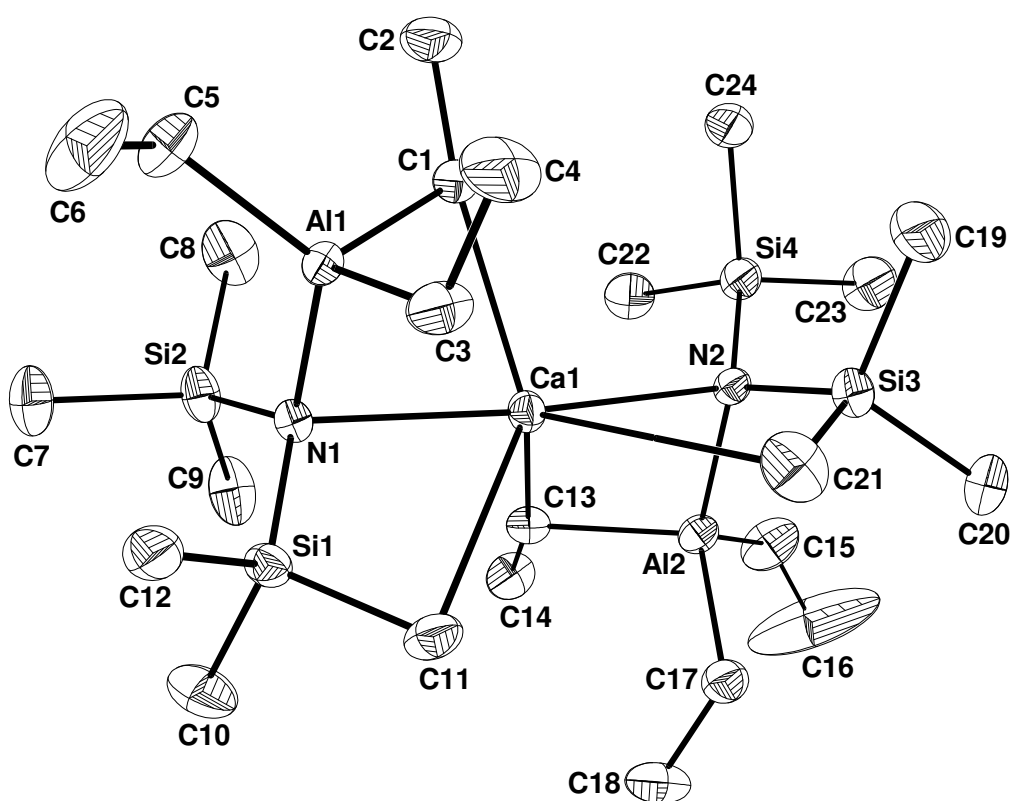


Abbildung II.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **27**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1-C1 261.8(3), Ca1-C13 259.0(3), Ca1-N1 252.9(2), Ca1-N2 250.1(3), Ca1-C11 299.9(1), Ca1-C21 337.0(2), Ca1-Al1 293.7(1), Ca1-Al2 307.5(1), Al1-N1 195.8(2), Al2-N2 199.9(2); Winkel [°]: Ca-N-Al 80.7(3) bis 85.44(9), Ca-C1/13-Al 76.7(1) bis 81.8(1), Ca1-N1-Si1 101.7(1), Ca1-N1-Si2 124.5(1), N1-Ca1-N2 168.28(8), C1-Ca1-C13 124.6(1), Ca1-N2-Si3 110.2(1), Ca1-N2-Si4 115.9(1), N2-Si3-C21 110.3(1), N2-Si4-C24 115.9(1).

Das Calciumatom ist einerseits zweifach vom Stickstoffatom des Amidliganden und je zweimal durch ein Kohlenstoffatom der Ethylgruppe des Triethylalans und der Trimethylsilylgruppe koordiniert. Damit wird die für Calcium häufig angetroffene Sechsfachkoordination erreicht und eine verzerrt oktaedrische Umgebung ausgebildet. Die Ca-N-Bindungen weisen Werte von 250.1(2) bzw. 252.9(2) pm auf und sind damit von vergleichbarer Größe wie beim dimeren Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit 247 pm für den verbrückenden Amidrest [10]. Mit 261.8(3) pm (Ca1-C1) und 259.0(3) pm (Ca1-C13) für die Calciumabstände zu den Methylgruppen der Ethylliganden sind diese vergleichbar mit denen anderer literaturbekannter Verbindungen, wo Bindungslängen zwischen 247 pm und 265 pm beobachtet werden [2, 11]. Die Ca-C-Abstände des Gallats [3] betragen 265.6 pm bzw. 269.7 pm und sind damit aufgrund des größeren Atomradius des Galliumatoms länger. Man beschreibt diese Bindungen als Zweielektronen-Dreizentren-Bindung. Die Koordinationssphäre wird durch die agostischen Wechselwirkungen des Calciums mit einer der Methylgruppen der Trimethylsilyleinheit mit den Längen 299.9(1) pm (Ca1-C11) und 337.0(2) pm ergänzt (Gallat [3]: 316.5 und 322.7 pm). Die Al-N- [1] und Si-N-Bindungslängen [12] weisen mit durchschnittlich 197 pm und 175 pm charakteristische Beträge auf.

Die Winkel des von den Atomen Ca1, N1, Al1 und C1 aufgespannten gefalteten Vierecks weisen ähnliche Beträge wie das Gallat auf: $\text{Ca1-N1-Al1} = 80.7(3)^\circ$, $\text{N1-Al1-C1} = 102.0(1)^\circ$ und $\text{Ca1-C1-Al1} = 76.7(1)^\circ$. Die Bindungswinkel Ca-N-Si variieren nicht in dem Maße wie es bei dem Gallat der Fall ist: $101.7(1)^\circ$ bis $124.5(1)^\circ$ stehen $77.4(1)^\circ$ bis $140.0(1)^\circ$ [3] gegenüber. Die Atome N1, Ca1, N2 und C1, Ca1, C13 schließen in **27** einen Winkel von $168.28(8)^\circ$ und $124.5(1)^\circ$ ein. Die starke Verzerrung des Oktaeders ist aber größtenteils nicht nur dem sterischen Anspruch des Triethylalanliganden zuzuschreiben, sondern auch den Bindungsverhältnissen der Bis(trimethylsilyl)amidgruppe. Die zusätzliche Koordination eines Kohlenstoffatoms bewirkt hierbei eine Verkleinerung des Ca-N-Si- und des N-Si-C-Winkels um annähernd 5.6° .

28 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form farbloser Nadeln. Die Molekülstruktur des unerwartet gebildeten Produktes ist in Abb. II.30 dargestellt.

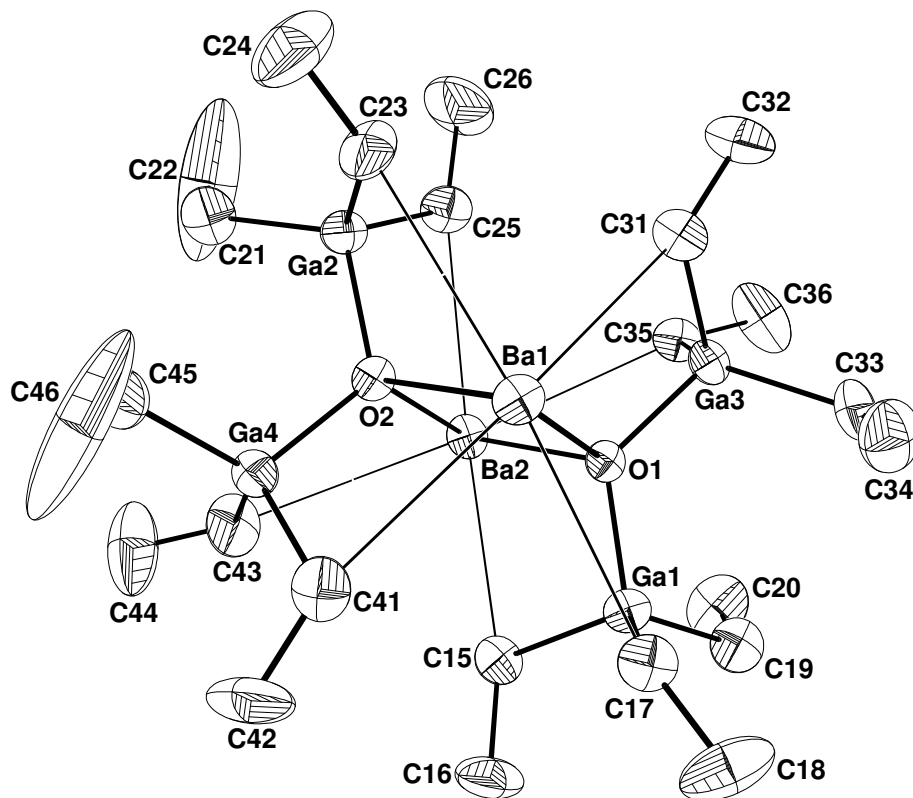


Abbildung II.30: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **28**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der beiden am Ba koordinierten Toluol-Moleküle verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-O 251.1(5) bis 253.0(5), Ba1-C_{Methylen} 316(1) bis 344.6(5), Ba2-C_{Methylen} 318(1) bis 346.4(4), Ga3-O1 193.5(6); Winkel [°]: Ba-O-Ba 101.8(2) bis 102.1(2), O-Ba-O 77.8(2) bis 78.3(2), Ga4-O2-Ba1 106.2(2), Ga4-O2-Ba2 112.1(3), O2-Ga4-C43 101.5(4).

Zentrales Strukturfragment ist ein planarer Barium-Sauerstoff-Vierring, wobei an beiden Sauerstoffatomen je zwei Triethylgallan-Moleküle und an beiden Bariumatomen je ein Toluol-Molekül gebunden sind (in Abb. II.30 nicht eingezeichnet). Die Ba-O-Abstände variieren dabei zwischen 251.1(5) und 253.0(5) pm. Die Innenwinkel am Barium hat einen Wert von 78°, der am Sauerstoff etwa 102°. Beim Vierring des dimeren Bis(1,2-dimethoxyethan-O,O')strontium-2,6-bis(methoxy)-3,5-diphospha-1,7-dioxaheptatrienid-4-olat werden ähnlich Werte beobachtet [13]. Die Koordinationssphäre des Bariums wird neben dem Toluol auch durch Wechselwirkungen mit vier Methylengruppen der Ethylliganden vervollständigt, wobei die Ba1-C-Abstände zwischen 316(1) und 344.6(5) pm liegen und sich damit im Bereich des Strontium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylgallats] befinden (280.3(4) bis 339.8(3) pm) [3]. Die agostischen

Wechselwirkungen der Kohlenstoffatome C15, C17, C23, C25, C31, C35 und C41, C43 mit den Bariumatomen zeigen sich in einem kleineren O-Ga-C(Methylen)-Winkel (durchschnittlich 102° gegenüber 112° der übrigen Methylen-Kohlenstoffatome). Die Bindungslängen weisen dabei Werte zwischen 318 und 346 pm auf.

29 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit dem Inversionszentrum auf der Lage des Ba1-Atoms (A: -x, -y, -z+1). **29** fällt bei -20°C als farblose Platten an. Abb. II.31 zeigt das Molekül- und Nummerierungsschema des Folgeprodukts aus Triethylindan, Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid und Polysiloxan.

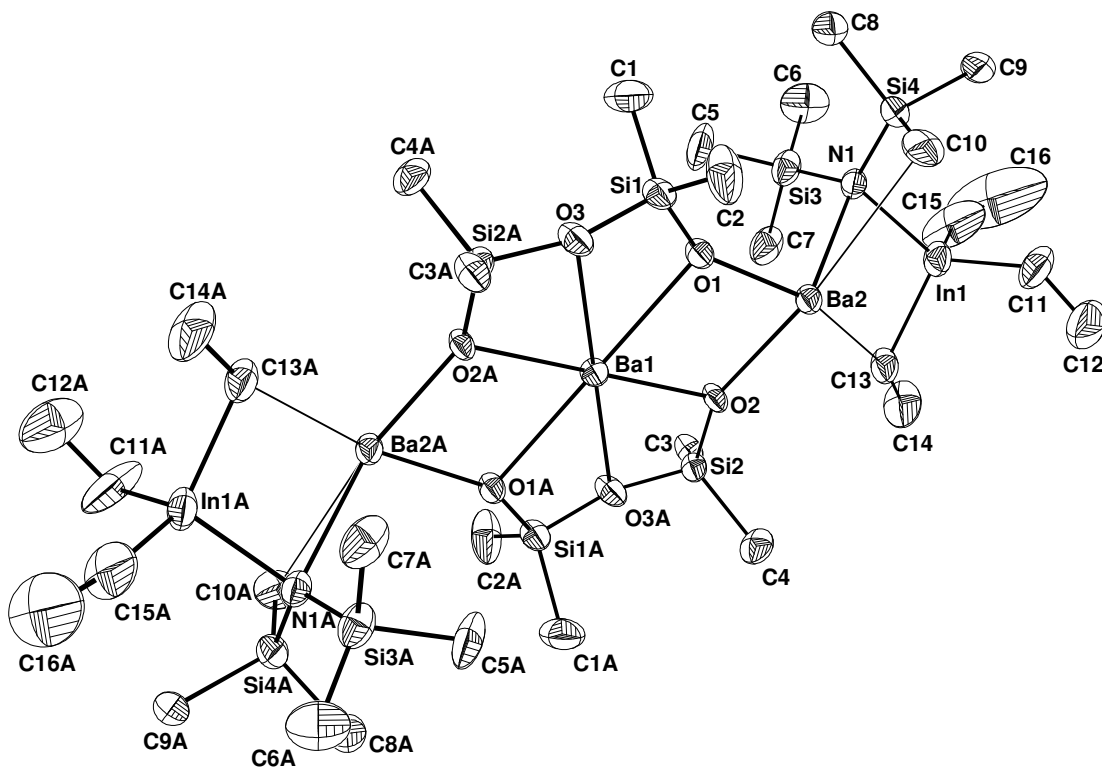


Abbildung II.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **29**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der THF-Liganden [zwei THF am Ba1, ein THF am Ba2(A)] verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: -x, -y, -z+1) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1-O1 273(1), Ba1-O2 270.7(8), Ba1-O3 292.3(8), Ba2-O1 246.7(8), Ba2-O2 248.2(9), Ba2-C13 322(1), Ba2-N1 283(1), Ba2-In1 361.7(2), In1-N1 229(1), Ba2-C10 336.1(1), Si-N 173(2) bis 189(1), In-C 217(2) bis 225(2); Winkel [°]: Ba2-N1-In1 89.2(3), Ba2-C13-In1 61.5(4), Ba2-N1-Si3 110.8(6), Ba2-N1-Si4 106.8(5), N1-Si4-C8 114.6(7), N1-Si4-C9 114.5(8), N1-Si4-C10 109.1(6), C11-In1-N1 109.2(6), C13-In1-N1 103.6(5), C15-In1-N1 108.6(7).

Ba1 ist hexagonal bipyramidal von Sauerstoff koordiniert (zweimal durch in Abb. II.31 nicht gezeigte THF-Moleküle), Ba2 in Form eines stark verzerrten Oktaeders durch drei Sauerstoffatome (einmal durch ein in Abb. II.31 nicht gezeigtes THF-Molekül), durch das Stickstoffatom der Amidgruppe und durch agostische Wechselwirkungen mit einem Kohlenstoffatom der Trimethylsilylgruppe und einer Ethylgruppe.

Auffällig ist dabei der mittlere Bereich des Moleküls, wo ein Bariumion durch den 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-2-oxapropan-1,3-diolat-Ring, dessen Ursprung in einer Polydimethylsiliconspaltung liegt, umgeben wird. Während die strukturelle Verwandtschaft mit **28** in dem Ba-O-Vierring liegt, sind die Umgebungen der beiden äußeren Bariumatome isostrukturell mit **27**. Der Ba₂O₂-Vierring ist, anders als bei **28**, nicht planar, sondern zeigt einen Torsionswinkel von 171.4° (der äußere Si-O-Ring ist im Gegensatz dazu in seiner Gesamtheit planar). Auch die Ba-O-Abstände weichen teilweise von **28** ab (252 pm). So betragen die Ba₂-O-Bindungslängen durchschnittlich 247 pm, während die von Ba1 Werte zwischen 271 und 292 pm besitzen. Dagegen sind die Innenwinkel von vergleichbarer Größe (O-Ba-O: 103°; Ba-O-Ba: 76°).

Die meisten Bindungslängen und -winkel der Ba₂-Koordinationsphäre liegen im charakteristischen Bereich und lassen sich, verglichen mit **27**, mit den größeren Radii der Barium- und Indiumatome erklären. Nur der Einfluß der agostischen Wechselwirkung auf die Struktur soll hier kurz erwähnt werden. So ist der N1-Si4-C10-Winkel mit 109.1(6) um mehr als 5° kleiner als die anderen N-Si-C-Werte. Zudem fällt der Wert des Winkels, der die Atome Ba₂, N1 und Si4 einschließt, um 4° kleiner aus als der Ba₂-N1-Si₃-Winkel. Außerdem wird auch das C13-Kohlenstoffatom zum Barium hingezogen, was sich in dem verkleinerten C13-In1-N1-Winkel von 103.6(5) äußert.

Literatur zu Kapitel II. 3.

- [1] T. Y. Her, C. C. Chang, G. H. Lee, S. M. Pent, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 99-104.
- [2] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209-2214.
- [3] a) M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Oßberger, N. W. Mitzel, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 23-25.
b) M. Westerhausen, S. Weinrich, M. Oßberger, N. W. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 575-577.
- [4] R. A. Layfield, M. McPartlin, D. S. Wright, *Organometallics* **2003**, 22, 2528-2530.
- [5] J. M. Boncella, R. A. Andersen, *Organometallics* **1985**, 4, 205-206.
- [6] a) D. J. Gallagher, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, C. T. O'Hara, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Chem. Commun.* **2002**, 376-377.
b) R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2001**, 1049-1056.
c) G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, W. Clegg, S. T. Liddle, C. C. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1759-1760.
d) D. Armstrong, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38(1/2), 131-133.
- [7] F. Garcia, R. Haigh, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2003**, 2052-2053.
- [8] E. Hevia, F. R. Kenley, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3347-3353.
- [9] a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, 2, 89.
b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157.
- [10] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 127.
- [11] a) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241.
b) C. Earborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
c) F. G. N. Clocke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724.
- [12] M. Westerhausen, *Habilitationsschrift*, **1994**, Stuttgart.
- [13] S. Schneiderbauer, *Dissertation*, **2002**, München.

4. Diacylmethanide und -phosphanide

4.1. Einleitung

Diacylpentelide und –methanide besitzen zwei Möglichkeiten der Elementkoordination, die alleamt literaturbekannt sind. Während die Verbindungen mit dem leichtestem Element, dem Wasserstoff, dynamisch über das temperatur- und lösungsmittelabhängige Keto-Enol-Gleichgewicht beschrieben werden müssen, liegt die Koordinationsstelle jedes anderen Elements statisch entweder an der Methylengruppe bzw. dem Pentelatom (**D**) oder an dem Sauerstoffatom (**C**) (Abb. II.32).

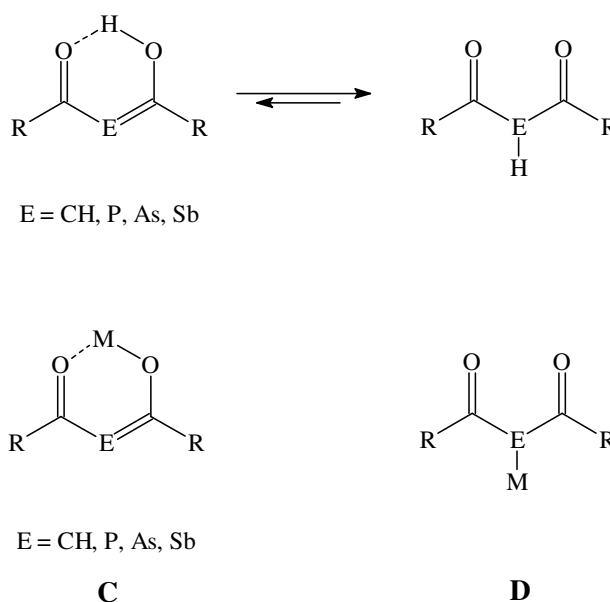
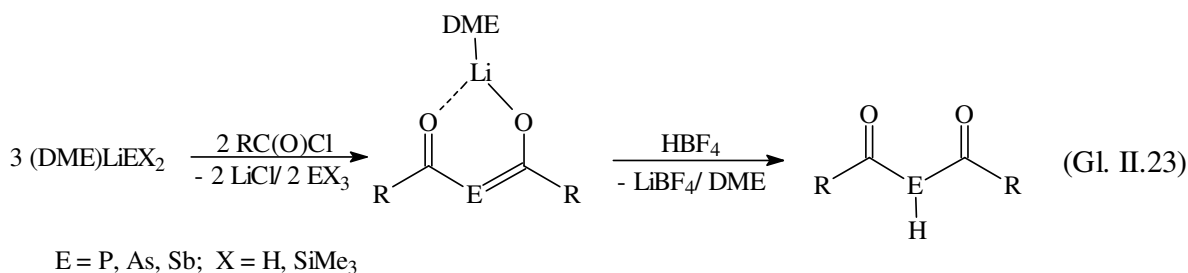
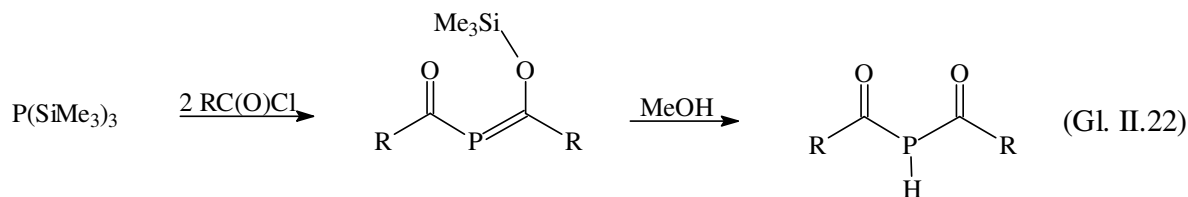


Abbildung II.32: Keto-Enol-Gleichgewicht und die Koordinationsstellen **C** und **D** (s. I.Einleitung) bei Diacylpentoliden und –methaniden.

Diacylpentelane lassen sich nach Gl. II.22 und Gl. II.23 von (DME)LiEX₂ (E = P, As; X = H, SiMe₃) bzw. P(SiMe₃)₃ ausgehend nach *Becker und Mitarbeiter* synthetisieren [1, 2], wobei nach Gl. II.22 auch aus P(SiMe₃)₃ und Methanol zugängliches Phosphan eingesetzt werden kann. Das erste Stiba-Enol wurde erst 1999 von der Arbeitsgruppe *Jones* bei der Reaktion von Li[Sb(SiMe₃)₂] mit Supermesitylchlorid nach der Protolyse mit HCl isoliert [3].



Gleichungen II.22-23: Darstellung der Diketonpentelane [1, 2].

Beim formalen Ersatz des Wasserstoffatoms durch Metalle erhält man die in Abb. II.32 dargestellten Metall-1,3-diketonate. **C** und **D** lassen sich durch Metallierung der Pentelane mit zum Beispiel Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)]amiden [4] gewinnen. Auch der Weg über die Lithiumverbindungen, die direkt aus (DME)LiEX₂ darstellbar ist, mit anschließendem Metall-Austausch oder Metallierung [1b] ist möglich.

Die Bildung eines Chelatkomplexes (Typ **C**), wo das Metall an beide Sauerstoffatome bindet, wird von den meisten Metallen bevorzugt. Einige Beispiele sind in [1, 3, 5] zusammengetragen. Mit großen, leicht polarisierbaren Übergangsmetallen sind dagegen auch einige Diketonate des Typs **D** bekannt [1b, 6]. Einige, hauptsächlich erst kürzlich publizierte Verbindungen, sind in Abb. II.33 zusammengestellt und sollen repräsentativ für die Fülle bekannter Verbindungen stehen.

Y wurde von *Jones und Mitarbeitern* nach Gl. II.23 synthetisiert [5a]. Die Lithiumspezies liegt hier wie auch die Natriumverbindung dimer vor. Von Interesse ist hier noch die weiterführende Reaktion mit Penteltrichloriden. Die Reaktion mit Phosphortrichlorid ergibt das Phosphor-tris(diketon) mit drei Phosphor-Arsen-Bindungen. Andererseits erhält man bei Umsetzungen mit Arsen- bzw. Antimontrichlorid elementares Metall und das Kopplungsprodukt Bis(diacylarsan). *Darr und Mitarbeiter* stellten via Metallierung das Calciumdiketonat **Z** her, ausgehend von Calciumalkoxyden und dem entsprechenden 1,3-Dion [5d]. Das Calciumatom ist von zwei Di-

ketonat-Anionen und ein Molekül PMDETA (Pentamethyldiethylentriamin) koordiniert, die Umgebung des Calcium kann als verzerrt pentagonal bipyramidal beschrieben werden.

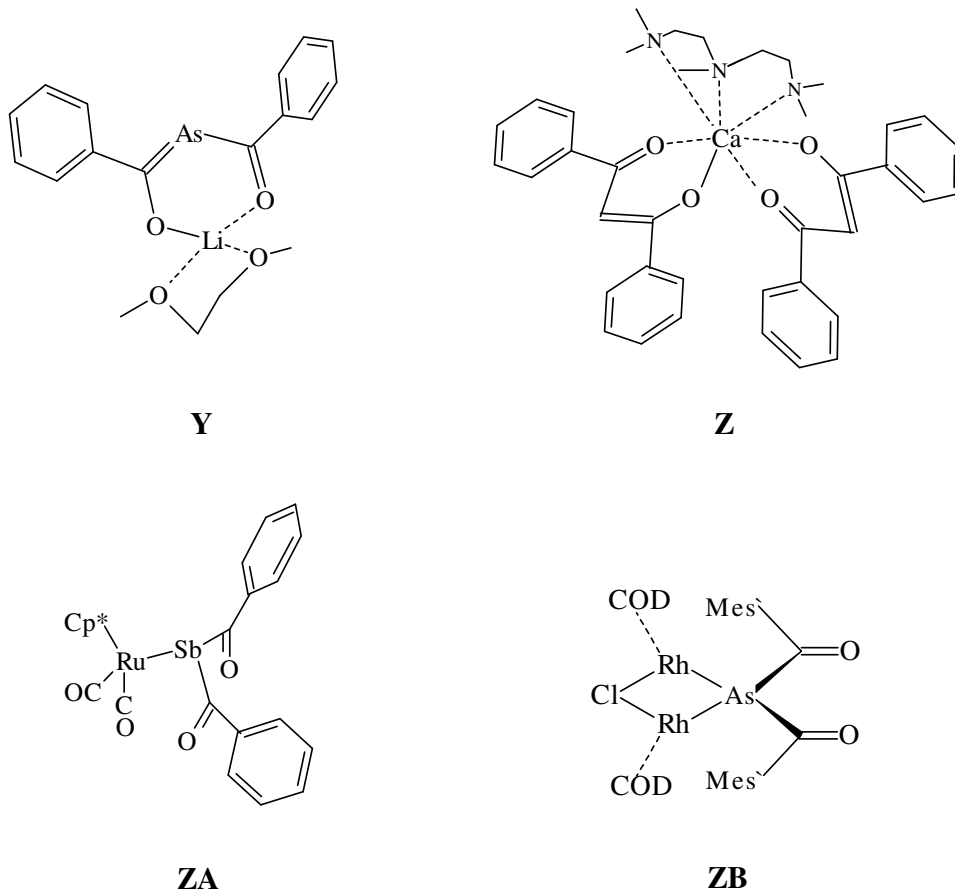
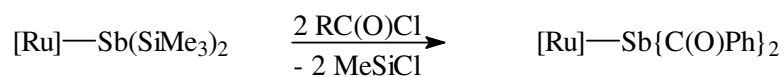


Abbildung II.33: Ausgewählte 1,3-Diketonate; Mes` = C₆H₂ⁱPr₃-2,4,4; Cp* = C₅Me₅; COD = Cyclooctadien.

Beispiele für den Typ **B** sind die Verbindungen **ZA** und **ZB**, wobei **ZA** von der Arbeitsgruppe *Weber* entsprechend Gl. II.24 [6b], **ZB** jedoch über eine zu **Y** analoge Lithiumspezies mit [RhCl(COD)]₂ hergestellt worden sind [6c].



Gleichung II.24: Darstellung von **ZA** ([Ru] = [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Ru]) [6b].

4.2. Synthese

Als Erdalkalimetallierungsquellen bieten sich folgende Verbindungen an:

1. die von *Westerhausen und Mitarbeiter* bekannten Zinkate, das Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] [7] und das Bis(toluol)barium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] [8], die beide in guten Ausbeuten über Transmetallierung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink mit destilliertem Erdalkalimetall zugänglich sind,
2. die dimeren und die lösungsmittelhaltigen Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] [1c]. Die Zinkate und Amide werden bei RT bzw. bei -30°C mit den Diketonen aus Abb. II.34 umgesetzt. Es läßt sich eine Erwärmung und ein Farbumschlag nach gelb bzw. rot beobachten. Bei der Umsetzung der Erdalkalimetallzinkate wird dabei Bis(trimethylsilylmethyl)zink, bei der Umsetzung der Erdalkalimetallamide das Bis(trimethylsilyl)amin freigesetzt, die beide nicht mit den gebildeten Dionaten reagieren und im Hochvakuum abdestilliert werden können (Gl. II.25).

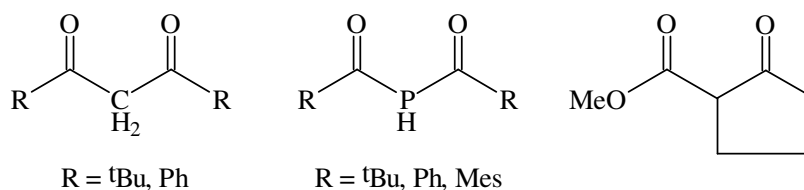
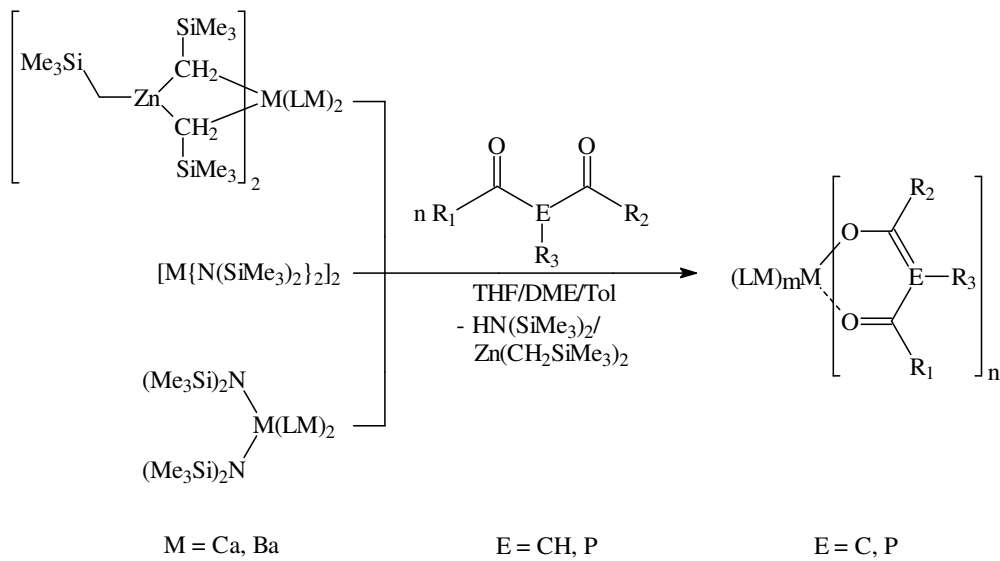


Abbildung II.34: Strukturen der in Gl. II.25 verwendeten Diketone.

Bei der Calcisierung von 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (Dipivaloylmethan) und 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion (Dibenzoylmethan) werden die 1,3-Dionate Sesqui(1,2-dimethoxyethan)calcium-bis(dipivaloylmethanid) **30** und Bis(1,2-dimethoxyethan-O,O')-calcium-bis(dibenzoylmethanid) **31** als farblose, aus DME oder Pentan umkristallisierbare Feststoffe erhalten (Abb. II.35).

**30, 31, 32, 33, 34**

Gleichung II.25: Metallierungsreaktion der Erdalkalimetallzinkate und Erdalkalimetallamide mit Diketonen.

Bei der Zugabe von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan (Dipivaloylphosphan) mit einer Lösung von Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in DME bei 0°C kommt es umgehend zu einer Gelbfärbung des Ansatzes. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur, Einengen und Kühlen auf -20°C scheidet sich das gebildete Bis(1,2-dimethoxyethan-O,O')calcium-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphanid] **32** in gelben Kristallen ab.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wird auch das unsymmetrisch substituierte 1,3-Dionat Bis(tetrahydrofuran-O)tris[calcium-bis(cyclopent-1-en-1-olat-2-carbonsäuremethylester)] **34** aus 1-(Methoxycarbonyl)cyclopentanon und Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in THF dargestellt.

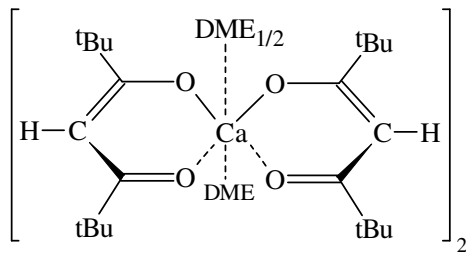
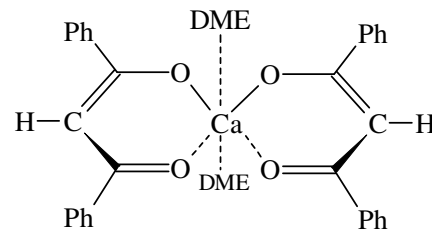
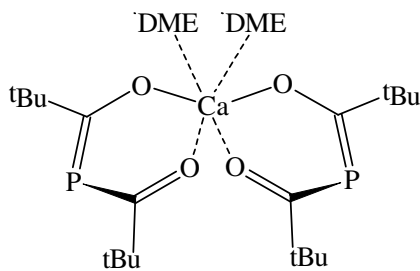
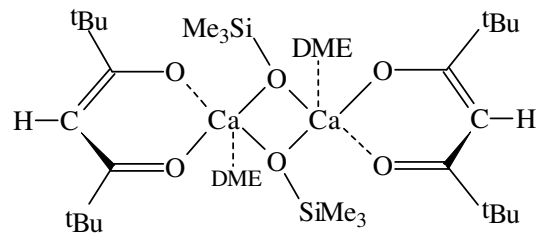
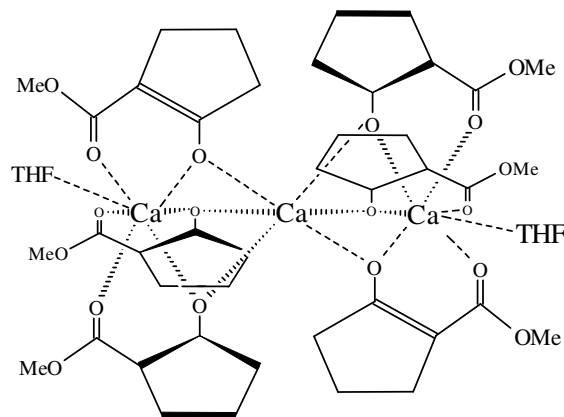
**30****31****32****33****34**

Abbildung II.35: Strukturen der Erdalkalimetalldiacylmethanide und -phosphanide **30** bis **34**.

Verbindung **33** lässt sich über eine Weiterreaktion von **30** mit Polysiloxanen synthetisieren, in dem die Calciumatome über OSiMe₃-Reste (aus der Polysiloxanspaltung) verbrückt werden. Ähnliche Strukturen mit NSiMe₃-Gruppen wurden von *Westerhausen und Mitarbeitern* veröffentlicht [4].

4.3. Spektroskopische Charakterisierung

Charakteristische NMR-spektroskopische Daten sind in den Tabellen II.25 und II.26 zusammengestellt, zum Vergleich werden auch Werte aus ausgewählten verwandten Verbindungen mit aufgeführt.

	30	ZC ^{a)}	31	Z ^{b)}
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	[D ₆]DMSO ^{c)}
¹H:				
δ(^t Bu)	1.10	1.33		
δ(C(O)CH)	5.56	5.80	6.71	6.8
δ(m-H _{Aryl})			7.21	
δ(p-H _{Aryl})			7.22	7.55-8.12
δ(o-H _{Aryl})			8.02	
δ(LM)	3.16/3.27	3.10-3.47	3.12/3.26	
	DME	Triglyme	DME	
¹³C{¹H}:				
δ(CMe ₃)	28.65	28.83		
δ(CMe ₃)	40.73	40.56		
δ(C(O)CH)	89.11	87.30	93.33	93.2
δ(m-C _{aryl})			127.32	129.3
δ(p-C _{aryl})			127.94	128.3
δ(o-C _{aryl})			129.78	133.3
δ(i-C _{aryl})			142.49	143.1
δ(CO)	198.83	197.31	194.07	184.4
δ(LM)	58.40/71.24	58.66-71.04	58.40/71.24	
	DME	Triglyme	DME	

^{a)} ZC = [Ca(thd)₂(triglyme)] [5i]; ^{b)} Z = [Ca(dppd)₂(pmdeta)] [5d]; ^{c)} Hexadeuterodimethylsulfoxid

Tabelle II.25: NMR-Daten von **30**, **31** und zum Vergleich von **Z** und **ZC**. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

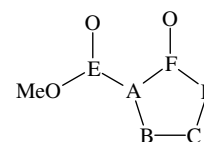
Im ¹H-NMR-Spektrum von **30** treten die *Tert*butylwasserstoffatome bei δ = 1.1 und das verbliebene Wasserstoffatom der Methylengruppe bei δ = 5.6 als Singulett auf. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erscheint die *Tert*butylgruppe bei δ = 28.7 für die Methyl- und bei δ = 40.7 für die quartären Kohlenstoffatome. Während das α-Kohlenstoffatom eine Resonanz bei δ = 89.1 ergibt, liegt das Signal der Carbonylgruppe mit δ = 198.8 im sehr tiefen Feld. Daß hier nur eine Reso-

nanz zu beobachten ist, zeigt die Äquivalenz beider CO-Bindungen auf der NMR-Zeit-Skala. Für **ZC** lassen sich annähernd identische Verschiebungen beobachten. Ein vergleichbares Ergebnis erhält man bei einem Vergleich von Verbindung **31** mit **Z**. Das Proton des α -C-Atoms zeigt sich in der Resonanz bei $\delta = 6.7$ und die der Phenylgruppe in einem Bereich von $\delta = 7.2$ bis $\delta = 8.0$. Die jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale liegen bei $\delta = 93.3$ (C(O)CH), $\delta = 127.3$ bis $\delta = 142.5$ (Ph) und $\delta = 194.1$ (CO).

	32	ZD ^{a)}	33	ZE ^{b)}
Lösem.	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	[D ₈]THF
¹H:				
δ (^t Bu)	1.30		1.07	1.09/1.10
δ (C(O)CH)			5.64	5.53/5.58
δ (Aryl)		7.13-8.56		
δ (LM)	3.16/3.32	1.69/3.11	3.09/3.20	
	DME	TMTA	DME	
¹³C{¹H}:				
δ (OSiMe ₃)			3.59	
δ (CMe ₃)	28.43		28.69	28.3/28.4
δ (CMe ₃)	47.20		40.73	40.5/40.6
δ (C(O)CH)			89.84	87.6/88.0
δ (Aryl)		126.7-144.9		
δ (CO)	226.53	226.5	199.43	197.8/198.0
δ (LM)	58.55/71.75	38.9/76.7	58.61/71.06	
	DME	TMTA	DME	
³¹P{¹H}:	55.78	74.9		
²⁹Si{¹H}:				
δ (OSiMe ₃)			0.54	

^{a)} **ZD** = Calcium-bis(dibenzoylphosphanid)*TMTA*2Benzol [1b]; ^{b)} **ZE** = [9]

Tabelle II.26: NMR-Daten von **32**, **33**, **ZD** und **ZE**. **34:** ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.3$ (B), 1.7 (C), 2.7 (D), 3.5 (OCH₃); ¹³C{¹H}-NMR: 20.1 (B), 28.4 (C), 38.0 (D), 50.0 (OCH₃), 94.2 (A), 170.2 (E), 189.6 (F). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.



Im Vergleich zu den Dibenzoylmethanidliganden werden die Signale der *Tert*butylgruppen des Phosphanids in **32** im tieferen Feld beobachtet [^1H -NMR: $\delta = 1.3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 28.4$ (CMe_3) und 47.2 (CMe_3)]. Die Carbonylgruppe erscheint bei den Verbindungen **32** und **ZD** bei $\delta = 226.5$. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ist jeweils für beide Moleküle ein Singulett aufzufinden, wobei das von Verbindung **ZD** um annähernd 20 ppm im tieferen Feld bei $\delta = 74.9$ erscheint, erklärbar über das unterschiedliche induktive Verhalten von *Tert*butyl- und Phenylgruppe.

Die Spektren von Verbindung **33** unterscheiden sich kaum von denen der übrigen Dionaten **30**, **ZC** und **ZE**. Augenscheinlich ist der Einfluß einer OSiMe_3 -Gruppe oder von Lösungsmittelmolekülen wie DME oder TMTA auf das NMR-Spektrum gering. Sämtliche NMR-Werte von **33** sowie von **34** sind aus Tab. II.26 zu entnehmen.

4.4. Molekülstrukturen von **30**, **31**, **32**, **33** und **34**

Einige kristallographische und strukturelle Parameter der Molekülstrukturen der Calcium-1,3-dione sind in Tab. II.27 zusammengefaßt.

	30 ($E_\alpha = \text{CH}$)	31 ($E_\alpha = \text{CH}$)	32 ($E_\alpha = \text{P}$)	33 ($E_\alpha = \text{CH}$)
Raumgruppe	P-1	Pc	Pcca	P2 ₁ /n
KZ (Ca)	7	8	8	6
$\text{O}\cdots\text{O}'^{\text{a)}$ [pm]	284.3	272.7	276.5	280.8
Bindungslängen				
[pm]				
C-O	125.5-126.2	120.5-128.9	122.2-125.4	127.0(5)-127.8(6)
C(O)- E_α	139.1-140.5	133.4-146.1	177.7-181.1	139.0(7)-140.4(6)
Ca-O _{Dion}	230.4-233.3	230.7-234.3	229.0-238.6	228.9(3)-230.1(3)
Ca-O _{DME}	245.4-248.7	248.0-259.1	248.2-261.5	244.7(3)-252.8(3)
Ca-O _{SiMe₃}				228.5(3)
O-SiMe ₃				161.3(3)

	30 ($E_{\alpha} = \text{CH}$)	31 ($E_{\alpha} = \text{CH}$)	32 ($E_{\alpha} = \text{P}$)	33 ($E_{\alpha} = \text{CH}$)
Bindungswinkel [°]				
O-C- E_{α}	124.2-124.6	122.3-127.2	127.4-128.5	123.5(4)
C(O)- E_{α} -C(O)	126.5-127.4	120.2-128.9	102.3-103.2	126.3(4)
O-Ca-O ^{a)}	75.58(9)/ 76.20(9)	70.8(1)/ 72.73(8)	72.3(1)/ 73.6(1)	75.5(1)
Ca-O-Ca				99.99(10)
O-Ca-O				80.1(1)
Ca-O-Si				127.8(1)
Ca(A)-O-Si				132.24(4)
Torsionswinkel [°]				
Phenyl		170.5-174.8		
Dionliganden	12.65	20.93	12.25	

^{a)} O/O' zum selben 1,3-Dion gehörig

Tabelle II.27: Vergleich ausgewählter Parameter der Calcium-1,3-dione **30**, **31**, **32** und **33**.

In Verbindung **30** sind zwei Calciumdiketonat-Moleküle über ein DME miteinander verknüpft (Abb. 36: auf eine vollständige Abbildung des Moleküls wird hier verzichtet). Die zweite Molekülhälfte wird dabei über ein Inversionszentrum generiert (A: $-x+2$, $-y+1$, $-z+2$). Jedes Calciumatom ist von sieben Sauerstoffatomen umgeben. Dennoch läßt sich die Koordinationssphäre des Calciumkations als Oktaeder beschreiben, wobei eine Oktaederecke durch den zweizähligen DME-Liganden im Sinne einer Gabelung dieser Koordinationsstelle besetzt wird. Auf der gegenüberliegenden Ecke befindet sich das Sauerstoffatom O7 des zwei Calciumkationen verbrückenden DME-Koliganden. Die Flächennormalen der aus den Atomen Ca1, O5 und O6 berechneten Ebene und der Basisfläche schließen einen Winkel von 93.8° ein, stehen also nahezu senkrecht aufeinander.

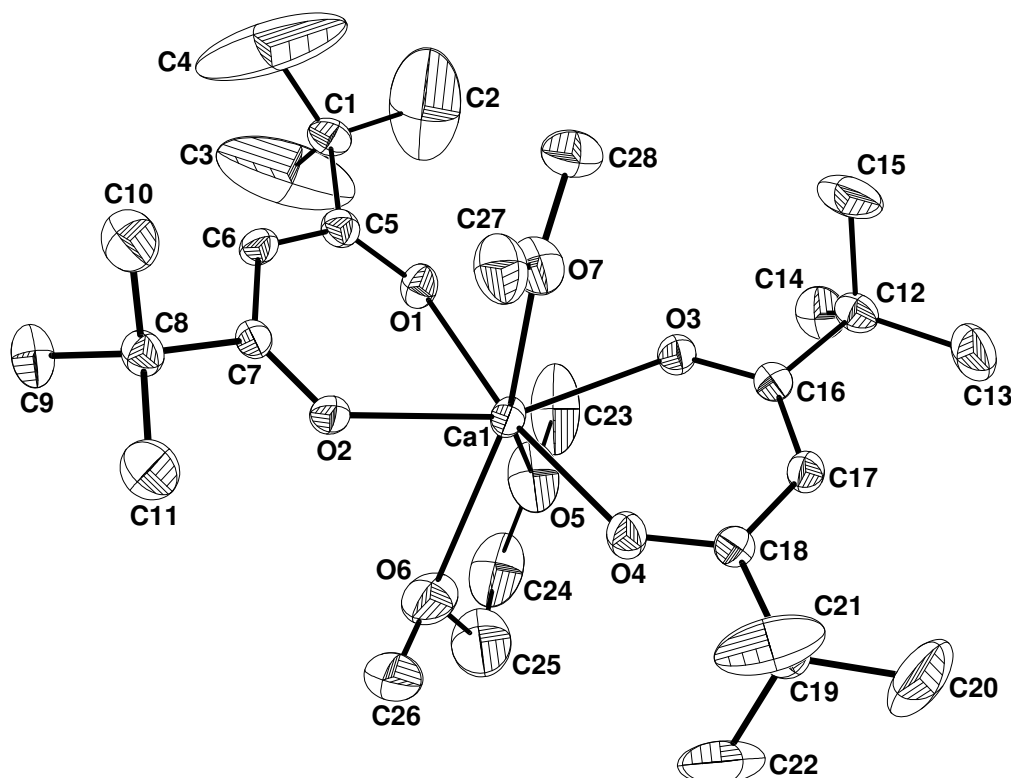


Abbildung II.36: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **30**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aufgrund der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der zweiten Molekülhälfte verzichtet (DME nur zur Hälfte bis C28 abgebildet). Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x+2, -y+1, -z+2$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C-O 125.5(4) bis 126.2(4), (O)C-C $_{\alpha}$ 139.1(5) bis 140.5(5), Ca-O $_{\text{Dion}}$ 230.4(3) bis 233.3(2), Ca-O $_{\text{DME}}$ 245.4(3) bis 248.7(3); Winkel [°]: O-C-C $_{\alpha}$ 124.2(4) bis 124.6(3), C(O)C-C $_{\alpha}$ -C(O) 126.5(3) bis 127.4(3), O-Ca-O` 75.6(9)/76.72(9); O/O` gehört zum selben Diketon.

Die Ca-O $_{\text{Dion}}$ -Abstände besitzen Beträge zwischen 230.4 bis 233.3 pm. Aufgrund der um eins niedrigeren Koordinationszahl sind die gerade erwähnten Bindungslängen etwas kleiner als die von [Ca(thd) $_2$ (triglyme)] **ZC** (234.8-237.9 pm) [5i]. Dies gilt auch für die Ca-O(DME/triglyme)-Abstände. Durchschnittliche Bindungslängen von 126 pm für C-O und von 140 pm für C(O)-C $_{\alpha}$, die jeweils zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegen, belegen die Delokalisierung der negativen Ladung über das 1,3-Dionat. Der große intramolekulare O...O-Abstand (Biß) von 284.3 pm geht mit einem, verglichen mit den Verbindungen **31** und **32**, großen „Bißwinkel“ von 127° einher und fällt damit um mehr als 2° größer aus als bei **ZC**. Beim 1,3-Dionat **30** (*trans*-Anordnung der 1,3-Diketonat-Anionen) liegt das Calciumkation 51 pm oberhalb der analog mit

den Atomen O1, O2, C5 und C7 berechneten Ausgleichsebene, während der Abstand von Ca1 zu der aus den entsprechenden Atomen des anderen Chelat-Anions nur 6 pm beträgt. Die von den beiden Carbonylgruppen eingeschlossenen Kohlenstoffatome C6 und C17 liegen in den Ausgleichsebenen, so daß sich hier für die sechsgliedrigen Ca-1,3-Dionat-Ringe (anders als bei **32**) *envelope*-Konformationen ergeben.

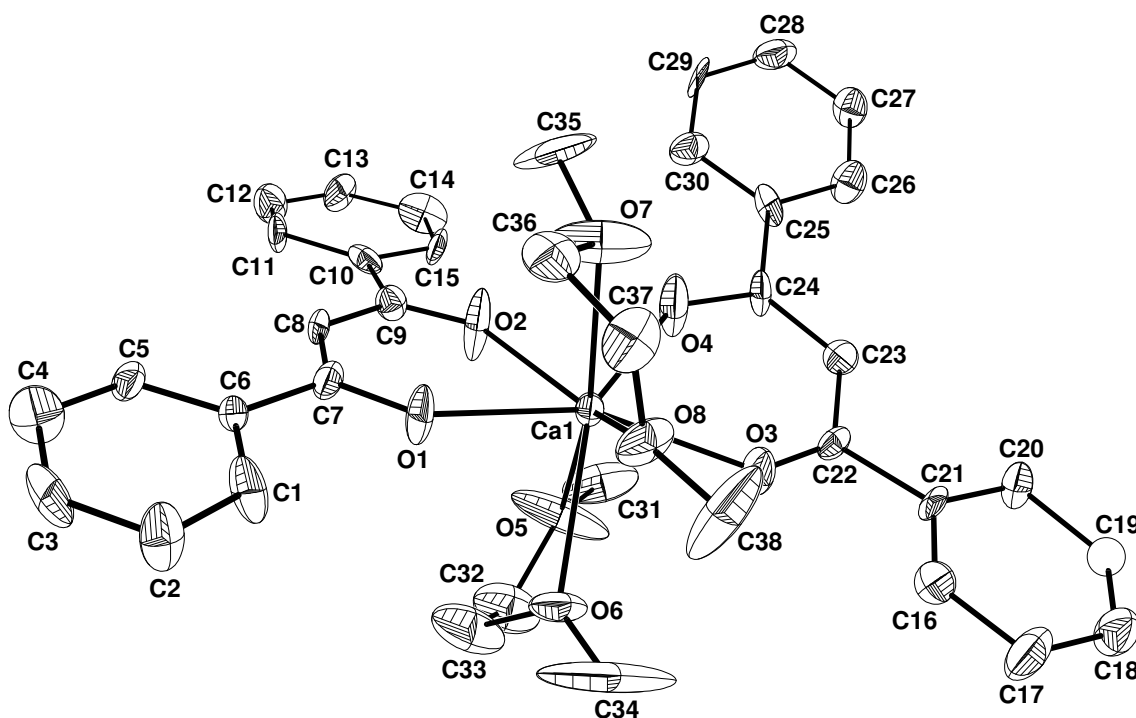


Abbildung II.37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **31**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C-O 121(1) bis 129(1), (O)C-C_α 133(1) bis 146(1), Ca-O_{Dion} 230.7(7) bis 234.3(6), Ca-O_{DME} 248.0(6) bis 259.1(5); Winkel [°]: O-C-C_α 122.3(8) bis 127.2(8), C(O)C-C_α-C(O) 120.2(8) bis 129(1), O-Ca-O` 70.8(1)/72.7(8); O/O` gehört zum selben Diketon.

Die Elementarzelle der Verbindung **31** wird von zwei unterschiedlich orientierten Molekülschichten aufgebaut. Abb. II.37 zeigt nur eines der zwei voneinander unabhängigen Moleküle. Das Calciumatom ist von zwei *trans*-angeordneten Dibenzoylmethanid-Liganden, die gegeneinander um 21° verdreht sind, und von zwei DME-Molekülen koordiniert. Damit besitzt das Calciumatom die Koordinationszahl acht und eine verzerrte quadratisch antiprismatische Sauerstoff-Umgebung. Die 1,3-Dionatliganden sind gebogen, die Winkel C3-C6-C7 und C9-C10-C13 be-

tragen jeweils etwa 175° . Die Ca-O-Bindungslängen variieren zwischen 232 pm für Ca-O_{Dion} (Z: 231 pm) und 254 pm für Ca-O_{DME} und liegen im charakteristischen Bereich. Folgende Bindungslängen von Verbindung **31** sprechen für eine geringere Delokalisierung der negativen Ladung des Dionats: O3-C22: 122.2(8) pm, C22-C23 146.2(1) pm, C23-C24 141.8(1) pm und O4-C24 129.0(1) pm.

Abb. II.38 gibt die Molekülstruktur von Verbindung **32** wieder. Dabei wird auf die Darstellung des zweiten unabhängigen Moleküls verzichtet. Im Kristall sind die Moleküle übereinander gestapelt und bilden Stränge, wobei jedes zweite Molekül um 90° verdreht ist.

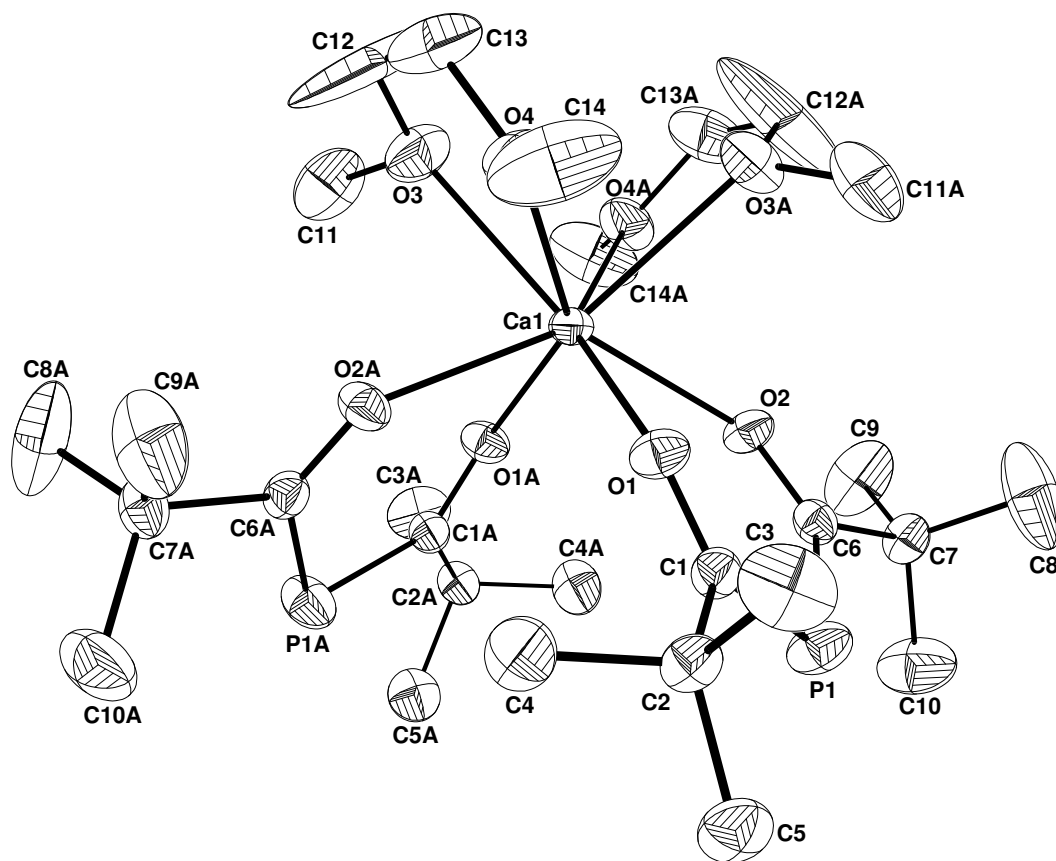


Abbildung II.38: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **32**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x+1, y, -z+1/2$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C-O 122.2(5) bis 125.4(5), (O)C-P 177.7(5) bis 181.1(5), Ca-O_{Dion} 229.0(3) bis 238.6(3), Ca-O_{DME} 248.2(3) bis 261.5(4); Winkel [$^\circ$]: O-C-P 127.4(4) bis 128.5(4), C(O)C-P-C(O) 102.3(3) bis 103.2(2), O-Ca-O` 72.3(1)/73.6(1); O/O` gehört zum selben Diketon.

Wie in **31** wird das Calciumkation in Verbindung **32** von acht Sauerstoffatomen mit Bindungslängen von 229 pm bis 262 pm verzerrt quadratisch antiprismatisch umgeben. Da in **32** das α -Atom durch Phosphor ersetzt ist, sind die C(O)-P-Bindungslängen mit 180 pm entsprechend länger als die der Verbindungen **30**, **31**, **33** und **34**, während die C-O-Abstände mit durchschnittlich 123.8 pm davon nicht beeinflusst werden. Der intramolekulare O...O-Abstand vergrößert sich dabei, verglichen mit **31**, um lediglich 3.9 pm auf 276.5 pm. Dieser Umstand wird sowohl durch den kleinen C(O)-P-C(O)-Winkel (102.3 bis 103.2°) als auch dem etwas größeren O-C-P-Winkel ermöglicht. Damit sind die O-Ca-O-Winkel mit 71.2° für **31** und 72.5° für **32** annähernd gleich. Bei **32** beobachtet man nur terminal, *cis*-angeordnete Chelatanionen, die eine wannenförmige Konformation aufweisen. In Molekül 1 weisen die Atome P1 und Ca1 einen Abstand von 10 und 61 pm zu der aus den Atomen O1, O2, C1 und C6 bei einer maximalen Abweichung von 6 pm berechneten Ausgleichsebene auf. Bei Molekül 2 sind die Verzerrungen deutlich geringer; die Atome P2 und Ca2 sind um nur noch 2 bzw. 32 pm gleichsinnig aus der von von endocyclischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen bei einer Abweichung von ± 2 pm berechneten Ausgleichsebene herausgerückt.

Insgesamt entsprechen sämtliche Bindungslängen und Winkel von **32** dem Calcium-bis(dibenzoylphosphanid)*TMTA*2Benzol (**ZD**) [1b].

Wie in Abb. II.39 zu sehen ist, liegt das Inversionszentrum (A: -x, -y, 1-z) des in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierenden Verbindung **33** in der Mitte des Ca-O-Vierrings.

Die Koordinationszahl verkleinert sich bzgl. der Verbindungen **30** bis **32** auf sechs (verzerrtes Oktaeder) wegen des sterischen Anspruchs der OSiMe₃-Gruppe, die eine weitere Anlagerung eines DME-Moleküls verhindert. Die Ausbildung einer agostischen Wechselwirkungen des Calciums mit einer der Methylgruppen der Trimethylsilyleinheit wird im Gegensatz zu **27** nicht beobachtet. Zentrales Strukturfragment ist hier der Ca₂O₂-Vierring, die Winkel und Bindungslängen, die die restliche Struktur von Verbindung **33** definieren, sind vergleichbar mit **30** und **31** und sollen nicht weiter erörtert werden (Tab. II.27).

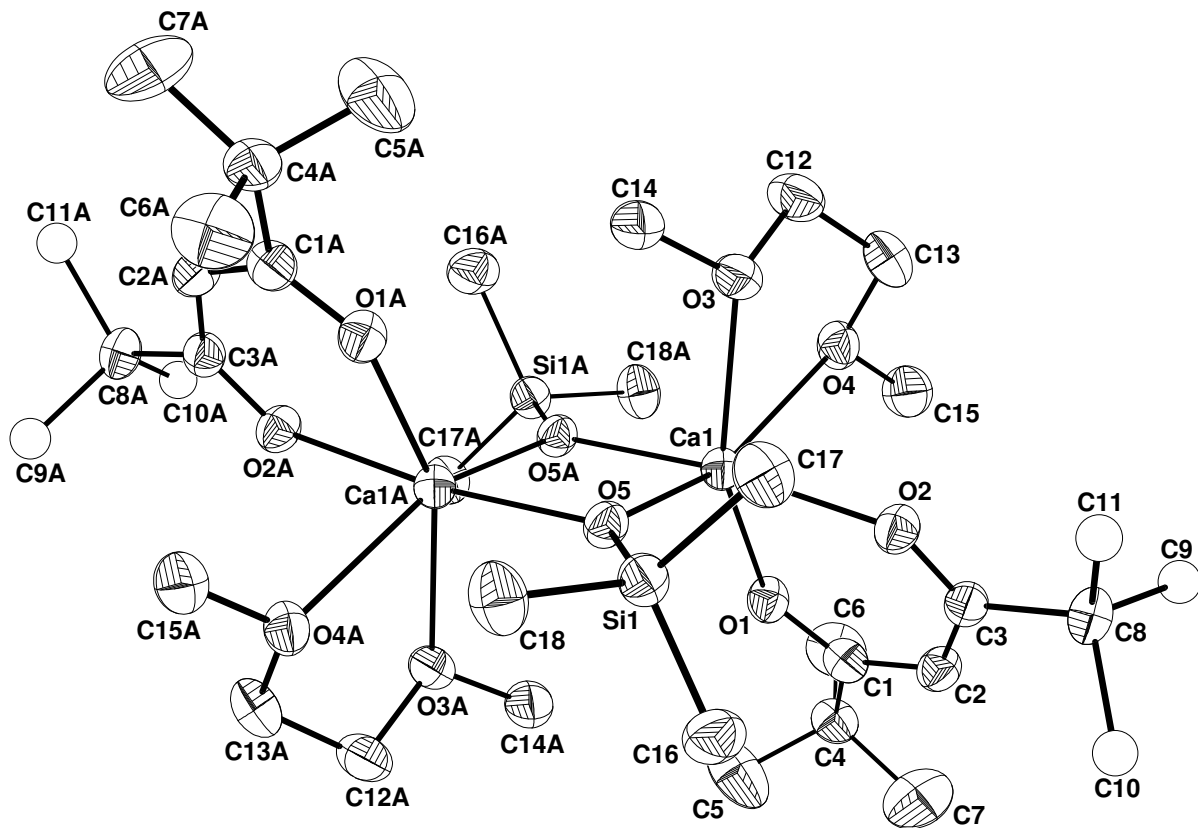


Abbildung II.39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **33**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x$, $-y$, $1-z$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C-O 127.0(5) bis 127.8(6), (O)C-C $_{\alpha}$ 139.0(7) bis 140.4(6), Ca-O $_{\text{Dion}}$ 228.9(3) bis 230.1(3), Ca-O $_{\text{DME}}$ 244.7(3) bis 252.8(3), Ca-O $_{\text{SiMe}_3}$ 228.5(3), O-Si 161.3(3); Winkel [°]: O-C-C $_{\alpha}$ 123.5(4), C(O)C-C $_{\alpha}$ -C(O) 126.5(4) bis 125.0(3), Ca-O-Ca 100.0(1), O-Ca-O 80.0(4), Ca-O-Si 127.8(1), Ca(A)-O-Si 132.2(1), O-Ca-O' 75.5(1); O/O' gehört zum selben Diketon.

Die Winkel des völlig planaren Vierrings betragen 100° für Ca-O-Ca und 80° für O-Ca-O. Die OSiMe $_3$ -Gruppe überbrückt asymmetrisch die beiden Calciumatome, wie die Winkel Ca-O-Si (128°) und Ca(A)-O-Si (132°) zeigen, eine Folge des asymmetrisch zum Molekül liegenden DME-Moleküls. Sowohl die Ca-O $_{\text{SiMe}_3}$ - als auch die OSiMe $_3$ -Bindungslänge (228.5(3) und 161.3(3) pm) liegen im erwarteten Bereich. Erstere ist damit um ungefähr 25 pm kleiner als der bei Verbindung **28** beobachtete Ba-O-Wert.

Verbindung **34** besteht aus einer Kette von drei Calciumatomen, wobei über das Inversionszentrum am Ca1 (-x, -y, 1-z) die zweite Molekülhälfte symmetriegeneriert wird (Abb. II.40).

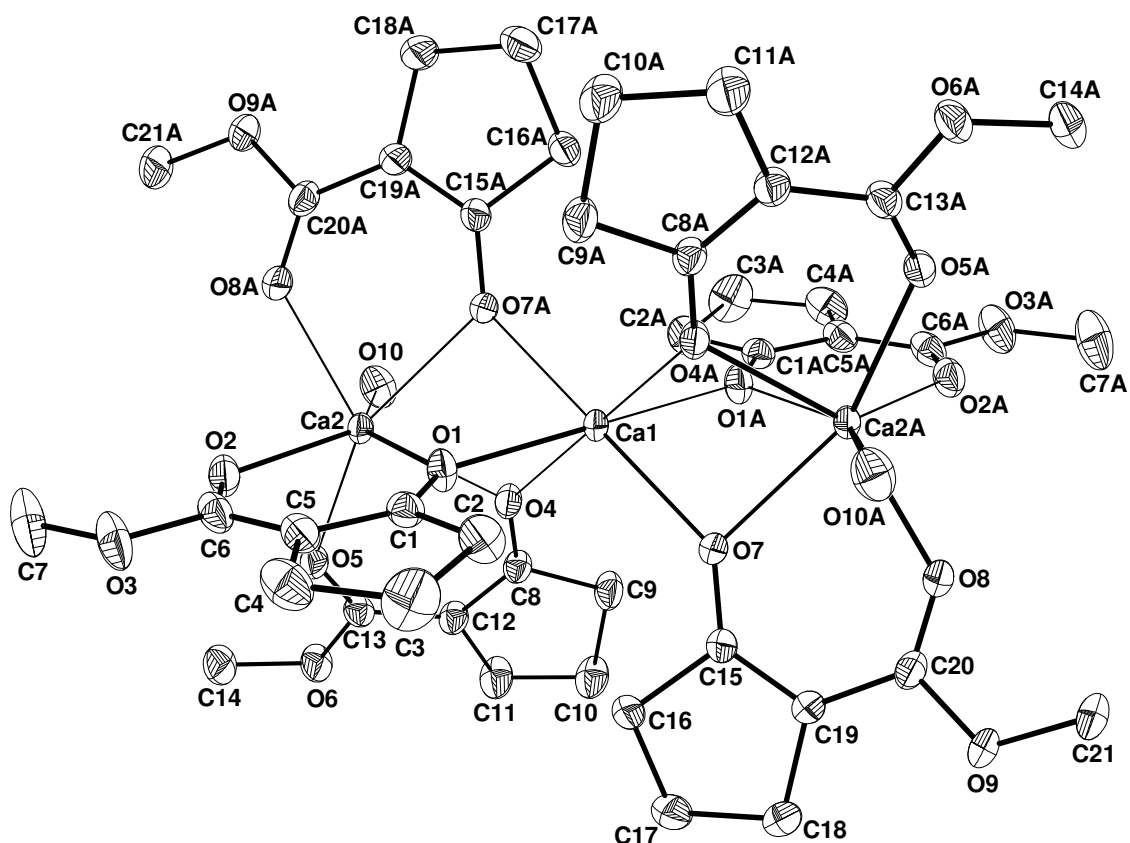


Abbildung II.40: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **34**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, der Übersichtlichkeit wegen wird auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Koordiniertes THF wird nur durch das Sauerstoffatom O10 und O10A abgebildet, die zwei nichtkoordinierten THF-Moleküle wurden weggelassen. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: -x, -y, 1-z) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-O 233 bis 240, O-C_{Cyclopentan} 128.6(4) bis 129.3(3), O-C_{Ester} 122.9(4) bis 123.8(4), C_α-C_{Cyclopentan} 136.4(4)-137.4(4), C_α-C_{Ester} 141.0(5) bis 142.0(4), (O)C_{Carbonyl}-C 150.8(5) bis 151.9(4); Winkel [°]: (O)C-C_α-C(O) 123.5(3) bis 125.0(3), O-Ca-O` 75.0(3) bis 77.9(2); O/O` gehört zum selben Diketon.

Dabei ist das zentrale Erdalkalimetallatom Ca1 stark verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, die äußeren Calciumatome wegen der zusätzlichen Koordination eines THF-Koliganden dagegen einfach überkappt trigonal prismatisch (Abb. II.41). Dabei treten die Cyclopentanoneinheiten mit dreifach koordinierten Sauerstoffatomen verbrückend zwischen den Calcium-

kationen Ca1 und Ca2 auf, während die Methoxycarbonyl-Fragmente nur an Ca2 binden und damit zweifach koordinierte Sauerstoffatome aufweisen. Wegen der kleineren Koordinationszahl von Ca1 beobachtet man unsymmetrische Ca1- μ -O-Ca2-Brücken; die Ca1- μ -O-Abstände (233.6 pm) sind um beachtliche 6.6 pm kleiner als diejenigen von Ca2 (240.2 pm). Die Methoxycarbonyl-Gruppen zeigen Ca2-O-Bindungslängen von 234.4 pm; die größere Streubreite der Abstände wird durch sterische Wechselwirkungen mit dem THF-Koliganden verursacht. Der große intramolekulare O...O-Abstand von durchschnittlich 294 pm wird nicht wie bei **30** von einem großen „Bißwinkel“ verursacht (124°), sondern durch die größeren Winkel C(O)-C-C $_{\alpha}$ mit durchschnittlichen Werten von 128° .

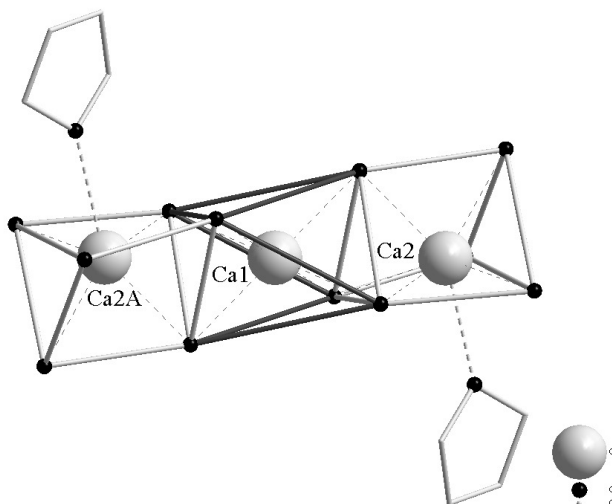


Abbildung II.41: Sauerstoff-Umgebung der Calciumatome in Verbindung **34**.

Betrachtet man nun die Bindungslängen der beiden unterschiedlichen Carbonylgruppen, so ist eine um 4 pm längere Bindung für die Cyclopentadienyl-Carbonyle (128 pm) im Vergleich zu den Ester-Carbonylen zu beobachten. Dieser Befund läßt sich aber nicht allein auf eine gestörte Delokalisation der anionischen Ladung innerhalb des 1,3-Dionats zurückführen, sondern wird auch durch den elektronischen Einfluß der Methoxygruppe verursacht. Vergleicht man die C-O-Einfachbindungslängen des Methoxy-Sauerstoffatoms, so stellt man auch hier sich stark unterscheidende Werte fest. Die Bindungen zu dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des 1,3-Dionatsystems betragen 135.7 pm, während diejenigen zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe Werte von 144.1 pm annehmen. Selbst unter Berücksichtigung einer Bindungsverkürzung wegen

der unterschiedlichen Hybridisierung der den Sauerstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome ist eine Differenz von 8.4 pm beachtlich. Folgerichtig kann eine vergleichbare Bindungsverkürzung der an das Calciumatom Ca₂ gebundenen C–O-Fragmente der Methoxycarbonyl-Gruppen nicht nur auf eine Störung der Ladungsdelokalisation zurückgeführt werden, vielmehr müssen auch hier die bereits bei der Diskussion von Lithium-bis(methoxycarbonyl)phosphanid aufgeführten Überlegungen [10] berücksichtigt werden. Danach verstärkt sich durch die zusätzliche Positivierung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms durch einen weiteren Sauerstoff aus der Methoxygruppe die elektrostatische Anziehung und führt so zu einer Bindungsverkürzungen zwischen diesem Carbonyl-Kohlenstoffatom und den an ihn gebundenen Sauerstoffatomen. Andererseits unterscheiden sich auch die C–C-Bindungen des 1,3-Dionats deutlich, allerdings beobachtet man hier nun die mit Werten von 141.8 pm längeren Bindungen am Methoxycarbonylfragment, während im Cyclopentanon-Substituenten Werte von 137.2 pm zwischen den sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu finden sind. Die Ursache hierfür liegt in der Ringspannung des Cyclopentanon-Substituenten, die sich bei einer Bindungsverlängerung erhöhen würde. Bereits hier beobachtet man starke Winkelverzerrungen, wobei die endocyclischen C–C–C-Winkel um etwa 10° im Vergleich zum erwarteten Wert eines trigonal planar umgebenen Kohlenstoffatoms verkleinert sind. Eine Verlängerung der endocyclischen C–C-Bindungen würde unweigerlich die Ringspannung erhöhen.

Literatur zu Kapitel II. 4.

- [1] a) G. Brauer, W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**.
b) M. Niemeyer, *Dissertation*, **1994**.
c) M. Westerhausen, *Dissertation*, **1994**.
d) G. Becker, M. Rössler, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 495, 73-88.
e) G. Becker, H. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 430, 77-90.
- [2] a) G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 7-23.
b) M. Baudler, K. Glinka, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 228.
c) H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 222.
- [3] C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1541-1542.
- [4] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432-3439.
- [5] a) S. Bruce, C. E. Hibbs, C. Jones, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *New J. Chem.* **2003**, 27, 466-474.
b) I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, J. McAleese, K. M. Abdul Malik, D. M. P. Mingos, D. J. Otway, J. C. Plakatouras, *Polyhedron* **1998**, 17(21), 3777-3784.
c) V.-Cumarán Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, J. McAleese, K. M. Abdul Malik, S. A. S. Miller, D. M. P. Mingos, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1331-1335.
d) J. A. Darr, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, S. A. S. Miller, D. M. P. Mingos, D. J. Otway, *Polyhedron* **1997**, 16(15), 2581-2588.
e) F. Jalilehvand, Y. Ishii, Y. Fukuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3251-3256.
f) V.-Cumarán Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, D. M. P. Mingos, J. C. Plakatouras, *Polyhedron* **1996**, 15(22), 3971-3977.
g) J. Durkin, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, J. Jones, K. M. Abdul Malik, J. F. Nixon, G. Parry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3277-3282 und dort zitierte Literatur.
h) V.-Cumarán Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5295-5306.

- i) S. R. Drake, M. B. Hursthouse, S. A. S. Miller, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1993**, 32(15), 3227-3235.
- k) S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, S. A. S. Miller, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4464-4471.
- [6] a) C. Jones, P. C. Junk, J. W. Steed, R. C. Thomas, T. C. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3219-3226.
- b) L. Weber, C. A. Mast, M. H. Scheffer, H. Schumann, S. Uthmann, R. Boese, D. Bläser, H.-G. Stammler, A. Stammler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 421-429.
- c) C. Jones, S. J. Black, J. W. Steed, *Organometallics* **1998**, 17, 5924-5926.
- d) L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 73.
- e) L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 269-280.
- f) L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese, M. Polk, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 105.
- g) L. Weber, K. Reizig, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 1096-1106.
- h) L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1857-1867.
- i) L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, *Organometallics* **1985**, 4, 1890.
- [7] M. Westerhausen, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 735-740.
- [8] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereeder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, 20(5), 893-899.
- [9] S. Schneiderbauer, *Dissertation*, **2002**.
- [10] G. Becker, K. Hübler, M. Niemeyer, N. Seidler, B. Thinus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 197-211

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten wurden aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen unter Ausschluß von Sauerstoff unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8) durchgeführt. Alle verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch zweimal unter Vakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert (THF, Toluol, Diethylether: Kalium und Benzophenon; Pentan: Lithiumaluminiumhydrid). Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Anwendung über Molekularsieb getrocknet, entgast und mit Argon gesättigt. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Kernresonanzspektroskopische Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

-Jeol GSX-270 (^1H : 270.17 MHz, ^{13}C : 67.94 MHz, ^{29}Si : 53.67 MHz, ^{31}P : 109.37 MHz, ^{133}Cs : 35.436 MHz)

-Jeol GSX-400 (^1H : 399.78 MHz, ^{13}C : 100.41 MHz, ^{29}Si : 79.31 MHz, ^{31}P : 161.84 MHz)

-Jeol 400e (gleiche Daten wie bei Jeol GSX-400)

Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung bedeutet Tieffeldverschiebung, analog zeigt ein negatives Vorzeichen eine Verschiebung ins hohe Feld an. In ^1H - und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beziehen sich die chemischen Verschiebungen auf die Signale der Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ bezogen auf TMS mit $\delta = 0.0$ (^1H -NMR: $[\text{D}_5]\text{Benzol}$: $\delta = 7.15$; $[\text{D}_7]\text{THF}$: $\delta = 1.73$, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR $[\text{D}_6]\text{Benzol}$: $\delta = 128.00$, $[\text{D}_8]\text{THF}$: $\delta = 25.30$).

Für alle anderen gemessenen Kerne wurden die üblichen Referenzverbindungen als externer Standard eingesetzt ($^{29}\text{Si}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: ext. TMS in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$; $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: ext. H_3PO_4 ; $^{133}\text{Cs}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: ext. $\text{Cs}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O).

Die Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte in Hz angegeben, die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Intensitäten wurden vom Spektrometer durch automatische Integration berechnet.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden die zu vermessenden Einkristalle unter Stickstoff [25] in Perfluorpolyetheröl auf einem Glasfaden aufgenommen und montiert. Die Messung des Datensatzes und der Zellkonstanten erfolgte auf den Diffraktometern P4 mit einem Siemens SMART-CCD Flächenzähler, STOE IPDS, NONIUS CAD4 und NONIUS KAPPA mit FR591-Drehanode, welche mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) betrieben werden. Die Datenreduktion wird mit dem Programm SAINT durchgeführt. Zur Strukturlösung und zur Verfeinerung bediente man sich der SHELXTL- und SHELXL-97-Programmpakete.

Aufzeichnungen von IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Scheiben, Feststoffe als Nujol- oder Hostaflonverreibungen vermessen. Zur Abschätzung der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: vw *sehr schwach*, w *schwach*, m *mittel*, s *stark*, vs *sehr stark*.

Für die Elementaranalysen stand der Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Da bei den Elementaranalysen meist V₂O₅ als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf.

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe von unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Apparatur der Firma Büchi (Melting Point B 540).

Die Edukte werden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt: (Tetrahydrofuran-O)-bis(cyclopentadienyl)zirkona-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen [1], 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien [2], Pentole des Phosphors, Arsens und des Antimons [3], 1-Bromo-2,4,6-tri-*tert*butylbenzol [4], dimeres und lösungsmittelhaltiges Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [5, 6], dimeres und lösungsmittelhaltiges Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] [5, 6], Triethylindan [7], Triethylgallan [8], Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] [9], Tris(trimethylsilyl)phosphan [10], Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan und Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan [11].

2. Versuche zu Kapitel II. 1.

2.1. Versuch 1: Synthesevorschrift für 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-diphenyl-3,4-di- (phenylethynyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien 1

Eine grüne Lösung, bestehend aus 3.30 g (7.12 mmol) (Tetrahydrofuran-O)-bis(cyclopentadienyl)zirkona-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen in 40 ml THF, wird bei RT mit 1.44 g (7.12 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin versetzt. Nachdem eine für Zirkonacyclen charakteristische dunkelrote Suspension nach 24 Stunden entstanden ist, wird mit einer GIV-Fritte aufgearbeitet. Man erhält eine dunkelrote Lösung. Nach Einengen der Lösung erhält man bei -20°C rote Kristalle.

Ausbeute: 3.93 g (5.63 mmol); 79.1 %.

Schmelzpunkt: $>400^{\circ}\text{C}$

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

3054 m, 2977 vs, 2938 vs, 2849 vs, 2732 vw, 2485 vw, 2231 vw, 2154 vw, 2110 w, 1949 vw, 1876 vw, 1803 vw, 1679 vw, 1594 m, 1569 w, 1547 vw, 1486 s, 1460 s, 1442 s, 1410 w, 1378 m, 1348 vw, 1331 vw, 1307 vw, 1297 vw, 1274 vw, 1249 s, 1176 vw, 1156 vw, 1141 vw, 1123 vw, 1098 vw, 1069 m, 1025 m, 1015 m, 960 vw, 914 w, 845 vs, 798 s, 754 vs, 737 s, 688 s, 650 w, 611 w, 584 vw, 570 vw, 539 vw, 526 m, 513 vw, 483 vw, 467 vw, 467 vw, 453 vw, 336 w, 304 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{OZr}$: $696.98 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 80.45 (79.15); H: 5.49 (5.45).

2.2. Versuch 2: Synthesevorschrift für 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-5-bis-(trimethylsilylethynyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien 2

Man legt 1.51 g (5.15 mmol) Zirkonocendichlorid und 2.00 g (10.29 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin in 30 ml Tetrahydrofuran vor und tropft bei -78°C 0.66 g (10.29 mmol)/4.12 ml einer 2.5 M Lösung von n-Butyllithium zu. Nach Abschluß rührt man noch 15 min bei dieser Temperatur und läßt auf RT erwärmen. Nachdem eine rotorange Reaktionslösung entstanden ist, destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 40 ml Pentan aufgenommen und durch Filtern über eine GIV-Fritte von verbliebenen Feststoffen getrennt. Nach Einengen der orangen Lösung erhält man bei -20°C gelbe Kristalle.

Ausbeute: 1.52 g (2.49 mmol); 48.3 %.

Schmelzpunkt: 184°C

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.31$ (s, Si(1) Me_3); 0.35 (s, Si(2) Me_3); 0.59 (s, Si(3) Me_3); 0.67 (s, Si(4) Me_3); 5,38 (Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = -0.47$ (s, Si(1) Me_3); -0.32 (s, Si(2) Me_3); 1.03 (s, Si(3) Me_3); 3.04 (s, Si(4) Me_3); 91.35 (s, C8); 100.72 (s, C7); 105.15 (Cp); 109.82 (s, C1); 111.42 (s, C2); 152.18 (s, C6); 162.54 (s, C4); 187.66 (s, C5); 229.09 (s, C3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = -19.08$ (s, Si(1) Me_3); -9.46 (s, Si(2) Me_3); -7.80 (s, Si(3) Me_3); -7.42 (s, Si(4) Me_3).

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

3187 vw, 3091 vw, 2955 w, 2894 w, 2123 m, 1875 m, 1698 vw, 1650 w, 1578 vw, 1441 vw, 1397 vw, 1397 vw, 1362 vw, 1250 s, 1244 s, 1081 vw, 1063 vw, 1046 vw, 1018 s, 989 m, 840 vs, 794 vs, 755 s, 738 w, 693 vw, 674 vw, 668 vw, 635 w, 600 vw, 485 vw, 466 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{Si}_4\text{Zr}$: $610.25 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 57.21 (59.04); H: 7.87 (7.60).

2.3. Umsetzung von 1 mit Phosphortrichlorid

Die in 20 ml THF gelösten 1.59 g (2.28 mmol) **1** werden bei RT mit 0.31 g (2.28 mmol)/0.20 ml destilliertem Phosphortrichlorid versetzt. Nach fünf Tagen wird an der weiterhin roten Lösung ein Lösungsmittelwechsel auf Pentan/Toluol (5:1) vorgenommen. Nicht gelöste Bestandteile entfernt man mit einer GIV-Fritte. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein rotbraunes Öl.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.835 MHz, C_6D_6):

$\delta = 73.21$ (s); 154.49 (s); 154.53 (s).

2.4. Umsetzung von 2 mit Phosphortrichlorid

Zu einer Lösung aus 1.12 g (1.84 mmol) **2** in 15 ml THF werden bei RT 0.25 g (1.84 mmol)/0.16 ml Phosphortrichlorid getropft. Aus der gelborangen Lösung entsteht allmählich eine rotbraune Suspension. Nach zwei Tagen wird ein Lösungsmittelwechsel zu Pentan vorgenommen und der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 58.27$ (s).

2.5. Synthese von 1-Chloro-1-phospha-7-oxa-2,5,9,10-tetraethyl-6,8-diketo-[3^{3,4}.2^{2,5}]-dec-9-en **3**

Man legt 0.69 g (3.00 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol **I** in 20 ml DME vor und gibt bei RT 0.29 g (3.00 mmol) Maleinsäureanhydrid hinzu. Nach einem Tag wird die Lösung eingengt. Bei -20°C entstehen aus der nun rotbraunen Lösung orange Prismen.

Ausbeute: 0.81 g (2.47 mmol); 82.3 %

Schmelzpunkt: 73°C

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

$\delta = 0.78$ (t, 6H, -CH₃, ³J_{HH} = 7.84 Hz); 0.98 (t, 6H, -CH₃, ³J_{HH} = 7.35 Hz), 1.91 (m, 4H, -CH₂-); 2.24 (q, 4H, -CH₂-; ³J_{HH} = 7.65 Hz); 3.69 (s, 2H, -CH-) 3.11 (DME); 3.30 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

$\delta = 11.16$ (d, -CH₃; ³J_{CP} = 9.23 Hz); 13.90 (d, -CH₃; ⁴J_{CP} = 3.10 Hz); 19.23 (s, -CH₂-); 21.23 (d, -CH₂-; ²J_{CP} = 8.13 Hz); 135.43 (s, C3/C4); 143.17 (d, C2/C5, ¹J_{CP} = 25.12 Hz); 171.04 (s, C=O); 171.07 (s, C=O); 58.23 (DME); 71.84 (DME).

³¹P{¹H}-NMR (109.365 MHz, C₆D₆):

$\delta = 58.59$ (s).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹):

2967 vs, 2931 vs, 2826 vs, 2176 vw, 2124 vw, 1855 vs, 1819 s, 1782 vs, 1718 m, 1700 m, 1687 w, 1653 vw, 1473 m, 1439 m, 1384 s, 1346 vw, 1316 vw, 1296 w, 1261 s, 1244 s, 1216 s, 1177 m, 1159 m, 1134 w, 1128 w, 1104 m, 1072 s, 1060 s, 999 m, 960 w, 950 m, 915 vs, 850 m, 834 vw, 815 vw, 758 vw, 726 vw, 695 m, 617 m, 604 w, 557 m, 536 w, 504 vw, 449 s, 419 m, 376 m, 333 vw, 303 vw, 280 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₁₆H₂₂PClO₃: 328.76 g mol⁻¹) [%]:

C: 58.25 (58.45); H: 6.95 (6.75).

2.6. [4+2]-Reaktion von 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphospholyl mit Maleinsäureimid (4)

Man legt 0.69 g (3.00 mmol) 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylphosphol **I** in 15 ml DME/5 ml THF vor und gibt bei RT 0.29 g (3.00 mmol) Maleinsäureimid hinzu. Nach zwei Tagen wird das Lösemittel abgezogen. Man erhält bei -20°C orange Kristalle.

Ausbeute: 0.71 g (2.16 mmol); 72.0 %

Schmelzpunkt: 107°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.84$ (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.78$ Hz); 1.04 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz), 1.99 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2.06 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); 3.54 (s, 2H, $-\text{CH}-$) 3.12 (DME); 3.30 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 11.16$ (d, $-\text{CH}_3$; $^3J_{\text{CP}} = 10.02$ Hz); 13.77 (d, $-\text{CH}_3$; $^4J_{\text{CP}} = 3.32$ Hz); 19.33 (s, $-\text{CH}_2-$); 21.61 (d, $-\text{CH}_2-$; $^3J_{\text{CP}} = 9.54$ Hz); 134.54 (s, C3/C4); 142.40 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 25.84$ Hz); 177.18 (s, C=O); 177.20 (s, C=O); 58.18 (DME); 71.79 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 59.70$ (s).

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

2955 vs, 2908 vs, 2854 vs, 2730 vw, 1818 w, 1770 m, 1723 s, 1711 s, 1473 m, 1440 m, 1384 m, 1370 m, 1350 m, 1295 w, 1275 m, 1245 m, 1229 m, 1187 m, 1143 m, 1108 m, 1100 m, 1082 m, 1062 m, 1049 m, 1009 w, 980 w, 963 w, 940 w, 916 w, 835 m, 778 w, 722 w, 686 w, 677 w, 633 w, 614 w, 599 w, 581 w, 556 vw, 529 vw, 511 vw, 495 vw, 476 vw, 448 m, 413 m, 402 s, 376 s.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{PClO}_2\text{N}$: 327.77 g mol^{-1}) [%]:

C: 57.70 (58.63); H: 7.20 (7.07); N: 4.20 (4.27).

2.7. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholide 5-9

- **Synthesevorschrift für das Lithiumphospholid**

Das in 50 ml **THF** gelöste **Edukt A** (s. Tab. III.1) wird bei RT mit einem Überschuß an **Alkalimetall B** versetzt. Nachdem eine dunkelschwarze Suspension nach der **Reaktionszeit C** entstanden ist, werden alle im Vakuum flüchtigen Teile entfernt und der braunschwarze Rückstand in 150 ml Pentan/Toluol (2:1) aufgenommen. Man trennt den entstandenen Niederschlag zweimal mittels einer GIV-Fritte ab, engt die Lösung ein und erhält ein gelboranges Öl (**Produkt D** mit der **Ausbeute E**).

- **Synthesevorschrift für Natrium-(5), Kalium-(6) und Caesium-Cp-phospholid (9)**

Das in 50 ml **THF** gelöste **Edukt A** wird bei RT mit einem Überschuß von Natrium bzw. Kalium oder stöchiometrisch mit Caesium (**Alkalimetall B**) umgesetzt. Nachdem eine dunkelschwarze Suspension nach der **Reaktionszeit C** entstanden ist, werden alle im Vakuum flüchtigen Teile entfernt und der braunschwarze Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Man trennt den entstandenen Niederschlag mittels einer GIV-Fritte ab. Nach einem weiteren Lösungsmittelwechsel zu DME (Natrium und Kalium) bzw. THF (Caesium-Cp) erhält man bei -20°C Kristalle (**Produkt D** mit der **Ausbeute E**).

- **Synthesevorschrift für Rubidium-(7) und Caesiumphospholid (8)**

Das in 50 ml **DME** gelöste **Edukt A** wird bei RT entweder mit einem Überschuß (bei Kalium) oder stöchiometrisch (bei Rubidium und Caesium) an **Edukt B** versetzt. Nachdem eine dunkelschwarze Suspension nach unterschiedlichen **Reaktionszeiten C** entstanden ist, wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte abgetrennt. Am Ende wird das Lösungsmittel abdestilliert und bei -20°C das Produkt auskristallisiert. Man erhält das **Produkt D** mit der **Ausbeute E**.

Rubidium und Caesium werden in einer Glasampulle geliefert. Diese werden wegen der extrem hohen Reaktivität der Metalle zerdrückt, wobei das Metall direkt mit der Reaktionslösung in Kontakt kommt.

Edukt A ^{a)}	Alkalimetall B	Reaktionszeit C	Produkt D ^{b)}	Ausbeute E
1.43 g (6.20 mmol) P-Cl	Lithium	2 d	0.75 g (2.74 mmol) P-Li*THF	44.2 % gelboranges Öl
1.43 g (6.20 mmol) P-Cl	Natrium	4 d	1.57 g (4.60 mmol) P-Na*DME	74.2 % gelboranger Feststoff
0.60 g (2.51 mmol) P-Cl	Kalium	4 d	0.37 g (1.58 mmol) P-K	63.0 % gelboranger Feststoff
2.70 g (11.70 mmol) P-Cl	2.00 g (23.40 mmol) Rubidium	1.0 h	3.67 g (9.89 mmol) P-Rb*DME	84.5 % gelber Feststoff
0.87 g (3.76 mmol) P-Cl	1.00 g (7.52 mmol) Caesium	1.0 h	1.33 g (3.01 mmol) P-Cs*DME	84.1 % gelber Feststoff
1.74 g (7.52 mmol) P-Cl	2.00 g (15.04 mmol)	1.0 h	2.53 g (4.23 mmol) P-Cs ₂ Cp*DME	64.8 % brauner Feststoff

^{a)} P = 2,3,4,5-Tetraethylphosphol; ^{b)} P = 2,3,4,5-Tetraethylphospholid

Tabelle III.1: Reaktionsdaten zur allgemeinen Synthese.

2.7.1. Lithium-2,3,4,5-tetraethylphospholid

¹H-NMR (270.168 MHz, [D₈]THF):

δ = 0.99 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.6 Hz); 1.16 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.6 Hz); 2.30 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.6 Hz); 2.52 (m, -CH₂-).

¹³C{¹H}-NMR (67.941 MHz, [D₈]THF):

δ = 16.50 (s, -CH₃); 18.29 (d, -CH₃, ³J_{CP} = 12.1 Hz); 20.78 (s, -CH₂-); 23.31 (d, -CH₂-, ²J_{CP} = 24.0 Hz); 129.87 (s, C3/C4); 142.83 (d, C2/C5, ¹J_{CP} = 41.9 Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109,365 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 58,12$ (s).

IR-Daten (KBr, cm^{-1}):

2967 vs, 2923 vs, 2763 vw, 1605 vw, 1559 vw, 1494 vw, 1457 s, 1376 m, 1314 vw, 1298 vw, 1261 m, 1230 vw, 1206 vw, 1097 m, 1053 s, 1027 m, 966 vw, 866 vw, 803 m, 728 w, 698 w, 662 vw, 538 w, 492 w, 481 w, 465 w, 399 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{PLiO}$: $274,31 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 70.69 (70.06); H: 11.41 (11.32).

2.7.2. (Dimethoxyethan-O,O`)**natrium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 5**

Schmelzpunkt: 155°C

^1H -NMR (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.14$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.45 \text{ Hz}$); 1.36 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.36 \text{ Hz}$), 2.62 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.41 \text{ Hz}$);
 2.92 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.14 (DME); 3.31 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.59$ (s, $-\text{CH}_3$); 20.08 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{CP}} = 23.04 \text{ Hz}$); 21.27 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.89 (d, $-\text{CH}_2-$,
 $^2J_{\text{CP}} = 25.29 \text{ Hz}$); 129.02 (s, C3/C4); 145.68 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 39.45 \text{ Hz}$); 58.20 (DME);
 71.89 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 50.39$ (s).

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

3936 vw, 3518 vw, 3095 w, 3083 m 3026 m, 2961 vs, 2928 vs, 2870 s, 2732 vw, 2606 vw, 2414 vw, 2335 vw, 2280 vw, 1942 vw, 1942 vw, 1857 vw, 1802 vw, 1686 vw, 1604 w, 1575 vw, 1525 vw, 1496 s, 1452 s, 1375 m, 1308 w, 1261 m, 1182 w, 1176 m, 1091 s, 1017 s, 931 vw, 913 w, 892 w, 842 w, 798 m, 729 m, 666 m, 639 m 576 m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NaO}_2\text{P}$: $308,36 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 59,50 (62,32); H: 9,62 (9,81).

2.7.3. (Dimethoxyethan-O,O`)-rubidium-2,3,4,5-tetraethylphospholid 7

Zersetzungspunkt: 168°C

 ^1H -NMR (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.07$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.64 \text{ Hz}$); 1.35 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.52 \text{ Hz}$), 2.52 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.46 \text{ Hz}$); 2.75 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.10 (DME); 3.26 (DME).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.02$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.96 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{CP}} = 11.43 \text{ Hz}$); 20.86 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.52 (d, $-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 25.17 \text{ Hz}$); 130.60 (s, C3/C4); 145.27 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 39.01 \text{ Hz}$); 58.28 (DME); 71.73 (DME).

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 68.03$ (s).

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

3145 vw, 2921 vs, 2886 vs, 2610 w, 2607 vw, 1461 s, 1413 vw, 1391 w, 1370 m, 1312 m, 1288 vw, 1269 vw, 1246 w, 1205 vw, 1195 w, 1155 w, 1129 m, 1115 m, 1093 m, 1057 m, 1033 m, 1026 m, 997 vw, 973 vw, 936 vw, 895 vw, 857 m, 849 m, 813 vw, 772 vw, 739 vw, 722 vw, 667 vw, 615 vw, 568 vw, 548 vw, 517 vw, 449 vw, 413 vw, 404 vw, 380 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{30}O_2PRb$: $371.85 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 51.28 (51.82); H: 7.93 (8.16).

2.7.4. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8**

Zersetzungspunkt: 250°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 1.00$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.26 \text{ Hz}$); 1.15 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.95 \text{ Hz}$), 2.38 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.48 \text{ Hz}$);
 2.54 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.26 (DME); 3.42 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 16.71$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.23 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{CP}} = 12.90 \text{ Hz}$); 20.71 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.27 (d, $-\text{CH}_2-$,
 $^2J_{\text{CP}} = 24.03 \text{ Hz}$); 130.92 (s, C3/C4); 145.28 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 38.70 \text{ Hz}$); 57.99 (DME);
 71.79 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 74.81$ (s).

$^{133}\text{Cs}\{^1\text{H}\}$ -NMR (35.436 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = -111.14$ (s).

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

3934 vw, 3342 m, 3174 m, 2943 vs, 2911 vs, 2710 m, 2589 w, 2385 vw, 1662 vw, 1644 vw,
1600 vw, 1460 s, 1448 s, 1397 w, 1364 s, 1314 s, 1258 w, 1155 m, 1093 w, 1085 w, 1049 s,
1029 m, 1004 w, 983 m, 971 m, 960 m, 895 vw, 855 vw, 839 vw, 786 w, 745 vw, 722 vw, 685
vw, 668 vw, 647 vw, 610 vw, 551 vw, 527 vw, 514 vw, 492 vw, 460 vw, 416 vw, 379 w, 344
vw, 295 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{30}CsO_2P$: $418.28 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 42.25 (45.94); H: 6.77 (7.23)

2.7.5. (Tetrahydrofuran-O)dicaesium-cyclopentadienid-2,3,4,5-tetraethylphospholid 9

Schmelzpunkt: 240°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 1.03$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.11$ Hz); 1.14 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.28$ Hz), 2.39 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.01$ Hz);
 2.53 (m, $-\text{CH}_2-$); 5.51 (s, Cp); 1.77 (THF); 3.61 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.933 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 16.70$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.39 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{CP}} = 11.49$ Hz); 20.72 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.24 (d, $-\text{CH}_2-$,
 $^2J_{\text{CP}} = 25.00$ Hz); 131.02 (s, C3/C4); 145.49 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 39.80$ Hz); 106.62 (s,
Cp); 25.54 (THF); 67.36 (THF).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.365 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 74.99$ (s).

$^{133}\text{Cs}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (35.436 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = -202.90$ (s).

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

3047 m, 2988 vs, 2925 vs, 2943 vs, 2699 w, 2411 vw, 1670 vw, 1622 vw, 1588 vw, 1538 vw,
1493 m, 1477 m, 1436 m, 1402 w, 1383 vw, 1367 m, 1312 s, 1292 vw, 1248 w, 1208 vw, 1155
m, 1093 w, 1051 s, 1005 s, 970 m, 939 w, 897 w, 837 vw, 797 m, 727 s, 704 s, 674 m, 623 vw,
562 vw, 547 vw, 534 vw, 423 vw, 489 vw, 482 vw, 395 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cs}_2\text{OP}$: 598.77 g mol^{-1}) [%]:

C: 40.53 (42.16); H: 5.17 (5.56).

2.8. Metathesereaktionen

2.8.1. (Dimethoxyethan-O,O`)**kalium-digallium(III)tetrachlorid-tris(2,3,4,5-tetraethylphospholid) 10**

Man löst 2,82g (8,67 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** in 30 ml DME und tropft bei -60°C 1,06g (6,00 mmol) Galliumtrichlorid (in 5 ml Toluol) zu. Nachdem sich nach zwei Tagen ein Niederschlag gebildet hat, wird dieser mittels einer GIV-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält ein braunes Öl, aus dem sich bei -20°C gelbe Kristalle abscheiden.

Ausbeute: 93.0 %

Schmelzpunkt: 136°C

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.08$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.78$ Hz); 1.29 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.17$ Hz), 2.44 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.22$ Hz); 2.79 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.13 (DME); 3.26 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.25$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.00 (s, $-\text{CH}_3$); 21.20 (s, $-\text{CH}_2-$); 22.41 (d, $-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 19.00$ Hz); 141.20 (d, C3/C4; $^2J_{\text{CP}} = 14.20$ Hz); 146.85 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 3.30$ Hz); 58.33 (DME); 71.43 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.835 MHz, C_6D_6):

$\delta = -36.84$ (s).

IR-Daten [ZnCl_2 , cm^{-1}]:

2963 vs, 2930 vs, 2871 s, 2725 vw, 1604 vw, 1495 vw, 1458 s, 1376 m, 1314 vw, 1260 vw, 1245 vw, 1208 vw, 1194 vw, 1090 s, 1053 m, 1031 m, 969 vw, 935 vw, 890 vw, 858 w, 840 vw, 805 vw, 730 w, 695 vw, 619 m, 566 m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{KO}_2\text{P}_3$: 996.21 g mol^{-1}) [%]:

C: 48.53 (48.22); H: 6.93 (7.08).

2.8.2. Octaethyl-1,1'-diphosphastannocen 11

Man löst 1.14 g (6.00 mmol) Zinn(II)chlorid in 10 ml DME und tropft bei RT 1.06 g (12.00 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** in 30 ml DME zu. Die braune Lösung des Phospholids wird sofort gelb und es bildet sich, bei einer geringen Wärmeentwicklung, ein weißer Niederschlag. Nach zwei Tagen wird dieser mittels einer GIV-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel zu 2/3 entfernt. Man erhält bei -20°C gelbe Kristalle.

Ausbeute: 20 %

Schmelzpunkt: 174°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.99$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.86$ Hz); 1.24 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.40$ Hz), 2.34 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.58$ Hz); 2.55 (q, $-\text{CH}_2-$; $^3J_{\text{HH}} = 7.58$ Hz); 3.12 (DME); 3.31 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.84$ (d, $-\text{CH}_3$; $^3J_{\text{CP}} = 10.60$ Hz); 18.44 (s, $-\text{CH}_3$); 20.78 (s, $-\text{CH}_2-$); 22.43 (d, $-\text{CH}_2-$; $^2J_{\text{CP}} = 20.30$ Hz); 146.55 (d, C2/C5; $^1J_{\text{CP}} = 38.46$ Hz); 149.40 (d, C3/C4, $^2J_{\text{CP}} = 4.98$ Hz); 58.39 (DME); 71.89 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 21.58$ (s).

IR-Daten [ZnCl_2 , cm^{-1}]:

2961 vs, 2928 vs, 2870 s, 2719 vw, 2613 vw, 2417 vw, 2280 vw, 1618 vw, 1577 vw, 1453 s, 1373 m, 1311 w, 1261 vw, 1192 vw, 1166 vw, 1084 m, 1054 s, 1038 m, 1018 s, 973 vw, 938 vw, 893 vw, 840 vw, 811 vw, 739 vw, 700 vw, 610 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Sn}$: 509.19 g mol^{-1}) [%]:

C: 54.37 (56.61); H: 7.92 (7.92).

2.9. Weitere Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylphospholiden

2.9.1. Versuch 4: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** mit Zinn(II)bis-[bis(trimethylsilyl)amid]

Zu einer Lösung aus 2.15 g (4.90 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen in 30 ml Pentan werden bei RT 2.31 g (9.80 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** in 30 ml Pentan und 5 ml DME getropft. Nach drei Tagen wird ein Lösungsmittelwechsel zu Heptan vorgenommen und der weiße Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Man erhält eine gelborange Lösung, aus der sich bei -20°C gelbe Kristalle bilden.

Ausbeute: 0.89 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.85$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.15$ Hz); 1.06 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.21$ Hz), 2.49 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.25$ Hz); 2.75 (m, $-\text{CH}_2-$); 2.95 (DME); 2.99 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 17.13$ (s, $-\text{CH}_3$); 19.28 (d, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{CP}} = 9.07$ Hz); 20.86 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.20 (d, $-\text{CH}_2-$, $^2J_{\text{CP}} = 22.25$ Hz); 136.61 (d, C3/C4, $^2J_{\text{CP}} = 38.46$ Hz); 145.85 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 9.46$ Hz); 58.32 (DME); 70.90 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 38.10$ (s, br).

2.9.2. Versuch 5: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid mit Trimethylzinn(IV)chlorid

1.04 g (5.21 mmol) Trimethylzinn(IV)chlorid werden in 10 ml DME gelöst. Nach Zutropfen von 1.23 g (5.21 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** in 20 ml DME entsteht augenblicklich ein gelber Niederschlag. Die gelbe Suspension läßt man zwei Tage rühren. Dann wird mittels einer GIV-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 0.34 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

¹H-NMR (399.782 MHz, [D₈]THF):

$\delta = 1.05$ (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.65 Hz); 1.14 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.25 Hz); 2.46 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.62 Hz); 2.52 (br); 3.26 (DME); 3.42 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.525 MHz, [D₈]THF):

$\delta = 15.35$ (d, -CH₃; ⁴J_{CP} = 1.21 Hz); 17.13 (d, -CH₃; ³J_{CP} = 9.46 Hz); 20.93 (d, -CH₂-; ³J_{CP} = 1.81 Hz); 22.32 (d, -CH₂-; ²J_{CP} = 20.01 Hz); 142.76 (d, C2/C5; ¹J_{CP} = 16.97 Hz); 146.84 (d, C3/C4, ²J_{CP} = 3.58 Hz); 58.12 (DME); 71.87 (DME).

³¹P{¹H}-NMR (109.365 MHz, [D₈]THF):

$\delta = -56.17$ (s; ¹J_{PSn} = 583.51 Hz).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (MHz, [D₈]THF):

$\delta = 12.20$ (d; ¹J_{SnP} = 583.62 Hz / d; ¹J_{SnC(Me)} = 250.33 Hz / s; ²J_{SnC(Ring)} = 19.40 Hz).

2.9.3. Versuch 6: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** mit Silicium(IV)-tetrachlorid

Man löst 1.87 g (7.96 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** in 20 ml DME und gibt bei -20°C 0.68 g (3.98 mmol) Siliciumtetrachlorid zu. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt und man erhält, nach Entfernung des Lösungsmittels ein gelbliches Öl, das zu 2/3 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyldiphospholyl **II** enthält.

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.02$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz); 1.22 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.40$ Hz); 2.35 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.63$ Hz); 2.75 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.12 (DME); 3.33 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.04$ (s, $-\text{CH}_3$); 17.40 (s, $-\text{CH}_3$); 21.48 (s, $-\text{CH}_2-$); 22.28 (s, $-\text{CH}_2-$); 137.30 (s, C3/C4); 153.15 (s, C2/C5); 58.43 (DME); 71.98 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = -41.24$ (s; $^1J_{\text{PSi}} = 99.02$ Hz).

2.9.4. Versuch 7: Umsetzung von Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** mit Aluminiumtrichlorid

1.88 g (8.00 mmol) Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **6** werden in 30 ml DME gelöst und bei -60°C mit 0.53 g (4.00 mmol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid versetzt. Man rührt zwei Tage bei RT und erhält eine orange Suspension. Der weiße Niederschlag wird nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol mittels einer GIV-Fritte entfernt, bevor alle flüchtigen Bestandteile entfernt werden. Man erhält einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 0.76 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

Schmelzpunkt: 192°C

^1H -NMR (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.98$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.41$ Hz); 1.14 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.94$ Hz); 2.25 (m, $-\text{CH}_2-$); 2.48 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.14 (DME); 3.33 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.01$ (d, $-\text{CH}_3$; $^4J_{\text{CP}} = 1.76$ Hz); 16.71 (d, $-\text{CH}_3$; $^3J_{\text{CP}} = 7.65$ Hz); 20.54 (d, $-\text{CH}_2-$; $^3J_{\text{CP}} = 2.96$ Hz); 21.36 (d, $-\text{CH}_2-$; $^2J_{\text{CP}} = 19.41$ Hz); 145.51 (d, C3/C4; $^2J_{\text{CP}} = 1.52$ Hz); 146.28 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 9.07$ Hz); 58.34 (DME); 71.86 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = -13.05$.

2.9.5. Versuch 8: Umsetzung von Caesium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **8** mit Zinkchlorid

0.73 g (1.74 mmol) (DME)caesium-2,3,4,5-tetraethylphospholid werden in 5 ml DME gelöst und bei RT mit einer Lösung aus 0.12 g (0.87 mmol) wasserfreien Zinkchlorid in 5 ml THF/DME (1:1) versetzt. Aus der braunen Lösung entsteht rasch eine hellbraune Suspension. Nach zwei Tagen erfolgt die Aufarbeitung mittels einer GIV-Fritte und die Entfernung aller flüchtigen Bestandteile. Man erhält ein bräunliches Öl.

Ausbeute: 0.35 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

^1H -NMR (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.90$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.73$ Hz); 1.04 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.94$ Hz); 2.21 (m, $-\text{CH}_2-$); 2.43 (m, $-\text{CH}_2-$); 3.11 (DME); 3.29 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.74$ (d, $-\text{CH}_3$; $^4J_{\text{CP}} = 2.29$ Hz); 16.39 (d, $-\text{CH}_3$; $^3J_{\text{CP}} = 7.64$ Hz); 20.33 (d, $-\text{CH}_2-$; $^3J_{\text{CP}} = 2.79$ Hz); 21.04 (d, $-\text{CH}_2-$; $^2J_{\text{CP}} = 19.87$ Hz); 148.22 (s, C3/C4); 161.75 (d, C2/C5, $^1J_{\text{CP}} = 32.41$ Hz); 58.08 (DME); 71.77 (DME).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = -13.13$ (s).

2.10. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide 16 und –stibolide 17

- **Synthesevorschrift für das Lithiumarsolid**

Das in 30 ml **DME** gelöste **Edukt A** wird bei RT mit einem Überschuß von Lithium (**Alkalimetall B**) versetzt. Nachdem eine rotbraune Suspension nach der **Reaktionszeit C** entstanden ist, werden alle im Vakuum flüchtigen Teile entfernt und der rotbraune Rückstand in 50 ml Toluol/Pentan (1:1) aufgenommen. Man trennt den entstandenen Niederschlag mittels einer GIV-Fritte ab. Nach Einengen der Lösung erhält man ein rotbraunes Öl (**Produkt D** mit der **Ausbeute E**).

- **Synthesevorschrift für das Natriumarsolid (16a)**

Das in 50 ml **TMEDA** gelöste **Edukt A** wird bei RT mit einem Überschuß an Natrium (**Alkalimetall B**) versetzt. Nachdem eine dunkelbraune Suspension nach der **Reaktionszeit C** entstanden ist, werden alle im Vakuum flüchtigen Teile entfernt und der braunschwarze Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Man trennt den entstandenen Niederschlag mittels einer GIV-Fritte ab. Nach Einengen der Lösung erhält man bei -20°C Kristalle (**Produkt D** mit der **Ausbeute E**).

- **Synthesevorschrift für Kalium- (16b), Rubidium- (16c) und Caesiumarsolid (16d)**

Das in 50 ml **DME** gelöste **Edukt A** wird bei RT entweder mit einem Überschuß (bei Kalium) oder stöchiometrisch (bei Rubidium und Caesium) an **Alkalimetall B** versetzt. Nachdem entweder eine dunkelbraune (Rubidium, Caesium) oder schwarze (Kalium) Suspension nach unterschiedlichen **Reaktionszeiten C** entstanden ist, wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und bei -20°C kristallisiert das **Produkt D** aus (**Ausbeute E**).

Edukt A ^{a)}	Alkalimetall B	Reaktionszeit C	Produkt D ^{b)}	Ausbeute E
4.08 g (14.87 mmol) As-Cl	Lithium	3 d	1.89 g (6.44 mmol) As-Li*DME	43.3 % rotbraunes Öl
4.87 g (17.73 mmol) As-Cl	Natrium	3 d	4.55 g (12.03 mmol) As-Na*TMEDA	67.9 % gelbbrauner Feststoff
4.08 g (14.87 mmol) As-Cl	Kalium	5 d	4.20 g (11.41 mmol) As-K*DME	76.7 % brauner Feststoff
3.21 g (11.70 mmol) As-Cl	2.00 g (23.40 mmol) Rubidium	4 d	3.68 g (8.87 mmol) As-Rb*DME	75.8 % brauner Feststoff
1.03 g (3.76 mmol) As-Cl	1.00 g (7.52 mmol) Caesium	4 d	1.64 g (3.54 mmol) As-Cs*DME	94.2 % brauner Feststoff

^{a)} As = 2,3,4,5-Tetraethylarsol; ^{b)} As = 2,3,4,5-Tetraethylarsolid

Tabelle III.2: Reaktionsdaten zur allgemeinen Synthese.

2.10.1. Lithium-2,3,4,5-tetraethylarsolid

¹H-NMR (399.785 MHz, [D₈]THF):

δ = 0.89 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.1 Hz); 1.18 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Hz); 2.65 (br, -CH₂-); 2.97 (br, -CH₂-); 3.11 (DME); 3.24 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, [D₈]THF):

δ = 16.32 (s, -CH₃); 18.67 (s, -CH₃); 21.74 (s, -CH₂-); 25.43 (s, -CH₂-); 130.85 (s, C3/C4); 156.27 (s, C2/C5); 58.25 (DME); 71.53 (DME).

IR-Daten (KBr, cm^{-1}):

2967 vs, 2931 vs, 2872 vs, 2850 vs, 2726 w, 1602 vw, 1495 vw, 1457 vs, 1415 w, 1376 s, 1342 w, 1311 w, 1261 vs, 1097 vs, 1062 s, 1050 s, 1019 vs, 864 m, 821 vs, 799 vs, 722 w, 699 w, 662 vw, 544 vw, 498 vw, 396 w.

2.10.2. (Tetramethylethyldiamin- N,N)natrium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16a

Schmelzpunkt: 250°C

 $^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

δ = 1.15 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.51$ Hz); 1.48 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.49$ Hz), 2.60 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.38$ Hz); 2.97 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.46$ Hz); 2.04 (TMEDA); 2.21 (TMEDA).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

δ = 17.30 (s, $-\text{CH}_3$); 20.27 (s, $-\text{CH}_3$); 21.99 (s, $-\text{CH}_2-$); 26.03 (s, $-\text{CH}_2-$); 132.35 (s, C3/C4); 156.31 (s, C2/C5); 45.66 (TMEDA); 57.81 (TMEDA).

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

3606 vw, 2953 vs, 2937 vs, 3846 vs, 2791 s, 2065 vw, 1989 vw, 1922 vw, 1708 vw, 1676 vw, 1605 w, 1585 m, 1526 w, 1495 w, 1475 s, 1436 s, 1415 m, 1382 m, 1371 m, 1310 m, 1293 m, 1251 m, 1177 w, 1155 m, 1133 m, 1112 w, 1097 w, 1079 m, 1050 m, 1033 s, 995 m, 951 w, 928 w, 870 w, 827 w, 785 w, 778 w, 747 w, 728 m, 695 vw, 656 vw, 638 vw, 621 vw, 583 vw, 543 vw, 488 vw, 464 vw, 426 vw, 405 vw, 347 vw, 321 vw, 305 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{AsNa}$: $378.40 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 57.13 (57.13); H: 8.81 (9.59).

2.10.3. (Dimethoxyethan-O,O`)kalium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16b

Schmelzpunkt: 157°C

¹H-NMR (399.782 MHz, C₆D₆):

δ = 0.95 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.70 Hz); 1.24 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.03 Hz), 2.39 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 6.79 Hz);
2.70 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.07 Hz); 3.06 (DME); 3.19 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.525 MHz, C₆D₆):

δ = 16.67 (s, -CH₃); 19.39 (s, -CH₃); 21.66 (s, -CH₂-); 25.57 (s, -CH₂-); 131.39 (s, C3/C4);
156.85 (s, C2/C5); 58.19 (DME); 71.41 (s, -DME).

IR-Daten [KBr, cm⁻¹]:

2961 vs, 2929 s, 2870 m, 1455 s, 1403 vw, 1374 m, 1311 w, 1250 vw, 1193 vw, 1193 vw, 1133
vw, 1086 w, 1050 w, 1021 w, 1021 w, 1006 w, 965 vw, 930 vw, 870 vw, 853 vw, 824 vw, 780
vw, 781 vw, 726 vw, 542 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₁₆H₃₀O₂AsK: 368.42 g mol⁻¹) [%]:

C: 54.97 (52.16); H: 8.09 (8.21).

2.10.4. (Dimethoxyethan-O,O`)rubidium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16c

Zersetzungspunkt: 210°C

¹H-NMR (270.166 MHz, [D₈]THF):

δ = 1.22 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.58 Hz); 1.47 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.44 Hz), 2.66 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.72 Hz);
2.90 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.41 Hz); 3.22 (DME); 3.37 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.525 MHz, [D₈]THF):

δ = 16.35 (s, -CH₃); 19.04 (s, -CH₃); 21.63 (s, -CH₂-); 25.50 (s, -CH₂-); 131.14 (s, C3/C4);
156.83 (s, C2/C5); 58.00 (DME); 71.66 (DME).

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

2975 vs, 2933 vs, 2869 vs, 2403 w, 2110 vw, 2052 vw, 1942 vw, 1869 vw, 1696 vw, 1648 vw, 1574 w, 1529 w, 1471 m, 1450 s, 1408 w, 1369 m, 1311 m, 1287 vw, 1245 w, 1207 vw, 1194 w, 1155 vw, 1131 m, 1090 m, 1050 m, 1023 m, 1006 m, 969 m, 936 vw, 912 vw, 857 s, 848 m, 826 m, 804 w, 772 w, 718 m, 705 w, 676 vw, 635 vw, 570 vw, 546 vw, 529 vw, 480 vw, 476 vw, 459 vw, 394 w, 364 w, 345 vw, 293 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{AsRb}$: $414.79 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 48.37 (46.33); H: 7.39 (7.29).

2.10.5. (Dimethoxyethan-O,O`)-caesium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 16d

Schmelzpunkt: 173°C

 ^1H -NMR (270.166 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 1.00$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.63 \text{ Hz}$); 1.19 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.45 \text{ Hz}$), 2.37 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.48 \text{ Hz}$);
 2.63 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.44 \text{ Hz}$); 3.27 (DME); 3.43 (DME).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 16.34$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.68 (s, $-\text{CH}_3$); 21.62 (s, $-\text{CH}_2-$); 25.28 (s, $-\text{CH}_2-$); 132.09 (s, C3/C4);
 158.13 (s, C2/C5); 57.98 (DME); 71.81 (DME).

 $^{133}\text{Cs}\{^1\text{H}\}$ -NMR (35.436 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = -121.10$ (br).

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

2956 vs, 2926 s, 2865 m, 1598 vw, 1456 m, 1409 w, 1374 w, 1364 w, 1310 w, 1247 w, 1136 vw, 1048 m, 1017 m, 930 vw, 860 w, 840 w, 826 w, 798 w, 780 w, 768 w, 722 vw, 670 vw, 657 vw, 635 vw, 541 vw, 532 vw, 472 vw, 446 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{AsCs}$: $462.22 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 41.57 (41.57); H: 6.37 (6.54).

- **Synthesevorschrift für Natrium- (17a), Kalium- (17b), Rubidium- (17c) und Caesiumstibolid (17d)**

Das in 50 ml **DME** gelöste **Edukt A** wird bei RT entweder mit einem Überschuß (bei Natrium und Kalium) oder stöchiometrisch (bei Rubidium und Caesium) an **Edukt B** versetzt. Nachdem entweder eine dunkelbraune bzw. grünbraune (Caesium) Suspension nach unterschiedlichen **Reaktionszeiten C** entstanden ist, wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Zuletzt wird das Lösungsmittel abdestilliert und bei -20°C das **Produkt D** mit der **Ausbeute E** auskristallisiert.

Edukt A^{a)}	Alkalimetall B	Reaktionszeit C	Produkt D^{b)}	Ausbeute E
2.21 g (6.88 mmol) Sb-Cl	Natrium	5 d	2.56 g (6.40 mmol) Sb-Na*DME	93.0 % gelboranger Feststoff
4.31 g (13.42 mmol) Sb-Cl	Kalium	5 d	6.62 g (10.86 mmol) Sb-KCp*DME	80.9 % grüner Feststoff
3.76 g (11,70 mmol) Sb-Cl	2.00 g (23.40 mmol) Rubidium	2 d	3.69 g (9.90 mmol) Sb-Rb*DME	84.6 % grauer Feststoff
1.21 g (3,76 mmol) Sb-Cl	1.00 g (7,52 mmol) Caesium	2 d	1.67 g (3.27 mmol) Sb-Cs*DME	87.0 % grüner Feststoff

^{a)} Sb = 2,3,4,5-Tetraethylstibol; ^{b)} Sb = 2,3,4,5-Tetraethylstibolid

Tabelle III.3: Reaktionsdaten zur allgemeinen Synthese.

2.10.6. (Dimethoxyethan-O,O`natrium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17a

Zersetzungsbereich: 170-178°C

¹H-NMR (399.782 MHz, C₆D₆):

δ = 1.07 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.90 Hz); 1.39 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.82 Hz), 2.50 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 5.87 Hz);
2.85 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 6.32 Hz); 3.04 (DME); 3.17 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.525 MHz, C₆D₆):

δ = 16.46 (s, -CH₃); 20.98 (s, -CH₃); 23.82 (s, -CH₂-); 29.21 (s, -CH₂-); 138.80 (s, C3/C4);
161.84 (s, C2/C5); 58.42 (DME); 71.32 (DME).

IR-Daten [KBr, cm⁻¹]:

3637 vw, 2959 vs, 2927 s, 2868 s, 2823 m, 1704 vw, 1640 vw, 1582 vw, 1454 vs, 1411 w, 1396
vw, 1371 m, 1308 w, 1253 m, 1190 vw, 1120 w, 1084 s, 1061 s, 1047 s, 1010 s, 925 vw, 860 m,
798 s, 771 m, 702 vw, 660 vw, 531 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₁₆H₃₀O₂SbNa: 399.19 g mol⁻¹) [%]:

C: 48.14 (48.14); H: 7.56 (7.58).

2.10.7. Bis(Dimethoxyethan-O,O`biskalium-cyclopentadienid-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17e

Schmelzpunkt: 94°C

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 1.09 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.40 Hz); 1.45 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.47 Hz), 2.57 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.09 Hz);
2.88 (m, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.63 Hz); 3.05 (DME); 3.16 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 15.95 (s, -CH₃); 20.79 (s, -CH₃); 23.73 (s, -CH₂-); 28.91 (s, -CH₂-); 139.3 (s, C3/C4); 164.0
(s, C2/C5); 58.31 (DME); 71.41 (DME).

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

3078 m, 2989 vs, 2943 vs, 2847 vs, 1651 vw, 1519 vw, 1470 m, 1451 s, 1401 m, 1367 m, 1307 m, 1284 vw, 1244 m, 1205 vw, 1194 w, 1158 w, 1134 m, 1115 m, 1094 vs, 1047 w, 1034 m, 1021 m, 1005 s, 964 w, 931 vw, 858 m, 849 m, 804 vw, 783 vw, 765 vw, 708 vs, 569 vw, 495 vw, 390 vw, 335 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{SbK}_2$: $609.58 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 49.04 (49.25); H: 7.35 (7.44).

2.10.8. (Dimethoxyethan-O,O`rubidium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17c

Schmelzpunkt: $>300^\circ\text{C}$

 ^1H -NMR (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.03$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.43 \text{ Hz}$); 1.37 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.04 \text{ Hz}$), 2.49 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.52 \text{ Hz}$);
 2.84 (m, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.33 \text{ Hz}$); 3.11 (DME); 3.29 (DME).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.00$ (s, $-\text{CH}_3$); 20.80 (s, $-\text{CH}_3$); 23.70 (s, $-\text{CH}_2-$); 29.04 (s, $-\text{CH}_2-$); 138.24 (s, C3/C4);
 164.63 (s, C2/C5); 58.11 (DME); 71.71 (DME).

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

2948 vs, 2923 vs, 2878 vs, 1455 s, 1406 w, 1367 m, 1308 w, 1287 vw, 1244 w, 1208 vw, 1195 vw, 1156 vw, 1130 m, 1117 w, 1089 vs, 1046 w, 1032 m, 1023 m, 966 vw, 925 vw, 857 m, 848 w, 800 vw, 780 vw, 766 vw, 722 vw, 669 vw, 655 vw, 629 vw, 607 vw, 568 vw, 510 vw, 434 vw, 384 vw, 343 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{SbRb}$: $461.67 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 41.62 (41.62); H: 6.53 (6.55).

2.10.9. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylstibolid 17d

Schmelzpunkt: 250°C

¹H-NMR (270.166 MHz, [D₈]THF):

δ = 1.03 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.57 Hz); 1.24 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.92 Hz), 2.42 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.44 Hz);
2.70 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.26 Hz); 3.27 (DME); 3.43 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, [D₈]THF):

δ = 15.85 (s, -CH₃); 20.35 (s, -CH₃); 23.68 (s, -CH₂-); 28.68 (s, -CH₂-); 138.35 (s, C3/C4);
166.23 (s, C2/C5); 58.00 (DME); 71.66 (DME).

¹³³Cs{¹H}-NMR (35.436 MHz, [D₈]THF):

δ = -83.02 (br).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

3062 w, 2960 vs, 2931 vs, 2894 vs, 2865 vs, 2821 vs, 1455 s, 1407 m, 1366 m, 1342 vw, 1307
m, 1287 vw, 1246 m, 1193 vw, 1115 s, 1093 s, 1079 m, 1045 m, 1005 vs, 980 s, 926 vw, 854 m,
848 m, 799 m, 782 m, 737 vw, 723 m, 712 vw, 675 vw, 638 vw, 607 vw, 569 vw, 539 vw, 451
vw, 392 w, 375 vw, 368 vw, 316 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₁₆H₃₀O₂SbCs: 509.10 g mol⁻¹) [%]:

C: 37.75 (37.75); H: 6.14 (5.94).

2.11. Metathesereaktionen von Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsoliden

2.11.1. Versuch 9: Umsetzung von **16b** mit Aluminiumtribromid

0.80 g (3.00 mmol) wasserfreies Aluminiumtribromid werden in 30 ml THF gelöst und bei RT mit 2.22 g (6.00 mmol) (DME)kalium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **16b** (in Lösung) versetzt, wobei die erst braune Lösung sich sofort gelblich verfärbt. Man rührt zwei Tage bei RT und erhält eine gelbliche Suspension. Der Niederschlag wird nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol mittels einer GIV-Fritte entfernt und alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Man erhält ein braunes Öl, das 1:1 mit Diarsolyl verunreinigt ist.

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.09$ (br, $-\text{CH}_3$); 1.24 (br, $-\text{CH}_3$); 1.79 (br, $-\text{CH}_2-$); 1.97 (br, $-\text{CH}_2-$); 1.47 (THF); 3.55 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.77$ (s, $-\text{CH}_3$); 19.93 (s, $-\text{CH}_3$); 20.04 (s, $-\text{CH}_2-$); 23.58 (s, $-\text{CH}_2-$); 140.32 (s, C3/C4); 150.12 (s, C2/C5); 25.51 (THF); 67.51 (THF).

2.11.2. Versuch 10: Umsetzung von **16b** mit Indiumtrichlorid

1.99 g (5.39 mmol) (DME)kalium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **16b** in 50 ml DME werden bei RT auf in 6 ml DME/4 ml THF gelöstes 0.60 g (2.70 mmol) wasserfreies Indiumtrichlorid getropft. Man rührt drei Tage bei RT und erhält eine rötliche Suspension. Der Niederschlag wird nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol mittels einer GIV-Fritte entfernt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Man erhält ein rotbraunes Öl, das stark mit Diarsolyl verunreinigt ist.

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.25$ (br, $-\text{CH}_3$); 1.52 (br, $-\text{CH}_3$); 2.07 (br, $-\text{CH}_2-$); 2.70 (br, $-\text{CH}_2-$); 3.14 (DME); 3.32 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 14.86$ (s, $-\text{CH}_3$); 17.67 (s, $-\text{CH}_3$); 21.92 (s, $-\text{CH}_2-$); 24.40 (s, $-\text{CH}_2-$); 147.03 (s, C3/C4); 148.36 (s, C2/C5); 58.24 (DME); 71.80 (DME).

2.11.3. Versuch 11: Umsetzung von **16b** mit Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid]

1.46 g (3.96 mmol) (DME)kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholid **16b** in 25 ml DME werden bei RT mit 0.53 g (1.32 mmol) Indium-tris[bis(trimethylsilyl)amid] versetzt. Die rotbraune Farbe der Lösung bleibt dabei erhalten. Nach fünf Tagen erfolgt nach einem Lösungsmittelwechsel auf Heptan die Aufarbeitung, indem Feststoffe mit einer GIV-Fritte abfiltriert und die flüchtigen Anteile anschließend abdestilliert werden. Man erhält ein gelbes Öl, das 1:1 mit Diarsolyl verunreinigt ist.

^1H -NMR (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.99$ ($-\text{CH}_3$); 1.20 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.43$ Hz), 2.35 (br, $-\text{CH}_2-$); 2.69 (br, $-\text{CH}_2-$); 1.49 (THF); 3.53 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.26$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.10 (s, $-\text{CH}_3$); 21.84 (s, $-\text{CH}_2-$); 24.65 (s, $-\text{CH}_2-$); 147.82 (s, C3/C4); 148.14 (s, C2/C5); 25.48 (THF); 67.50 (THF).

2.11.4. Versuch 12: Umsetzung von **16b** mit Galliumtrichlorid

2.02 g (5.47 mmol) (DME)kalium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **16b** in 20 ml DME werden bei RT mit 0.48 g (2.73 mmol) Galliumtrichlorid (in 20 ml THF gelöst) versetzt. Dabei entsteht aus der rotbraunen Lösung eine hellbraune Suspension. Nach drei Tagen erfolgt nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol die Filtration mit einer GIV-Fritte, bevor alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert werden. Man erhält ein orangebraunes Öl, das 1:1 mit Diarsolyl verunreinigt ist.

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 0.96 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.78 Hz); 1.46 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.56 Hz), 2.57 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.47 Hz);
2.92 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.41 Hz); 3.10 (DME); 3.25 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 16.81 (s, -CH₃); 19.57 (s, -CH₃); 21.25 (s, -CH₂-); 25.75 (s, -CH₂-); 131.92 (s, C3/C4);
157.45 (s, C2/C5); 58.28 (DME); 71.67 (DME).

2.12. Schwefelinsertion beim Rubidiumarsolid **16c**

Die in 50 ml DME gelösten 1.76 g (4.24 mmol) (DME)rubidium-2,3,4,5-tetraethylarsolid **16c** werden bei -78°C mit 0.14 g (4.24 mmol) Schwefel versetzt. Nach acht Tagen werden nicht gelöste Bestandteile mit einer GIV-Fritte entfernt und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält ein braunes Öl.

Ausbeute: 1.17 g (2.62 mmol); 61.8 %

¹H-NMR (400.182 MHz, C₆D₆):

δ = 0.90 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.30 Hz); 1.09 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.52 Hz), 2.10 (m, -CH₂-); 2.45
(m, -CH₂-); 3.10 (DME); 3.29 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.626 MHz, C₆D₆):

δ = 14.94 (s, -CH₃); 16.62 (s, -CH₃); 21.13 (s, -CH₂-); 22.33 (s, -CH₂-); 149.09 (s, C3/C4);
150.70 (s, C2/C5); 58.22 (DME); 71.83 (DME).

IR-Daten [, cm⁻¹):

2968 vs, 2931 vs, 2872 vs, 1700 w, 1646 vw, 1577 w, 1506 vw, 1454 vs, 1376 s, 1315 w, 1298
w, 1260 m, 1232 vw, 1193 w, 1112 s, 1094 m, 1062 m, 1054 m, 1028 w, 1004 w, 964 vw, 942
vw, 859 m, 811 m, 735 vw, 702 vw, 668 vw, 611 vw, 539 vw, 473 vw, 383 w, 301 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{30}O_2AsSRb$: 446.86 g mol^{-1}) [%]:

C: 43.00 (43.00); H: 5.99 (6.77); S: 8.23 (7.18).

2.13. Alkalimetall-2,3,4,5-tetraethylbismolide

- **Synthesevorschrift für 1-Chloro-2,3,4,5-tetraethylbismol 18**

Zu 7.18 g (18.62 mmol) 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 60 ml THF gibt man bei 0°C langsam unter Lichtausschluß 5.87 g (18.62 mmol) und läßt bei RT rühren. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von rot nach orange. Nach zwei Tagen wird bei der orangen Suspension das Lösemittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 70 ml Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte gereinigt. Man destilliert das Lösemittel ab und isoliert ein oranges Öl.

Ausbeute: 1.58 g (3.87 mmol); 20.8 %.

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

δ = 0.97 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.14$ Hz); 1.15 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.39$ Hz), 1.54 (THF); 1.97 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.60$ Hz); 3.12 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.77$ Hz); 3.50 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

δ = 14.15 (s, $-\text{CH}_3$); 17.74 (s, $-\text{CH}_3$); 25.49 (THF); 27.73 (s, $-\text{CH}_2-$); 29.71 (s, $-\text{CH}_2-$); 67.46 (THF); 167.66 (s, C3/C4); 190.18 (s, C2/C5).

- **Synthesevorschrift für Natrium- (20), Kaliumbismolid (21) und Caesiumbismolid (22)**

Das in 30 ml **DME** (50 ml) gelöste **Edukt A** wird bei RT entweder mit einem Überschuß (bei Natrium und Kalium) oder stöchiometrisch (bei Caesium) an **Alkalimetall B** versetzt. Nachdem eine dunkelschwarze (dunkelbraune) Suspension nach unterschiedlichen **Reaktionszeiten C** entstanden ist, wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Zuletzt wird das Lösungsmittel aus der orangeroten (dunkelgrünen Lösung) abdestilliert. Man erhält das **Produkt D** mit der **Ausbeute E**.

Edukt A ^{a)}	Alkalimetall B	Reaktionszeit C	Produkt D ^{b), c)}	
2.39 g (5.85 mmol) Bi-Cl	Natrium	3 d	1.43 g Bi-Na*DME	brauner Feststoff
1.54 g (3.76 mmol) Bi-Cl	Kalium	3 d	0.74 g Bi-K*DME	brauner Feststoff
1.54 g (3.76 mmol) Bi-Cl	1,00 g (7,52 mmol) Caesium	1 d	0.79 g Bi-Cs*DME	brauner Feststoff

^{a)} Bi = 2,3,4,5-Tetraethylbismol; ^{b)} Bi = 2,3,4,5-Tetraethylbismolid; ^{c)} aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich

Tabelle III.4: Reaktionsdaten zur allgemeinen Synthese.

2.13.1. (Dimethoxyethan-O,O`)**natrium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 20**

Zersetzungspunkt: 150°C

¹H-NMR (399.782 MHz, C₆D₆):

δ = 0.94 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.63 Hz); 0.96 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.53 Hz), 1.99 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.62 Hz);
2.13 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.79 Hz); 3.06 (DME); 3.16 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 13.63$ (s, $-\text{CH}_3$); 14.45 (s, $-\text{CH}_3$); 21.00 (s, $-\text{CH}_2-$); 21.33 (s, $-\text{CH}_2-$); 141.75 (s, C3/C4);
 152.12 (s, C2/C5); 58.33 (DME); 71.22 (DME).

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

3070 m, 2965 vs, 2921 vs, 2844 vs, 2708 vw, 1707 vw, 1687 vw, 1652 vw, 1589 vw, 1520 vw,
1471 m, 1450 m, 1432 w, 1418 vw, 1410 w, 1367 w, 1280 vw, 1249 s, 1194 m, 1156 w, 1130 m,
1097 s, 1032 s, 1022 s, 1006 vs, 935 m, 864 m, 845 m, 822 m, 788 m, 737 m, 726 m, 702 m, 665
w, 648 vw, 622 vw, 570 vw, 553 vw, 459 m, 440 m, 417 m, 407 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{BiNa}$: $486.37 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 39.50 (39.51); H: 6.49 (6.22).

2.13.2. (Dimethoxyethan-O,O')kalium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 21

Zersetzungspunkt: 125°C

^1H -NMR (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.78$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.52 \text{ Hz}$); 0.84 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.54 \text{ Hz}$), 1.85 (m, $-\text{CH}_2-$); 1.90
(q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.66 \text{ Hz}$); 3.26 (DME); 3.42 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 13.31$ (s, $-\text{CH}_3$); 13.72 (s, $-\text{CH}_3$); 22.17 (s, $-\text{CH}_2-$); 24.11 (s, $-\text{CH}_2-$); 148.25 (s, C3/C4);
 162.05 (s, C2/C5); 58.05 (DME); 71.74 (DME).

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

3063 s, 2961 vs, 2935 vs, 2837 vs, 2699 vw, 1707 vw, 1670 vw, 1618 vw, 1538 w, 1480 w, 1473
w, 1449 w, 1431 w, 1400 vw, 1381 vw, 1366 w, 1354 vw, 1261 s, 1213 w, 1191 w, 1156 w,
1125 m, 1116 m, 1072 s, 1009 s, 973 m, 919 vw, 846 m, 802 s, 769 s, 738 m, 726 m, 713 m, 702
m, 667 vw, 645 vw, 573 vw, 545 vw, 527 vw, 472 vw, 389 w.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{30}O_2BiK$: $502.48 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 38.24 (38.24); H: 5.60 (6.02).

2.13.3. (Dimethoxyethan-O,O')caesium-2,3,4,5-tetraethylbismolid 22

Zersetzungspunkt: 180°C

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.06$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.57 \text{ Hz}$); 1.31 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.35 \text{ Hz}$), 2.36 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.45 \text{ Hz}$);
 2.91 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.31 \text{ Hz}$); 3.11 (DME); 3.29 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 15.91$ (s, $-\text{CH}_3$); 22.77 (s, $-\text{CH}_3$); 28.23 (s, $-\text{CH}_2-$); 34.05 (s, $-\text{CH}_2-$); 152.56 (s, C3/C4);
 177.09 (s, C2/C5); 58.15 (DME); 71.78 (DME).

$^{133}\text{Cs}\{^1\text{H}\}$ -NMR (35.436 MHz, C_6D_6):

$\delta = -15.92$ (br).

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

3076 w, 2964 vs, 2945 vs, 2827 vs, 2768 vw, 1943 vw, 1881 vw, 1681 vw, 1567 w, 1526 vw,
1473 m, 1439 m, 1423 w, 1371 m, 1307 w, 1248 s, 1209 vw, 1194 vw, 1092 s, 1000 s, 846 m,
790 s, 767 s, 718 m, 656 w, 544 vw, 460 vw, 426 w, 390 m, 358 w, 293 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{30}O_2BiCs$: $596.28 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 32.62 (32.62); H: 5.73 (5.07).

2.14. Erdalkalimetall-2,3,4,5-tetraethylarsolide

- Synthesevorschrift für Calcium-(**23a**) und Barium-2,3,4,5-tetraethylarsolid [(**23b**) und (**23c**)]

Das in 50 ml **DME** gelöste **Edukt A** wird bei RT mit einem Überschuß an destilliertem **Erdalkalimetall B** versetzt. Nachdem eine braune Suspension nach den **Reaktionszeiten C** entstanden ist, wird der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Nun wird das Lösungsmittel aus der braunen Lösung abdestilliert und im Falle von Calcium bei -20°C kristallisiert (farblose Kristalle). Man erhält **Produkt D** mit der **Ausbeute E**.

Edukt A^{a)}	Erdalkalime- tall B	Reaktionszeit C	Produkt D^{b)}	Ausbeute E^{c)}
2.18 g (7.95 mmol) As-Cl	Calcium	10 d	1.60 g (3.95 mmol) AsCaCl*DME 23a	49.7 % hellbrauner Feststoff
2.17 g (7.90 mmol) As-Cl	Barium Selbst dest.	10 d	1.56 g As-Ba*DME 23b	orangebrau- nes Öl
1.74 g (12.70 mmol) As-Cl	Barium Gekauft dest.	10 d	1.12 g As-Ba*DME 23c	orangebraune Lösung

^{a)} As = 2,3,4,5-Tetraethylarsol; ^{b)} As = 2,3,4,5-Tetraethylarsolid; ^{c)} aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht immer möglich

Tabelle III.5: Reaktionsdaten zur allgemeinen Synthese.

2.14.1. (Dimethoxyethan-O,O`)-calcium-2,3,4,5-tetraethyl- λ^3 -arsolidchlorid 23a

Schmelzpunkt: 145°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.29$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.68$ Hz); 1.61 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$ Hz), 2.74 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz);
 3.00 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.35$ Hz); 3.13 (DME); 3.30 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.18$ (s, $-\text{CH}_3$); 18.77 (s, $-\text{CH}_3$); 22.85 (s, $-\text{CH}_2-$); 25.93 (s, $-\text{CH}_2-$); 136.38 (s, C3/C4);
 162.40 (s, C2/C5); 58.51 (DME); 71.82 (DME).

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

2987 vs, 2433 vs, 2857 vs, 2731 vw, 2599 vw, 1713 vw, 1698 vw, 1676 vw, 1576 vw, 1525 vw,
1474 m, 1438 m, 1411 w, 1371 m, 1344 w, 1312 m, 1261 vw, 1209 vw, 1191 w, 1100 s, 1061 s,
1052 s, 1026 s, 1021 s, 866 s, 801 vs, 704 w, 686 w, 669 w, 608 vw, 572 vw, 542 vw, 494 vw,
383 m, 325 w, 312 w, 302 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{CaAsCl}$: 404.85 g mol^{-1}) [%]:

C: 47.47 (47.47); H: 7.81 (7.47).

2.14.2. Versuch 14: Barium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 23b

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.06$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.41$ Hz); 1.37 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz), 2.45 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.33$ Hz);
 2.75 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.38$ Hz); 3.11 (DME); 3.29 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 16.01$ (s, $-\text{CH}_3$); 19.13 (s, $-\text{CH}_3$); 21.98 (s, $-\text{CH}_2-$); 25.41 (s, $-\text{CH}_2-$); 136.26 (s, C3/C4);
 163.41 (s, C2/C5); 58.29 (DME); 71.81 (DME).

2.14.3. Versuch 15: (Dimethoxyethan-O,O`)-barium-2,3,4,5-tetraethylarsolid 23c

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 0.84 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.12 Hz); 1.11 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.98 Hz), 1.97 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 6.98 Hz);
2.36 (m, -CH₂-); 3.13 (DME); 3.33 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 14.21 (s, -CH₃); 15.75 (s, -CH₃); 20.91 (s, -CH₂-); 22.30 (s, -CH₂-); 149.72 (s, C3/C4);
151.40 (s, C2/C5); 58.45 (DME); 71.97 (DME).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹):

2967 vs, 2931 vs, 2872 vs, 1714 vw, 1692 vw, 1609 vw, 1563 vw, 1536 vw, 1531 vw, 1455 vs,
1376 s, 1346 vw, 1316 m, 1295 w, 1260 w, 1230 w, 1194 vw, 1138 w, 1112 w, 1092 w, 1062 m,
1051 s, 1032 w, 963 w, 869 w, 824 w, 816 w, 807 w, 776 vw, 734 vw, 706 vw, 668 vw, 612 vw,
592 vw, 538 vw, 497 vw, 462 vw, 369 s, 325 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₈H₅₀O₂BaAs₂: 705.82 g mol⁻¹) [%]:

C: 47.64 (47.64); H: 6.88 (7.14).

3. Versuche zu Kapitel II. 2.

3.1. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink 24

Man löst 0,50 g (3,69 mmol) wasserfreies Zinkdichlorid in 20 ml THF/DME (1:1) und tropft bei -20°C 1,65 g (7,38 mmol)/7,38 ml Mesitylmagnesiumbromid (in Diethylether) zu. Nach 15 Minuten erwärmt man auf RT, wobei sich innerhalb von einer Stunde eine gelbe Suspension mit einem weißen Niederschlag bildet. Nach 24 Stunden Rühren wird ein Lösungsmittelwechsel zu Toluol vollzogen und der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte abfiltriert. Die gelbe Lösung wird anschließend eingeeengt, aus der sich innerhalb von vier Tagen bei -20°C farblose Kristalle (Plättchen) bilden.

Ausbeute: 0.77 g (2.55 mmol); 69.0 %

Schmelzpunkt: 195°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.21$ (s, $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 2.50 (s, $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 6.79 (br; H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.96$ (s); 26.64 (s); 125.74 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 135.64 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 144.53 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 152.29 (br; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$).

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

2923 vs, 2853 s, 1461 s, 1376 m, 1096 w, 834 w, 722 w, 706 w, 686 w, 665 w.

3.2. Bis[(2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink 25

Man löst 2,88 g (8.23 mmol) ^sMesitylmagnesiumbromid in 30 ml THF und tropft bei -20°C 0.56 g (4.12 mmol) wasserfreies Zinkdichlorid in 10 ml THF zu. Nach 15 Minuten läßt man auf RT kommen, wobei sich innerhalb von einer Stunde eine gelbe Suspension mit einem weißen Niederschlag bildet. Nach 24 Stunden Rühren wird ein Lösungsmittelwechsel zu Toluol vollzogen und der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte abfiltriert. Die gelbe Lösung wird anschließend eingengt. Innerhalb von acht Tagen scheiden sich bei 4°C farblose Nadeln ab.

Ausbeute: 1.32 g (2.36 mmol); 57.1 %

Zersetzungspunkt: 260°C

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 1.25 (s, -CH₃^{ortho}); 1.44 (s, -CH₃^{para}); 7.32 (s; H_{Aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 31.34 (s; -CH₃^{ortho}); 31.53 (s; -CH₃^{para}); 33.71 (s; -C(CH₃^{ortho})); 33.87 (s; -C(-CH₃^{para})); 120.62 (s; C_{Aryl}^{meta}); 148.43 (s; C_{Aryl}^{para}); 156.90 (s; C_{Aryl}^{ortho}); 146.35 (s; C_{Aryl}^{ipso}).

IR-Daten [KBr, cm⁻¹):

3645 vw, 2964 vs, 2903 m, 2866 m, 1632 vw, 1596 m, 1529 vw, 1477 m, 1461 m, 1390 m, 1362 s, 1261 m, 1249 s, 1196 w, 1173 vw, 1098 s, 1053 s, 1023 m, 936 vw, 900 vw, 873 m, 804 m, 746 vw, 715 w, 647 vw, 575 vw, 505 vw, 476 vw, 457 vw.

Elementaranalyse (berechnet für ZnC₃₆H₅₈: 552.17 g mol⁻¹) [%]:

C: 77.48 (77.73); H: 10.52 (10.51).

3.3. Caesium-[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenolat] **26**

2.09 g (3.76 mmol) Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink **25** werden in 50 ml DME und 15 ml Toluol gelöst und bei RT mit 1.00 g (7.52 mmol) Caesium versetzt. Zur besseren Metallverteilung wird die Lösung kurzfristig erwärmt. Die gelbe Lösung wird rasch zu einer dunkelbraunen Suspension. Nach zwei Tagen wird ein Lösungsmittelwechsel auf Pentan vollzogen und mittels einer GIV-Fritte der Niederschlag entfernt. Der orangen Lösung werden alle im Vakuum bei RT flüchtigen Bestandteile entfernt. Bei 4°C erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 2.07 g (4.27 mmol); 56.8 %

Schmelzpunkt: 74°C

¹H-NMR (270.166 MHz, [D₈]THF):

δ = 1.33 (s, -CH₃^{ortho}); 1.34 (s, -CH₃^{para}); 7.26 (s; H_{Aryl}).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, [D₈]THF):

δ = 31.13 (s; -CH₃^{ortho}); 32.06 (s; -CH₃^{para}); 34.68 (s; -C(CH₃^{ortho})); 35.15 (s; -C(-CH₃^{para})); 119.11 (s; C_{Aryl}^{meta}); 134.47 (s; C_{Aryl}^{para}); 149.70 (s; C_{Aryl}^{ortho}); 168.04 (s; C_{Aryl}^{ipso}).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹):

3187 vw, 3085 m, 2960 vs, 2865 vs, 2748 w, 2711 vw, 1780 w, 1761 w, 1677 vw, 1664 vw, 1652 vw, 1596 s, 1531 w, 1519 vw, 1512 vw, 1479 m, 1427 m, 1392 m, 1361 s, 1320 vw, 1302 vw, 1248 s, 1203 m, 1125 w, 1113 w, 1098 w, 1080 w, 1023 m, 998 m, 988 w, 950 w, 935 m, 926 w, 892 m, 873 s, 848 vw, 779 w, 729 vw, 715 m, 701 vw, 679 vw, 667 vw, 645 vw, 548 vw, 535 w, 490 vw, 465 vw, 450 vw, 426 vw, 391 vw, 357 vw, 353 vw, 316 vw.

Elementaranalyse (berechnet für ZnC₂₂H₃₉O₃Cs: 484.44 g mol⁻¹) [%]:

C: 50.28 (50.28); H: 7.96 (8.16).

3.4. Versuch 16: Reaktion von Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink 24 mit Calcium

1.32 g (4.36 mmol) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink **24** werden in 30 ml THF/DME (1:1) gelöst (gelbliche Lösung) und bei RT mit einem Überschuß an destilliertem Calcium versetzt. Nach 20 Tagen wird aus der grauen Suspension nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol der Niederschlag mit einer GIV-Fritte entfernt. Man erhält eine gelbe Lösung und nach völligem Abziehen des Toluols ein gelbes Öl.

Ausbeute: 0.85 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.33$ (s, $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 2.51 (s, $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 6.91 (s; H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 21.07$ (s; $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 27.89 (s; $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 124.90 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 133.64 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 146.59 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 163.06 (br; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$).

3.5. Versuch 17: Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Calciumdiiodid

Man löst 1.33 g (3.85 mmol) wasserfreies Calciumdiiodid in 15 ml THF durch vorsichtiges Erwärmen an und tropft bei RT 1.72 g (7.70 mmol)/7.70 ml Mesitylmagnesiumbromid zu. Die orange Suspension wird innerhalb von einer halben Stunde gelb. Nach fünf Tagen wird das Lösungsmittel vollständig durch Toluol ersetzt und der Niederschlag mittels einer GIV-Fritte entfernt. Man erhält eine orange Lösung und nach völligem Abziehen des Toluols eine gelbes Öl.

Ausbeute: 0.98 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.28$ (s, $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 2.51 (s, $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 6.86 (br; H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.90$ (s; $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 27.68 (s; $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 124.81 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 133.20 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 146.65 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 163.60 (br; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$).

3.6. Versuch 18: Reaktion von Mesitylmagnesiumbromid mit Calciumtrifluormethansulfonat

1.01 g (3.00 mmol) Calciumtrifluormethansulfonat werden in 20 ml THF angelöst und bei RT tropfenweise mit 1.34 g (6.00 mmol)/6.00 ml Mesitylmagnesiumbromid versetzt. Nach fünf Tagen wird der gelben Suspension der Niederschlag nach einem Lösungsmittelwechsel auf Toluol mittels einer GIV-Fritte entfernt. Man erhält eine orange Lösung und nach völligem Abziehen des Toluols eine gelborange Flüssigkeit.

Ausbeute: 0.62 g (aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht möglich)

^1H -NMR (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.31$ (s, $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 2.52 (s, $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 6.89 (s; H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 21.231$ (s; $-\text{CH}_3^{\text{para}}$); 27.66 (s; $-\text{CH}_3^{\text{ortho}}$); 124.87 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 133.26 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 146.71 (s; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 163.64 (br; $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$).

4. Versuche zu Kapitel II. 3.

- **Allgemeine Synthesevorschrift für heterobimetallische Verbindungen**

Das in 20 ml **Toluol** gelöste **Edukt A** wird bei RT mit einem vierfachen Überschuß von der Trialkylverbindung **B** versetzt, wobei die Reaktionslösungen sich leicht erwärmen und sich die Farben der gelben (Calcium- und Strontiumamide) bzw. gelbbraunen (Bariumamide) Lösungen nur wenig ändern. Man läßt **zwei Tage rühren** (bei Ga^tBu_3 wird zusätzlich vier Stunden unter Rückfluß erhitzt). Es erfolgt eine geringfügige Eintrübung. Danach werden mittels einer GIV-Fritte ungelöste Bestandteile entfernt. Die Lösung wird eingengt und bei -20°C teilweise das **Produkt C** (mit der **Ausbeute D**) kristallisiert.

Versuch	Edukt A	Trialkylverbindung B	Produkt C	Ausbeute D ^{a)} Aussehen
19	1.59 g (2.20 mmol) $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$	0.86 g (8.80 mmol)/ 8.8 ml (1M) BEt_3	1.12 g	oranges Öl
20	1.65 g (1.80 mmol) $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$	0.71 g (7.20 mmol)/ 7.2 ml (1M) BEt_3	0.76 g	oranges Öl
21	1.06 g (1.47 mmol) $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$	0.67 g (5.88 mmol)/ 5.9 ml (1M) AlEt_3	1.13 g (1.92 mmol)	38.4 % farblose Kristalle
22	1.00 g (1.22 mmol) $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$	0.56 g (4.88 mmol)/ 4.9 ml (1M) AlEt_3	0.33 g	gelbes Öl
-	1.06 g (1.47 mmol) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$	0.56 g (4.88 mmol)/ 4.9 ml (1M) GaEt_3	0.38 g	gelbe Lösung
23	0.85 g (1.41 mmol) $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$	0.89 g (5.64 mmol)/ 0.9 ml ($\zeta=1$) GaEt_3	0.76 g (0.71 mmol)	25.2 % farblose Kristalle

Versuch	Edukt A	Trialkylverbindung B	Produkt C	Ausbeute D ^{a)} Aussehen
24	1.68 g (1.83 mmol) [Ba{N(SiMe ₃) ₂] ₂]	1.15 g (7.32 mmol)/ 1.2 ml ($\zeta=1$) GaEt ₃	0.87 g (0.81 mmol)	44.3 % farblose Kristalle
-	0.51 g (1.00 mmol) Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ *2THF	0.96 g (4.00 mmol)/ 1.0 ml ($\zeta=1$) Ga ^t Bu ₃	k.R.	-
25	1.01 g (1.40 mmol) [Ca{N(SiMe ₃) ₂] ₂]	1.13 g (5.60 mmol)/ 2.0 ml ($\zeta\approx 0.6$) InEt ₃	0.64 g	gelbe Lösung
26	0.63 g (1.05 mmol) Ba[N(SiMe ₃) ₂] ₂ *2THF	1.13 g (2.10 mmol)/ 1.9 ml ($\zeta\approx 0.2$) InEt ₃	0.37 g (0.21 mmol)	60.0 % farblose Kristalle

^{a)} aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht immer möglich

Tabelle III.6: Reaktionsdaten zu den Versuchen 19 bis 26.

4.1. Versuch 19: Reaktion von [Ca{N(SiMe₃)₂]₂ mit Triethylboran

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 0.20 (s, -SiMe₃); 0.97 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 5.49 Hz); 1.04 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.98 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 4.12 (s, SiMe₃); 5.99 (s, -CH₂-); 8.87 (s, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (53.674 MHz, C₆D₆):

δ = 6.84 (s, -SiMe₃).

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

3026 vw, 2953 vs, 2901 s, 2872 m, 1496 vw, 1461 vw, 1433 vw, 1409 vw, 1380 vw, 1370 vw, 1317 w, 1252 vs, 1193 m, 1141 vw, 1117 w, 1099 w, 1044 s, 996 m, 975 m, 923 s, 878 s, 831 s, 765 m, 729 w, 693 w, 676 w, 639 w, 620 vw, 607 vw, 595 vw, 534 vw, 464 vw, 400 vw, 364 w.

4.2. Versuch 20: Reaktion von $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylboran **^1H -NMR** (400.182 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.16$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 0.93 (m, $-\text{CH}_2-$); 1.00 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.84$ Hz).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 4.17$ (s, SiMe_3); 5.99 (br, $-\text{CH}_2-$); 8.89 (s, $-\text{CH}_3$).

 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.47$ (s, $-\text{SiMe}_3$).

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

3085 vw, 3063 w, 3026 w, 2953 vs, 2894 m, 1598 m, 1490 vs, 1460 w, 1451 m, 1436 w, 1412 vw, 1380 vw, 1315 w, 1253 vs, 1208 m, 1193 m, 1156 vw, 1142 vw, 1117 w, 1070 s, 1029 m, 1020 m, 1002 m, 982 m, 931 s, 875 vs, 844 s, 823 m, 755 s, 729 m, 696 m, 679 w, 663 w, 620 vw, 605 vw, 575 vw, 544 vw, 464 vw, 438 vw, 360 w.

4.3. Versuch 21: Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)aminotriethylalat] 27

Schmelzpunkt: 110°C

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 0.25 (s, -SiMe₃); 1.18 (q, -CH₂-, ³J_{HH} = 7.98 Hz); 1.24 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 7.51 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 5.82 (s, SiMe₃); 9.63 (s, -CH₂-); 10.77 (s, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (53.674 MHz, C₆D₆):

δ = 0.98 (s, -SiMe₃).

IR-Daten [Nujol, cm⁻¹]:

2945 vs, 2901 vs, 2865 vs, 2770 w, 1465 w, 1456 vw, 1411 vw, 1390 vw, 1373 vw, 1264 s, 1255 s, 1193 vw, 1182 vw, 1099 w, 1060 w, 987 w, 958 w, 933 m, 923 m, 879 vs, 851 vs, 839 vs, 778 m, 763 m, 730 w, 694 w, 671 m, 644 m, 625 m, 527 vw, 453 w, 385 vw, 350 vw, 338 vw..

4.4. Versuch 22: Reaktion von [Ba{N(SiMe₃)₂]₂ mit Triethylalan

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 0.09 (s, -SiMe₃); 0.40 (br, -CH₂-); 1.09 (t, -CH₃, ³J_{HH} = 6.40 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (67.933 MHz, C₆D₆):

δ = 5.64 (s, SiMe₃); 9.89 (s, -CH₂-); 11.81 (s, -CH₃).

²⁹Si{¹H}-NMR (53.674 MHz, C₆D₆):

δ = -2.22 (s, -SiMe₃).

4.5. Versuch 23: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Triethylgallan

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.14$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 0.29 (s, $-\text{SiMe}_3$); 0.53 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 7.93$ Hz); 1.32 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.96$ Hz); 1.20 (THF); 3.43 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.93$ (s, SiMe_3); 5.76 (s, SiMe_3); 7.12 (br, $-\text{CH}_2-$); 10.52 (br, $-\text{CH}_3$); 24.85 (THF); 69.38 (THF).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = -3.81$ (s, $-\text{SiMe}_3$).

4.6. Versuch 24: Reaktion von $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ und von solvensfreiem $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylgallan (28)

Zersetzungspunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.48$ (br, $-\text{CH}_2-$); 1.30 (br, $-\text{CH}_3$); 1.20 (THF); 3.35 (THF).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 10.48$ (br, $-\text{CH}_2-$); 12.08 (br, $-\text{CH}_3$); 24.92 (THF); 69.07 (THF).

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

3070 vw, 3026 vw, 2953 vs, 2901 vs, 2865 vw, 2806 vw, 2726 vw, 1599 w, 1587 w, 1491 s, 1463 w, 1452 m, 1418 w, 1381 w, 1258 s, 1250 vs, 1208 vw, 1180 vw, 1100 w, 1058 m, 1031 w, 1016 vw, 992 w, 933 m, 880 m, 868 m, 845 wm, 836 m, 801 vw, 771 w, 755 w, 729 w, 708 vw, 696 w, 673 vw, 668 vw, 651 vw, 617 vw, 545 w, 532 vw, 465 vw, 437 vw.

4.7. Versuch 25: Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ mit Triethylindan

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.33$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 0.83 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 8.06$ Hz); 1.43 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.09$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.66$ (s, SiMe_3); 11.36 (s, $-\text{CH}_2-$); 12.33 (s, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = -1.83$ (s, $-\text{SiMe}_3$).

4.8. Versuch 26: Reaktion $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ mit Triethylindan (29)

Zersetzungspunkt: $>300^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.25$ (s, $-\text{Si}_\text{N}\text{Me}_3$); 0.26 (s, $-\text{Si}_\text{O}\text{Me}_2$); 0.66 (q, $-\text{CH}_2-$, $^3J_{\text{HH}} = 6.82$ Hz); 1.53 (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 8.88$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.49$ (s, $\text{Si}_\text{N}\text{Me}_3$); 5.71 (s, $\text{Si}_\text{O}\text{Me}_2$); 9.78 (s, $-\text{CH}_2-$); 13.16 (s, $-\text{CH}_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.425 MHz, C_6D_6):

$\delta = -0.76$ (s, $-\text{Si}_\text{N}\text{Me}_3$); -0.68 (s, $-\text{Si}_\text{N}\text{Me}_3$); 6.86 (s, $-\text{Si}_\text{O}\text{Me}_2$); 7.08 (s, $-\text{Si}_\text{O}\text{Me}_2$).

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

3624 w, 3581 m, 3509 m, 3430 w, 2951 vs, 2904 s, 2864 s, 2359 vw, 1853 vw, 1681 vw, 1463 vw, 1422 vw, 1376 vw, 1252 m, 1171 vw, 821 vs, 869 s, 839 m, 787 m, 675 w, 633 m, 588 m, 546 m, 468 s, 45

5. Versuche zu Kapitel II. 4.

Versuch	Edukt	Diketonverbindung	Produkt	Ausbeute ^{a)}
27	4.97 g (5.93 mmol) Ca[Zn(CH ₂ SiMe ₃) ₃] ₂ *2THF	0.55 g (3.00 mmol)/0.63 ml E = CH ₂ ; R = ^t Bu	0.20 g (0.19 mmol) 30	26.4 % farblose Kristalle
28	3.82 g (4.55 mmol) Ca[Zn(CH ₂ SiMe ₃) ₃] ₂ *2THF	0.42 g (2.28 mmol)/0.48 ml E = CH ₂ ; R = ^t Bu	0.82 g (2.03 mmol) 33	89.2 % farblose Kristalle
29	4.97 g (5.93 mmol) Ca[Zn(CH ₂ SiMe ₃) ₃] ₂ *2THF	2.53 g (11.86 mmol) E = CH ₂ ; R = Ph	3.47 g (5.21 mmol) 31	87.9 % farblose Kristalle
30	1.25 g (2.47 mmol) Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ *2THF	0.92 g (4.53 mmol) E = PH; R = ^t Bu	0.95 g (1.53 mmol) 32	61.9 % gelbe Kristalle
31	1.21 g (2.40 mmol) Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ *2THF	0.49 g (2.40 mmol) E = PH; R = ^t Bu	0.54 g	gelber Feststoff
32	1.01 g (2.00 mmol) [Ca{N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	0.48 g (2.00 mmol)/3.12 ml E = PH; R = Ph	0.61 g	dunkelrotes Öl
33	1.27 g (1.78 mmol) [Ca{N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	1.16 g (3.56 mmol) E = PH; R = Mes	0.57 g	rotes Öl
34	4.19 g (5.88 mmol) [Ca{N(SiMe ₃) ₂ }] ₂	1.67 g (11.76 mmol)/1.58 ml E = CH; R/R` = var.	1.94 g (1.55 mmol) 34	79.3 % farblose Kristalle
35	1.63 g (2.71 mmol) Ba[N(SiMe ₃) ₂] ₂ *2THF	0.39 g (2.71 mmol)/0.37 ml E = CH; R/R` = var.	0.52 g	roter Feststoff

^{a)} aufgrund fehlender Kenntnis der genauen Summenformel ist eine %-Angabe nicht immer möglich

Tabelle III.7: Reaktionsdaten zu den Versuchen 27 bis 35.

5.1. Versuch 27: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}]$ mit 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (30)

Zu 4.97 g (5.93 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 20 ml DME gibt man bei RT langsam tropfenweise 0.55 g (3.00 mmol)/0.63 ml 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt und ihre Farbe von graubraun zu orangebraun ändert. Nach sechs Tagen wird die Lösung eingeeengt und man erhält bei -20°C farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 142°C

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.10$ (s, 36H, ^tBu); 3.16 (DME); 3.27 (DME); 5.56 (s, 2H, COCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 28.65$ (s, CMe_3); 40.73 (s, CMe_3); 58.40 (DME); 71.24 (DME); 89.11 (br, COCH); 198.83 (s, CO).

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

2955 vs, 2923 s, 2871 m, 1593 s, 1579 s, 1536 m, 1505 s, 1452 m, 1425 s, 1389 w, 1359 m, 1278 vw, 1244 w, 1225 w, 1186 w, 1130 m, 1080 w, 1021 vw, 956 vw, 934 vw, 867 m, 822 vw, 793 w, 755 vw, 737 vw, 599 vw, 480 w, 404 vw, 303 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{O}_7\text{Ca}$: $541.78 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 60.80 (60.29); H: 9.47 (9.58).

5.2. Versuch 28: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2] \cdot 2\text{THF}$ mit 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (33)

Zu 3.82 g (4.55 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] in 20 ml DME gibt man bei -20°C langsam tropfenweise 0.42 g (2.28 mmol) / 0.48 ml 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt und ihre Farbe von graubraun zu orangebraun ändert. Nach zehn Tagen wird das gesamte Lösungsmittel entfernt und die ölige Substanz mit Pentan gewaschen. Man erhält bei -20°C farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 163°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.20$ (OSiMe₃); 1.07 (s, 36H, ^tBu); 3.09 (DME); 3.20 (DME); 5.54 (s, 1H, COCH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.59$ (OSiMe₃); 28.69 (s, CMe₃); 40.73 (s, CMe₃); 58.61 (DME); 71.06 (DME); 89.84 (br, COCH); 199.43 (s, CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.54$ (OSiMe₃).

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

2953 vs, 2894 s, 2726 vw, 1593 m, 1578 m, 1538 w, 1505 m, 1452 m, 1417 s, 1391 w, 1360 w, 1312 w, 1278 vw, 1243 s, 1195 m, 1129 m, 1119 w, 1089 s, 1072 m, 1030 w, 1019 w, 979 m, 937 m, 854 vs, 827 vs, 795 w, 750 m, 723 w, 682 w, 613 vw, 599 vw, 568 vw, 545 vw, 476 w, 407 vw, 396 vw, 317 w, 315 w, 303 w, 288 w.

5.3. Versuch 29: Reaktion von $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}]$ mit Dibenzoylmethan (31)

4.97 g (5.93 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] werden in 20 ml DME gelöst. Man gibt bei RT langsam 2.53 g (11.86 mmol) Dibenzoylmethan zu, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt und von braun zu orange verfärbt. Nach zwei Tagen wird die Lösung eingeeengt und man erhält bei -20°C farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 68°C

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 3.12$ (DME); 3.26 (DME); 6.71 (s, 2H, COCH); 7.21 (s, $\text{H}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 7.22 (s, $\text{H}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 8.02 (br, $\text{H}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 58.40$ (DME); 71.24 (DME); 93.33 (s, COCH); 127.32 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 127.94 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 129.78 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 142.49 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$); 184.07 (s, CO).

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

2964 vs, 2939 vs, 2857 vs, 1621 w, 1608 s, 1583 vw, 1566 s, 1509 s, 1489 w, 1472 s, 1451 m, 1418 vs, 1307 w, 1282 vw, 1264 w, 1248 vw, 1217 w, 1212 w, 1197 vw, 1180 vw, 1155 vw, 1123 w, 1106 vw, 1082 s, 1063 m, 1031 w, 1022 m, 999 vw, 982 vw, 940 vw, 925 vw, 864 s, 841 vw, 792 vw, 777 vw, 728 vs, 714 m, 683 w, 619 w, 607 w, 575 vw, 496 w, 454 vw, 363 w, 304 vw, 267 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{Ca}$: $666.80 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 67.52 (68.44); H: 6.36 (6.35).

5.4. Versuch 30: Reaktion von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂*2THF (32)

0.92 g (4.53 mmol) Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan in 15 ml DME werden mit 1.25 g (2.47 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei RT versetzt. Die Reaktionslösung erwärmt sich und verändert dabei augenblicklich ihre Farbe von gelb zu rotorange. Nachdem sich nach einem Tag eine orange Suspension gebildet hat, wird diese mittels einer GIV-Fritte gereinigt und die Lösung eingeeengt. Man erhält bei -20°C gelbe Kristalle.

Zersetzungspunkt: 315°C

¹H-NMR (270.166 MHz, C₆D₆):

δ = 1.30 (br, CMe₃); 3.16 (DME); 3.32 (DME).

¹³C{¹H}-NMR (100.626 MHz, C₆D₆):

δ = 5.36 (s, -SiMe₃); 28.43 (br, CMe₃); 47.20 (d, CMe₃, ²J_{PC} = 34.56 Hz); 58.55 (DME); 71.75 (DME); 226.53 (br, CO).

³¹P{¹H}-NMR (109.365 MHz, C₆D₆):

δ = 55.78 (s).

IR-Daten [Substanz, cm⁻¹]:

3377 vw, 2953 vs, 2894 s, 1733 vw, 1707 vw, 1649 vw, 1557 m, 1474 w, 1456 m, 1437 m, 1385 w, 1360 w, 1250 vs, 1190 m, 1182 m, 1160 w, 1104 m, 1066 vs, 1026 m, 922 s, 866 s, 830 vs, 762 m, 750 m, 732 w, 694 vw, 661 m, 619 vw, 605 w, 592 w, 553 vw, 467 vw, 446 vw, 388 m, 364 m, 332 vw.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₈H₅₆O₈CaP₂: 622.75 g mol⁻¹) [%]:

C: 54.00 (54.00); H: 9.74 (9.06).

5.5. Versuch 31: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan

1.21 g (2.40 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 10 ml DME werden mit 0.49 g (2.40 mmol) Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan bei 0°C versetzt. Die Reaktionslösung ändert dabei sofort seine Farbe von leicht bräunlich zu gelb. Nach einer Stunde läßt man auf RT kommen und reinigt mittels einer GIV-Fritte einen Tag später die nun orange Lösung von ungelösten Bestandteilen. Man engt ein und erhält einen gelben Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.26$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 1.31 (d, CMe_3 , $^4J_{\text{HP}} = 1.25$ Hz); 3.12 (DME).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.626 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.36$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 28.71 (d, CMe_3 , $^3J_{\text{PC}} = 9.79$ Hz); 47.27 (d, CMe_3 , $^2J_{\text{PC}} = 32.76$ Hz); 59.14 (DME); 71.24 (DME); 185.47 (s, CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = -14.98$ (s, $-\text{SiMe}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 57.78$ (s).

5.6. Versuch 32: Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ mit Dibenzoylphosphan

Zu 0.48 g (2.00 mmol)/3.12 ml Dibenzoylphosphan in 15 ml THF gibt man bei RT rasch 1.01 g (2.00 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid], wobei sich die Reaktionslösung sofort von orange zu dunkelrot verfärbt. Nach fünf Tagen wird mittels einer GIV-Fritte gereinigt und eingengt. Man erhält ein dunkelrotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 0.20$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 1.48 (THF); 2.00 (s, $p\text{-CH}_3$); 2.21 (s, $o\text{-CH}_3$); 3.59 (THF); 6.96-8.19 (m, H_{Aryl}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (67.933 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 4.97$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 25.02 (THF); 67.46 (THF); 127.05 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 129.54 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 136.70 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 144.44 (br, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$); 225.44 (br, CO).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79.435 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 2.75$ (s, $-\text{SiMe}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (109.365 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 70.96$ (br).

5.7. Versuch 33: Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ mit Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan

1.27 g (1.78 mmol) dimeres Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] werden in 20 ml THF gelöst. Man gibt bei -30°C langsam 1.16 g (3.56 mmol) Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan zu, wobei sich die Reaktionslösung von gelb zu rotbraun verfärbt. Nach zehn Minuten erwärmt man auf RT, befreit nach vier Tagen die Lösung von ungelösten Bestandteilen mittels einer GIV-Fritte und entfernt im Vakuum das Lösemittel. Das Produkt bleibt als rotes Öl zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.19$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 0.20 (s, $-\text{SiMe}_3$); 1.46 (THF); 2.00 (s, $p\text{-CH}_3$); 2.21 (s, $o\text{-CH}_3$); 3.56 (THF); 6.47 (s, $\text{H}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.525 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.40$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 5.97 (s, $-\text{SiMe}_3$); 19.87 (s, $p\text{-CH}_3$); 20.82 (s, $o\text{-CH}_3$); 25.44 (THF); 67.67 (THF); 128.54 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{meta}}$); 128.94 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ortho}}$); 134.27 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{para}}$); 139.44 (s, $\text{C}_{\text{Aryl}}^{\text{ipso}}$); 211.82 (d, CO, $^1J_{\text{PC}} = 49.50$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = 6.05$ (s, $-\text{SiMe}_3$); 6.81 (s, $-\text{SiMe}_3$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.365 MHz, C_6D_6):

$\delta = 81.64$ (s).

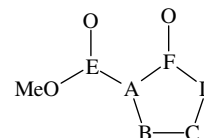
5.8. Versuch 34: Bis(tetrahydrofuran-O)tris[calcium-bis(cyclopent-1-en-1-olat-2-carbonsäuremethylester)] 34

Zu 4.19 g (5.88 mmol) dimeres Calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 25 ml Toluol gibt man bei -30°C langsam 1.67 g (11.76 mmol)/1.58 ml Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester und läßt dann auf RT erwärmen. Es wird sofort eine rotbraune Suspension erhalten, die nach zwei Tagen mittels einer GIV-Fritte gereinigt wird. Die Lösung wird eingeeengt und man erhält aus einer roten Lösung bei -20°C farblose Kristalle.

Zersetzungspunkt: 275°C :

^1H -NMR (399.782 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.30$ (br, B); 1.72 (br, C); 2.68 (br, D); 3.46 (br, $-\text{OMe}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 20.05$ (br, B); 28.36 (br, C); 38.03 (br, D); 50.03 (br, $-\text{OMe}$); 94.17 (br, A); 170.20 (br, E); 189.64 (br, F).

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

2960 vs, 2901 m, 2872 s, 1715 s, 1671 vw, 1658 vw, 1567 vw, 1480 w, 1465 w, 1396 w, 1364 vw, 1295 m, 1261 s, 1230 vw, 1206 vw, 1172 vs, 1096 m, 1073 m, 1031 m, 1019 m, 921 m, 897 w, 884 m, 846 m, 804 m, 797 m, 774 w, 754 w, 685 w, 669 w, 647 vw, 579 vw, 561 vw, 512 vw, 459 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{58}H_{86}O_{22}Ca_3$: $1255.51 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 55.48 (55.48); H: 6.89 (6.90).

5.9. Versuch 35: Reaktion von $Ba[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot 2THF$ mit Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester

1.63 g (2.71 mmol) Bis(tetrahydrofuran-O)barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 20 ml DME werden bei -30°C mit 0.39 g (2.71 mmol)/0.37 ml Cyclopentanon-2-carbonsäuremethylester versetzt. Dabei ändert die Reaktionslösung ihre Farbe von gelbbraun zu dunkelbraun. Nach einer Stunde läßt man auf RT kommen und reinigt die Lösung zwei Tage später mittels einer GIV-Fritte von ungelösten Bestandteilen. Man engt die Lösung ein und erhält einen roten Feststoff.

Zersetzungspunkt: 230°C

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0.19$ (s, -SiMe₃); 0.30 (s, -SiMe₃); 1.26 (br, B); 1.79 (br, C); 2.78 (br, D); 3.45 (br, -OMe).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, C_6D_6):

$\delta = 5.89$ (s, -SiMe₃); 7.15 (s, -SiMe₃); 20.49 (br, E); 29.03 (br, C); 38.90 (br, D); 49.16 (br, -OMe); 92.80 (br, A); 168.81 (br, E); 190.46 (br, F).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, C_6D_6):

$\delta = 6.05$ (s, -SiMe₃); 6.82 (s, -SiMe₃).

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

2943 vs, 2937 vs, 2853 vs, 2732 vw, 1653 s, 1595 vw, 1502 s, 1466 s, 1446 vs, 1403 w, 1378 m, 1367 w, 1305 vw, 1255 s, 1188 m, 1151 w, 1118 w, 1070 w, 1052 m, 925 w, 884 w, 841 w, 793 vw, 774 w, 739 vw, 722 vw, 686 w, 631 vw, 564 vw, 544 vw, 501 vw, 456 w, 367 vw, 363 vw, 362 vw.

6. Kristallographischer Anhang

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung und Lösung der Datensätze der Verbindungen **1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 16c, 17a,c,d, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32** wurden von den Herren Dipl. Chem. M. Oßberger und Dr. M. Suter am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen (**24** wurde an einem ähnlichen Gerät an der University of Syracuse, USA, von Herrn Dr. J. Alexander gemessen). Verbindungen **16a,b,d, 17e, 23a, 33, 34** wurden von den Herren Dr. P. Mayer und Dr. H. Piotrowski ebenfalls am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München auf einem STOE IPDS Diffraktometer oder einem NONIUS KAPPA Diffraktometer mit FR591-Drehanode mit Flächendetektion vermessen. Die Kristalle wurden vorher mit einem perfluoriertem Polyetheröl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlenden Stickstoffstrom bei -70 bis -85°C.

Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben. Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS [12] und SIR-97 [13], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 [14] (an F^2 - Werten, alle Daten wurden berücksichtigt), wobei die Funktion $\Sigma(F_0^2 - F_c^2)^2$ minimalisiert wurde. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer* und *Mann* [15], die der Wasserstoffatome nach *Stewart und Mitarbeiter* verwendet [16]. Die Raumgruppen ergeben sich aus der Zellmetrik und den Auslöschungsbedingungen [17]. Wenn nicht weiter angegeben, können Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen wie Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK [FAX: (internat.) + 44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter den angegebenen Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

6.1. Zu Kapitel II.1.

	1
Summenformel	C ₄₆ H ₃₈ OZr
Molmasse [g mol ⁻¹]	696.98
Meßtemperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn (60)
a [pm]	806.38(9)
b [pm]	2222.0(3)
c [pm]	1970.9(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [nm ³]	3.5315(7)
Z	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.311
μ [mm ⁻¹]	0.346
F(000)	1444
Meßbereich [°]	3.7 < 2θ < 58.2
Gemessene Reflexe	19015
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	3796 (0.0720)
Absorptionskorrektur	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.618/1.000
Restraints	0
Zahl der Parameter N _p	271
N _o /N _p	14.0
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.1141
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	2107
wR ₂ an F ²	0.1072
R ₁	0.0433
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.851
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	1858/-460

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.8: Kristallographische Daten der Verbindung 1.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	5000	935.3(1)	2500	32.7(1)
O(1)	5000	-1269(3)	2500	122.2(19)
C(1)	3596(4)	3841.0(13)	1201.2(16)	38.0(7)
C(2)	2253(4)	3853.5(17)	766.9(19)	50.5(9)
C(3)	1876(6)	4366(2)	409(2)	62.6(11)
C(4)	2854(6)	4867.2(18)	472(2)	65.5(12)
C(5)	4209(6)	4858.9(17)	892(2)	62.0(11)
C(6)	4580(5)	4356.3(15)	1255(2)	49.0(9)
C(7)	3393(3)	1735.4(12)	1169.7(15)	35.1(7)
C(8)	1832(4)	1483.6(14)	1040.3(19)	46.3(8)
C(9)	1171(5)	1492.6(17)	396(2)	57.6(10)
C(10)	2014(5)	1743.7(16)	-132(2)	56.0(10)
C(11)	3557(5)	1992.9(16)	-21.5(19)	52.6(9)
C(12)	4231(5)	1983.3(15)	620.9(18)	45.8(8)
C(13)	4001(4)	3296.1(14)	1566.4(16)	39.8(8)
C(14)	4297(4)	2832.0(14)	1849.0(16)	36.9(7)
C(15)	4593(3)	2257.1(13)	2168.5(16)	34.1(7)
C(16)	4123(3)	1729.8(13)	1859.8(15)	35.3(7)
C(17)	6974(5)	939(2)	1511(2)	65.7(12)
C(18)	7933(4)	984.1(16)	2067(2)	52.2(9)
C(19)	7821(4)	467.0(17)	2440(2)	57.5(9)
C(20)	6711(7)	89(2)	2079(4)	96(2)
C(21)	6178(5)	401(3)	1493(2)	79.0(14)
C(22)	5898(6)	-1639(2)	2074(2)	92.9(16)
C(23)	5363(6)	-2273(2)	2129(3)	123(3)

Tabelle III.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **1**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

3	
Summenformel	C ₁₆ H ₂₂ O ₃ ClP
Molmasse [g mol ⁻¹]	328.76
Meßtemperatur [K]	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [pm]	862.3(1)
b [pm]	1191.5(3)
c [pm]	1562.8(3)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [nm ³]	1.6057(6)
Z	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.360
μ [mm ⁻¹]	0.345
F(000)	696
Meßbereich [°]	4.3 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	7232
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	2295 (0.0527)
Absorptionskorrektur	none
T _{min} /T _{max}	-
Restraints	0
Zahl der Parameter N _p	278
N _o /N _p	8.3
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0669
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	2148
wR ₂ an F ²	0.0663
R ₁	0.0263
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	1.068
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	171/-139

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.10: Kristallographische Daten der Verbindung **3**.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	2638.2(6)	-77.8(5)	2354.2(4)	45.4(1)
P(1)	897.2(6)	1147.3(4)	2427.2(3)	31.3(1)
O(1)	-3318.9(16)	-1220.1(12)	2321.8(10)	43.2(4)
O(2)	-2910(2)	-1347.1(15)	3728.7(10)	55.1(5)
O(3)	-3032(2)	-1091.1(14)	902.5(10)	54.0(5)
C(1)	-616(3)	715.4(18)	1633.6(13)	31.3(5)
C(2)	-1839(2)	1423.6(17)	2078.9(12)	31.0(5)
C(3)	-1775(2)	1304.6(18)	2942.7(12)	28.8(5)
C(4)	-476(2)	496.1(18)	3194.1(12)	27.6(5)
C(5)	-312(3)	997(3)	694.9(14)	44.0(6)
C(6)	1179(4)	534(3)	325.1(17)	60.1(8)
C(7)	-2943(3)	2176(2)	1609.7(16)	39.8(6)
C(8)	-4198(3)	1582(2)	1101.8(18)	47.4(6)
C(9)	-2791(3)	1890(2)	3589.6(14)	37.2(5)
C(10)	-4398(3)	1387(3)	3656(2)	61.9(9)
C(11)	9(3)	434(2)	4133.3(14)	37.1(5)
C(12)	850(3)	1460(2)	4465.6(16)	44.3(6)
C(13)	-2485(3)	-961.2(18)	1590.9(14)	37.8(5)
C(14)	-894(3)	-548.0(18)	1838.8(13)	30.8(5)
C(15)	-837(3)	-679.1(17)	2806.3(13)	30.1(5)
C(16)	-2409(3)	-1108.3(19)	3045.6(14)	38.4(5)

Tabelle III.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **1**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	5	6	7
Summenformel	C ₃₂ H ₆₀ Na ₂ O ₄ P ₂	C ₁₂ H ₂₀ KP	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ PRb
Molmasse [g mol ⁻¹]	616.72	234.36	370.84
Meßtemperatur [K]	193(2)	200(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P-1 (2)	Pbcm (57)	P2 ₁ /n (14)
a [pm]	1056.7(3)	554.29(4)	1087.0(1)
b [pm]	1251.1(4)	1410.1(1)	1145.7(1)
c [pm]	1412.4(5)	1667.4(2)	1570.9(2)
α [°]	81.140(7)	90	90
β [°]	86.351(6)	90	95.023(3)
γ [°]	82.725(7)	90	90
Zellvolumen [nm ³]	1.828(1)	1.3032(2)	1.9488(4)
Z	2	4	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.120	1.194	1.264
μ [mm ⁻¹]	0.174	0.494	2.623
F(000)	672	504	776
Meßbereich [°]	2.9 < 2θ < 46.6	4.8 < 2θ < 56.1	4.4 < 2θ < 58.3
Gemessene Reflexe	7252	8677	10830
Sym.-unabh. Reflexe N _o	3816 (0.0271)	1624 (0.0714)	3548 (0.0420)
(R _{int})			
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.684/1.000	0.872/0.937	0.729/1.000
Restraints	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	373	107	257
N _o /N _p	10.2	81.1	13.8
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.2733	0.0935	0.1156
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)),	2706	1173	2246
Daten			
wR ₂ an F ²	0.2671	0.0882	0.1052
R ₁	0.0953	0.0381	0.0445
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	1.207	0.931	0.919
Restelektronendichte	451/-294	377/-381	1125/-581
[e nm ⁻³]			
CCDC-Nummer	CCDC-215122	CCDC-214665	CCDC-215123

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.12: Kristallographische Daten der Verbindungen 5 bis 7.

	8	9	10	11
Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ CsO ₂ P	C ₄₂ H ₆₆ Cs ₄ O ₂ P ₂	C ₈₀ H ₁₄₀ Cl ₈ Ga ₄ K ₂ O ₄ P ₆	C ₂₄ H ₄₀ P ₂ Sn
Molmasse [g mol ⁻¹]	418.28	1196.53	1992.42	509.19
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	P2 ₁ /n (14)	P-1 (2)
a [pm]	1083.63(6)	1047.4(2)	1821.1(2)	1069.6(1)
b [pm]	1176.56(7)	1996.2(4)	1510.8(1)	1094.9(1)
c [pm]	1572.5(1)	2397.0(4)	3729.2(3)	1293.0(1)
α [°]	90	90	90	73.867(2)
β [°]	96.328(1)	90	92.120(1)	73.155(2)
γ [°]	90	90	90	61.827(2)
Zellvolumen [nm ³]	1.9927(2)	5.012(2)	10.253(1)	1.2597(2)
Z	4	4	4	2
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.394	1.586	1.291	1.342
μ [mm ⁻¹]	1.939	2.979	1.464	1.148
F(000)	848	2336	4160	528
Meßbereich [°]	4.3 < 2θ < 58.0	4.0 < 2θ < 43.9	2.2 < 2θ < 46.6	3.3 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	11282	19893	36077	5658
Sym.-unabh. Reflexe	3525 (0.0243)	5596 (0.0345)	14236 (0.0563)	2925 (0.0217)
N _o (R _{int})				
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.572/1.000	0.469/0.587	0.754/1.000	0.515/1.000
Restraints	0	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	240	462	965	252
N _o /N _p	14.7	12.1	14.8	11.6
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0723	0.0778	0.0690	0.0916
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	2652	5173	6823	2757
wR ₂ an F ²	0.0709	0.0752	0.0592	0.0908
R ₁	0.0293	0.0324	0.0347	0.0336
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.934	1.024	0.723	1.043
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	750/-822	1041/-1147	342/-432	771/-847
CCDC-Nummer	CCDC-215124	CCDC-215125	CCDC-215126	CCDC-215127

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.13: Kristallographische Daten der Verbindungen **8** bis **11**.

	16a	16b	16c
Summenformel	C ₁₈ H ₃₆ N ₂ AsNa	C ₄₄ H ₈₀ O ₄ As ₃ K ₃	C ₁₆ H ₃₀ AsO ₂ Rb
Molmasse [g mol ⁻¹]	378.40	1015.16	414.29
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ (4)
a [pm]	926.15(2)	983.50(9)	1386.3(2)
b [pm]	1663.47(3)	1665.44(13)	1703.3(3)
c [pm]	1611.50(3)	3262.1(4)	1649.7(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.5701(8)	102.767(12)	91.581(3)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [nm ³]	2.4029(8)	5.2111(9)	3.8938(10)
Z	2	4	8
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.173	1.294	1.413
μ [mm ⁻¹]	1.440	2.187	4.230
F(000)	908	2128	1692
Meßbereich [°]	6.8 < 2θ < 54.9	3.6 < 2θ < 57.8	3.4 < 2θ < 58.5
Gemessene Reflexe	30563	26490	22018
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	4203 (0.0648)	7601 (0.092)	6408 (0.1023)
Absorptionskorrektur	numerisch	SADABS	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.713/0.912	0.788/1.000	0.189/1.000
Restraints	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	224	486	403
N _o /N _p	18.8	15.6	15.9
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.1369	0.0899	0.1728
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	3357	4573	3172
wR ₂ an F ²	0.1285	0.1119	0.1529
R ₁	0.0482	0.0467	0.0666
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	1.052	0.89	0.924
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	103/-596	600/-680	154/-191
Nummer	OM 049767G	OM 049767G	OM 049767G

^{a)} R₁ = (Σ ||F_o - F_c||) / Σ |F_o|; wR₂ = {Σ[w(F_o² - F_c²)²] / Σ[w(F_o²)]^{1/2}} mit w⁻¹ = σ²(F_o²) + (aP)²

^{b)} s = {Σ[w(F_o² - F_c²)²] / (N_o - N_p)^{1/2}}

Tabelle III.14: Kristallographische Daten der Verbindungen **16a-c**.

	16d	23a
Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ AsCsO ₂	C ₃₂ H ₆₀ As ₂ Ca ₂ Cl ₂ O ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	462.23	809.70
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /n (14)
a [pm]	1085.17(8)	1032.26(2)
b [pm]	1180.69(11)	1633.10(3)
c [pm]	1575.08(11)	1197.70(3)
α [°]	90	90
β [°]	96.962(9)	95.0425(8)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [nm ³]	4.7130(4)	2.01125(7)
Z	4	2
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.533	1.337
μ [mm ⁻¹]	3.488	2.079
F(000)	920	848
Meßbereich [°]	4.3 < 2θ < 51.8	6.4 < 2θ < 54.8
Gemessene Reflexe	13850	46098
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	1964 (0.0960)	4567 (0.1105)
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.8267/1.000	0.582/0.787
Restraints	0	
Zahl der Parameter N _p	181	190
N _o /N _p	21.0	24.0
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0739	0.0796
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	3807	3390
wR ₂ an F ²	0.0639	0.0713
R ₁	0.0368	0.0381
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.772	1.026
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	976/-911	363/-420
Nummer	OM 049767G	

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.15: Kristallographische Daten der Verbindungen **16d** und **23a**.

	x	y	z	U(eq)
As	9089.0(3)	1466.5(1)	3288.4(2)	31.9(1)
Ca	9585.2(5)	168.8(3)	1579.4(4)	26.9(1)
Cl	8511.3(6)	-570.1(4)	-273.7(6)	34.7(1)
O(1)	11411.1(19)	-308.2(12)	2827.8(16)	37.5(5)
O(2)	9068(2)	-1059.7(12)	2571.8(17)	41.4(5)
C(1)	9345(3)	1853.9(15)	1837(2)	29.0(6)
C(2)	8361(3)	1610.0(15)	1035(2)	29.8(6)
C(3)	7367(3)	1105.0(16)	1470(2)	31.3(6)
C(4)	7583(3)	945.1(16)	2614(2)	32.2(6)
C(5)	10501(3)	2386.4(17)	1619(3)	38.6(7)
C(6)	10470(3)	3231.4(19)	2136(3)	55.4(9)
C(7)	8352(3)	1847.3(18)	-191(2)	39.4(7)
C(8)	7837(3)	2702.2(19)	-459(3)	49.7(8)
C(9)	6179(3)	794.8(18)	751(3)	41.8(7)
C(10)	5041(3)	1386.9(19)	662(3)	47.4(8)
C(11)	6694(3)	457.5(19)	3312(3)	46.1(8)
C(12)	5811(3)	995(2)	3942(3)	52.8(9)
C(13)	10996(3)	-780(2)	3730(3)	47.2(8)
C(14)	10110(3)	-1433.8(19)	3250(3)	48.2(8)
C(15)	12444(3)	244(2)	3185(3)	52.8(9)
C(16)	8096(4)	-1649(2)	2170(3)	63.3(10)

Tabelle III.16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **23**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	17a	17e	17c	17d
Summenformel	C ₅₆ H ₁₀₀ Na ₄ O ₄ Sb ₄	C ₂₅ H ₄₅ O ₄ K ₂ Sb	C ₃₂ H ₆₀ O ₄ Rb 2Sb ₂	C ₃₂ H ₆₀ Cs ₂ O 4Sb ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	1416.32	609.58	923.24	1018.12
Meßtemperatur [K]	193(2)	200	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1 (2)	C2/c (15)	P2 ₁ /n (14)	Cc (9)
a [pm]	1536.76(7)	2601.30(5)	1401.69(13)	1451.0(3)
b [pm]	1536.85(7)	826.60(2)	1708.19(17)	1701.0(3)
c [pm]	1733.49(7)	1798.86(4)	1649.7(2)	1684.0(3)
α [°]	67.3240(10)	90	90	90
β [°]	67.3130(10)	125.4916(15)	91.246(2)	92.542(4)
γ [°]	63.8460(10)	90	90	90
Zellvolumen [nm ³]	3.2738(2)	3.14930(13)	3.9930(7)	4.1522(12)
Z	2	4	4	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.437	1.275	1.536	1.629
μ [mm ⁻¹]	1.697	1.164	3.804	3.057
F(000)	1432	1244	1840	1984
Meßbereich [°]	2.6 < 2θ < 46.5	6.4 < 2θ < 50.0	3.4 < 2θ < 48.0	3.7 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	14811	21688	17977	9178
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	7633 (0.0210)	2776 (0.051)	5654 (0.1159)	5346 (0.0427)
Absorptionskorrektur	SADABS	none	SADABS	none
T _{min} /T _{max}	0.904/1.000	-	0.5915/1.000	-
Restraints	0	0	0	2
Zahl der Parameter N _p	633	486	373	376
N _o /N _p	12.1	16.3	15.2	14.2
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0691		0.1282	0.0678
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	5656	2117	4693	4646
wR ₂ an F ²	0.0676	0.1131	0.1190	0.0670
R ₁	0.0289	0.0392	0.0439	0.0296
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.908	1.05	0.924	0.772
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	592/-704	560/-490	740/-2196	772/-730
Nummer	OM 049767G		OM 049767G	OM 049767G

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.17: Kristallographische Daten der Verbindungen **17a,c,d** und **e**.

	x	y	z	U(eq)
K	6381.4(5)	35278(11)	83584(6)	760(3)
Sb	5000	12206(4)	7500	704(2)
O1	6724(2)	6191(4)	7780(3)	1240(2)
O2	6552(3)	3133(6)	6994(3)	1420(2)
C1	48234(18)	3165(4)	6629(2)	642(11)
C2	49102(18)	4646(4)	7037(2)	657(11)
C3	4621(2)	3002(5)	5655(3)	819(14)
C4	4492(3)	1277(5)	5294(3)	990(2)
C5	4801(2)	6229(4)	6533(3)	796(14)
C6	4123(2)	6841(6)	6026(3)	985(16)
C7	6791(5)	5902(9)	7112(5)	1620(5)
C8	6544(4)	4489(9)	6614(4)	1340(3)
C9	6968(6)	7599(10)	8285(8)	2390(7)
C10	6322(4)	1748(9)	6511(5)	1480(3)
C11	7755(18)	3920(3)	10150(3)	1010(8)
C12	7394(10)	3230(5)	10407(11)	950(9)
C13	7259(10)	1620(6)	10110(2)	1270(13)
C14	7530(2)	1330(3)	9650(3)	1570(12)
C15	7841(18)	2730(4)	9690(2)	1100(9)

Tabelle III.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **17e**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

6.2. Zu Kapitel II.2.

	24	25	26
Summenformel	C ₉ H ₁₁ Zn _{0.5}	C ₃₆ H ₅₈ Zn	C ₂₂ H ₃₉ CsO ₃
Molmasse [g mol ⁻¹]	151.86	556.19	484.44
Meßtemperatur [K]	94(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	C2/c (15)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
a [pm]	496.38(5)	1789.7(9)	1129.75(6)
b [pm]	1009.85(9)	849.3(4)	1473.60(8)
c [pm]	1502.73(14)	2323.0(8)	1483.37(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.335(2)	110.932(11)	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [nm ³]	0.74711(12)	3.298(2)	2.4695(2)
Z	4	4	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.350	1.120	1.303
μ [mm ⁻¹]	1.628	0.765	1.515
F(000)	320	1216	1000
Meßbereich [°]	5.4 < 2θ < 45.6	3.8 < 2θ < 46.7	3.9 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	9495	5735	11159
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	2588 (0.0210)	2091 (0.0719)	3437 (0.0312)
Absorptionskorrektur	SADABS	none	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.5621/0.8542	-	0.7612/1.000
Restraints	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	132	179	247
N _o /N _p	19.6	11.7	13.9
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0691	0.2039	0.0637
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I), Daten)	-	1475	3281
wR ₂ an F ²	0.0777	0.1956	0.0626
R ₁	0.0324	0.0669	0.0258
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	1.304	1.058	1.068
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	503/-354	636/-455	740/-2196

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.19: Kristallographische Daten der Verbindungen **24**, **25** und **26**.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	0	5000	5000	19(1)
C(1)	2642(3)	6235(1)	4635(1)	20(1)
C(2)	3288(3)	6269(1)	3751(1)	20(1)
C(3)	5198(3)	7173(2)	3507(1)	22(1)
C(4)	6498(3)	8073(1)	4117(1)	22(1)
C(5)	5848(3)	8046(2)	4996(1)	22(1)
C(6)	3957(3)	7146(1)	5255(1)	20(1)
C(7)	1836(3)	5352(2)	3048(1)	24(1)
C(8)	3251(3)	7184(2)	6204(1)	25(1)
C(9)	8546(3)	9049(2)	3850(1)	28(1)

Tabelle III.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **24**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5000	7285.5(12)	7500	39.8(5)
C(1)	5969(3)	7005(7)	8219(3)	31.2(15)
C(2)	6018(3)	5781(7)	8635(3)	35.2(16)
C(3)	6749(3)	5278(7)	9040(3)	34.0(15)
C(4)	7459(3)	5944(7)	9062(3)	33.1(16)
C(5)	7406(3)	7193(7)	8681(3)	33.1(15)
C(6)	6688(3)	7752(6)	8271(3)	33.5(15)
C(7)	5287(3)	4956(8)	8690(3)	43.1(18)
C(8)	8255(3)	5332(8)	9513(3)	42.8(17)
C(9)	6752(3)	9226(7)	7907(3)	35.5(16)
C(10)	4560(6)	5870(02)	8470(9)	268(14)
C(11)	5368(6)	4790(02)	9339(5)	185(8)
C(12)	5169(10)	3500(02)	8414(9)	301(15)
C(13)	8290(5)	5552(11)	10164(4)	88(3)
C(14)	8327(5)	3613(11)	9406(5)	96(3)
C(15)	8953(4)	6159(14)	9427(5)	117(4)
C(16)	7262(5)	8917(10)	7533(4)	72(2)
C(17)	7153(5)	10524(8)	8383(4)	69(2)
C(18)	5961(4)	9896(9)	7487(4)	75(3)

Tabelle III.21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **25**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	9466.3(1)	6814.5(1)	9941.4(1)	39.0(1)
C(1)	9887(3)	7756(3)	7803(3)	32.5(9)
C(2)	8939(3)	8280(3)	8090(3)	32.9(9)
C(3)	9167(3)	8907(3)	8769(3)	34.3(10)
C(4)	10259(3)	9015(3)	9179(3)	31.2(9)
C(5)	11219(3)	8435(3)	8909(3)	32.5(9)
C(6)	11014(3)	7824(3)	8179(3)	31.6(9)
C(7)	7695(3)	8225(3)	7672(3)	39.3(9)
C(8)	10467(3)	9750(2)	9885(3)	34.2(8)
C(9)	12040(4)	7234(3)	7811(3)	38.1(10)
C(10)	7600(5)	7489(3)	6966(5)	79(2)
C(11)	7387(4)	9137(3)	7236(3)	54.9(13)
C(12)	6789(4)	8042(4)	8408(3)	63.1(15)
C(13)	9351(3)	10317(3)	10081(3)	46.7(10)
C(14)	10861(4)	9341(3)	10786(3)	49.6(12)
C(15)	11421(4)	10405(3)	9543(3)	51.2(11)
C(16)	12441(4)	6572(3)	8537(3)	45.0(11)
C(17)	11691(4)	6684(3)	6979(3)	52.3(12)
C(18)	13076(4)	7863(3)	7513(3)	46.9(11)
O(1)	12251(2)	8467.1(19)	9314.1(19)	42.3(7)
O(2)	9734(4)	5018(2)	8965(2)	63.1(10)
C(20)	9761(5)	4201(3)	9436(4)	62.7(15)
C(19)	9055(5)	4999(4)	8161(4)	68.2(16)
C(22)	9685(6)	4645(4)	11577(4)	77.1(17)
O(3)	10301(5)	4935(3)	10823(3)	95.7(16)
C(21)	10601(7)	4267(4)	10185(4)	98(2)

Tabelle III.22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **26**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

6.3. Zu Kapitel II.3.

	27	28	29
Summenformel	C ₇₂ H ₁₉₈ Al ₆ Ca ₃ N ₆ Si ₁₂	C ₁₄₄ H ₂₃₂ Ba ₈ Ga ₁₆ O ₈	C ₂₄ H ₆₁ Ba _{1.50} InNO ₅ Si ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	1767.56	4305.54	876.93
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P-1 (2)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	P-1 (2)
a [pm]	1267.65(9)	1309.09(6)	1176.2(3)
b [pm]	1947.49(14)	1309.40(7)	1185.0(3)
c [pm]	2517.44(15)	2749.52(15)	1804.6(4)
α [°]	68.9630(10)	90	91.389(5)
β [°]	83.1570(10)	90	96.505(4)
γ [°]	75.4080(10)	90	119.744(3)
Zellvolumen [nm ³]	5.6107(7)	4.7130(4)	2.1604(10)
Z	2	1	2
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.046	1.517	1.348
μ [mm ⁻¹]	0.358	3.922	2.022
F(000)	1956	2104	882
Meßbereich [°]	2.3 < 2θ < 46.5	3.0 < 2θ < 58.3	4.0 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	25283	27530	7802
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	13059 (0.0284)	7864 (0.0602)	4726 (0.0370)
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.788/1.000	0.608/1.000	0.790/1.000
Restraints	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	946	445	344
N _o /N _p	13.8	17.7	13.7
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0899	0.0987	0.1991
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	8121	5167	3172
wR ₂ an F ²	0.0850	0.0899	0.1937
R ₁	0.0354	0.0424	0.0676
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.895	0.928	1.037
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	483/-544	789/-101	210/-231

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.23: Kristallographische Daten der Verbindungen **27**, **28** und **29**.

6.4. Zu Kapitel II.4.

	30	31	32
Summenformel	C ₂₈ H ₅₃ CaO ₇	C ₇₆ H ₈₄ Ca ₂ O ₁₆	C ₂₈ H ₅₆ CaO ₈ P ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	541.78	1333.59	622.75
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P-1 (2)	Pc (7)	Pcca (54)
a [pm]	1046.34(9)	1989.97(8)	1995.7(2)
b [pm]	1343.43(12)	1238.67(6)	1862.94(18)
c [pm]	1430.56(13)	1530.00(7)	1931.06(19)
α [°]	62.7150(10)	90	90
β [°]	78.4110(10)	110.7060(1)	90
γ [°]	69.072(2)	90	90
Zellvolumen [nm ³]	1.6676(3)	3.5277(3)	7.1793(12)
Z	2	2	8 ^{c)}
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.079	1.255	1.152
μ [mm ⁻¹]	0.225	0.228	0.304
F(000)	594	1416	2704
Meßbereich [°]	3.2 < 2θ < 46.6	3.3 < 2θ < 46.5	2.2 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	7463	15598	30884
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	3872 (0.0138)	8416 (0.0567)	5199 (0.1591)
Absorptionskorrektur	SADABS	none	none
T _{min} /T _{max}	0.741/1.000	-	-
Restraints	0	2	0
Zahl der Parameter N _p	343	872	369
N _o /N _p	11.3	9.7	14.1
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.1901	0.1532	0.1675
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	3248	6156	2618
wR ₂ an F ²	0.1846	0.1374	0.1375
R ₁	0.0635	0.0953	0.0623
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	1.098	1.041	1.006
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	483/-544	756/-384	405/-333
CCDC-Nummer	CCDC-241792		CCDC-241791

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

^{c)} zwei kristallographisch unabhängige Molekülhälften in allgemeiner Lage

Tabelle III.24: Kristallographische Daten der Verbindungen **30**, **31** und **32**.

	33	34
Summenformel	C ₃₆ H ₇₆ Si ₂ Ca ₂ O ₁₀	C ₅₈ H ₈₆ Ca ₃ O ₂₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	805.31	1255.52
Meßtemperatur [K]	200	200
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (14)	P-1 (2)
a [pm]	953.57(5)	971.15(3)
b [pm]	2233.91(11)	1195.75(3)
c [pm]	1161.66(8)	1437.13(5)
α [°]	90	70.4128(13)
β [°]	98.2890(17)	89.0674(13)
γ [°]	90	86.8073(16)
Zellvolumen [nm ³]	2.4487(2)	1.56985(8)
Z	2	1
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.092	1.328
μ [mm ⁻¹]	0.326	0.338
F(000)	880	670
Meßbereich [°]	6.4 < 2θ < 48.2	7.0 < 2θ < 50.2
Gemessene Reflexe	20695	18768
Sym.-unabh. Reflexe N _o (R _{int})	3845 (0.162)	5515 (0.057)
Absorptionskorrektur	none	none
T _{min} /T _{max}	-	-
Restraints	1	0
Zahl der Parameter N _p	238	376
N _o /N _p	16.2	14.7
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.1504	0.1542
R-Werte ^{a)} (I > 2σ(I)), Daten	1959	4216
wR ₂ an F ²	0.1495	0.1404
R ₁	0.0608	0.0540
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.99	1.03
Restelektronendichte [e nm ⁻³]	220/-240	830/-430
CCDC-Nummer		CCDC-241793

^{a)} $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} $s = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$

Tabelle III.25: Kristallographische Daten der Verbindungen **33** und **34**.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	9276.8(8)	5828.5(6)	7111.3(5)	40.0(3)
O(1)	7785(3)	4795(2)	7394.0(19)	46.6(7)
O(2)	10615(3)	3861(2)	7812.9(18)	41.6(6)
O(3)	7642(3)	7499(2)	7160(2)	46.5(7)
O(4)	10541(3)	6942(2)	7073(2)	50.2(7)
O(5)	8450(6)	6865(3)	5318(3)	105.9(15)
O(6)	11081(5)	5654(3)	5675(2)	85.9(12)
O(7)	8867(4)	5272(3)	9035(2)	65.6(9)
C(1)	6436(4)	3486(4)	8212(3)	50.7(10)
C(2)	5306(8)	4499(9)	8136(15)	324(10)
C(3)	6220(12)	3256(16)	7371(10)	338(11)
C(4)	6313(9)	2531(13)	9190(8)	342(12)
C(5)	7800(4)	3755(3)	8001(3)	42.0(10)
C(6)	8973(4)	2845(3)	8468(3)	41.9(10)
C(7)	10301(4)	2929(3)	8348(2)	34.9(9)
C(8)	11468(4)	1799(3)	8910(3)	44.2(10)
C(9)	11578(5)	855(4)	8551(4)	69.8(14)
C(10)	11135(6)	1305(4)	10109(3)	72.2(14)
C(11)	12818(5)	2053(5)	8686(5)	80.1(15)
C(12)	6297(4)	9295(3)	7250(3)	48.3(10)
C(13)	6372(6)	10463(4)	7127(4)	78.9(15)
C(14)	5399(5)	9530(4)	6405(4)	75.5(14)
C(15)	5661(6)	8671(5)	8344(4)	90.7(18)
C(16)	7695(4)	8427(3)	7152(2)	38.4(9)
C(17)	8915(4)	8672(3)	7073(3)	41.9(10)
C(18)	10246(4)	7956(3)	7024(3)	38.7(9)
C(19)	11470(4)	8398(3)	6906(3)	48.5(10)
C(20)	11063(7)	9705(6)	6661(8)	149(4)
C(21)	12215(7)	7693(7)	7894(5)	124(3)
C(22)	12386(8)	8241(8)	5991(5)	129(3)
C(23)	7031(10)	7190(6)	5179(6)	143(4)
C(24)	9430(11)	6827(6)	4458(4)	121(3)
C(25)	10804(11)	6561(6)	4714(5)	136(3)
C(26)	12485(8)	5244(6)	5912(6)	111(2)
C(27)	9886(6)	4630(4)	9775(4)	76.3(15)
C(28)	7495(6)	5407(5)	9491(4)	76.9(15)

Tabelle III.26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **30**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	985.4(12)	14947.7(6)	-1159.5(16)	31.5(2)
O(1)	-124(3)	15419(5)	-1053(5)	57.5(19)
O(2)	466(4)	13427(5)	-758(6)	84(3)
O(3)	2098(3)	15451(5)	-1227(5)	59.5(19)
O(4)	1506(5)	13415(5)	-1498(7)	98(3)
O(5)	1687(6)	14610(6)	513(4)	148(5)
O(6)	1264(4)	16620(4)	-71(4)	68(2)
O(7)	192(5)	14593(5)	-2802(5)	125(4)
O(8)	688(4)	16618(5)	-2198(4)	77(2)
C(1)	-1159(6)	16799(8)	-933(7)	66(3)
C(2)	-1615(6)	17494(8)	-814(8)	72(3)
C(3)	-2249(6)	17151(9)	-736(7)	73(4)
C(4)	-2337(7)	16012(8)	-654(8)	72(3)
C(5)	-1841(5)	15403(7)	-745(7)	44(2)
C(6)	-1231(5)	15709(7)	-862(5)	35(2)
C(7)	-630(5)	14949(8)	-867(6)	40(2)
C(8)	-601(6)	13897(8)	-672(6)	36(3)
C(9)	-70(5)	13176(6)	-613(6)	36(2)
C(10)	-92(5)	12031(6)	-273(5)	37(2)
C(11)	-640(5)	11567(7)	-42(6)	42(2)
C(12)	-579(6)	10563(8)	284(7)	57(3)
C(13)	-31(5)	9927(7)	337(7)	52(3)
C(14)	538(6)	10305(8)	113(7)	70(3)
C(15)	490(5)	11379(8)	-194(6)	44(2)
C(16)	3088(5)	16814(7)	-1415(6)	50(2)
C(17)	3636(7)	17575(10)	-1422(9)	89(4)
C(18)	4253(6)	17180(8)	-1552(8)	72(3)
C(19)	4344(5)	16139(9)	-1591(6)	55(3)
C(20)	3807(5)	15302(8)	-1591(7)	54(3)
C(21)	3182(4)	15721(7)	-1485(5)	37(2)
C(22)	2579(5)	15016(6)	-1418(5)	34(2)
C(23)	2627(5)	13880(7)	-1646(6)	39(2)
C(24)	2058(5)	13162(7)	-1709(7)	45(3)
C(25)	2042(5)	12010(7)	-2049(6)	39(2)
C(26)	2575(5)	11580(7)	-2310(7)	53(3)
C(27)	2559(5)	10468(7)	-2598(7)	50(3)
C(28)	1950(6)	9872(8)	-2682(7)	61(3)
C(29)	1428(4)	10355(7)	-2417(7)	46(2)
C(30)	1436(5)	11386(6)	-2117(6)	48(3)
C(31)	2171(7)	13698(8)	750(8)	109(5)
C(32)	1611(6)	15424(7)	1181(5)	103(3)
C(33)	1068(7)	16306(8)	709(5)	115(4)
C(35)	-190(7)	13646(11)	-3042(10)	142(7)
C(36)	-368(4)	15537(6)	-3160(4)	68(2)

C(37)	89(4)	16487(6)	-3147(5)	76(2)
C(34)	1596(12)	17373(9)	4(6)	277(14)
C(38)	1109(5)	17444(8)	-2250(11)	153(6)
Ca(2)	5987.1(12)	8826.5(5)	3840.2(15)	29.4(2)
O(9)	6362(3)	7343(4)	4842(4)	42.3(16)
O(10)	6978(3)	9351(4)	5126(4)	40.0(15)
O(11)	5604(3)	7322(4)	2855(4)	40.2(15)
O(12)	4967(3)	9337(4)	2540(4)	35.4(14)
O(13)	7002(3)	8471(5)	3248(4)	49.2(17)
O(14)	6435(3)	10486(4)	3178(4)	42.2(16)
O(15)	4976(3)	8443(4)	4441(4)	38.6(14)
O(16)	5531(3)	10452(5)	4542(4)	51.0(17)
C(39)	6336(5)	5252(6)	5378(7)	47(3)
C(40)	6359(5)	4193(7)	5601(6)	52(3)
C(41)	6923(6)	3760(7)	6294(7)	66(3)
C(42)	7514(7)	4384(8)	6743(7)	82(4)
C(43)	7514(6)	5464(7)	6557(6)	67(3)
C(44)	6910(5)	5932(6)	5828(6)	37(2)
C(45)	6874(5)	7052(6)	5527(6)	34(2)
C(46)	7446(5)	7787(6)	6071(6)	40(2)
C(47)	7457(5)	8909(6)	5838(5)	36(2)
C(48)	8052(4)	9618(7)	6406(5)	34(2)
C(49)	8649(5)	9246(7)	7154(5)	42(2)
C(50)	9180(5)	9949(8)	7618(6)	65(3)
C(51)	9119(6)	11024(7)	7403(7)	63(3)
C(52)	8558(5)	11339(7)	6674(7)	52(3)
C(53)	8068(4)	10669(6)	6187(6)	36(2)
C(54)	5602(5)	5232(6)	2314(6)	41(2)
C(55)	5624(6)	4140(6)	2074(7)	61(3)
C(56)	5030(6)	3709(7)	1397(7)	61(3)
C(57)	4475(6)	4346(7)	916(7)	70(3)
C(58)	4466(5)	5453(7)	1173(7)	55(3)
C(59)	5016(5)	5881(6)	1837(5)	34(2)
C(60)	5074(4)	7105(6)	2119(5)	29(2)
C(61)	4557(5)	7826(6)	1636(6)	31(2)
C(62)	4526(4)	8871(6)	1870(6)	28.0(19)
C(63)	3908(4)	9574(6)	1268(5)	31(2)
C(64)	3340(5)	9195(7)	508(6)	50(3)
C(65)	2759(5)	9892(7)	-22(7)	54(3)
C(66)	2766(5)	10944(8)	241(6)	59(3)
C(67)	3350(5)	11408(7)	1002(7)	55(3)
C(68)	3964(5)	10694(7)	1502(7)	51(3)
C(69)	7377(4)	7484(7)	3599(6)	42(2)
C(70)	7471(6)	9380(8)	3345(7)	62(3)
C(71)	6949(6)	10268(8)	2787(7)	70(3)
C(72)	5996(5)	11258(7)	2645(8)	63(3)
C(73)	4552(6)	7513(6)	4068(6)	64(3)

C(74)	4542(4)	9376(7)	4383(6)	40(2)
C(75)	4964(4)	10246(7)	4907(6)	45(2)
C(76)	6007(5)	11368(7)	5009(9)	84(4)

Tabelle III.27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **31**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	5000	-95.7(7)	2500	36.3(4)
Ca(2)	5000	4896.6(7)	2500	32.9(4)
P(1)	4780.4(7)	-1770.2(8)	1082.1(9)	59.4(5)
P(2)	6516.4(8)	3330.3(8)	2529.7(8)	56.6(4)
O(1)	5583.4(16)	-778.0(18)	1709.5(18)	46.5(10)
O(2)	4205.7(16)	-620.1(19)	1727.5(18)	46.4(10)
O(3)	5202(2)	854(2)	3399(2)	77.9(13)
O(4)	6077(2)	663(2)	2331(2)	71.1(13)
O(5)	5807.5(16)	4355.9(18)	3235.7(16)	40.8(9)
O(6)	5663.6(16)	4199.1(18)	1804.8(16)	42.7(10)
O(7)	3936.3(19)	5697(2)	2671(2)	63.1(12)
O(8)	4829.2(17)	5822.1(17)	1592.1(18)	47.2(10)
C(1)	5526(2)	-1364(3)	1398(3)	42.1(13)
C(2)	6191(2)	-1759(3)	1242(3)	46.2(14)
C(3)	6545(3)	-1344(4)	675(3)	87(2)
C(4)	6599(3)	-1753(3)	1908(3)	74.2(19)
C(5)	6086(3)	-2539(3)	1020(3)	68.3(18)
C(6)	4146(2)	-1123(3)	1327(3)	40.9(13)
C(7)	3464(2)	-1216(3)	953(3)	48.5(14)
C(8)	3516(4)	-896(5)	247(4)	134(4)
C(9)	2921(3)	-876(4)	1364(4)	110(3)
C(10)	3275(3)	-2015(3)	883(4)	101(3)
C(11)	5041(4)	717(4)	4075(4)	100(3)
C(12)	5796(7)	1224(6)	3355(6)	264(10)
C(13)	6148(4)	1233(4)	2788(5)	101(3)
C(14)	6575(4)	561(4)	1900(5)	139(4)
C(15)	6236(2)	3876(3)	3238(2)	37.6(13)
C(16)	6593(2)	3737(3)	3941(3)	40.7(13)
C(17)	6318(3)	4198(4)	4501(3)	78(2)
C(18)	7349(3)	3860(3)	3854(3)	69.7(18)
C(19)	6501(3)	2946(3)	4137(3)	67.6(18)
C(20)	6067(2)	3683(3)	1811(3)	40.9(13)
C(21)	6186(3)	3317(3)	1107(3)	53.7(16)
C(22)	6318(4)	3892(4)	573(3)	125(3)
C(23)	5552(4)	2947(5)	917(4)	131(3)
C(24)	6769(4)	2810(4)	1094(3)	124(3)

C(25)	3313(3)	5493(4)	2843(4)	107(3)
C(26)	3972(3)	6336(3)	2270(3)	59.5(17)
C(27)	4192(3)	6175(3)	1561(3)	58.2(16)
C(28)	5097(3)	5695(3)	924(3)	60.4(17)

Tabelle III.28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **32**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Ca	191.6(8)	565.5(4)	6052.9(8)	476(3)
Si	1864.8(13)	-817.2(6)	6727.1(12)	555(5)
O1	1750(3)	1289.7(13)	565.5(3)	552(11)
O2	1541(3)	762.2(13)	7818(3)	550(11)
O3	-1825(3)	181.1(14)	6913(3)	627(14)
O4	-1327(3)	1367.3(14)	6788(3)	607(12)
O5	894(3)	-398.0(12)	5802(2)	487(11)
C1	2765(5)	1575.5(19)	6254(5)	536(19)
C2	3197(4)	1492(2)	7438(4)	545(19)
C3	2574(4)	1105.8(19)	8172(4)	492(17)
C4	3493(5)	2045(2)	5572(4)	617(19)
C5	3925(7)	1748(3)	4506(6)	118(3)
C6	2441(6)	2541(2)	5233(6)	970(3)
C7	4813(6)	2325(3)	6274(6)	114(3)
C8	3120(5)	1101(2)	9486(4)	589(17)
*C9	288(2)	1678(6)	10029(12)	740(5)
*C10	4790(12)	982(9)	9669(12)	740(5)
*C11	2430(19)	569(7)	10101(12)	720(5)
*C11	179(2)	1093(14)	10150(2)	790(9)
C12	-2832(5)	595(2)	7243(5)	740(2)
C13	-2029(5)	1141(2)	7699(5)	740(2)
C14	-2486(5)	-361(2)	6457(5)	720(2)
C15	-719(5)	1944(2)	7053(5)	800(3)
C16	3713(5)	-522(2)	6972(5)	780(2)
C17	1184(5)	-846(2)	8164(4)	710(2)
C18	1917(5)	-1601(2)	6180(5)	790(2)

Tabelle III.29: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **33**. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ca1	0	0	5000	298(3)
Ca2	832.2(6)	-397.5(5)	2824.8(4)	322(2)
O1	1111(2)	1108.1(19)	3562.5(15)	420(7)
O2	2090(2)	1066(2)	1656.7(15)	463(8)
O3	3141(3)	2723(3)	795.7(17)	654(10)
O4	-1240.2(19)	-277(2)	3719.7(14)	386(7)
O5	-815(2)	231(2)	1569.7(14)	402(7)
O6	-2808(2)	394(2)	762.8(16)	518(8)
O7	-1388(2)	1387.5(18)	5458.8(14)	376(6)
O8	-2699(2)	1705(2)	7220.9(15)	442(7)
O9	-4220(2)	3276(2)	6816.9(16)	513(8)
O10	-205(3)	-2299(2)	2881.2(18)	574(9)
C1	1647(3)	2125(3)	3212(2)	383(9)
C2	1657(4)	2954(3)	3804(3)	553(12)
C3	2211(5)	4083(4)	3125(4)	802(19)
C4	2757(4)	3840(4)	2210(3)	635(12)
C5	2273(3)	2626(3)	2325(2)	432(10)
C6	2462(3)	2055(3)	1615(2)	455(10)
C7	3361(5)	2198(5)	320(3)	851(18)
C8	-2487(3)	-145(3)	3383(2)	363(9)
C9	-3708(3)	-288(4)	4080(2)	503(11)
C10	-4930(3)	260(4)	3392(3)	569(13)
C11	-4504(3)	171(4)	2390(3)	583(13)
C12	-2945(3)	990(3)	2432(2)	392(10)
C13	-2081(3)	240(3)	1598(2)	375(10)
C14	-2019(4)	613(4)	-134(2)	599(13)

Tabelle III.30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **34**. $U_{\text{(eq)}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Literatur zu Kapitel III. 2. - 6.

- [1] U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, 105(8), 1228-1230.
- [2] C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4099 und darin zitierte Literatur.
- [3] a) M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, 18, 2491-2496.
b) M. Westerhausen, C. Gückel, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2000**, 19, 2393-2396.
- [4] a) S. R. Ditto, R. C. Card, P. D. Davis, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **1979**, 44(5), 894-896.
b) J. M. A. Baas, H. van Bekkum, M. A. Höfnagel, B. M. Wepster, *Recueil.* **1969**, 88, 1110-1114.
- [5] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 187.
- [6] a) M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, 2, 89.
b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157.
- [7] F. Runge, W. Zimmermann, H. und I. Pfeiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 267, 39-48.
- [8] Schenkung von N. Mitzel.
- [9] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Habereeder, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, 20(5), 893-899.
- [10] G. Brauer, W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, **1996**.
- [11] G. Becker, M. Rössler, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 495, 73-88.
- [12] Programmsystem SHELXTL PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin (USA) **1989**.
- [13] A. Altomare, M. C. Burla, M. Cavalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: SIR-97: A new tool for structure determination and refinement; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, program for crystal structure determination* **1997**, Universität Göttingen, Germany.
- [15] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* **1968**, 24, 321.
- [16] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [17] T. Hahn (Edt.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A., Space Group

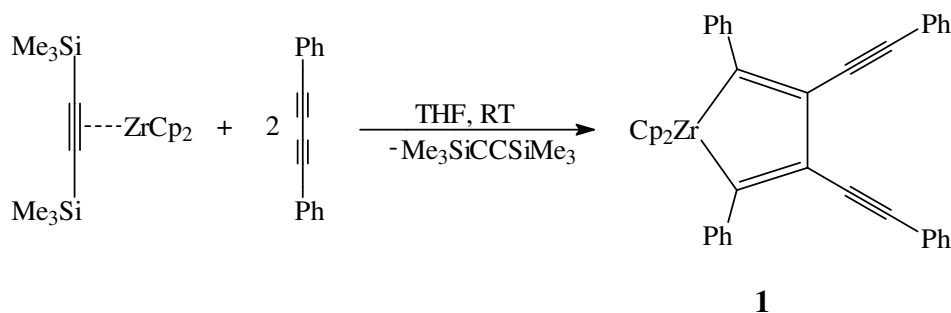
Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, **1984**.

IV. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden vier Themengebiete:

1. Darstellung von Zirkonacyclen und Alkalimetall sowie Erdalkalimetallpentoliden und deren Metathesereaktionen
2. Transmetallierung und Synthese von Zinkarylen
3. Synthese von Addukten der Triethylverbindungen der Borgruppe an Erdalkalimetall-bis[bis-(trimethylsilyl)amiden]
4. Darstellung von Erdalkalimetalldiacylmethaniden und -phosphaniden

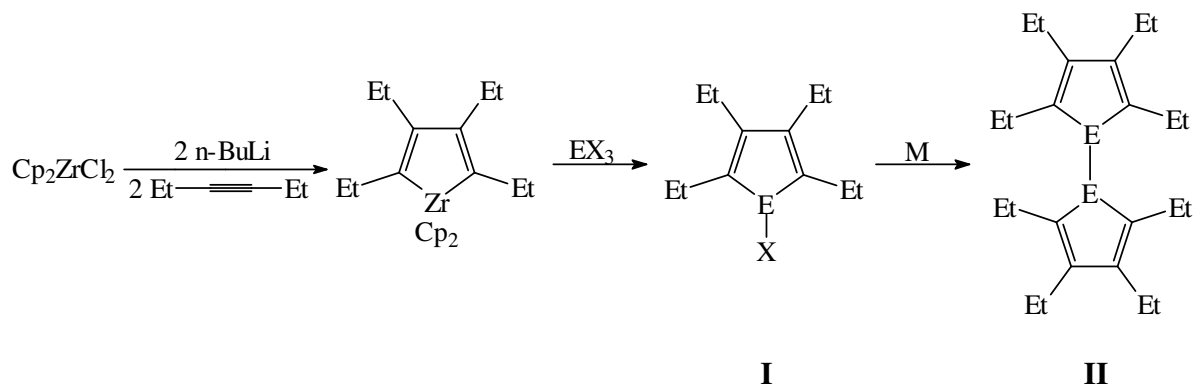
Ausgehend von dem mit THF stabilisierten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ kann die Zirkonacyclopentadien-Verbindung **1** hergestellt werden mit einer bisher nicht publizierten Möglichkeit der Substituentenanordnung von Alkin-Resten in zirkonasubstituierten Fünfringen (Gl. IV.1).



Gleichung IV.1: Darstellung von Verbindung **1**.

Weiterreaktion mit Phosphortrichlorid führt zu einem Einschub des Phosphors an Stelle des Zirkoniumatoms.

Bei der Wahl von Ethylsubstituenten wird auf die Negishi-Methode zurückgegriffen, um ausgehend von Zirkonocendichlorid über das 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien Pentole und Pentolide herzustellen (Gl. IV.2).



Gleichung IV.2: Reaktionsweg zum 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyldipentolyl **II**.

Mit dem Chlorphosphol **I** kann eine [4+2]-Reaktion erfolgreich durchgeführt werden, nicht jedoch mit dem Diphospholyl **II**.

Bei der weiteren Reaktion schiebt sich nach Abb. IV.1 ein weiteres Äquivalent an Metall in die $\text{E}^{\text{V}}-\text{E}^{\text{V}}$ -Bindung ein. Je nach Metall können die Verbindungen **XII**, **XIII** und **XIV** beobachtet werden.

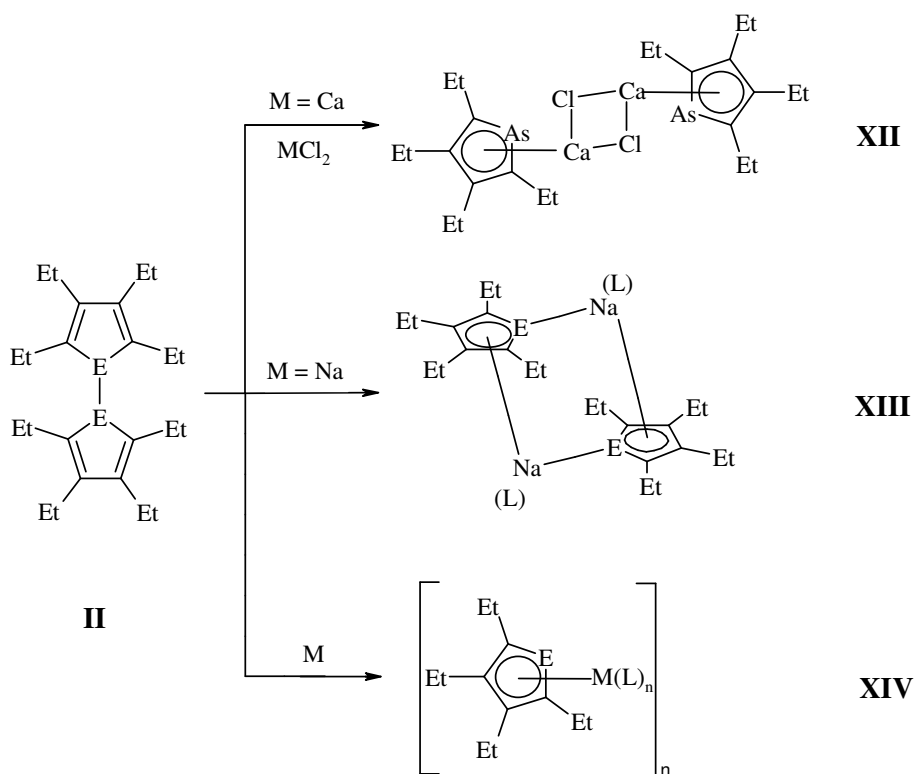


Abbildung IV.1: Verbindungstypen **XII**, **XIII** und **XIV** nach einem weiteren Metalleinschub in das 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaethyldipentolyl **II**.

Im Einklang mit der Calciumphospholid-Struktur steht die Beobachtung einer Chlorbrücke für $M = \text{Ca}$ und $E = \text{As}$ (**23a**) (**XII**). Für $M = \text{Na}$ und $E = \text{P}$, As (**5**, **16a**) werden Dimere (**XIII**) mit σ - und π -gebundenen Natrium beobachtet, während die Kristallstruktur des Stibolids **17a** Teile der Typen **XII** und **XIII** aufweist. Mit den größeren Metallzentren K , Rb und Cs (**7**, **8**, **16b-d**, **17b-d**) erfährt die Struktur eine Öffnung und es werden eindimensionale Ketten ausgebildet. Größtenteils wird eine Abwinkelung der Kette entweder am Metallatom oder der Metall-Pentol-Metall-Einheit beobachtet.

Bei Anwesenheit von Cyclopentadienid-Anionen ist eine Einlagerung in die Strukturen möglich. So ergibt sich bei dem Caesiumphospholid **9** eine komplexe Struktur mit zwei verschiedenen Strängen und beim Kaliumstibolid **17e** eine ähnliche Struktur wie die der Kalium-, Rubidium- oder Caesiumpentolide, wobei jeder zweite Stibolid-Ligand durch ein Cyclopentadienid-Anion ersetzt ist.

Die Bismolide des Natriums, Kaliums und Caesiums sind bis auf die Röntgenspektroskopie analytisch charakterisiert.

Über die Einführung von Δ ($\Delta = c-b$), wobei c die dem Pentelatom gegenüberliegende Bindung darstellt und b die der P-C-Einheit benachbarte Bindung benennt, gelingt eine Abschätzung der Delokalisierung, die mit dem Gang von Phosphor zum Antimon abnimmt.

Metathesereaktionen des Kaliumphospholids **6** mit Zinn(II)chlorid und Galliumtrichlorid führen zu den Produkten **10** und **11** (Abb. IV.2).

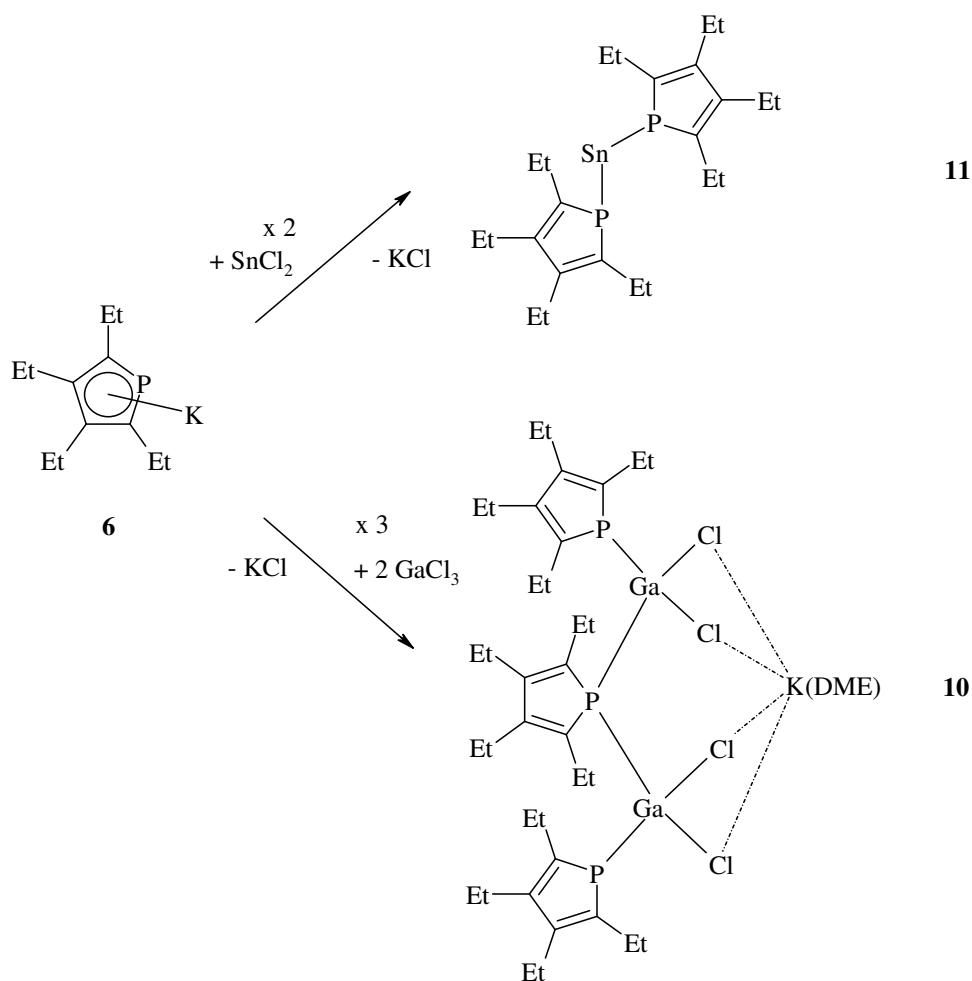
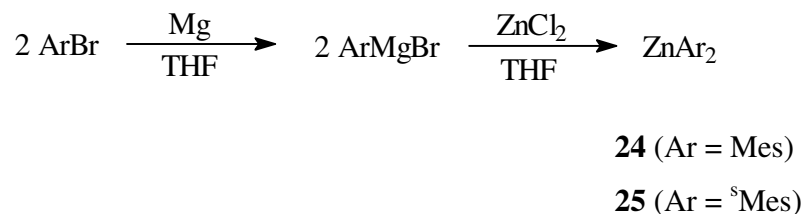


Abbildung IV.2: Metathesereaktion von **6** mit Sn(II)Cl_2 und GaCl_3 zu den Produkten **10** und **11**.

Dabei beobachtet man eine starke Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz (**10**: $\delta = -36.8$; **11**: $\delta = 21.6$) im Vergleich zu den Alkalimetallphospholiden **5** bis **9** ($\delta^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\} = 50$ bis 75). Das zeigt neben den Bindungslängen eine geringere Delokalisierung der π -Elektronen an.

Der zweite Teil beinhaltet die Synthese und vollständige Charakterisierung des Dimesityl- **24** und Bis(supermesityl)zinks **25** nach Gl. IV.3.



Gleichung IV.3: Syntheseweg von **24** und **25**.

Wie aus den Strukturen von **24** und **25** in Abb. IV.3 zu erkennen ist, hat eine Einführung von Substituenten in ortho- und para-Position folgende Auswirkung:

Während das Diphenylzink dimer vorliegt, treten **24** und **25** monomer auf. Das Bismesitylzink ist völlig planar, die Arylgruppen von Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zink (**25**) sind dagegen mit 70.9° annähernd rechtwinklig zueinander orientiert. Aufgrund des sterischen Drucks tritt bei **25** ein C_{Aryl}-Zn-C_{Aryl}-Winkel von 166° auf.

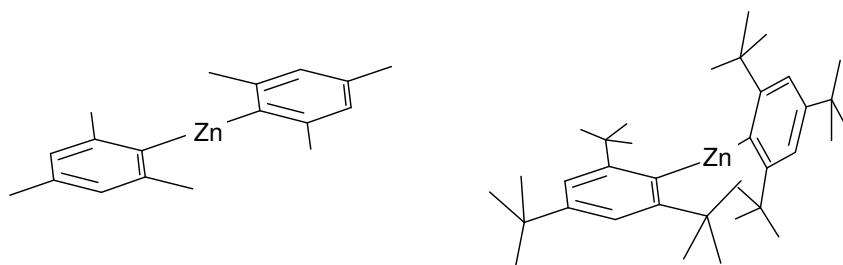


Abbildung IV.3: Strukturen des Bismesityl- **24** und Bissupermesitylzinks **25**.

Eine vollständige Transmetallierung des Bis[2,4,6-tri(*tert*butyl)phenyl]zinks **25** mittels Caesium gelingt nur unter Sauerstoffeinschub am Arylring. Das Caesiumatom ist dabei in **26** sowohl über dem Ring η^6 -gebunden positioniert als auch σ -gebunden am Sauerstoffatom.

Das dritte Kapitel stellt Lewis-Säure-Base-Reaktionen vor, wobei Triethyl-Verbindungen der Borgruppe mit donorfreien dimeren Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] bzw. donorhaltigen Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amiden] nach Abb. IV.3 zur Reaktion gebracht werden und teilweise durch Folgereaktionen mit Polysiloxanen kristallisiert. Dabei werden drei verschiedene Produkte erhalten.

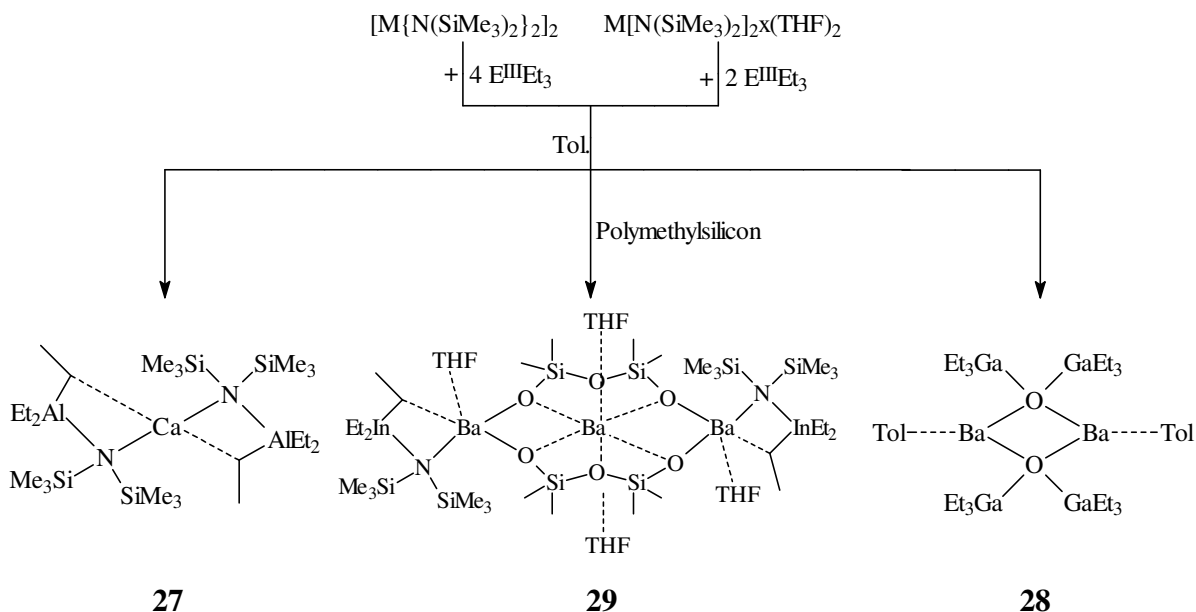


Abbildung IV.4: Produkte aus den Lewis-Säure-Base-Reaktionen.

Verbindung **27** zeigt die erwartete Struktur mit zwei gefalteten Vierringen, die gegeneinander um 21° verdreht sind. Während die Bindung zwischen Calcium, Kohlenstoff und Aluminium als Zweielektronen-Dreizentren-Bindung beschrieben wird, kann die Wechselwirkung des Calciumatoms mit einer der Methylgruppen der Trimethylsilyleinheit als agostisch betrachtet werden. Mit $M = \text{Ba}$ und $E^{\text{III}} = \text{In}$ erhält man mit **29** eine im Grunde ähnliche Struktur. Eine Polymethylsiliconpaltung bewirkt aber eine Einlagerung eines über THF- und OSiMe₂-Rings koordinierten Bariumions. Der Versuch, eine der Verbindung **27** ähnliche Struktur mit Bariumamid zu erhalten, wird verhindert durch die Reaktivität des Addukts gegenüber geringsten Mengen an THF. Es bildet sich ein planarer Ba₂O₂-Vierring, wobei sich zwei Triethylgallan-Teilchen an ein Sauerstoffatom koordinieren (**28**).

Im letzten Kapitel werden neue Erdalkalimetalldiacylmethanide und -phosphanide vorgestellt. Als Edukte werden sowohl Erdalkalimetall-bis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkate] als auch Erdalkalimetall-bis[bis(trimethylsilyl)amide] verwendet, die mit Diacylmethanen und -phosphanen umgesetzt werden. Man erhält Calciumdiketonate, deren Zentralatom die Koordinationszahl sieben bis acht aufweist (Abb. IV.4).

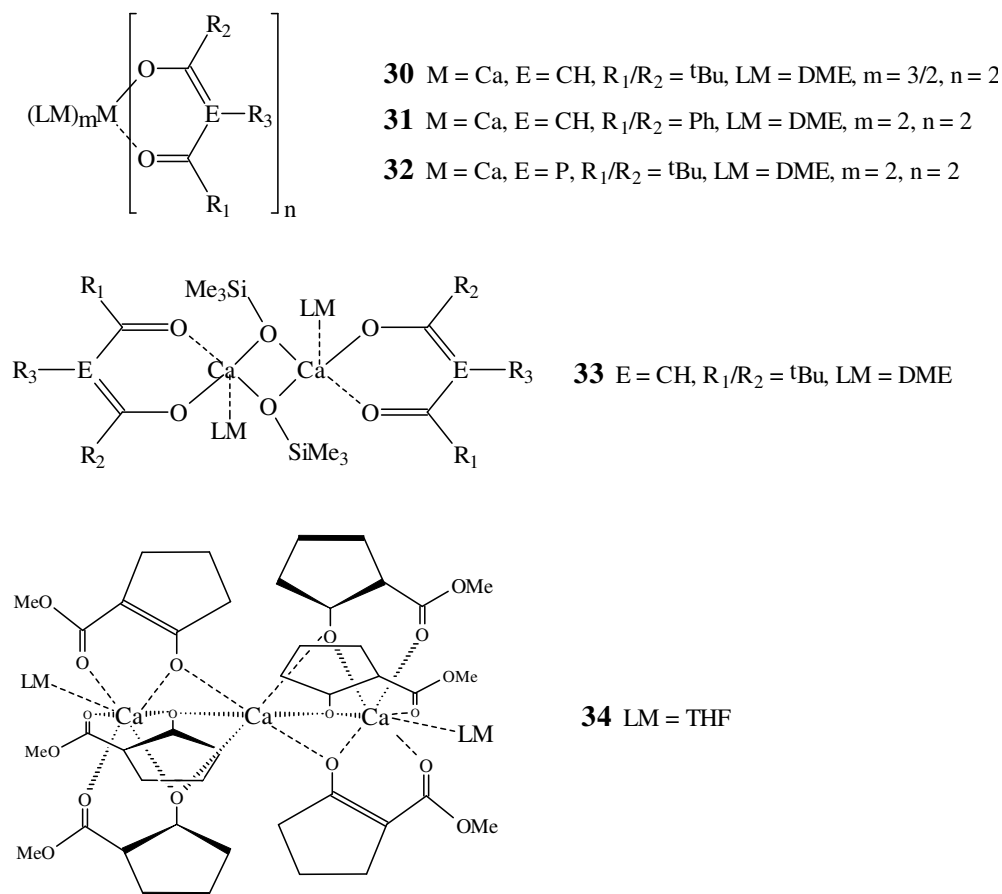


Abbildung IV.5: Calciumdiketonate **30** bis **34**.

Eine Verringerung der Koordinationszahl auf sechs tritt bei **33** mit der Ausbildung des Ca₂(OSiMe₃)₂-Vierringes auf.

Bei Betrachtung der gesamten Arbeit sollen hier nochmals die spektroskopischen und strukturellen Ergebnisse der Rubidium- und Caesiumverbindungen hervorgehoben werden, da derartige Produkte mit den schweren Alkalimetallen in der Literatur bisher nur im geringen Maße beschrieben worden sind.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Manfred Werner Oßberger
Geburtsdatum: 03. Oktober 1975
Geburtsort: München-Pasing
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Ausbildung

Sept. 2001 - Juli 2004 Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. M. Westerhausen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie

Seit Dez. 2002 Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Ruhlandt-Senge von der University of Syracuse (USA) mit Forschungsaufenthalt

Okt. 1996 - Juli 2001 Studium der Chemie (Diplom) an der Ludwig-Maximilians-Universität-München

- Wahlpflichtfach: Farb- und Kunststoffe
- Im Rahmen des IAESTE-Programms Auslandsaufenthalt in Brasilien an der Universidade Estadual de Campinas)
- Diplomarbeit im AK von Prof. Dr. Westerhausen mit dem Thema: „Synthese von Alkalimetallphospholiden und deren Reaktion mit Haupt- und Nebengruppenelementhalogeniden“ (Note 1,0)
- Abschluß: Diplomchemiker (Note 1,8)

Aug. 1995 - Sept. 1996 Zivildienst beim Malteser-Hilfsdienst

Sept. 1986 - Juli 1995 Gymnasium Gröbenzell
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Note 2,0)

Sept. 1982 - Sept. 1986 Besuch der Grundschule Gröbenzell

München, den 02.07.2004



Manfred Oßberger

Publikationen

- M. Westerhausen, M. W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2398-2407.
- M. Westerhausen, M. W. Ossberger, P. Mayer, H. Nöth, *Organometallics* **2004**, 23, 3417-3424.
- M. Westerhausen, M. W. Oßberger, K. Ruhlandt-Senge, J. Alexander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, in prep..
- M. Westerhausen, M. W. Ossberger, W. Schwarz, P. Mayer, H. Nöth, G. Becker, M. Niemeyer, Z. Zhong, O. Mundt, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, in prep..