

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

Synthese und Reaktivität
von
substituierten Germolen und Aminosilanen

Brigitte Stein

aus München

2006

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 28.11.2005

Die Dissertation wurde eingereicht am 28.11.2005

- 1. Gutachter: Prof. Dr. M. Westerhausen
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Th. Klapötke

Mündliche Prüfung am 16.01.2006

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen in der Zeit von Februar 2003 bis Dezember 2005 am Department Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater für die mir gewährte Forschungsfreiheit, seine stete Hilfsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen, sowie das stets angenehme Arbeitsklima. Besonders möchte ich mich für die Ermöglichung meines Forschungsaufenthalts am Ecole Polytechnique, Palaiseau, Frankreich bedanken.

Bei Herrn Dr. François Nief möchte ich mich für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis mitzuarbeiten und seine intensive fachliche Beratung, bedanken.

Außerdem möchte ich mich ganz herzlich bei Frau H. Mayer und Frau H. Müller bedanken.

Meinen Laborkollegen aus dem 49er-(Dr. Alexander Kalisch, Dr. Manfred Oßberger, Dr. Gerhard Sapelza und Dr. Stefan Schneiderbauer) dem 48er-Labor (Dr. Sabine Weinrich, Dr. Alexander Kneifel, Dr. Rainer Kränzle, Ivonne Lindner, Karolin Löhnwitz, Dr. Thomas Rotter) und Christian Koch so wie dem Arbeitskreis von Prof. Lorenz danke ich für ein wunderbares Arbeitsklima. Den Kollegen in Jena danke ich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung nach dem Umzug des Arbeitskreises an die Friedrich-Schiller-Universität. Herrn Ulf-Peter Apfel danke ich für seinen Einsatz.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Dr. H. Görls, Herrn Dr. M. Oßberger, Herrn Dr. P. Mayer, Herrn Juan Carlos Galvez Ruiz und Herrn Louis Ricard bedanken.

Den Herren P. Mayer, Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. B. Krumm, Dr. J. Weigand und Herrn Dr. Friedrich danke ich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren. Den Mitarbeiter der Analytikabteilungen in München und Jena, insbesondere Frau Kiesewetter, Frau Ewald, Herrn Dr. Fischer, Frau Käser, Frau Heineck, Frau Schönau und Frau Suxdorf danke ich ebenso.

Ein besonderer Dank für das Korrekturlesen der Arbeit und die konstruktive Kritik gilt Herrn Dr. Thomas Rotter und Herrn Dr. Manfred Oßberger.

Des Weiteren möchte ich mich bei Sven und meinen Freunden für die großartige Unterstützung danken.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern.

Abkürzungsverzeichnis

Liste der verwendeten Abkürzungen		LM/L	Lösemittel
Å	Angström	μ	Absorptionskoeffizient
Abb.	Abbildung	M	Molare Masse; Monomer;
AMP	Aminomethylpyridin		Metall
ber.	berechnet	m	Multiplett (NMR); mittel (IR)
br	breit (IR/NMR)	Me	Methyl
^t Bu	<i>tert</i> Butyl	mg	Milligramm
Bu	Butyl	min	Minuten; minimal
°C	Grad Celsius	ml	Milliliter
C ₆ D ₆	Hexadeuterobenzol	mmol	Millimol
CI	Chemische Ionisation	MS	Massenspektrometrie
cm	Zentimeter	n. b.	nicht bestimmbar
Cp	Cyclopentadienyl	nm	Nanometer
Cq	quartärer Kohlenstoff	ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
δ	Chemische Verschiebung	NMR	Nuclear magnetic resonance
d	Dublett/Tag	ρ	Dichte
<i>d</i>	Dichte	Ph	Phenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan	pm	Picometer
EI	Elektronenstoß-Ionisation	ppm	Parts per million
Et	Ethyl	Pyr	Pyridyl
Et ₂ O	Diethylether	q	Quartett
Fa.	Firma	R	Rest
g	Gramm	RT	Raumtemperatur
gef.	Gefunden	s	Singulett (NMR); stark (IR)
Gl.	Gleichung	sh	Schulter
h	Stunden	Smp	Schmelzpunkt
HMPA	Hexamethylphosphoramid	t	Triplett
HV	Hochvakuum	Tab.	Tabelle
Hz	Hertz	<i>tert</i>	tertiär
iPr	isoPropyl	T	Temperatur
IR	Infrarotspektroskopie	<i>T</i>	Transmission
J	Kopplungskonstante	THF	Tetrahydrofuran
K	Kelvin	[D ₈]THF	Octadeuterotetrahydrofuran
L	Ligand		

Abkürzungsverzeichnis

TMS	Tetramethylsilan
	Trimethylsilyl
Tol	Toluol
[D ₈]Tol	Octadeuterotoluol
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
w	schwach
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

1	Einleitung	1
2	Gang der Untersuchungen	5
2.1	Fünfringsysteme	5
2.1.1	Zirkonacyclen	5
2.1.1.1	Einleitung	5
2.1.1.2	Synthese	7
2.1.1.3	Spektroskopische Charakterisierung	8
2.1.1.4	Molekülstruktur	10
2.1.2	Germole	12
2.1.2.1	Einleitung	12
2.1.2.2	Synthese	14
2.1.2.3	Spektroskopische Charakterisierung	16
2.1.2.4	Molekülstrukturen	20
2.1.3	Umsetzung von 1,1-Dichlorgermolen mit Maleinsäureanhydrid/ Maleinsäureimid	28
2.1.3.1	Einleitung	28
2.1.3.2	Synthese	29
2.1.3.3	Spektroskopische Charakterisierung	30
2.1.3.4	Molekülstruktur	32
2.1.4	Phospholide	33
2.1.4.1	Einleitung	33
2.1.4.2	Synthese	35
2.1.4.3	Spektroskopische Charakterisierung	36
2.2	Stickstoffverbindungen	37
2.2.1	Ketimide	37
2.2.1.1	Einleitung	37
2.2.1.2	Synthese	39
2.2.1.3	Spektroskopische Charakterisierung	39
2.2.1.4	Molekülstrukturen	41
2.2.2	Synthese silylverbrückter 2-Pyridylmethylamin-Liganden und deren Reaktion mit Triethylgallan	45
2.2.2.1	Einleitung	45
2.2.2.2	Synthese	48
2.2.2.3	Spektroskopische Charakterisierung	49
2.2.2.4	Molekülstrukturen	50

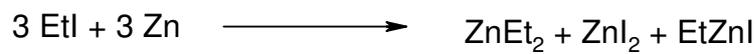
2.2.3	Umsetzung von Aminen mit Triethylalan	53
2.2.3.1	Einleitung	53
2.2.3.2	Synthese	55
2.2.3.3	Spektroskopische Charakterisierung	58
2.2.3.4	Molekülstrukturen	60
2.2.4	Derivatisierung des Aminochinolins	64
2.2.4.1	Einleitung	64
2.2.4.2	Synthese	66
2.2.4.3	Spektroskopische Charakterisierung	66
2.2.4.4	Molekülstruktur	68
2.2.5	Reaktionen der substituierten und unsubstituierten 8-Aminochinoline mit Metallalkylen und –amiden	70
2.2.5.1	Synthese	70
2.2.5.2	Spektroskopische Charakterisierung	71
2.2.5.3	Molekülstrukturen	72
3	Experimenteller Teil	80
3.1	Analytik	80
3.1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	80
3.1.2	NMR-Spektroskopie	80
3.1.3	IR-Spektroskopie	80
3.1.4	Elementaranalyse	81
3.1.5	Massenspektrometrie	81
3.1.6	Schmelzpunktbestimmung	81
3.1.7	Ausgangsverbindungen	81
3.2	Darstellungen	83
3.2.1	Bis(cyclopentadienyl)-3,4-di(n-propyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)-1- zirkonacyclopenta-2,4-dien (1)	83
3.2.2	2- <i>tert</i> -butyl-3-methyl-1-zirkonainden (2)	84
3.2.3	1,1-Dichlor-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (3)	85
3.2.4	1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (4)	86
3.2.5	1,1-Dichlor-3,4-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (5)	87
3.2.6	1,1-Dichlor-2,5-di(<i>tert</i> -butyl)-3,4-dimethylgermol (6)	88
3.2.7	1,1-Dibrom-2,3,4,5-tetraethylgermol (7)	88
3.2.8	1,1-Dibrom-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (8)	89
3.2.9	1,1-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (9)	90

3.2.10	1,1-Dibutyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (10).....	91
3.2.11	1,1-Dimethyl-2,5-ditertbutyl-3,4-dimethyl-germol (11).....	91
3.2.12	1,1-Diphenyl-2,5-ditertbutyl-3,4-dimethyl-germol (12).....	92
3.2.13	Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol mit Maleinsäureanhydrid (13)	93
3.2.14	Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol mit Maleinimid (14) ...	94
3.2.15	Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetramethylgermol mit Maleinsäureanhydrid (15)	94
3.2.16	Zinn(II)-bis[2,5-Bis(trimethylsilyl)phosphacyclopentadienid] (16)	95
3.2.17	Zinn(II)-bis(2,5-ditertbutyl-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid) (17).....	96
3.2.18	Zinn(II)-bis[2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid] (18)	96
3.2.19	Bis(cyclopentadienyl)titan(chlorid)n-butyl-(tert-butyl)ketimid (19).....	97
3.2.20	Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(chlorid)n-butyl-(tert-butyl)ketimid (20).....	98
3.2.21	Bis(cyclopentadienyl)zirkonium-bis(n-butyl)(phenyl)ketimid (21)	98
3.2.22	Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan (22).....	99
3.2.23	Bis(2-pyridylmethylamino)diethylsilan (23).....	100
3.2.24	Bis[(2-pyridylmethyl)(diethylgallyl)amino]diphenylsilan (24)	101
3.2.25	Bis[(2-pyridylmethyl)(diethylgallyl)amino]diethylsilan (25)	102
3.2.26	N-Triethylalan[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylalan (26).....	103
3.2.27	Bis[(2-pyridylmethylamin)diethylalan] (27).....	104
3.2.28	Umsetzung von Adamantylamin mit Triethylaluminium (28).....	105
3.2.29	Bis-(8-aminochinolin)diphenylsilan (29).....	106
3.2.30	Umsetzung von 8-Aminochinolin mit Triethylgallan (30)	107
3.2.31	Umsetzung von Bis(8-aminochinolin)diphenylsilan mit Dimethylzink: Synthese von 31	107
3.2.32	Umsetzung von Bis(8-aminochinolin)diphenylsilan mit Barium- bis[bis(trimethylsilyl)amid]: Synthese von 32	109
4	Kristallographischer Anhang.....	110
5	Zusammenfassung.....	139
6	Literaturverzeichnis.....	147

1 Einleitung

Die metallorganische Chemie ist ein sich in den letzten 50 Jahren rasch entwickelndes und industriell wichtiges Forschungsgebiet. Insbesondere die Verwendung der metallorganischen Reagenzien für die Katalyse steht im Vordergrund. Dies wird auch durch die diesjährige Vergabe des Nobelpreises an Yves Chauvin, Robert Grubbs und Richard Schrock gewürdigt, die die Metathesereaktion und die dafür notwendigen Katalysatoren entwickelten.

Der Ursprung der metallorganischen Chemie ist auf das Jahr 1760 zurückzuführen, als *Cadet* bei dem Versuch Geheimtinte herzustellen eine „rauchende Arsenflüssigkeit“ (Liqueur fumante de l'arsenic) erhielt.^[1] Bei der nach ihm benannten Flüssigkeit handelt es sich um die erste metallorganische Verbindung, die aus Kakodyloxid $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ besteht. Erst 80 Jahre später wurden die Arbeiten zu den Kakodylverbindungen von *Bunsen* weitergeführt. Seinem Schüler *Frankland* gelang 1849 die ersten Synthesen der zinkorganischen Verbindung mit einer Metall-Kohlenstoff-Bindung.^[2] Bei dem Versuch Ethylradikale zu synthetisieren entstand bei der Umsetzung von Ethyliodid mit elementarem Zink neben Zinkiodid und Ethylzinkiodid auch Diethylzink.^[3]



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

In der Folgezeit widmete er sich der Darstellung von Quecksilberalkylen. Diese eignen sich ebenso wie die Zinkorganyle zur Übertragung der Alkylreste, wodurch eine große Zahl an Hauptgruppenorganyle dargestellt werden konnte. Frankland führte das Konzept der Valenz ein und prägte den Begriff metallorganisch.^[4] Während die Anwendung zinkorganischer Verbindungen auf Grund ihrer Toxizität und Umweltgefährdung in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung verlor, spielen die zinkorganischen Verbindungen in vielen biologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Sie kommen in essentiellen Enzymen vor, die den Aufbau oder den Abbau von Proteinen, Nukleinsäuren, Lipid-Molekülen, Porphyrin-Vorstufen und weiteren biologisch aktiven Verbindungen katalysieren.^[5] Von besonderem Interesse ist die Zink-Stickstoff-Bindung, da in vielen Enzymen eine Koordination des Zinks an Histidineinheiten wie in der Carboanhydrase, der Carboxypeptidase als auch im Insulin enthalten ist. Dadurch ist die Darstellung von Verbindungen, die als Modellsubstanzen für die Bindungsverhältnisse des Zinks in biologischer Umgebung betrachtet werden können von großem Interesse.

Nach der Entdeckung und Strukturaufklärung des Ferrocens durch *Pauson* und *Miller* im Jahre 1951 erfolgte die stärkste Entwicklung der metallorganischen Chemie. Dies beruht einerseits auf der Einführung neuer instrumenteller Analysemethoden, andererseits auf der potentiellen Anwendung der metallorganischen Verbindungen in der Katalyse.

So gewannen die aluminiumorganischen Verbindungen, die heute zu den wichtigsten metallorganischen Verbindungen in der großtechnischen Synthese gehören, erst mit den Arbeiten von *Ziegler* und *Natta* an Bedeutung.^[6,7] Sie dienen als wichtiger Bestandteil bei der Ziegler-Natta-Katalyse zur Darstellung von Polymeren aus Olefinen. Die Katalysatoren bestehen neben den Metallalkylen, die als Cokatalysatoren dienen, außerdem noch aus einer Übergangsmetallverbindung der 4. bis 7. Gruppe (z.B. TiCl_4 , Cp_2ZrCl_2). Bei der 4. Generation der Katalysatoren werden mittlerweile ansa-Metallocene und Methylalumoxan (MAO) verwendet, die sich durch ihre Langlebigkeit und hohe Aktivität auszeichnen (Abbildung 1.1).^[8]

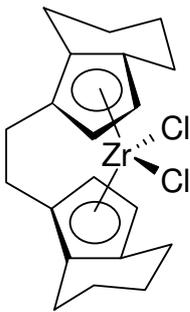


Abbildung 1.1: Ansa-Metallocen von Brintzinger.

Die aluminiumorganischen Verbindungen zeichnen sich durch ihre Addition an Alkene und Alkine, die hohe Regio- und Stereoselektivität der Carbaluminierung und Hydroaluminierung, sowie durch den geringen Preis des aktiven Metalls aus. Sie sind die am meisten verwendeten Polymerisationsstarter. Durch Veränderung der Liganden an den Metallatomen können Kunststoffe mit spezifischer Taktizität und hochselektiven Materialeigenschaften erhalten werden.

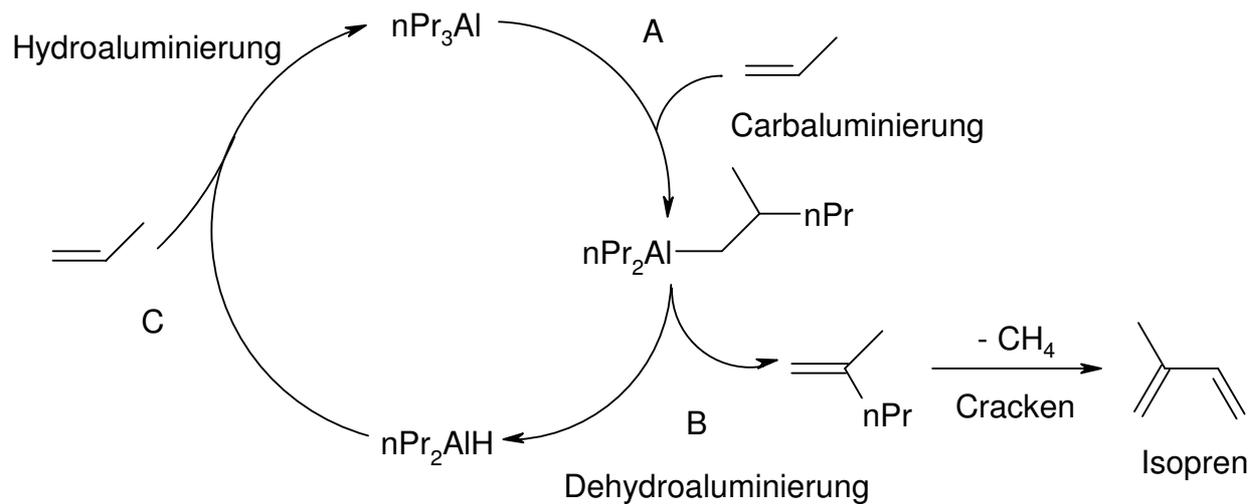


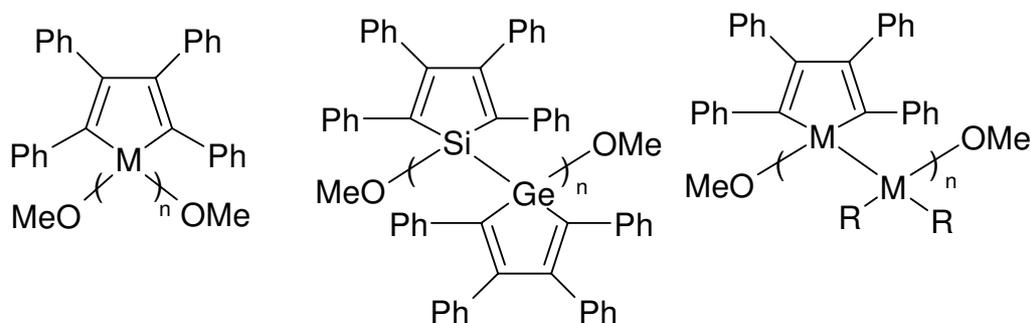
Abbildung 1.2: Die mehrstufige Insertion von Ethen in die Aluminium-Kohlenstoffbindung ist auch als Carbaluminierung bekannt (A). Bei der Verwendung von höheren 1-Alkenen wie z.B. 1-Propylen findet eine einfache Einschubung in die Al-C-Bindung statt. Unter Dehydroaluminierung erhält man das 2-Methylpent-1-en, das als Grundlage zur Darstellung von Isopren dient (B). Die Polymerisation von Olefinen unter Verwendung von Mischkatalysatoren ($\text{AlR}_3/\text{frühes Übergangsmetallhalogenid}$) wurde als Ziegler/Natta-Niederdruckverfahren bekannt.

Die aluminiumorganischen Verbindungen dienen auch zur Darstellung von Aluminiumnitrid, das sich einerseits durch seine hohe Beständigkeit gegenüber Hitze und Korrosion auszeichnet, andererseits eine hohe Leitfähigkeit und eine große Dielektrizitätskonstante besitzt und somit als temperaturbeständiges Leitungsmaterial Anwendung finden kann. Die Darstellung des Aluminiumnitrids kann über direkte Umsetzung von Aluminium mit Stickstoff, durch Reduktion des Aluminiumoxids in Gegenwart von Stickstoff und durch Umsetzung von Aluminiumorganylanen mit Aminen erfolgen.

Auf Grund der Bandlücken von 1.4eV (InN), 3.4eV (GaN) und 6.2eV (AlN) eröffnet sich für 13/15-Verbindungen die Möglichkeit, optoelektronische Bauelemente herzustellen, die im infraroten bis ultravioletten Wellenlängenbereich schalten.^[9] Die Entwicklung der blauen Leuchtdioden und des blauen Lasers gelang *Nakamura* im Jahre 1992 erst durch die p-Dotierung von GaN.^[10] Neben der Anwendung im optoelektronischen Bereich kann Galliumnitrid für Hochleistungs-, Hochtemperatur- und Hochfrequenztransistoren verwendet werden. Bei der Anwendung des Aluminiumnitrids und anderer binärer metallorganischer Verbindungen der Gruppe 13 und 15 in der Mikroelektronik (Leuchtdioden), in „High Electron Mobility“-Transistoren als auch bei neuen keramischen Materialien ist die Darstellung der Halbleiterschichten durch Abscheidung geeigneter Precursor aus der Gasphase (MOCVD Metal Organic Chemical Vapor Deposition) notwendig.^[11] Bei den

Vorstufen handelt es sich um kovalent gebundene Verbindungen der 13. und 15. Gruppen, die sich als dünner kristalliner Film auf einem Trägermaterial abscheiden lassen. Für die Darstellung dieser Metallfilme von AlN^[12] und GaN^[13] werden diverse Imidometallane als Single-Source-Precursor eingesetzt.

Das ebenfalls als Katalysator verwendete Zirkonocendichlorid stellt eine wichtige Ausgangsverbindung zur Darstellung von fünfgliedrigen Heterocyclen dar. Durch die Umsetzung des Zirkonocendichlorids mit Alkinen werden Zirkonacyclopentadiene erhalten, die durch direkte Umsetzung mit den Halogenverbindungen der 14. Gruppe zu den Metallolen führen. Die Metallole der 14. Gruppe zeichnen sich durch ihre ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften^[14] aus, wie z.B. der Transport von Elektronen^[15] und ihre Verwendung für π -konjugierte Polymere^[16]. Die Metallole verfügen über ein tiefliegendes LUMO, welches auf die σ^* - π^* -Konjugation des σ^* -Orbitals des Metalls im Ring mit dem π^* -Orbital der Butadieneinheit des Rings zurückzuführen ist. Darüberhinaus zeigen die Polymetallole eine σ - σ^* Delokalisierung der konjugierten Elektronen entlang des M-M-Gerüsts.^[17] Das M-M Gerüst und der ungesättigte Fünfring sind bei den Polymetallolen einzigartig vorzufinden. Auf Grund dieser außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften werden sie für optoelektronische Anwendungen verwendet wie z.B. polymere Leuchtdioden (PLED)^[18] und anorganische polymere Sensoren^[19].



M = Si, Ge

Abbildung 1.3: Polymere Metallole des Siliciums, Germaniums und Silicium-Germanium-Copolymeren.

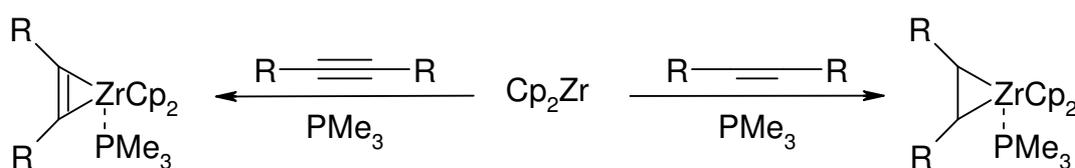
2 Gang der Untersuchungen

2.1 Fünfringsysteme

2.1.1 Zirkonacyclen

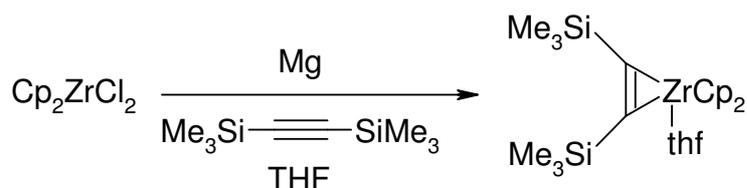
2.1.1.1 Einleitung

Die Darstellung von Zirkona- bzw. Titanacyclopentadienen erfolgt über die nicht isolierbare 14-Elektronen- M^{II} -Spezies Zirkonocen $[Cp_2Zr]$ bzw. Titanocen $[Cp_2Ti]$. Der Carben-analoge Komplex ist auf Grund seines Elektronenmangels instabil und tritt folglich nur in situ auf. Diese hochreaktiven Metallocene können durch verschiedene Synthesen generiert werden, nämlich durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit n-Butyllithium im Verhältnis 1:2 nach *Negishi*^[20] oder durch Reaktion von Zirkonocendichlorid mit EtMgCl (1:2) nach *Takahashi*.^[21] Bei letzterem wird über den Komplex $Cp_2Zr(\sigma-Et)_2$ das $Cp_2Zr(\pi-Ethen)$ gebildet. Außerdem eignen sich $Cp_2Ti(PMe_3)_2$ ^[22], $Cp_2Ti(1-alken)(PMe_3)$ ^[23], $C_5Me_4(SiMe_2tBu)_2Ti$ ^[24] und $Cp_2Zr(\pi-1,3-butadien)$ ^[25] als Ausgangsverbindungen. Durch die Umsetzung des Zirkonocens bzw. Titanocens mit π -Donoren (z.B. Alkenen und Alkinen) werden 16- bzw. 18-Elektronenkomplexe gebildet. Da es sich bei den 16-Elektronenkomplexen noch immer um ungesättigte Verbindungen handelt, wird zur Stabilisierung häufig Trimethylphosphan verwendet, wodurch die 18-Elektronenkonfiguration erreicht wird.



Gleichung 2.1: Darstellung der Phosphan-stabilisierten Zirkonocen-Komplexe

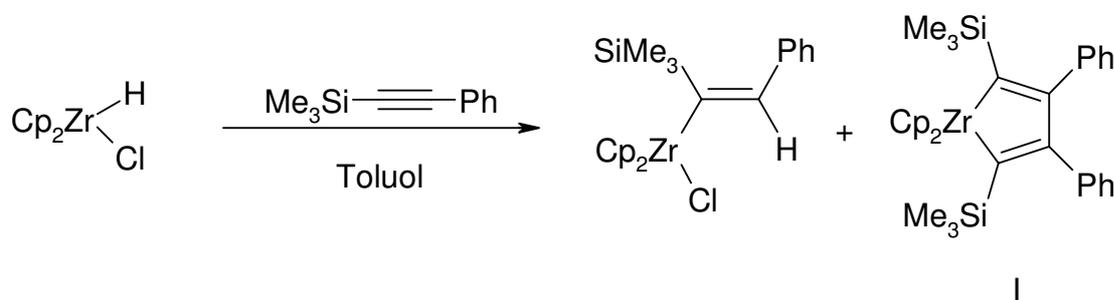
An Stelle von n-Butyllithium kann die Darstellung dieser Komplexe mit $Mg/HgCl_2$ ^[26] oder Mg ^[27] erfolgen. Durch die Verwendung von elementarem Magnesium in Verbindung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen konnten *Rosenthal et al.* neben verschiedenen Titanocen-Alkin-Komplexen^[28] den ersten Zirkonocen-Alkin-Komplex ohne stabilisierenden Phosphanliganden synthetisieren (Gleichung 2.2). Der Komplex enthält im Kristall noch ein schwach gebundenes THF-Molekül.



Gleichung 2.2: Darstellung des ersten Zirkonocen-Alkin-Komplexes ohne stabilisierenden Liganden durch Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit Magnesium und Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Buchwald et al. konnten durch die Verwendung des Schwartz Reagenz $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{H})$ sowohl mit Trimethylphosphan stabilisierte Zirkonocen-Alkin-Komplexe^[29] als auch 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-zirkonacyclopenta-2,4-dien I darstellen.

Hierbei wurde das Schwartz Reagenz $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{H})$ mit 1-Trimethylsilyl-2-phenyl-acetylen umgesetzt, wobei der Zirkonacyclus und als Nebenprodukt das Hydrozirkonierungsprodukt entstehen (Gleichung 2.3).^[30] Durch Bestrahlung des Nebenprodukts mit UV-Licht in Toluol, erhält man unter Abspaltung von Wasserstoff den Zirkonacyclus und Zirkonocendichlorid im Verhältnis 1:1.



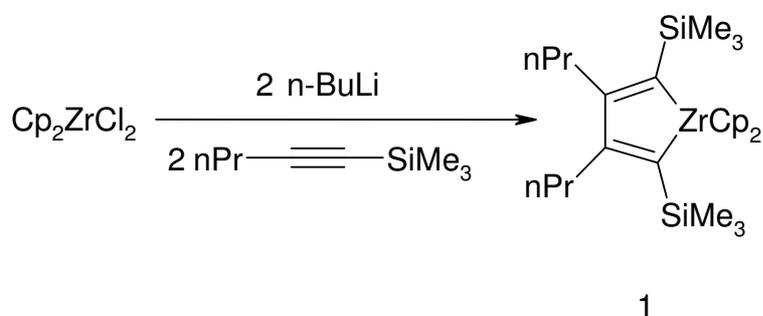
Gleichung 2.3: Darstellung von 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-diphenyl-zirkonacyclopenta-2,4-dien I durch Umsetzung des Schwartz Reagenz $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit 1-Trimethylsilyl-2-phenyl-acetylen.

Bei der Verwendung von trimethylsilylsubstituierten Alkinen beobachtet man die bevorzugte Bildung der symmetrisch substituierten Metallacyclopentadiene, bei denen sich die beiden Trimethylsilylgruppen in α -Position befinden, was den Beobachtungen von *Buchwald et al.* entspricht.^[31] *Eisch et al.* beobachteten die gleiche Regioselektivität bei der Insertion von Trimethylsilylsubstituierten Alkinen in eine Titan-Kohlenstoffbindung.^[32] Die Orientierung der alkyl-/aryl und der trimethylsilyl-Substituenten ist sowohl auf elektronische Faktoren als

auch auf die sterische Wechselwirkung in β -Stellung zum Metall zurückzuführen.^[33] Die sterisch anspruchsvolleren Gruppen befinden sich in der weniger gehinderten α -Stellung. Diese Beobachtungen bestätigten sich auch bei der Darstellung der 1-Zirkonaindene.^[34] *Gautheron et al.* konnten durch Erhitzen von Methylphenylzirkonocen mit verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Alkinen unterschiedlich substituierte 1-Zirkonaindene synthetisieren.^[35] Die Trimethylsilylgruppen der verwendeten Alkine befinden sich ebenfalls in der α -Stellung.

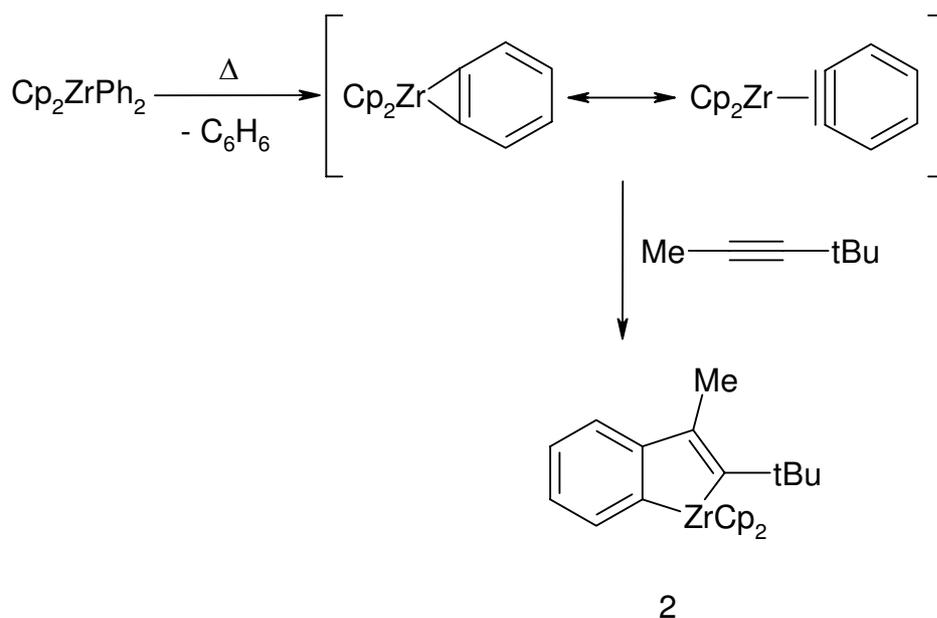
2.1.1.2 Synthese

Zur Darstellung der Zirkonacyclopentadiene wird nach der Methode von *Negishi* vorgegangen.^[20] Zirkonocendichlorid wird mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und der äquimolaren Menge 1-Trimethylsilyl-1-pentin bei -78°C in THF umgesetzt. Zunächst entsteht der $\text{Cp}_2\text{Zr}(\sigma\text{-nBu})_2$ -Komplex, der durch β -Hydrideliminierung zum $\text{Cp}_2\text{Zr}(\pi\text{-1-buten})$ reagiert. Letzterer bildet intermediär unter Abspaltung von Buten Zirkonocen. Diese hochreaktive Verbindung ergibt mit Alkin den Zirkonacyclus 1 (Gleichung 2.4). Nach Einengen der Lösung fällt das Produkt kristallin an.



Gleichung 2.4: Darstellung der Zirkonacyclopentadiene durch Umsetzung des Zirkonocendichlorids mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium und dem entsprechenden Alkin.

Die Darstellung der 1-Zirkonaindene gelingt durch Insertion der Alkine in die Zr-C-Bindung des Benzinzirkonocens. Letzteres wird in situ durch Erhitzen des Diphenylzirkonocens erhalten. Alternativ kann auch das Methylphenylzirkonocen verwendet werden.^[36] Bei der Umsetzung von Diphenylzirkonocen mit 2,2-Dimethylpent-1-in bei 80°C wird Verbindung 2 erhalten, bei der sich die sterisch anspruchsvollere *tert*Butylgruppe in α -Stellung befindet (Gleichung 2.5).



Gleichung 2.5: Darstellung der 1-Zirkonaindene. Durch Erhitzen des Diphenylzirkonocens entsteht intermediär das Benzinzirkonocen, welches mit dem Alkin zum 1-Zirkonainden reagiert. Der sterisch anspruchsvollere Rest befindet sich in der α -Position.

2.1.1.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Parameter der Verbindungen 1 und 2 sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die in der Literatur beschriebenen Verbindungen 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)zirkonacyclopenta-2,4-dien^[37] (II) und 2,3-Diisopropyl-1-zirkonainden (III) aufgeführt. Das Nummerierungsschema ist Kapitel 3.1 zu entnehmen.

Die NMR-Daten der Verbindung 1 stimmen gut mit den Daten des 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)zirkonacyclopenta-2,4-diens (II) von *Westerhausen et al.* überein. So liegen die Verschiebungen für die C3/C4-Ringatome für beide Verbindungen auffallend weit im tiefen Feld bei $\delta = 201.6$. Bei dem 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)zirkonacyclopenta-2,4-dien (I) von *Erker et al.* sind die Resonanzen für die Kohlenstoffatome sogar bei $\delta = 204.6$ ppm zu finden.^[38] Abweichend davon befinden sich die Kohlenstoffatome C2 und C5 bei $\delta = 148.4$. Sie sind im Vergleich zur Verbindung von *Westerhausen et al.* um 2.3 ppm tieffeldverschoben. Sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint nur ein Signal für die Cp-Liganden. Dies weist darauf hin, dass die Cp-Liganden chemisch äquivalent sind. Während die Trimethylsilylgruppe der beiden Verbindungen sich im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum um 1.1 ppm unterscheiden, liegen die Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum im gleichen Bereich. Für Verbindung 1 wird nur ein Signal

bei $\delta = -17.46$ beobachtet. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass sich nur das 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-zirkonacyclopenta-2,4-dien (1) gebildet hat.

Verbindung	1	II	2	III
Lösemittel	C ₆ D ₆	THF-d ₈	CDCl ₃	C ₆ D ₆ (¹ H) CDCl ₃ (¹³ C)
¹ H:				
$\delta(R)$	0.14	0.05	1.0	0.95/1.10/2.11
$\delta(R')$	0.92/1.29- 1.43/2.08-2.14	1.74	1.96	1.05/1.65/2.48
$\delta(Cp)$	5.97	6.21	6.32	5.94
$\delta(Ph)$			6.56/6.80/6.95/7.10	6.57/7.04/7.19/7.35
¹³ C { ¹ H}				
$\delta(SiMe_3)$	2.89	1.71		
$\delta(CH_3)$	14.41	25.12	19.80	14.5/15.3
$\delta(CH_2)$	24.74/41.03			22.2/30.2 23.8/38.2
$\delta(C(\underline{C}H_3)_3)$			31.83	
$\delta(C_q)$			40.96	
$\delta(Cp)$	110.71	110.80	113.08	111.7
$\delta(Ph)$			122.29/124.23 125.95/137.12	121.15/122.3 125.0/135.6
$\delta(C2/C5)$	148.44	146.10	140.63/146.59	
$\delta(C3/C4)$	201.63	201.60	186.53/201.87	
²⁹ Si { ¹ H}				
$\delta(SiMe_3)$	-17.46	-17.20		

Tabelle 2.1: Vergleich der NMR-Daten von Verbindung 1 mit 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-zirkonacyclopenta-2,4-dien (II) und 2 mit III. R entspricht dem Substituenten in 2,5-Position, R' in 3- und 4-Stellung. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Die Daten von Verbindung 2 stimmen mit Verbindung III von *Gautheron et al.* überein, insbesondere im ^1H -NMR-Spektrum liegen die Kohlenstoffatome der Phenylringe im gleichen Bereich. Die Cp-Liganden sind für Verbindung 2 um 0.4 ppm ins tiefere Feld verschoben. Die Methylgruppe und die *tert*Butylgruppe erscheinen sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im zu erwartenden Bereich ($\delta = 1.0/19.80$ und $\delta = 1.96/31.83$). Allerdings weichen die Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Aromaten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stärker voneinander ab. Für Verbindung 2 sind sie um 1 bis 2 ppm tieffeldverschoben. Besonders deutlich wird die unterschiedliche Substitution des Zirkonacyclus anhand der Ringkohlenstoffatome. Die nun nicht mehr chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome des Zirkonacyclus unterscheiden sich deutlich in ihrer chemischen Verschiebung. Bei Verbindung 2 sind die Kohlenstoffatome C2 und C5 bei $\delta = 140.63$ und $\delta = 146.59$ zu beobachten. Für die Kohlenstoffatome C3 und C4 wird der Unterschied noch deutlicher, sie erscheinen bei $\delta = 186.53$ und $\delta = 201.87$. Während die Kohlenstoffatome, die den Aromaten mitbilden, deutlich ins hohe Feld verschoben sind, erscheinen die beiden Kohlenstoffatome, die aus dem Alkin stammen, im Vergleich zur Verbindung 1 im gleichen Bereich. Der Grund für die Hochfeldverschiebung von Verbindung 2 liegt im erweiterten π -System begründet.

2.1.1.4 Molekülstruktur

Verbindung 1 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

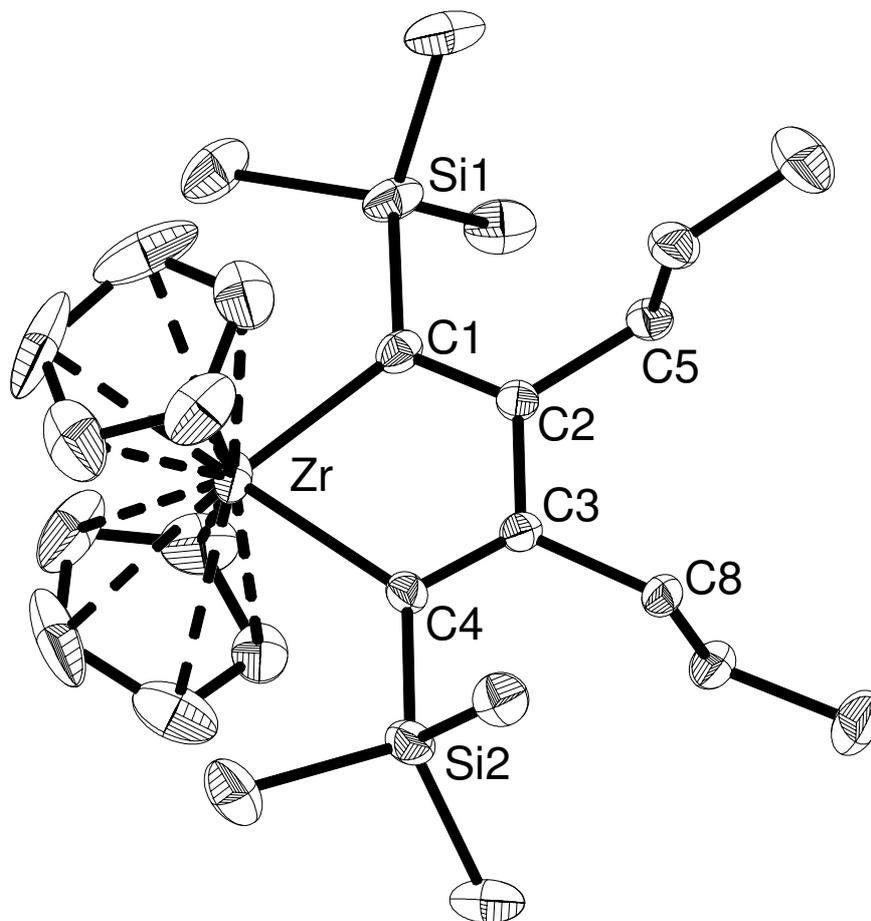


Abbildung 2.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zr-C1 223.5(3), Zr-C4 224.4(3), C1-C2 136.2(4), C2-C3 152.3(4), C3-C4 135.5(4), Si1-C1 186.9(3), Si2-C4 186.2(3); Winkel [°]: Zr-C1-Si1 131.2(2), Zr-C4-Si2 131.4(2), Zr-C1-C2 105.9(2), Zr-C4-C3 105.3(2), C1-C2-C3 121.5(3), C4-C3-C2 122.7(3).

Das zentrale Strukturelement von Verbindung 1 besteht aus dem planaren Fünfring mit Zirkonium als Heteroatom. Die Trimethylsilylgruppen befinden sich in der 2- und 5-Position des Metallacyclus. Sie sind an die Kohlenstoffatome C1 und C4 gebunden. Die n-Propylgruppen befinden sich an den β -Kohlenstoffatomen des Rings. Diese Anordnung bildet sich aus den bereits oben erwähnten Gründen bevorzugt. Die n-Propylgruppen drehen sich Grund ihres sterischen Anspruchs aus der Ringebene heraus, wobei sich bereits die Bindungen C2-C5 und C3-C8 nicht mehr in der Ebene des Rings befinden. Auf Grund dessen und der leichten Verdrehung der Trimethylsilylgruppen ist weder eine C_2 -Achse noch eine Spiegelebene im Molekül vorhanden. Die Trimethylsilylgruppen sind leicht zum

Zirkoniumatom verschoben (Si1-C1-C2 122.8(2)° und Si2-C4-C3 123.3(2)°). Die Si1-C1-Abstände (186.9(3) pm) und Si2-C4 (186.2(3) pm) liegen im Bereich von Verbindung II (C2-Si2 187.1(3) pm und C5-Si5 185.8(3) pm). Die Zr-C-Abstände mit Werten von 223.5(3) pm und 224.4(3) pm liegen zwischen den bekannten Werten von 220 pm und 227 pm.^[39] Die Zr-C-Si-Winkel (131.2(2)° und 131.4(2)°) und Zr-C-C-Winkel (105.9(2)° und 105.3(2)°) weichen von den typischen Bindungswinkeln für sp²-hybridisierten Kohlenstoff ab, was auf die Größe des Zirkoniumatoms zurückzuführen ist. Die Winkel am C2 und C3 Atom (C1-C2-C3 121.5(3)° und C4-C3-C2 122.7(3)°) befinden sich dagegen im erwarteten Bereich. Die C1-C2-Bindung mit 136.2(4) pm und die C4-C3-Bindung mit 135.5(4) pm sind etwas länger als die mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in organischen Molekülen von 133.1 pm. Für eine Einfachbindung zwischen zwei konjugierten Doppelbindungen liegt der Wert bei 145.5 pm.^[40] Die C2-C3-Bindung ist mit 152.3(4) pm deutlich länger, was für Metallacyklen typisch ist. Es liegt somit kein delokalisiertes π -System vor.

2.1.2 Germole

2.1.2.1 Einleitung

Die fünfgliedrigen Heterocyclopentadiene wie zum Beispiel Furan, Thiophen und Pyrrol stellen zusammen mit dem sechsgliedrigen Pyridin die Hauptvertreter der Heterocyclenchemie dar. Den Heterocyclen wird ein großes Interesse entgegengebracht, seitdem ihr Vorkommen in lebenden Organismen erforscht wurde. So spielt z.B. das Porphyrin im Hämoglobin, Chlorophyll als auch im Vitamin B₁₂ eine wichtige Rolle. Darüber hinaus finden sie Anwendungen als Precursor für neue elektrische Leiter (Polypyrrole, Polythiophene).

Von den Heterocyclen, die ein anderes Element als Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten, ist die Chemie der Phosphole am weitesten fortgeschritten.^[41] Besonders die Lithiumphospholide haben als Metathesereagenzien eine große Bedeutung. Die ersten Derivate wurden von *Mathey et al.*^[42] und *Douglas et al.* publiziert.^[43]

Während *Nief et al.*^[44] hauptsächlich auf dem Gebiet der Übergangsmetalle arbeiten, interessierten sich *Westerhausen et al.* besonders für die Phospholide der schweren Alkali- und Erdalkalimetalle und deren strukturellen Aufbau; so konnte die Calcium-Verbindung erstmals mit einem σ -P-gebundenen Anion beschrieben werden.^[45]

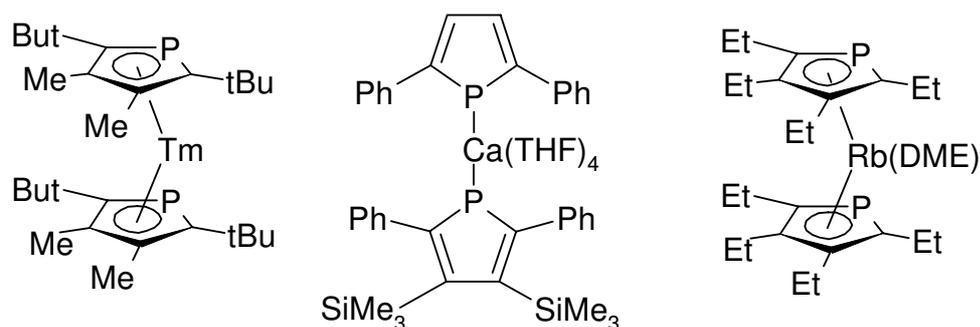
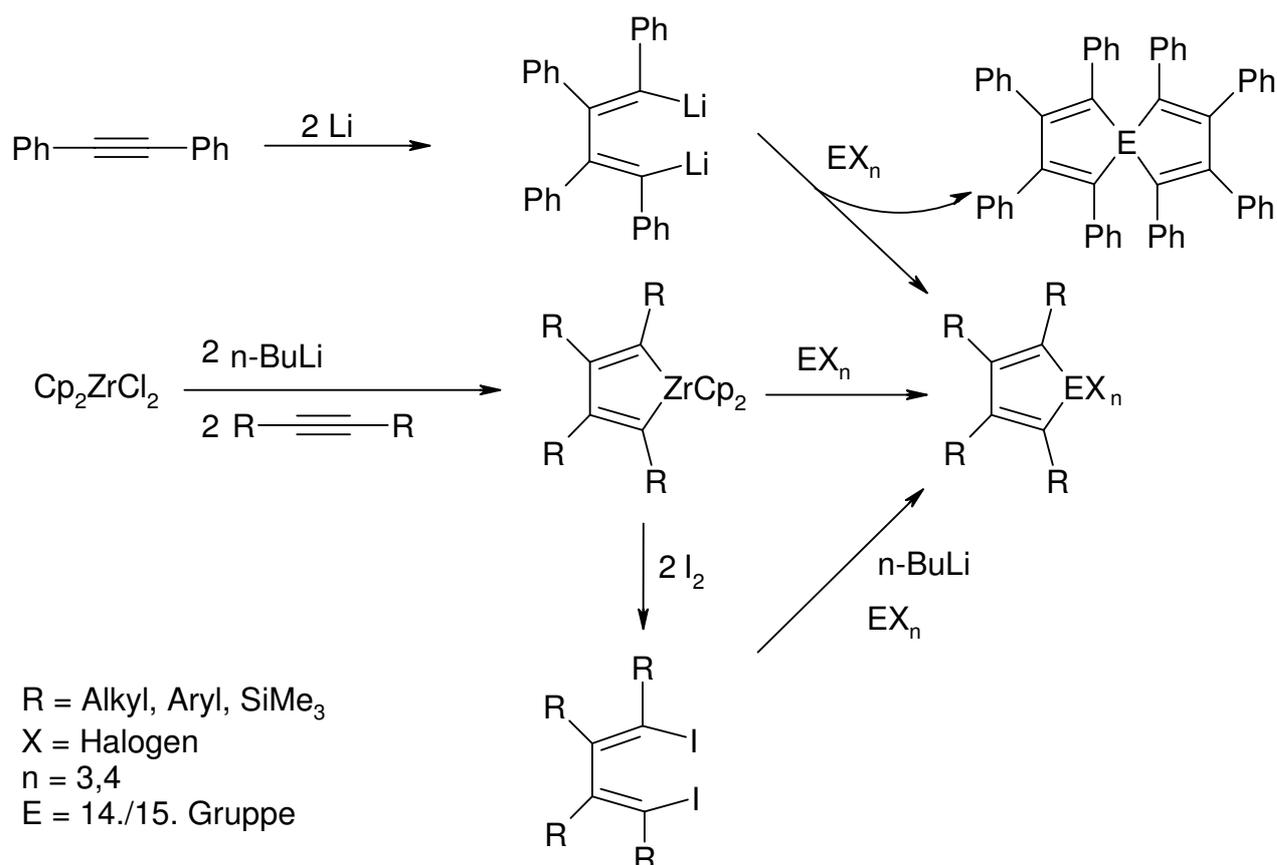


Abbildung 2.2: Bekannte Strukturen von Metallphospholiden.

Die Entwicklung der Heterocyclen der 14. Gruppe unterscheidet sich nur unwesentlich von denen der 15. Gruppe. Während die ersten substituierten heterocyclischen Pentadiene von *Braye und Hübel*^[46] erstmals im Jahre 1959 synthetisiert werden konnten, gestaltete sich die Darstellung der C-unsubstituierten Metallole besonders im Bereich der 14. Gruppe wesentlich schwieriger. Erst 1981 gelang es *Burns und Barton*^[47] und *Laporterie und Dubac*^[48] durch Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-1-silacyclopent-4-en-3-ol, das erste monomere C-unsubstituierte Silol herzustellen. Die Stabilität der unsubstituierten Metallole ist wesentlich geringer als bei den ringsubstituierten Derivaten. Durch die Umsetzung von 1,4-Dilithiotetraphenylbutadien, welches aus Lithium und Diphenylacetylen hergestellt wird, mit verschiedenen Hauptgruppenelementhalogeniden konnten die ersten Thiophene, Stannole, Phosphole, Arsole, Stibole und Germole synthetisiert werden^[49]. Bei den Verbindungen der 14. Gruppe entstanden bei Verwendung der tetrahalogenierten Verbindungen MX_4 neben den 1,1-Dihalogenmetallolen außerdem die entsprechenden Spiroverbindungen.^[50,51] Diese Synthese beschränkt sich allerdings auf die Tetraphenylderivate.

Ein anderer Syntheseweg wird von *Wrackmeyer et al.* eingeschlagen. Die Darstellung der Metallole gelingt ausgehend von den Dialkin-1-yl-Verbindungen, die durch 1,1-Organoborierung zum Ring geschlossen werden.^[52]

Als Alternative hat sich die von *Fagan et al.* beschriebene Transmetallierung von Zirkonacyclopentadienen etabliert.^[53] Der formale Ersatz eines Kohlenstoffatoms in Cyclopentadienen durch ein Element der Haupt- oder Nebengruppe gelingt durch die direkte Umsetzung der Zirkonacyclopentadiene mit den jeweiligen Haupt- oder Nebengruppenelementhalogeniden.^[54] Eine weitere Darstellungsmöglichkeit besteht ausgehend von der Diiodstufe. Durch den darauf folgenden Metall-Halogen-Austausch mit n-Butyllithium und der anschließenden Umsetzung mit den Elementhalogeniden kann der Heterocyclus zugänglich gemacht werden (Gleichung 2.6).^[55,56]



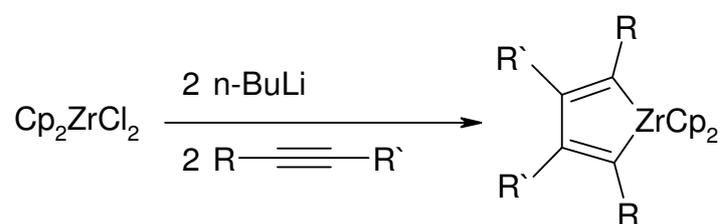
Gleichung 2.6: Synthesewege zur Darstellung von substituierten Cyclopentadienen.

Durch die Verwendung von Dialkyl- bzw. Diaryldihalogengermanen konnten diverse am Germaniumatom substituierte Germole wie beispielsweise $\text{Me}_2\text{GeC}_4\text{Ph}_4$, $\text{Me}_2\text{GeC}_4\text{Me}_4$ und $\text{Ph}_2\text{GeC}_4\text{Me}_4$ erhalten werden.^[57] Es hat sich jedoch gezeigt, dass sowohl für den Zr/Ge- als auch den Hf/Ge-Austausch die Dimethyldichlorgermane weniger reaktiv sind. Von *Fagan et al.*^[58] und *Dufour et al.*^[59] wurden die Umsetzung der alkylsubstituierten Zirkonacyclopentadiene mit Germaniumtetrachlorid bzw. -bromid untersucht, wobei unter anderem $\text{Cl}_2\text{GeC}_4\text{Ph}_4$, $\text{Cl}_2\text{GeC}_4\text{Me}_4$ und $\text{Br}_2\text{GeC}_4\text{Me}_4$ synthetisiert werden. Dagegen sind die silylsubstituierten Germole nahezu unbekannt.

2.1.2.2 Synthese

Die für die Darstellung der bisher unbekanntem trimethylsilylsubstituierten Germole benötigten Zirkonacyclopentadiene werden nach der Vorschrift von *Negishi et al.* erhalten. Durch Reduktion von Zirkonocendichlorid mit n-Butyllithium in Gegenwart von zwei

Äquivalenten des Alkins in THF erhält man in guten Ausbeuten die entsprechenden Zirkonacyclopentadiene (Gleichung 2.7).^[60]



R = SiMe₃, R' = Ph (I), Me (II), nPr (1)

R = tBu, R' = Me

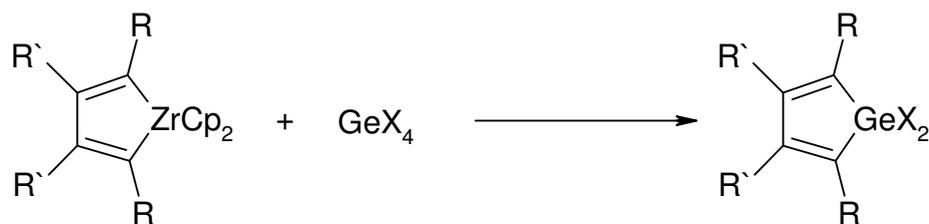
R = R' = Et

Gleichung 2.7: Darstellung der Zirkonacyclopentadiene durch Umsetzung des Zirkonocendichlorids mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium und dem entsprechenden Alkin.

Die Darstellung der korrespondierenden Germa-cyclopentadiene gelingt in guten Ausbeuten durch die direkte Umsetzung der Zirkonacyclopentadiene mit der äquimolaren Menge an Germaniumtetrachlorid bzw. Germaniumtetrabromid (Gleichung 2.8). Eine Übersicht über die verwendeten Edukte und die entstehenden Produkte ist der Tabelle 2.2 zu entnehmen.

R	R'	GeX ₄	Produkt
SiMe ₃	Ph	GeCl ₄	3
SiMe ₃	Me	GeCl ₄	4
SiMe ₃	nPr	GeCl ₄	5
tBu	Me	GeCl ₄	6
Et	Et	GeBr ₄	7
SiMe ₃	Ph	GeBr ₄	8

Tabelle 2.2: Übersicht über die verwendeten Edukte und die entstehenden Produkte.



X = Cl

R = SiMe₃, R' = Ph (3), Me (4), nPr (5)

R = tBu, R' = Me (6)

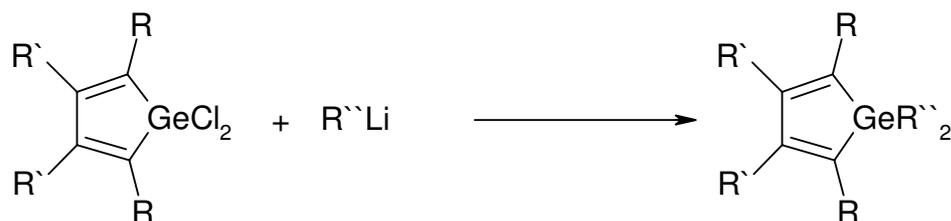
X = Br

R = R = Et (7)

R = SiMe₃, R' = Ph (8)

Gleichung 2.8: Umsetzung der Zirkonacyclopentadiene mit Germaniumtetrachlorid bzw. -bromid.

Durch die Umsetzung der 1,1-Dichlorgermole mit Lithiumorganyle konnte im NMR-Experiment die Bildung der Verbindungen 9, 10, 11 und 12 beobachtet werden (Gleichung 2.9). Verbindung 9 kann kristallin erhalten werden.



R = SiMe₃, R' = Me, R'' = Me (9)

R' = Ph, R'' = nBu (10)

R = tBu, R' = Me, R'' = Me (11), Ph (12)

Gleichung 2.9: Umsetzung der Chlorgermole mit Lithiumverbindungen.

2.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Parameter der Verbindung 3, 4, 5, 8, 9 und 10 sind der Tabelle 2.3 zu entnehmen.

Die verschiedenen Substituenten an C3- und C4-Position üben bei den silylsubstituierten Germolen nur einen geringen Einfluss auf den Heterocyclus aus. Sie befinden sich im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zwischen δ = 162 und δ = 166. Die Kohlenstoffatome C2 und C5 sind bei Verbindung 9 auf Grund des methylsubstituierten Germaniums deutlich zu tieferem Feld hin verschoben. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Experiment unterscheiden sich die Verbindungen

ebenfalls deutlich. Während die Verschiebungen der Verbindungen 4 und 5 im gleichen Bereich beobachtet werden, ist Verbindung 3 bei $\delta = -5.57$ tieffeldverschoben. Dagegen liegt Verbindung 9 mit $\delta = -8.38$ deutlich Hochfeld verschoben. Diese Beobachtungen werden für die Trimethylsilylgruppen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ebenfalls beobachtet. Auch hier ist die Silylgruppe von 9 am stärksten zu hohem und von 3 zu tiefem Feld hin verschoben, die Verbindungen 5 und 10 folgt diesem Trend jedoch nicht.

Verbindung	3	4	5	8	9	10
Lösemittel	C ₆ D ₆	THF-d ₈	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	THF-d ₈	THF-d ₈
¹ H:						
δ(SiMe ₃)	0.17	0.21	0.32	-0.01	-0.15	0.53
δ(CH ₃)		2.12	0.82		0.23	0.38
δ(CH ₂)			1.24/2.30			
δ(tBu)						
δ(Ph)	6.56-7.33				6.88- 7.42	
¹³ C{ ¹ H}						
δ(SiMe ₃)	0.56	-0.44	0.47	-0.22	-0.84	0.44
δ(CH ₃)		19.61	14.20		0.08	20.94
δ(CH ₂)						
δ(tBu)						
δ(tBu, C _q)						
	126.74			126.83	126.84	
δ(Ph)	128.74			128.79	128.14	
	129.78			129.42	128.97	
	132.21			137.62	131.68	
δ(C2/C5)	139.44	132.56	137.76	138.99	146.65	140.42
δ(C3/C4)	164.28	162.27	164.77	162.59	165.67	163.20
²⁹ Si{ ¹ H}						
δ(SiMe ₃)	-5.57	-6.91	-7.13		-8.38	-9.43

Tabelle 2.3: NMR-Parameter der Verbindungen 3, 4, 5, 8, 9 und 10. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Die NMR-spektroskopischen Parameter der Verbindungen 6, 7, 11 und 12 sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Wird die Trimethylsilylgruppe durch eine *tert*Butylgruppe ersetzt, so wirkt sich dies im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment hauptsächlich auf die Ringkohlenstoffatome C3 und C4 aus. Sie erscheinen im Vergleich zu Verbindung 4 um 18 ppm im höheren Feld. Die am Germaniumatom substituierten Verbindungen 11 und 12 zeigen im Vergleich zu 6 für die Ringkohlenstoffatome eine deutliche Verschiebung zum tieferen Feld, dieser Trend setzt sich bei den Substituenten am Ring fort. Ein entgegengesetztes Verhalten ist im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen, insbesondere die *tert*Butylgruppen sind für die Verbindungen 11 und 12 deutlich ins Hochfeld verschoben. Bei Verbindung 7 beobachtet man im Vergleich zu Verbindung 6 für die Kohlenstoffatome C2/C5 eine Verschiebung zu hohem Feld hin, dagegen sind die Kohlenstoffatome C3/C4 tieffeldverschoben.

Verbindung	6	7	11	12
Lösemittel		THF-d8		CDCl_3
^1H :				
$\delta(\text{CH}_3)$	2.04	1.03 1.26	0.53 1.98	1.99
$\delta(\text{CH}_2)$		2.37 2.49		
$\delta(\text{tBu})$	1.34		1.23	0.97
$\delta(\text{Ph})$				7.26-7.64
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
$\delta(\text{CH}_3)$	15.95	13.65/14.35	0.00/18.28	19.22
$\delta(\text{CH}_2)$		20.57/21.64		
$\delta(\text{tBu})$	30.04		31.18	32.99
$\delta(\text{tBu}, \text{C}_q)$	33.65		34.57	36.47
$\delta(\text{Ph})$				129.79/130.10 136.35/139.92
$\delta(\text{C2/C5})$	137.46	133.33	144.92	147.36
$\delta(\text{C3/C4})$	144.62	148.38	147.04	149.49

Tabelle 2.4: NMR-Parameter der Verbindungen 6, 7, 11, 12. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

2.1.2.4 Molekülstrukturen

Den dargestellten Verbindungen ist der Germaniumheterocyclus gemeinsam. In Tabelle 2.5 sind die Bindungsparameter der Verbindungen 3, 4, 5 und 6 zusammengestellt. Es wird das Nummerierungsschema verwendet, welches auch für die Diskussion der Molekülstrukturen als Vorlage gilt.

Verbindung	3	4	5	6	9
C1-C2	133.8(3)	133.1(6)	135.2(5)	134.3(4)	135.4(3)
C3-C4		134.4(6)	134.5(5)	135.1(4)	
C2-C2A/C2-C3	154.5(4)	153.2(6)	153.2(6)	152.7(4)	151.1(3)
Ge-C1	193.4(2)	192.5(4)	192.7(3)	192.4(3)	195.6(2)
Ge-C4		191.8(4)	192.5(3)	192.5(3)	
Cl-Ge-Cl	104.09(4)	105.06(4)	103.61(5)	104.69(3)	
C1-Ge-C1A/C1-Ge-C4	95.5(1)	95.6(2)	95.6(2)	95.1(1)	91.38(9)
Ge-C1-C2	102.7(1)	102.7(3)	102.7(2)	103.4(2)	105.9(2)
Ge-C4-C3		102.9(3)	102.7(2)	103.0(2)	
C1-C2-C2A/C1-C2-C3	119.4(1)	119.1(4)	119.1(4)	118.9(2)	118.3(2)
C4-C3-C2		119.8(4)	119.8(4)	119.2(3)	
Si1-C1-C2	129.9(2)				

Tabelle 2.5: Vergleich ausgewählter struktureller Parameter der 1,1-Dichlormole 3, 4, 5 und 6.

Verbindung 3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c in Form farbloser Prismen. Die Molekülstruktur, die Nummerierung der Atome und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Abbildung 2.3 zu entnehmen, wobei die durch eine C2-Achse erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A (-x, y, -z+1/2+1) gekennzeichnet ist.

Das zentrale Strukturelement bildet der Germaniumheterocyclus. Der Dienteil ist annähernd planar, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Abstände liegen für C1-C2 bei 133.8(3) pm und entsprechen somit den Durchschnittswerten. Dagegen ist die C2-C2A Bindung mit 154.5(4) pm deutlich länger als erwartet. Die Germanium-Kohlenstoff-Abstände liegen mit 193.4(2) pm im Bereich der bisher beobachteten Germanium-Kohlenstoff-Abstände (GeMe₄: 194.5 pm).^[61] Das Germaniumatom ist tetraedrisch von den beiden Chloratomen und den

Ringkohlenstoffatomen koordiniert. Der C11-Ge-C11A-Winkel mit $104.09(4)^\circ$ ist nahezu tetraedrisch. Dagegen weicht der C1-Ge-C1A Winkel im Fünfring mit $95.46(12)^\circ$ auf Grund von Ringspannung deutlich davon ab. Die Abweichung des Ge-C1-C2-Winkel mit $102.7(1)^\circ$ von 120° ist auf die Größe des Germaniumatom zurückzuführen. Der C1-C2-C2A Winkel liegt mit $119.4(1)^\circ$ im charakteristischen Bereich. Die Trimethylsilylgruppen sind leicht zum Germaniumatom verschoben (Si1-C1-C2 $129.9(2)^\circ$) und sind so gegeneinander verdreht, dass sie auf Lücke stehen. Die Phenylgruppen sind entgegengesetzt leicht aus der Ebene gedreht. Der Kohlenstoff-Silicium-Abstand Si1-C1 von $187.4(2)$ pm liegt im Bereich der anderen silylsubstituierten Germole.

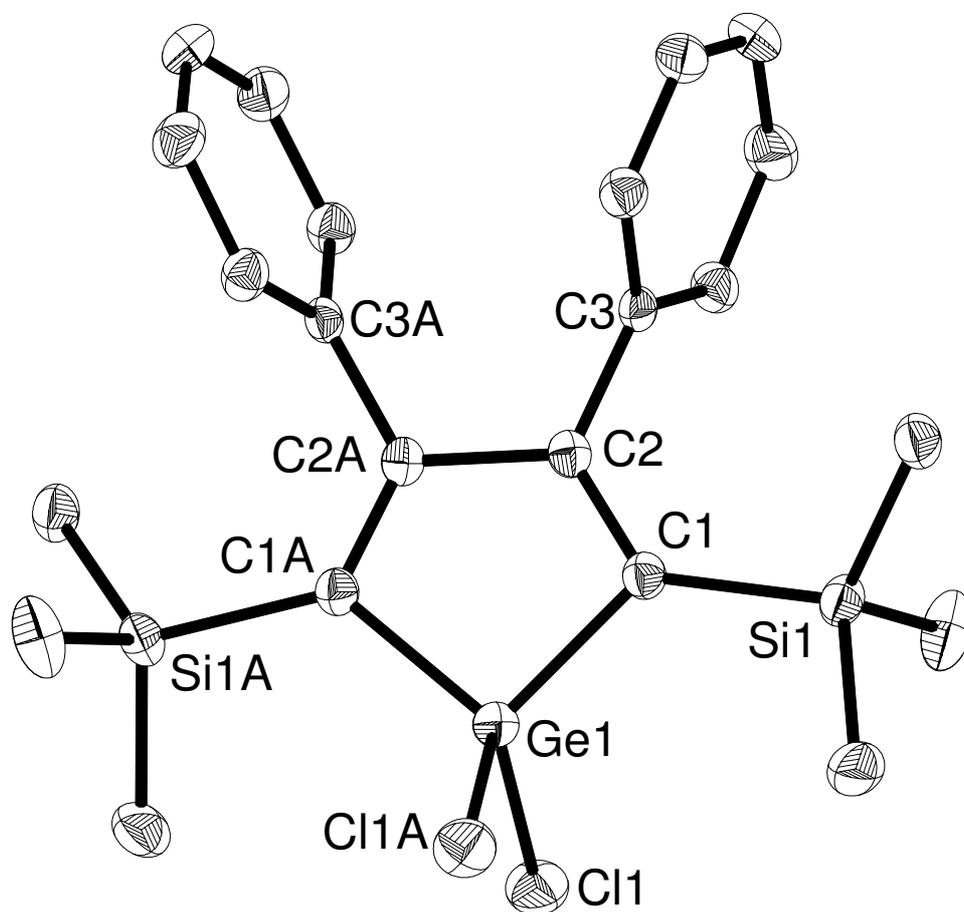


Abbildung 2.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 3. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x, y, -z+1/2+1$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 133.8(3), C2-C2A 154.5(4), Ge-C1 193.4(2), Si1-C1 187.4(2); Winkel [°]: C11-Ge-C11A 104.1(4), C1-Ge-C1A 95.5(1), Ge-C1-C2 102.7(1), C1-C2-C2A 119.4(1), Si1-C1-C2 129.9(2).

Verbindung 4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. In Abbildung 2.4 sind die Molekülstruktur und Atomnummerierung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel, dargestellt.

Die zentrale Struktureinheit bildet der GeC_4 -Fünfring, der eine planare Geometrie aufweist. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Abstände liegen für C1-C2 bei 133.1(6) pm und für C3-C4 bei 134.4(6) pm und somit im beobachteten Bereich von Verbindung 3. Die C2-C3 Bindung ist mit 153.2(6) pm länger als zwischen konjugierten Doppelbindungen zu erwarten ist, entspricht jedoch den anderen Germolen. Die Germanium-Kohlenstoff-Abstände stimmen mit 192.5(4) pm und 191.8(4) pm gut mit dem 9,9-Dichloro-9-germafluoren von *West et al.* (192.6(3) pm) überein.^[62] Die beiden Chloratome bilden einen fast tetraedrischen Winkel von 105.06(4)°. Dagegen weicht der C1-Ge-C4 Winkel im Fünfring mit 95.56(19)°, auf Grund der Ringspannung deutlich davon ab. Bei den Winkeln Ge1-C1-C2 mit 102.7(3)° und Ge1-C4-C3 mit 102.9(3)° kommt es auf Grund der Größe des Germaniumatoms zu einer starken Abweichung von 120°. Die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome des zentralen Fünfringes liegen zwischen 119.1(4)° und 119.8(4)° und damit im Bereich für eine sp^2 -hybridisierte Umgebung. Die Kohlenstoff-Siliciumabstände liegen mit 187.0(5) pm (Si1-C1) und 186.8(5) pm (Si2-C4) im Bereich des Zirkonacyclus, der einen Bindungsabstand Si2-C2 von 187.1(3) pm und Si5-C5 von 185.8(3) pm aufweist.

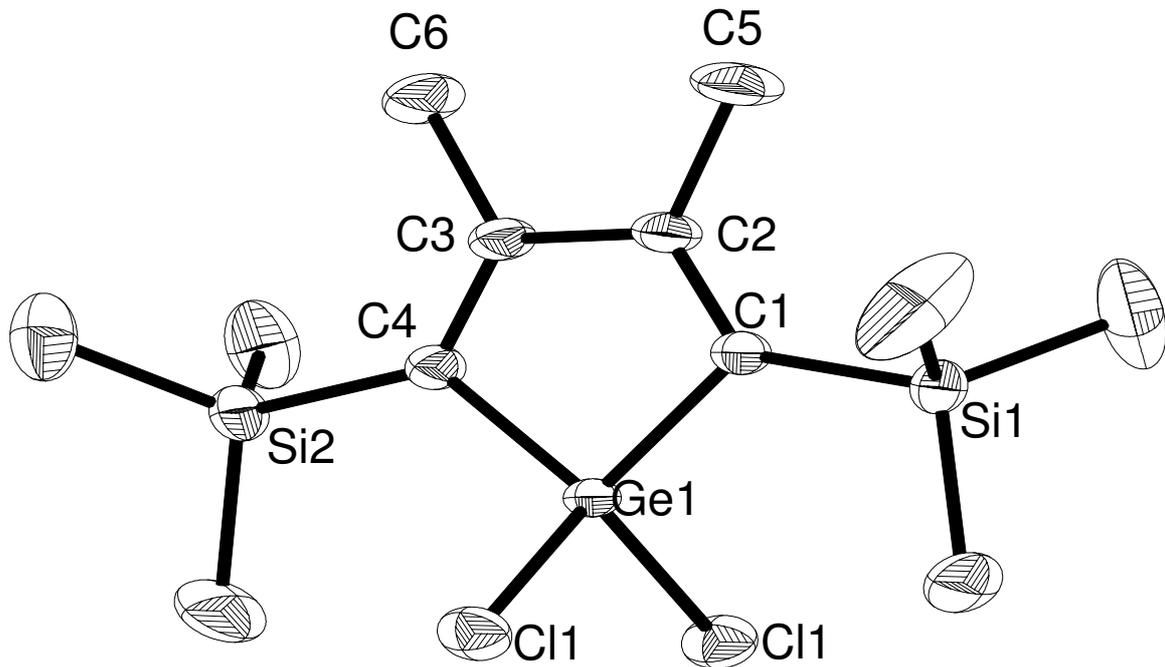


Abbildung 2.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 4. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 133.1(6), C3-C4 134.4(6), C2-C3 153.2(6), Ge-C1 192.5(4), Ge-C4 191.8(4); Si1-C1 187.0(5), Si2-C4 186.8(5); Winkel [°]: Cl1-Ge-Cl1 105.06(4), C1-Ge-C4 95.6(2), C1-C2-C3 119.1(4)°, C4-C3-C2 119.8(4)°, Ge1-C1-C2 102.7(3), Ge1-C4-C3 102.9(3).

Verbindung 5 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur, die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

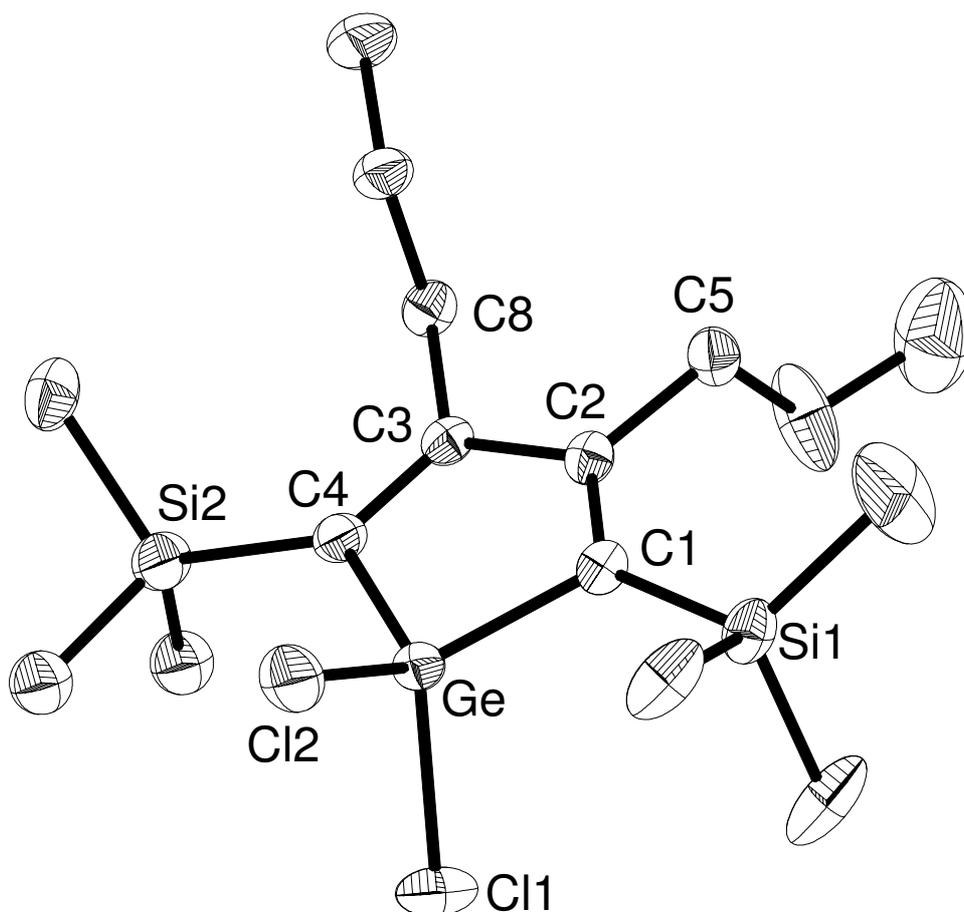


Abbildung 2.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 5. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fehlordnung wird nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 135.2(5), C3-C4 134.5(5), C2-C3 153.2(6), Ge-C1 192.7(3), Ge-C4 192.5(3), Si1-C1 187.0(3), Si2-C4 187.0(4); Winkel [°]: Cl1-Ge-Cl2 103.61(5), C1-Ge-C4 95.6(2), Ge-C1-C2 102.7(2), Ge-C4-C3 102.7(2), C1-C2-C3 119.1(4), C4-C3-C2 119.8(4)

Das zentrale Strukturelement bildet wieder der planare Fünfring mit Germanium als Heteroatom. Das Germaniumatom ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Chloratomen (Cl1-Ge-Cl2 103.61(5)°) und durch die Kohlenstoffringatome (C1-Ge-C4 95.6(2)°) umgeben. Letzterer Winkel weicht vom Tetraederwinkel auf Grund der Ringspannung deutlich ab. Die starke Abweichung der Winkel Ge1-C1-C2 mit 102.7(2)° und Ge1-C4-C3 mit 102.7(2)° ist auf die Größe des Germaniumatoms zurückzuführen. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Abstände liegen mit 135.2(5) pm für C1-C2 und 134.5(5) pm für C3-C4 im charakteristischen Bereich. Die C2-C3-Bindung mit 153.2(6) pm liegt im Bereich der Verbindungen 3 und 4. Die Germanium-Kohlenstoff-Abstände mit 192.7(3) pm und 192.5(3)

pm entsprechen den Erwartungen. Die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome des zentralen Fünfringes liegen für C1-C2-C3 bei $119.1(4)^\circ$ und C4-C3-C2 bei $119.8(4)^\circ$ und entsprechen somit der sp^2 -Hybridisierung. Die Kohlenstoff-Silicium-Abstände Si1-C1 ($187.0(3)$ pm) und Si2-C4 ($187.0(4)$ pm) entsprechen den anderen Germolen.

Verbindung 6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Plättchen. Die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Abbildung 2.6 entnommen werden.

Das zentrale Strukturelement wird durch den planaren Fünfring mit Germanium als Heteroatom gebildet. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen C1-C2 ($134.3(4)$ pm) und C3-C4 ($135.1(4)$ pm) liegen im zu erwartenden Bereich. Auch die Germanium-Kohlenstoff-Abstände mit $192.4(3)$ pm und $192.5(3)$ pm stimmen mit den anderen Germolen überein. Das Germanium ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Chloratomen (C11-Ge-Cl2, $104.69(3)^\circ$) und auf der anderen Seite durch die Kohlenstoffringatome ($95.1(1)^\circ$) umgeben. Die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome C2 und C3 im zentralen Fünfring liegen zwischen $118.9(2)^\circ$ und $119.2(3)^\circ$, damit entsprechen sie der sp^2 -Hybridisierung. Die starke Abweichung der Winkel Ge1-C1-C2 mit $103.4(2)^\circ$ und Ge1-C4-C3 mit $103.0(2)^\circ$ von 120° ist durch die Größe des Germaniumatoms zu erklären. Die beiden *tert*Butylgruppen sind leicht gegeneinander verdreht, stehen aber nicht auf Lücke, dadurch ist weder eine Spiegelebene noch eine C2-Achse vorhanden.

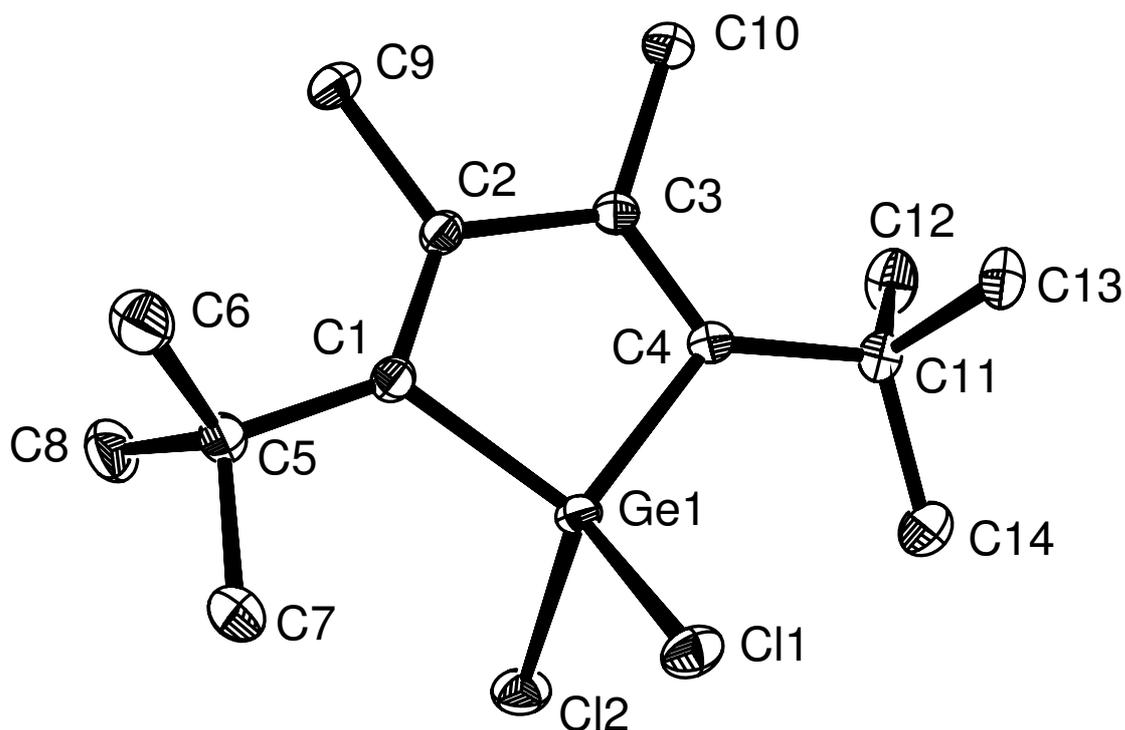


Abbildung 2.6: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 6. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ge-C1 192.4(3), Ge-C4 192.5(3), Ge-Cl1 215.81(8), Ge-Cl2 216.33(8), C1-C2 134.3(4), C2-C3 152.7(4), C3-C4 135.1(4); Winkel [°]: C1-Ge-C4 95.1(1), Cl1-Ge-Cl2 104.69(3), C1-C2-C3 118.9(2), C2-C3-C4 119.2(3), Ge-C1-C2 103.4(2), Ge-C4-C3 103.0(2).

Verbindung 9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sind Abbildung 2.7 zu entnehmen, wobei die durch eine $C2$ -Achse erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A ($-x, y, -z+1/2+1$) gekennzeichnet ist.

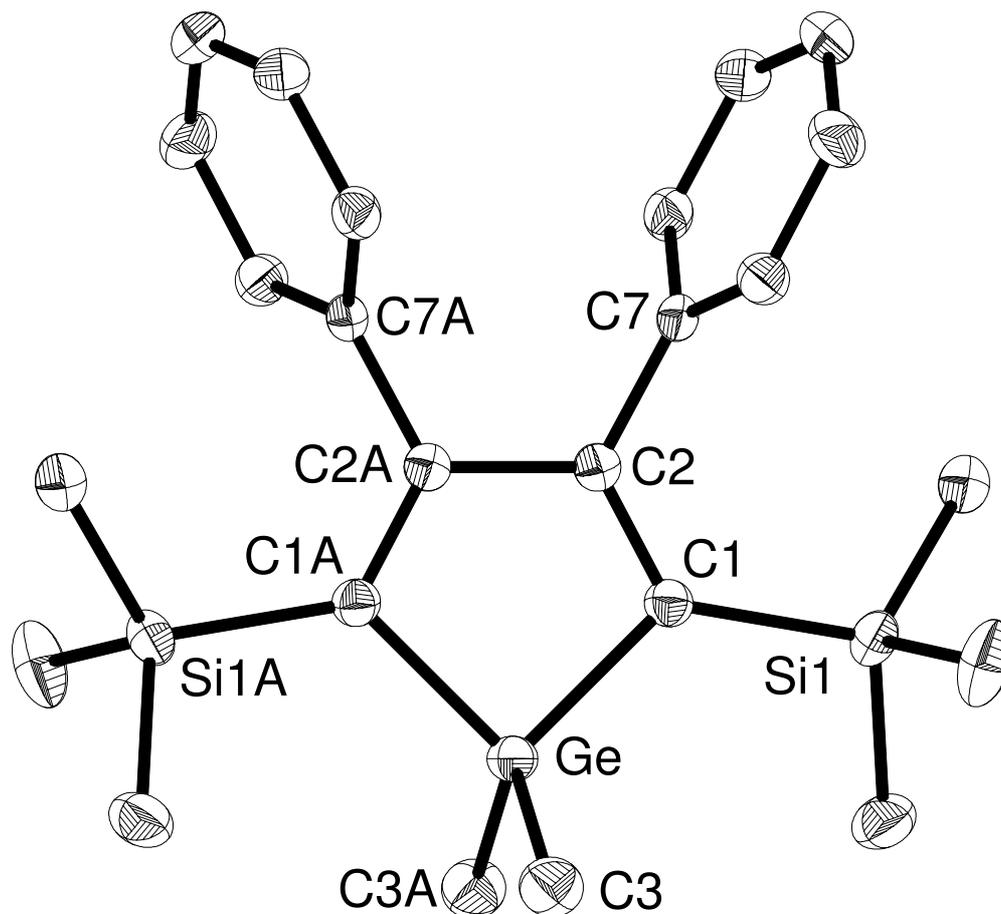


Abbildung 2.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 9. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x, y, -z+1/2+1$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 135.4(3), C2-C2A 151.1(3), Ge-C1 195.6(2), Ge-C3 194.4(3); Winkel [°]: C3-Ge-C3A 109.0(1), C1-Ge-C1A 91.38(9), Ge-C1-C2 105.9(2), C1-C2-C2A 118.3(2).

Das zentrale Strukturelement bildet der Germaniumheterocyclus. Der Dienteil ist annähernd planar, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Abstände liegen für C1-C2 bei 135.3(3) pm. Der C2-C2A Abstand ist mit 151.1(3) pm länger als bei konjugierten Doppelbindungen, aber im Vergleich zu den Verbindungen 3, 4 und 5 deutlich kürzer. Die Germanium-Kohlenstoff-Abstände zu den Methylgruppen mit 194.4(3) pm entsprechen denen zum Ringkohlenstoffatom mit 195.6(2) pm und liegen beide im Bereich der von *Tracy et al.* beobachteten Germanium-Kohlenstoff-Abstände.^[63] Die beiden Methylgruppen bilden einen fast tetraedrischen Winkel von 109.0(1)°. Dagegen weicht der C1-Ge-C1A Winkel im Fünfring mit 91.38(9)°, auf Grund der Ringspannung deutlich von 109° ab. Die starke Abweichung des Winkels Ge1-C1-C2 (105.9(2)°) von 120° ist auf die Größe des

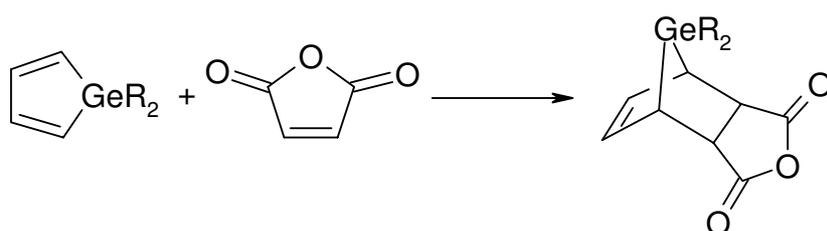
Germaniumatom zurückzuführen. Der Bindungswinkel C1-C2-C2A ($118.3(2)^\circ$) stimmt mit den Erwartungen überein, ist im Vergleich zu den anderen Verbindungen aber kleiner. Der Kohlenstoff-Silicium-Abstand liegt mit $187.2(2)$ pm im Bereich von Verbindung 3.

Die beiden Trimethylsilylgruppen sind gegeneinander verdreht und stehen auf Lücke, so dass im Molekül keine C₂-Symmetrie vorhanden ist. Die beiden Phenylgruppen sind entgegengesetzt leicht aus der Ebene gedreht.

2.1.3 Umsetzung von 1,1-Dichlorgermolen mit Maleinsäureanhydrid/ Maleinsäureimid

2.1.3.1 Einleitung

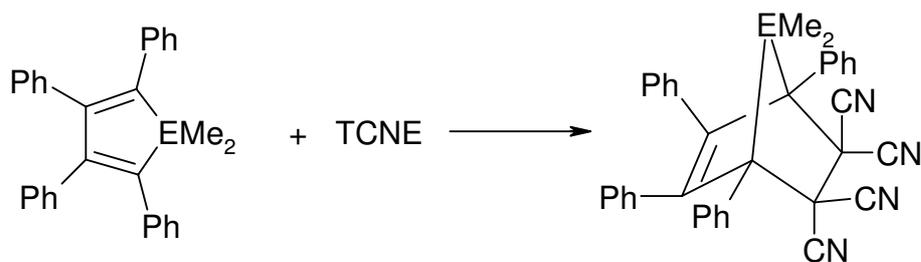
Der Aufbau von Ringsystemen erfolgt in der organischen Synthese häufig durch eine [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion). Dadurch ist es möglich, Ringe mit unterschiedlichen Substituenten zu erhalten, die sonst nur schwer darstellbar sind. Die unsubstituierten Metallole der Gruppe 14 sind nicht stabil und dimerisieren spontan durch eine Diels-Alder-Reaktion, wodurch stabile Produkte entstehen. Während die methylsubstituierten Metallole bei Raumtemperatur mit Maleinsäureanhydrid reagieren, findet bei den Phenylsubstituierten Verbindungen die Cycloaddition erst bei höheren Temperaturen statt. *Ando et al.* erhielten durch Umsetzung der Germole IV und V mit Maleinsäureanhydrid die entsprechenden Diels-Alder-Produkte erhalten werden (Gleichung 2.10).^[64]



R = Mes (IV), nBu (V)

Gleichung 2.10: Umsetzung der am Germaniumatom alkylierten Germole IV und V mit Maleinsäureanhydrid.

Setzt man die 1,1-Dimethylsila- und 1,1-Dimethylgermacyclopenta-2,4-diene mit Tetracyanoethylen (TCNE) um, so werden bei Raumtemperatur die stabilen 7,7-Dimethylsila- und 7,7-Dimethylgermabicyclo[2.2.1]hept-5-ene erhalten (Gleichung 2.11).^[65]

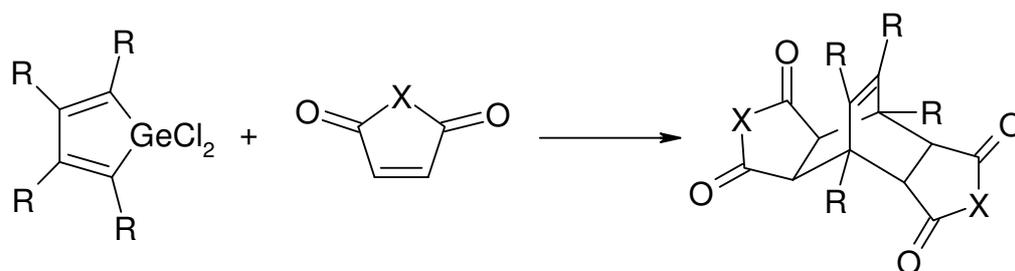


E = Ge, Si

Gleichung 2.11: Umsetzung von 1,1-Dimethylsila- und 1,1-Dimethylgermacyclopent-2,4-dienen mit Tetracyanoethylen

2.1.3.2 Synthese

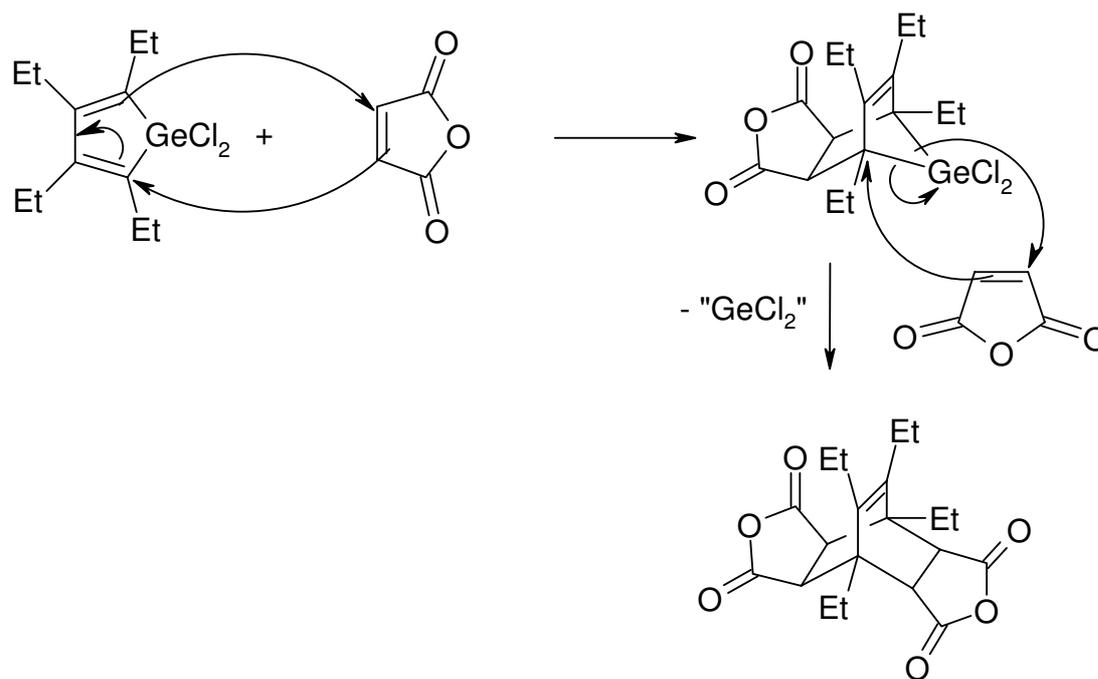
Bei den nachfolgenden Reaktionen wird das 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol sowohl mit Maleinsäureanhydrid als auch mit Maleinsäureimid und das 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetramethylgermol mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur in DME und THF als Lösemittel durchgeführt, wobei bei 13 eine positiv erfolgte Reaktion im NMR-Spektrum bereits nach einem Tag zu erkennen war. Verbindung 15 bildete sich dagegen erst nach 2 Tagen. Trotz der Umsetzung im Verhältnis 1:1 konnten nur die Produkte 13, 14 und 15 erhalten werden. Somit bleibt nicht umgesetztes 1,1-Dichlorgermol in Lösung. Nach Abpipettieren des Überstands und Entfernung des Lösemittels werden bei Raumtemperatur Kristalle der Verbindung 13 erhalten.



R = Et, X = O (13), NH (14)

R = Me, X = O (15)

Gleichung 2.12: Umsetzung der 2,3,4,5-Tetraalkylgermole mit Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinimid im Verhältnis 1:1.



13

Gleichung 2.13: Vorgeschlagener Reaktionsweg der Reaktion des Tetraethylgermols mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 1:1.

Bei der Reaktion der Tetraalkylgermole mit Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinimid kommt es im ersten Schritt zu einer [4+2]-Cycloaddition nach Diels-Alder, unter bevorzugter Bildung des endo-Produkts. Diese Zwischenstufe scheint jedoch instabil zu sein, sodass es zu einem Angriff eines zweiten Moleküls Maleinsäureanhydrid am Kohlenstoffatom 2 kommt. Dabei entsteht bei einer konzertierten Reaktion das Produkt und GeCl_2 wird eliminiert. Diese hochreaktiven Germylene sind instabil und können nur mit großen sterischen Resten isoliert werden.^[66]

2.1.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Daten der Verbindung 13, 14 und 15 sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt. Die ^1H -NMR-Daten von Verbindung 13, 14 und 15 unterscheiden sich nur geringfügig. Für die Verbindungen sind die zwei chemisch verschiedenen Methylgruppen zu erkennen, für 13 und 14 spalten außerdem die beiden Methylengruppen als Quartett auf. Bestätigt wird dies durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, in dem ebenfalls zwei unterschiedliche Methyl- und Methylengruppen zu beobachten sind. Die Methylgruppen der Verbindung 15 sind sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment tieffeldverschoben im Vergleich zu den

Verbindungen 13 und 14. Während das quartäre Kohlenstoffatom bei den drei Verbindungen im gleichen Bereich zu beobachten ist, erscheint die CH-Gruppe der Verbindung 15 um 2 ppm im tieferen Feld. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung unterscheiden sich für die drei Verbindungen deutlich. Zwischen den Signalen der Verbindungen 15 und 13 liegen $\Delta = 5$ ppm. Die Verbindung 14 ist bei $\delta = 139.40$ zu beobachten. Die Kohlenstoffatome der C=O Bindungen für 13 und 15 liegen beide im Bereich von $\delta = 170.6$. Abweichend davon ist die Verbindung 14 auf Grund der benachbarten NH-Funktion um 8 ppm zu tiefem Feld hin verschoben. Das Auftreten von nur zwei Methyl- bzw. Ethylgruppen und einem Kohlenstoffatom der C=O Doppelbindung als auch einem quartären Kohlenstoffatom deutet darauf hin, dass die Verbindung in Lösung im Gegensatz zur Kristallstruktur als Molekülsymmetrie eine Spiegelebene und eine C₂-Achse enthält.

Verbindung	13	14	15
Lösemittel	THF-d ₈	THF-d ₈	THF-d ₈
¹ H:			
$\delta(\text{CH}_3)$	0.86	0.94	1.55
$\delta(\text{CH}_3)$	1.21	1.03	1.85
$\delta(\text{CH}_2)$	2.09	2.21	
$\delta(\text{CH}_2)$	2.48	2.41	
$\delta(\text{CH})$	3.37	3.57	3.19
¹³ C{ ¹ H}			
$\delta(\text{CH}_3)$	8.09	7.84	14.70
$\delta(\text{CH}_3)$	14.22	13.54	18.21
$\delta(\text{CH}_2)$	20.56	19.63	
$\delta(\text{CH}_2)$	20.79	20.27	
$\delta(\text{Cq})$	44.78	45.02	44.73
$\delta(\text{CH})$	45.45	45.19	47.64
$\delta(\text{C}=\text{C})$	142.00	139.40	137.25
$\delta(\text{C}=\text{X})$	170.60	178.37	170.61

Tabelle 2.6: NMR-Daten der Verbindung 13, 14 und 15. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

2.1.3.4 Molekülstruktur

Verbindung 13 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema und ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind der Abbildung 2.8 zu entnehmen.

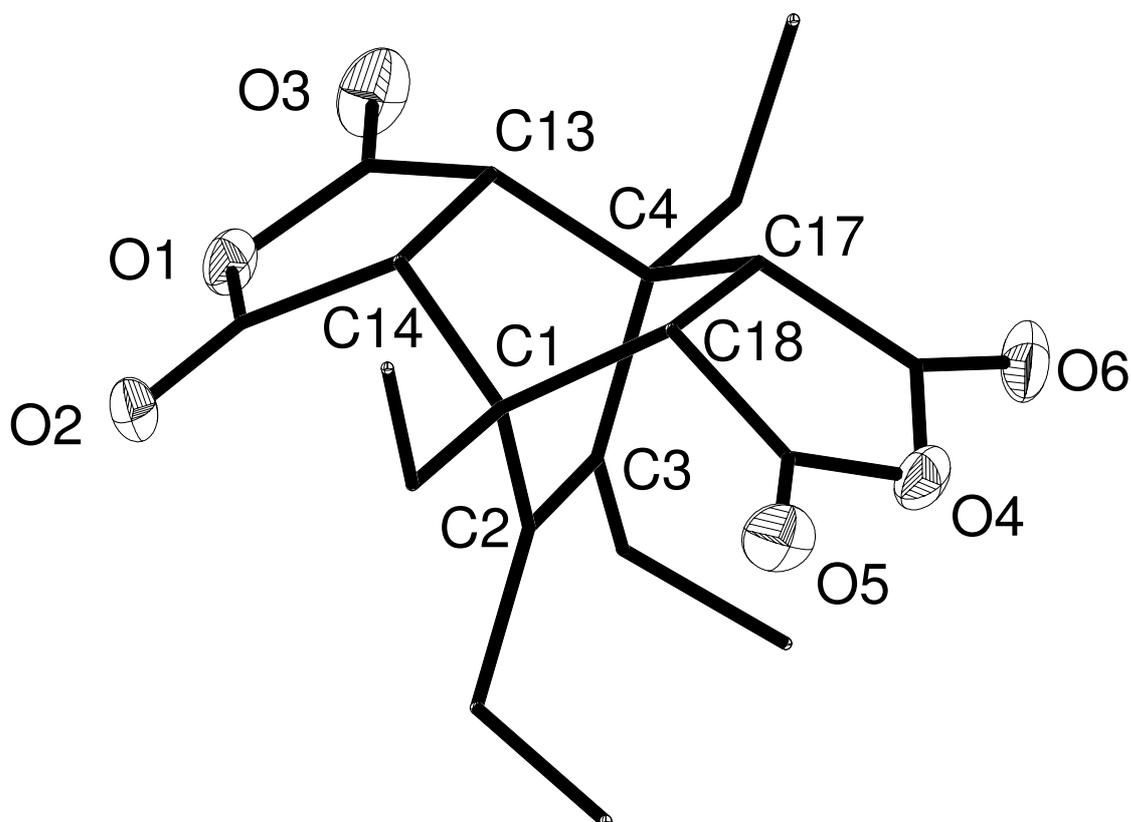


Abbildung 2.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 13. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 153.8(4), C1-C18 156.2(4), C13-C14 152.8(4), C17-C18 152.6(4), C4-C17 155.5(4), C4-C13 156.7(4), C1-C14 155.5(4), C4-C3 153.5(4), C2-C3 134.9(4); Winkel [°]: C2-C1-C14 105.0(2), C2-C1-C18 108.0(2), C14-C1-C18 104.5(2), C17-C4-C13 102.7(2), C3-C2-C1 115.1(2), C2-C3-C4 115.5(2).

Durch Umsetzung des Tetraethylgermols mit Maleinsäureanhydrid kommt es nicht zu dem erwarteten Diels-Alder-Produkt, sondern zu einer Eliminierung der GeCl_2 -Einheit unter Addition eines weiteren Moleküls Maleinsäureanhydrid unter Erhalt von Verbindung 13. Die

Reaktion wurde bei RT in DME durchgeführt. Es erfolgte eine rasche Reaktion, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete und aus dem Überstand das Produkt auskristallisierte.

Der zentrale Sechsring, der sich aus zwei Molekülen Maleinsäureanhydrid und dem Kohlenstoffgerüst des Germols gebildet hat, liegt in Wannenform vor. Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome liegen zwischen 152.6(4) pm und 156.7(4) pm. Am kürzesten sind die Bindungen C13-C14 und C17-C18. Die Winkel C2-C1-C14 (105.0(2)°), C2-C1-C18 (108.0(2)°) und C14-C1-C18 (104.5 (2)°) entsprechen den Erwartungen. Dagegen fällt am C4-Atom der deutlich kleinere Winkel C17-C4-C13 mit 102.7(2)° auf, wodurch der Ring leicht verzerrt wird und somit die Symmetrie der Verbindung aufgehoben wird. Der Sechsring wird über die Kohlenstoffatome C2 und C3 überbrückt, sodass sich zusätzlich zwei Sechsringe in Wannenform ausbilden. Bei der C2-C3-Bindung handelt es sich um eine Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 134.9 (4) pm. Die Winkel C3-C2-C1 (115.1(2)°) und C2-C3-C4 (115.5(2)°) fallen für die sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome kleiner aus als erwartet. Die beiden Ethylgruppen an den Brückenköpfen sind in die gleiche Richtung orientiert, dies ist ebenfalls für die Ethylgruppen an der Brücke der Fall.

2.1.4 Phospholide

2.1.4.1 Einleitung

Die Koordinationschemie von Phospholylliganden mit Übergangsmetallen hat sich ebenso wie die Untersuchung der Alkalimetallphospholide in den letzten Jahren stark entwickelt.^[67,68] Während es sich bei den Stannocenen mit Cyclopentadienyl- oder substituierten Cyclopentadienylliganden um eine gut untersuchte Verbindungsklasse handelt, sind π -Komplexe, bestehend aus den Monophospholylliganden mit p-Block Elementen, nahezu unbekannt.^[69] Während die Darstellung von Stannocenen des Stickstoffs von *Kuhn et al.* bereits im Jahre 1992 publiziert wurde^[70], gelang die Darstellung von Phosphastannocenen erstmal durch die Arbeitsgruppe *Zenneck*^[71] (Abbildung 2.9). Ausgehend von 1-Trimethylstannyl-3,5-di(*ter*-butyl)-1,2,4-triphosphol und Zinn(II)chlorid gelang die Synthese von 1,1',2,2',4,4'-Hexaphosphastannocen.

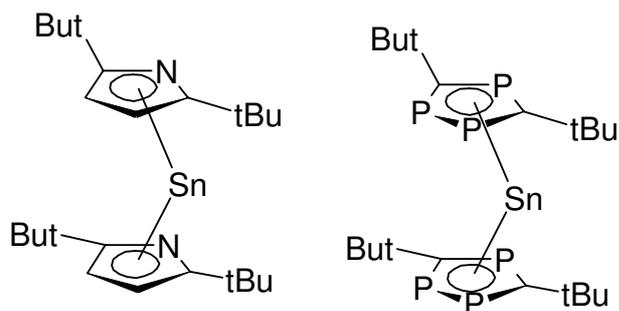
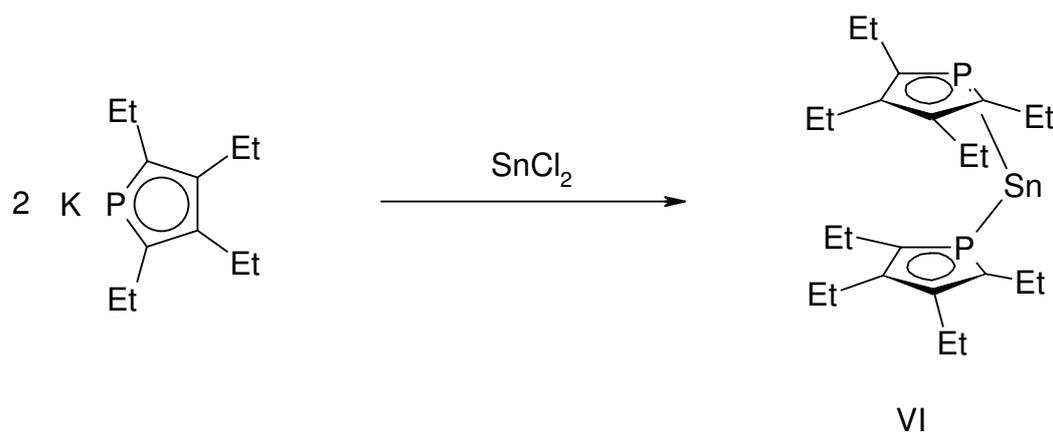


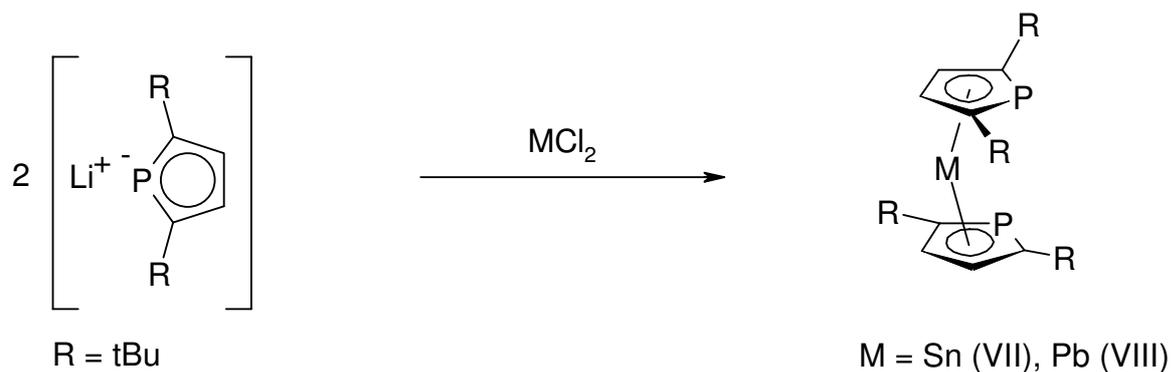
Abbildung 2.9: Beispiele für Diaza- und Hexaphosphastannocene.

Während es sich bei dieser Verbindung um einen η^5 -gebundenen Triphospholidliganden handelt, konnten *Westerhausen et al.* zeigen, dass bei der Metathesereaktion des Kalium-2,3,4,5-tetraethylphospholids bzw. der Erdalkalimetallphospholide mit Zinn(II)chlorid die Beschreibung als η^1 -gebundenen Phospholidligand ebenfalls gerechtfertigt ist, wobei sich das Zinnatom nicht in der Phospholidebene befindet (Gleichung 2.14).^[72,73]



Gleichung 2.14: Darstellung des Octaethyl-diphosphastannocens durch Methathesereaktion des Kalium-tetraethylphospholids mit Zinn(II)chlorid.

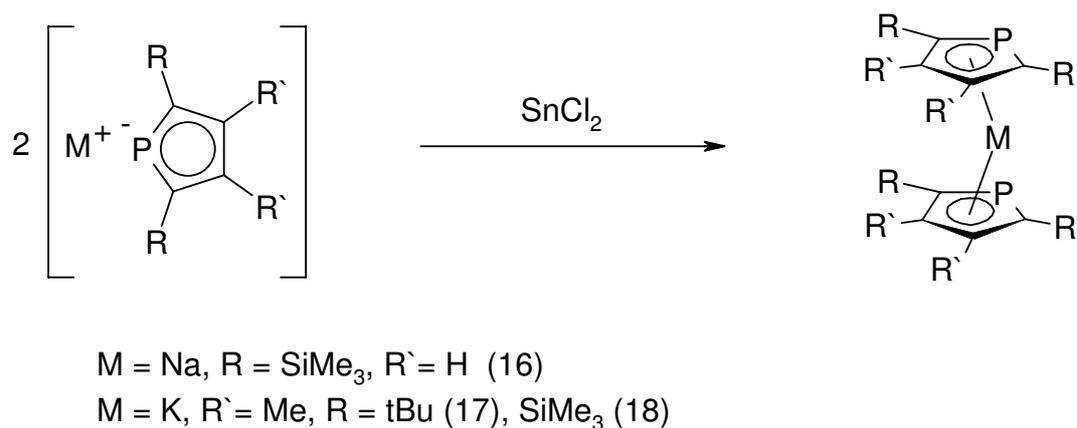
Dagegen erhielten *Mathey et al.* durch die Umsetzung von Metallsalzen der 14. Gruppe mit dem 2,5-Di-(*tert*-butyl)phospholylliganden^[74] die η^5 -gebundenen Verbindungen VII und VIII, bei denen jedoch die beiden Phospholidliganden gegeneinander verdreht sind (Gleichung 2.15).^[75]



Gleichung 2.15: Darstellung der Phosphaplobocene und –stannocene durch Umsetzung von Lithium-2,5-di(*tert*-butyl)phospholid mit Blei(II)- bzw. Zinn(II)chlorid.

2.1.4.2 Synthese

Bei der Umsetzung der Metallphospholide Natrium-2,5-bis(trimethylsilyl)phospholid, Kalium-2,5-di(*tert*-butyl)-3,4-dimethylphospholid und Kalium-2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylphospholid mit Zinn(II)chlorid im Verhältnis 2:1 bilden sich die Metatheseprodukte Zinn(II)-bis[2,5-Bis(trimethylsilyl)phosphacyclopentadienid] (16), Zinn(II)-bis(2,5-ditertbutyl-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid) (17) und Zinn(II)-bis[2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid] (18) nach Gleichung 2.16. Die Reaktionen wurden in THF bzw. DME bei Raumtemperatur durchgeführt und konnten durch ^{31}P -NMR-Experimente verfolgt werden.



Gleichung 2.16: Reaktion der Alkalimetallphospholide mit Zinn(II)chlorid.

2.1.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 16, 17 und 18 sind in Tabelle 2.7 dargestellt.

Verbindung	VI	16	17	18
Lösemittel	C ₆ D ₆			C ₆ D ₆
³¹ P{ ¹ H}	21.6	117.9	42.30	95.51
¹ J _{PSn}			125	194.1

Tabelle 2.7: NMR-Parameter der Verbindungen 16, 17 und 18. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

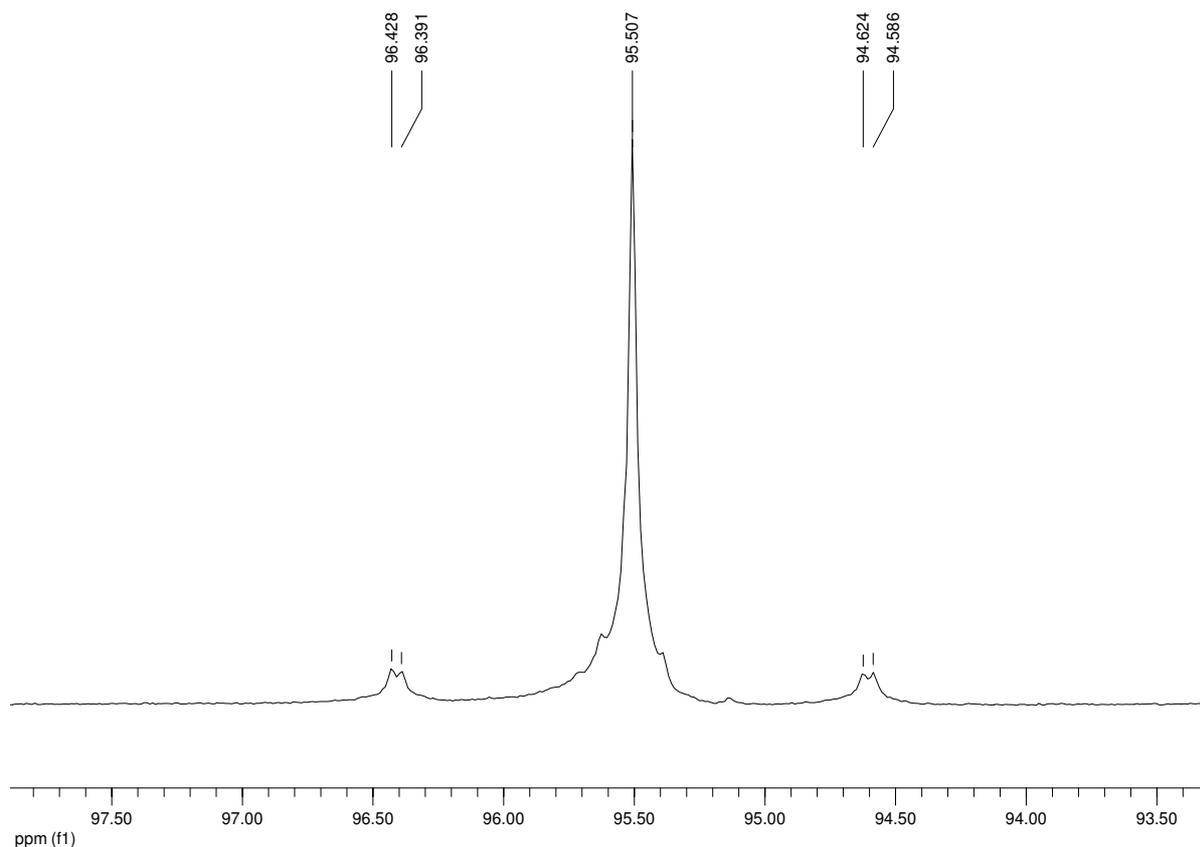


Abbildung 2.10: ³¹P-NMR-Spektrum der Verbindung 18.

Die Verbindung Zinn(II)-bis(2,5-*di-tert*butyl-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid) (17) weist im ³¹P{¹H}-NMR-Experiment eine Verschiebung von $\delta = 42.30$ auf. Dagegen weisen

die beiden Verbindungen 16 und 18 eine deutliche Tieffeldverschiebung auf. Dies ist auf die Trimethylsilylgruppen zurückzuführen. Während das Octaethyl-1,1'-diphosphastannocen (VI) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 21.58$ erscheint, liegt die Verschiebung für das Zinn(II)-bis[2,5-diphenyl-3,4-bis(trimethylsilyl)phosphacyclopentadienid] bei $\delta = 102.45$ mit einer $^1\text{J}_{\text{P,Sn}}$ -Kopplung von 164.3 Hz.^[73]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Verbindung 17 und 18 ein Singulett mit Zinnsatelliten beobachtet. Die Kopplungskonstante $^1\text{J}_{\text{P,Sn}}$ beträgt bei Verbindung 18 194.1 Hz und ist im Vergleich zum $\text{Sn}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ mit einem $^1\text{J}_{\text{P,Sn}}$ -Wert von 1323 Hz sehr klein.^[76] Allerdings ist sie bedeutend größer als die für Verbindung 17 beobachtete $^1\text{J}_{\text{P,Sn}}$ -Kopplung von 125 Hz. Dagegen sind für Verbindung 16 keine Kopplungen zu erkennen. Während bei den Phospholiden der Alkalimetalle die $^2\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstante nicht aufgelöst werden kann, beobachtet man für die Verbindung 18 einen $^2\text{J}_{\text{C,P}}$ -Wert von 4.8 Hz, dies steht in Einklang mit der für das Octaethyl-1,1'-diphosphastannocen (VI) beobachteten $^2\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstante von 5.0 Hz. Die $^1\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten unterscheiden sich jedoch deutlich, so wird für Verbindung 18 eine Kopplungskonstante von 63.8 Hz beobachtet, für das Octaethyl-1,1'-diphosphastannocen (VI) beträgt diese nur 38.5 Hz.

Die Trimethylsilylgruppen von Verbindung 18 erscheinen als Singulett im ^1H -NMR-Experiment bei $\delta = 0.41$ und im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 1.47$. Die zugehörigen Signale in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind bei $\delta = -8.49$ mit einer $^2\text{J}_{\text{Si,P}}$ -Kopplung von 26 Hz zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen der C2/C5 und C3/C4-Atome liegen bei $\delta = 149.98$ und $\delta = 153.16$.

2.2 Stickstoffverbindungen

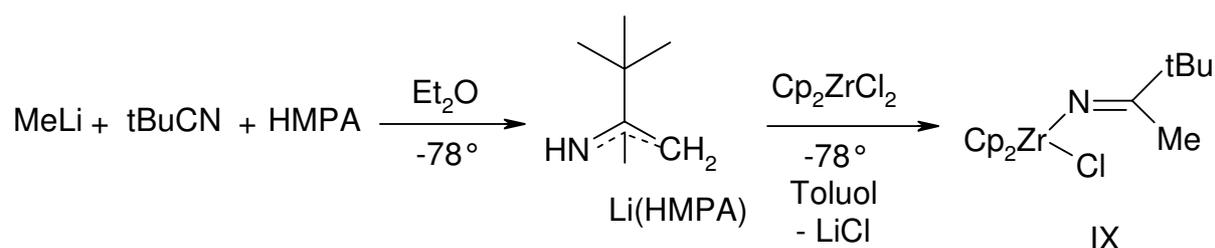
2.2.1 Ketimide

2.2.1.1 Einleitung

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Verwendung von Metallocenen der 4. Gruppe als homogene Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen stark gestiegen.^[77,78] Die Entwicklung von neuen Katalysatoren in den letzten Jahren beruht auf den Möglichkeiten, die aktiven Stellen der Katalysatoren zu stabilisieren und zu kontrollieren und somit eine umfangreiche Zahl von Polymeren herzustellen. Durch die Wahl der Liganden am Metallzentrum kommt es zu einer erhöhten Kontrolle der Aktivität und der Selektivität des Katalysators und man erhält dadurch spezifische Polymereigenschaften.

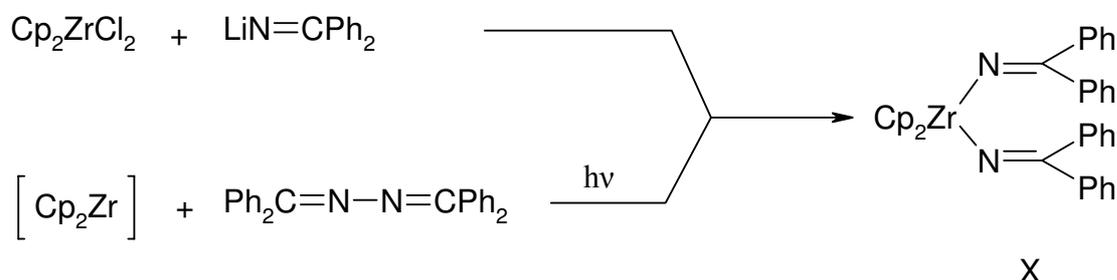
Besonders mehrzählige Stickstoff-Liganden werden als Komponenten für Zirkoniumkatalysatoren in Betracht gezogen. Das Interesse an dieser Art von Liganden entsteht durch die vielfältigen Bindungsmöglichkeiten, die zum Metall eingegangen werden können.^[79]

Erst kürzlich hat sich herausgestellt, dass die bereits seit längerem bekannten Ketimide als hochreaktive Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können. Die Verbindungen des Typs $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{N}=\text{CR}_2)\text{X}_2$ wurden von Nova Chemicals patentiert.^[80]



Gleichung 2.17: Darstellung des Ketimids IX.

Mulvey et al. stellten durch die Umsetzung von Methyllithium mit *tert*-Butylnitril und Hexamethylphosphoramid (HMPA) den Lithium-1-azaallyl Komplex her.^[81] Dieser reagiert mit Zirkonocendichlorid unter Protonenwanderung zum Ketimid IX (Gleichung 2.17).^[82] Dieser Komplex wurde für die Ethylen-Polymerisation getestet, wobei sich herausstellte, dass er eine etwas geringere Aktivität als Cp_2ZrCl_2 besitzt. Ein anderer Syntheseweg wurde von *Erker et al.* eingeschlagen. Über die Hydrozirkonierung von Benzonnitril bzw. Acetonitril mit dem Schwarz Reagenz konnten die Ketimide $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) hergestellt werden.^[83]



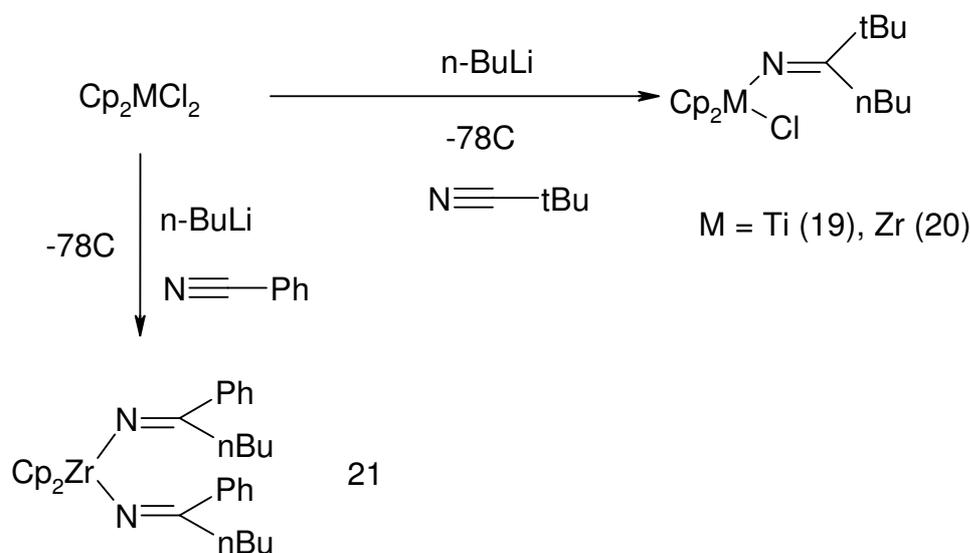
Gleichung 2.18: Verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Verbindung X.

Des Weiteren konnte die Arbeitsgruppe von *Erker* durch die Umsetzung von Zirkonocendichlorid mit Diphenylmethylenamidolithium die Verbindung X, die

röntgenographisch analysiert wurde, herstellen (Gleichung 2.18).^[84] Alternativ konnte das Produkt durch Photolyse von Cp_2ZrPh_2 oder $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ in Anwesenheit von Tetraphenyl-diaza-butadien hergestellt werden. Die Verbindung X wurde bereits 1971 von *Lappert et al.* beschrieben, wurde damals allerdings noch nicht strukturell charakterisiert.^[85]

2.2.1.2 Synthese

Durch die Umsetzung von Zirkonocendichlorid bzw. Titanocendichlorid mit zwei Äquivalenten Benzo- bzw. *tert*-Butylnitril in Anwesenheit von *n*-Butyllithium konnten die Verbindungen 19, 20 und 21 erhalten werden. Die Nitrilverbindung wurde durch *n*-Butyllithium lithiiert und reagierte im Anschluß mit Metallocendichlorid unter Entstehung von Lithiumchlorid. Trotz Umsetzung des Zirkonocendichlorids bzw. Titanocendichlorids mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylnitril entsteht nur die einfach substituierte Zirkonocen- bzw. Titanocenverbindung (Gleichung 2.19). Dies ist auf den größeren sterischen Anspruch der *tert*-Butylreste zurückzuführen.



Gleichung 2.19: Darstellung der Ketimide 19, 20 und 21.

2.2.1.3 Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 2.8 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten und die Kohlenstoff-Stickstoff-Schwingung der Verbindungen 19, 20 und 21 zu entnehmen. Die Spektren wurden in $[\text{D}_6]$ Benzol aufgenommen. Zum Vergleich sind die Daten von ähnlichen Verbindungen aufgeführt.

Die NMR-Daten der Verbindungen 19, 20 und 21 zeigen die für Ketimide charakteristischen chemischen Verschiebungen. Dies wird beispielsweise durch die Lage des Kohlenstoffatoms der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment deutlich. Es liegt für das monosubstituierte Titanocen und Zirkonocen zwischen $\delta = 177.55$ und $\delta = 178.44$. Im Gegensatz dazu erscheint die Verbindung IX von *Mulvey et al.* um 6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die zweifach substituierte Verbindung 21 liegt mit $\delta = 169.52$ ebenso wie die Verbindung X von *Erker et al.* ($\delta = 170.4$) deutlich im höheren Feld. Die Phenylgruppen der Verbindungen 21 und der Verbindung von *Erker et al.* liegen annähernd im gleichen Bereich. Die chemisch äquivalenten Cp-Liganden erscheinen als Singulett bei $\delta = 108$. Für die Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{Me}$ (IX) und 20 ist das Signal um 3 ppm tieffeldverschoben. Charakteristisch für die Ketimide ist außerdem die IR-Streckschwingung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, die zwischen 1630 cm^{-1} und 1679 cm^{-1} liegt.

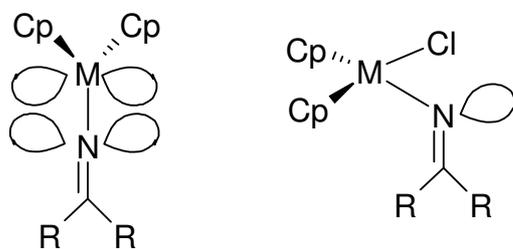
Verbindung	19	20	IX	21	X
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
$\delta(\text{CH}_3)$	14.52	14.28	24.58	14.16	
$\delta(\text{CH}_2)$	23.32	22.70		23.16	
$\delta(\text{tBu})$	28.26	28.50	28.76		
$\delta(\text{CH}_2)$	28.61	28.99		29.58	
$\delta(\text{CH}_2)$	35.17	34.42		38.99	
$\delta(\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)$	36.08	35.27	37.43		
$\delta(\text{Cp})$	111.38	108.49	110.92	107.8	108.9
$\delta(\text{Ph})$				127.03	128.2
$\delta(\text{Ph})$				128.10	128.5
$\delta(\text{Ph})$				128.52	128.7
$\delta(\text{Ph})$				139.97	142.0
$\delta(\text{C}=\text{N})$	177.55	178.44	184.03	169.52	170.4
$\nu_{\text{C}=\text{N}} ([\text{cm}^{-1}])$	1676	1677	1679	1646	1630

Tabelle 2.8: Vergleich der NMR-Parameter und der IR-Streckschwingung der C=N-Bindung der Verbindungen 19, 20 und 21 mit den literaturbekannten Verbindungen IX und X. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Wellenzahlen werden in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben.

2.2.1.4 Molekülstrukturen

Verbindung 19 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form roter Plättchen. Die Molekülstruktur von Verbindung 19, die Nummerierung der Atome sowie die Bindungslängen und –winkel sind Abbildung 2.12 zu entnehmen.

Die Molekülstruktur besteht aus einer Cp_2Ti -Einheit, an die einerseits noch das Chloratom des Edukts gebunden ist und andererseits eine $N=C(tert-Bu)(n-Bu)$ -Einheit koordiniert ist. Die beiden Cp-Liganden sind chemisch äquivalent. Dies stimmt mit den beobachteten Daten des NMR-Experiments überein. Der Ti1-N1-C1-Bindungswinkel von $177.1(2)^\circ$ ist nahezu linear. Hierbei handelt es sich um ein charakteristisches Merkmal der Ketimide der 4. Gruppe.^[82,86] Das Stickstoffatom ist annähernd sp -hybridisiert, sodass eine Überlappung des Akzeptororbitals des Titans mit dem gefüllten Donororbital des Stickstoffs möglich wird (Abbildung 2.11). Dadurch kommt es zu einer Stärkung der Ti1-N1-Bindung und in Folge dessen zu einem verkürzten Ti1-N1-Abstand. Der beobachtete Abstand von 188.2(3) pm liegt zwischen dem Doppelbindungsabstand ($Ti=NR$ durchschnittlich 172.2 pm)^[87] und der $Ti-NR_2$ -Einfachbindung (durchschnittlich 193.9 pm).^[88] Die entstehende π -Bindung würde durch ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom verloren gehen, wie dies zum Beispiel in den Azaallyl-Verbindungen der Fall ist.



N sp -Hybridisierung N sp^2 Hybridisierung

Abbildung 2.11: Vergleich der Hybridisierung am Stickstoffatom eines linearen mit einem gewinkelten Ketimid.

Der kurze Bindungsabstand von 124.9(3) pm für die N1-C1-Bindung deutet auf eine Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung hin. Diese liegt ebenso wie die Ti1-C11-Bindung mit 247.37(9) pm im für Titanketimide typischen Bereich.

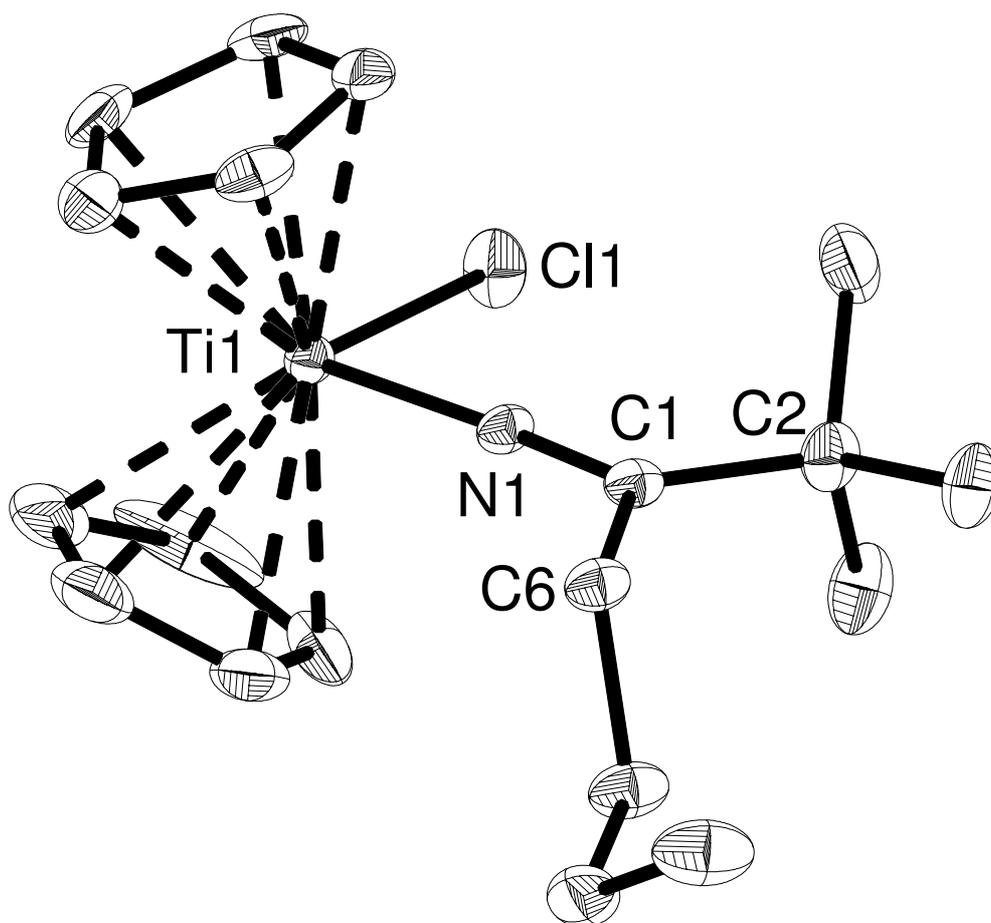


Abbildung 2.12: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 19. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ti1-N1 188.2(3), N1-C1 124.9(3), Ti1-Cl1 247.37(9); Winkel [°]: Ti1-N1-C1 177.1(2).

Verbindung 20 kristallisiert als gelbe Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von Verbindung 20 sowie die Nummerierung der Atome, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind Abbildung 2.13 zu entnehmen.

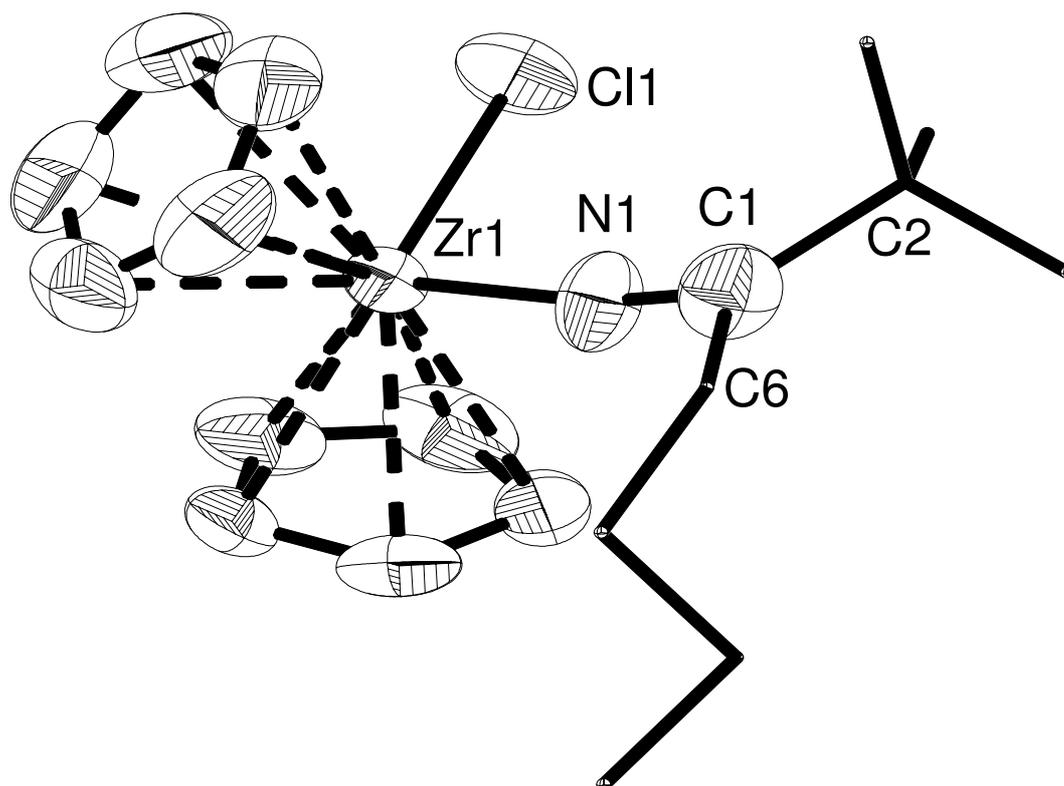


Abbildung 2.13: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 20. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zr1-N1 197.9(6), N1-C1 127.7(9); Winkel [°]: Zr1-N1-C1 170.3(7).

Die Molekülstruktur besteht aus einer Zirkonocen-Einheit, an die ein Chloratom und eine $\text{N}=\text{C}(\text{tert-Bu})(\text{n-Bu})$ -Einheit gebunden sind. In Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum weist die Kristallstruktur chemisch äquivalente Cp-Liganden auf. Der N1-C1-Bindungsabstand von 127.7(9) pm deutet auf eine lokalisierte Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung hin. Auffällig ist die kurze Zr1-N1-Bindung mit 197.9(6) pm, während der typische Zr-N-Abstand bei 216 pm liegt.^[89] Hinzu kommt mit 170.3(7)° ein nahezu lineares Zr1-N1-C1-Fragment. Dadurch wird eine Orbitalüberlappung erleichtert und eine π -Wechselwirkung zwischen dem Akzeptororbital am Zirkonium und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom ermöglicht. Das Stickstoffatom kann als annähernd sp -hybridisiert beschrieben werden, was zu einer beträchtlichen Stärkung der Zr1-N1-Bindung und einer damit verbundenen Bindungsverkürzung führt. Wäre der Stickstoff sp^2 -hybridisiert, so würde diese π -Bindung verloren gehen.

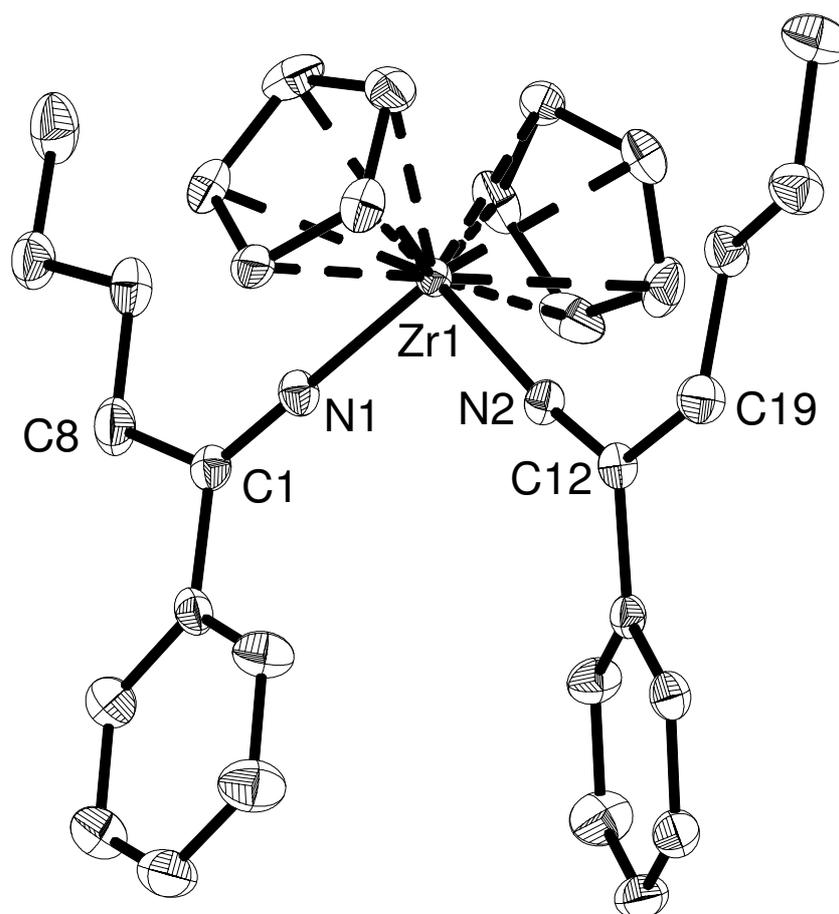


Abbildung 2.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 21. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zr1-N1 205.2(3), Zr1-N2 205.5(2), N1-C1 126.4(3), N2-C12 126.2(3); Winkel [°]: N1-Zr1-N2 107.9(1), Zr1-N1-C1 173.9(2), Zr-N2-C12 173.1(2).

Verbindung 21 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form roter Nadeln. Die Molekülstruktur von Verbindung 21, die Nummerierung der Atome, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind Abbildung 2.14 zu entnehmen.

Die Molekülstruktur besteht aus der Cp_2Zr -Einheit, an die zwei $N=CPh^tBu$ -Einheiten koordiniert sind. Die Zr-N-Bindungen sind mit 205.2(3) pm und 205.5(2) pm länger als bei der von *Erker et al.* beschriebenen Verbindung $Cp_2Zr(Cl)(N=CHPh)$, die mit 201.3(5) pm den kürzesten bisher beobachteten Zirkonium-Stickstoff-Abstand aufweist.^[90] Im Vergleich mit den Verbindungen $Cp_2Zr(NC_4H_4)_2$ mit einem Zr-N1-Bindungsabstand von 217.1(2) pm bzw. Zr-N1A-Abstand von 216.9(2) pm und $Cp_2Zr(NCO)_2$ mit Zr-N1 211.0(5) und Zr-N2 212.4(5) pm, sind die Zr-N-Abstände in Verbindung 21 deutlich kürzer.^[91,92] Die Stickstoff-

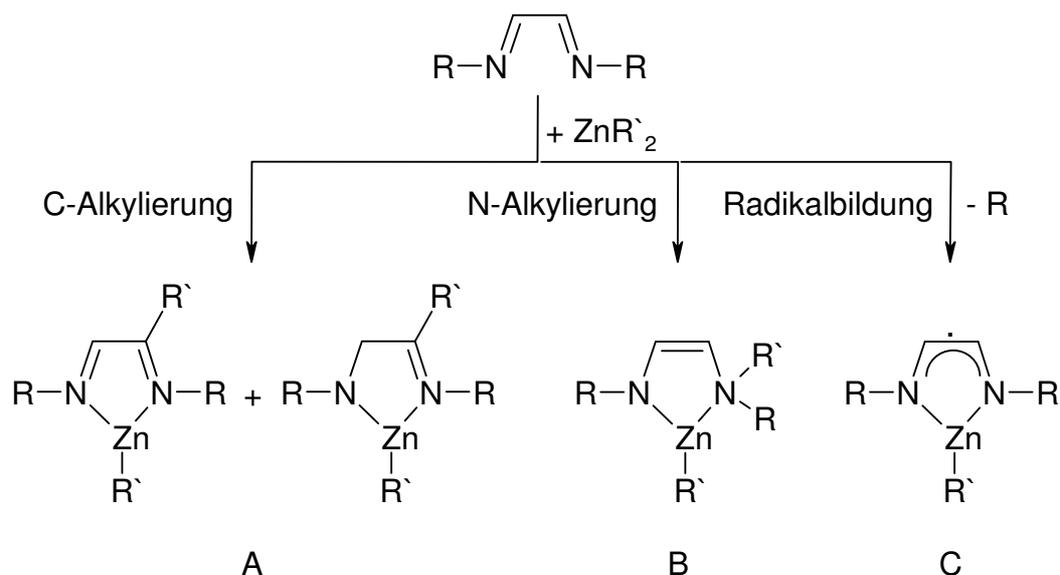
Kohlenstoff-Bindung N1-C1 (126.4(3) pm) bzw. N2-C12 (126.2(3) pm) ist vergleichbar mit den von *Erker et al.* beobachteten Abständen (N1-C1 125.9(4) und N2-C2 126.6(4) pm).

Ebenso liegt der N1-Zr-N2-Winkel mit $107.85(10)^\circ$ im erwarteten Bereich. Die beiden N=C(Ph)(n-Bu)-Einheiten sind fast linear angeordnet, der Zr1-N1-C1 Winkel beträgt $173.9(2)^\circ$ bzw. für Zr1-N2-C12 $173.1(2)^\circ$. Dadurch wird eine Überlappung der Akzeptororbitale am Zirkonium mit den gefüllten Donororbitalen der Stickstoffatome möglich. Diese π -Wechselwirkung führt zu einer Stärkung der Zirkonium-Stickstoffbindungen, wodurch es zu einer Verkürzung der Bindungen kommt (Zr1-N1 205.2(3) pm; Zr1-N2 205.5(2) pm). Im Gegensatz dazu weist die Verbindung von *Erker et al.* für die Zr-N2-C2-Einheit nur einen Winkel von $164.1(2)^\circ$ auf. Dennoch kann es noch zu einer Überlappung kommen und somit eine Bindungsverkürzung beobachtet werden. Dies wird deutlich durch die annähernd gleichen Bindungsabstände der Zr-N2-Bindung mit 206.3(2) pm und Zr-N1-Bindung mit 205.8(2) pm.

2.2.2 Synthese silylverbrückter 2-Pyridylmethylamin-Liganden und deren Reaktion mit Triethylgallan

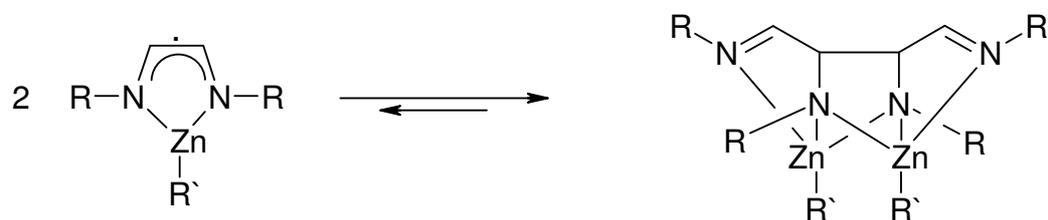
2.2.2.1 Einleitung

Pyridin und Pyridylderivate eignen sich zur Stabilisierung von Dialkylzinkverbindungen.^[93,94,95] Die Umsetzung von Dialkylzink mit 1,4-Di(tertbutyl)-1,4-diazabutadien (DAB) oder N-*tert*-Butyl-pyridin-2-carbaldimin (PYCA) führt zur Bildung von 1/1 Komplexen, deren Weiterreaktionen bereits von *van Koten et al.* untersucht wurden^[96], wobei die Substituenten am Zink als auch die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen. Es können drei verschiedene Reaktionswege beobachtet werden. Dabei handelt es sich um C-Alkylierung A, N-Alkylierung B und Radikalbildung C nach homolytischer Zn-C-Bindungsspaltung (Gleichung 2.20).



Gleichung 2.20: Mögliche Reaktionswege von 1,4-Di(tert-butyl)-1,4-diazabutadien mit Dialkylzink.

Bei der radikalischen Reaktion kommt es zu einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht, bei dem das C-C-Knüpfungsprodukt unter Erhalt der Oxidationsstufe +2 des Zinks begünstigt ist (Gleichung 2.21).^[97]



Gleichung 2.21: Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch C-C-Knüpfung und -Spaltung.

Westerhausen et al. erhielten unter Verwendung des silylsubstituierten Aminomethylpyridins eine oxidative C-C-Kupplung,^[98,99] und schlagen einen ionischen Mechanismus vor, der in Abbildung 2.15 dargestellt ist. Die silylgeschützten Aminomethylpyridine werden mit einem Überschuss an Dimethylzink umgesetzt, wobei die Isolierung der in eckigen Klammern dargestellten Intermediate nicht gelang. Es kommt zu einer Komplexierung des Dimethylzinks an Verbindung D.^[100] Die Metallierung führt dann nahezu quantitativ zur Bildung des 1/1 Komplexes E.^[101,102] Nach der Zinkierung der Aminogruppe erfolgt die nächste Metallierung an der Methylengruppe unter Bildung einer diionischen Zwischenstufe, die auch als Bisamid formuliert werden kann. Im Bisamid ist der aromatischen Zustands des Pyridylrestes aufgehoben. Durch weitere Umsetzung mit Dimethylzink und E kommt es unter

Bildung von Methan und elementarem Zink zur oxidativen C-C-Kupplung unter Erhalt von Verbindung F. Auf Grund der Rearomatisierung des Pyridylsubstituenten kommt es hier zu einem Energiegewinn.

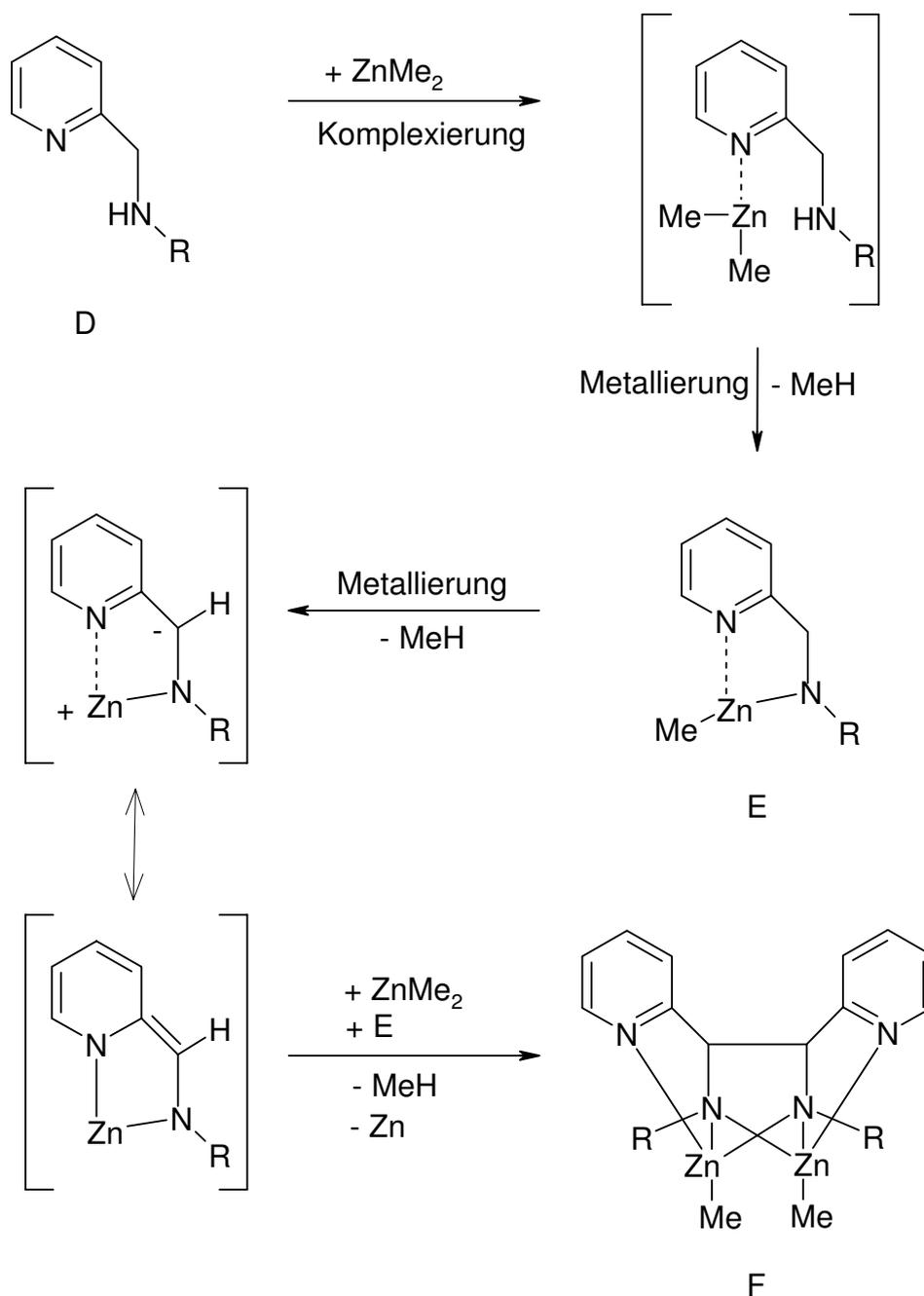


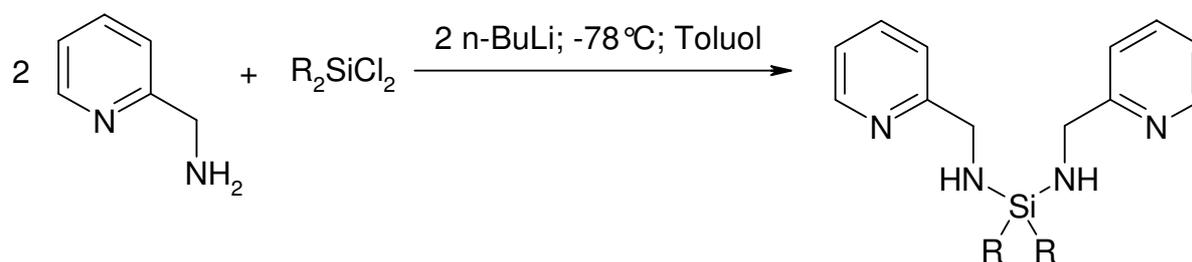
Abbildung 2.15: Mechanismus der oxidativen C-C-Kupplung.

Die oxidative C-C-Kupplung wird einerseits durch das Normalpotential des Metalls, den sterischen Anspruch des am Metallatom gebundenen Substituenten und die Reaktionstemperatur maßgeblich beeinflusst. Während die oxidative Kupplung mit

Zinn(II)verbindungen [$E_0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0.137 \text{ V}$] bereits bei Zimmertemperatur stattfindet, muss man bei Verwendung von Dialkylzink [$E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.7626 \text{ V}$] bei erhöhter Temperatur arbeiten. Bei der Magnesierung [$E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2.356 \text{ V}$] wird keine Metallabscheidung beobachtet, deswegen konnte das Intermediat als Magnesiumsalz auskristallisiert werden und dadurch die Molekülstruktur aufgeklärt werden. Während die Reste am Zinkatom die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, dienen die Silylgruppen lediglich als Schutzgruppen. Der sterische Anspruch hat keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber der Ersatz durch ein Wasserstoffatom führt zu unübersichtlichen Produktgemischen.^[103] Wird der Pyridylrest durch den isoelektronischen Benzylsubstituenten ersetzt, erhält man keine C-C-Kupplung. Zur weiteren Untersuchung der Reaktion wurde das 2-Aminomethylpyridin über eine Silylbrücke mit einer zweiten Aminomethylpyridyleinheit verbrückt und als Metallierungsreagenz Triethylgallan [$E_0(\text{Ga}/\text{Ga}^{3+}) = -0.529 \text{ V}$] verwendet, das bezüglich seines edlen Charakters zwischen Zinn und Zink anzusiedeln ist.

2.2.2.2 Synthese

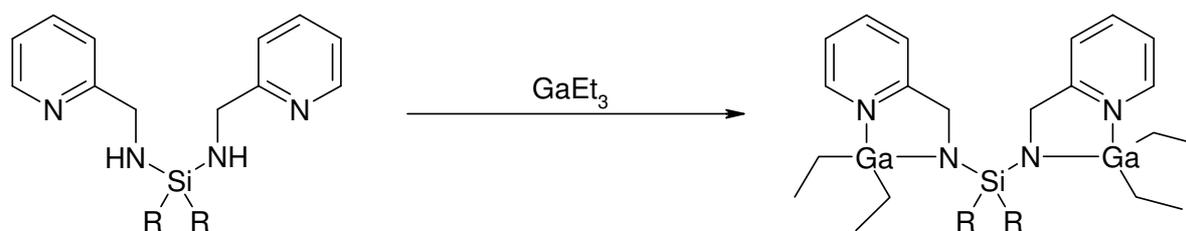
Durch die Lithiierung von 2-Aminomethylpyridin mit n-Butyllithium bei -78°C und die anschließende Metathese mit Dialkyl- bzw. Diaryldichlorsilanen können die dialkyl- bzw. diarylverbrückten 2-Pyridylmethylamine quantitativ dargestellt werden. Man erhält so durch Umsetzung mit Diphenyldichlorsilan und Diethyldichlorsilan das Bis-(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan 22 und das Bis-(2-pyridylmethylamino)diethylsilan 23.



R=Ph (22), Et (23)

Gleichung 2.22 Darstellung der diaryl- und dialkylsilylverbrückten 2-Pyridylmethylamine durch Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Diaryl/Dialkylsilylhalogeniden.

Während bei der Umsetzung der trialkylsilylsubstituierten Aminomethylpyridine mit Triethylgallan bei Raumtemperatur nur die Koordinationsverbindungen entstehen und erst bei 120°C die Metallierung eintritt, konnten die metallierten Verbindungen 24 und 25 durch Umsetzung des Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan mit Triethylgallan bereits bei Raumtemperatur erhalten werden.



R = Ph (24), Et (25)

Gleichung 2.23: Die Umsetzung von Verbindung 22 und 23 mit Triethylgallan führt zu den metallierten Verbindungen 24 und 25.

2.2.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 22, 23, 24 und 25 sind in Tabelle 2.9 zusammengefasst.

Der Einfluss der Substituenten am Siliciumatom wirkt sich weder im ^1H - noch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment auf die Pyridylatome deutlich aus. Für Verbindung 23 ist eine leichte Verschiebung ins Tieffeld zu erkennen. Die Methylenkohlenstoffatome C6 liegen für die Verbindung 22 und 23 beide im Bereich von $\delta = 47$ und erscheinen im Gegensatz zu den monosubstituierten Liganden, die im Bereich zwischen $\delta = 47.6$ und $\delta = 49.3$ liegen, im höheren Feld. Für die metallierten Verbindungen beobachtet man eine noch stärkere Verschiebung ins hohe Feld ($\delta = 45.39/45.83$). Im Gegensatz dazu erscheinen die Pyr 3-Kohlenstoffatome der Verbindungen 24 und 25 um bis zu 3 ppm im tieferen Feld, während die Kohlenstoffatome 1 des Pyridylrings ins hohe Feld hin verschoben sind. Diese Beobachtungen können im ^1H -NMR-Experiment nicht gemacht werden. Es ist keine wesentliche Verschiebung der Pyridylkohlenstoffatome zu erkennen.

Verbindung	22	23	24	25
Lösemittel	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H				
δ (CH ₃)		0.98	0.36-0.39	[a]
δ (CH ₂)		0.63	0.81-0.86	[a]
δ (CH ₂)	4.20	4.09	4.31-4.61	[a]
δ (Pyr2/4)	6.53/6.77	7.07/7.36	6.51-6.66	6.54/6.65
δ (Ph)	7.03-7.15 7.67-7.76		7.40-7.84	
δ (Pyr3)	6.93	7.58	7.08	7.08
δ (Pyr1)	8.37-8.41	8.46	8.30	8.33
¹³ C{ ¹ H}				
δ (CH ₃)		7.51	4.80/5.76	5.67
δ (CH ₂)		5.79	11.34/12.34	11.04
δ (CH ₂)	47.18	47.80	45.39	45.83
δ (Pyr 2)	120.89	121.35	122.22	121.90
δ (Ph)	127.96/129.51 135.55/136.91		128.11/129.46 134.92/135.32	
δ (Pyr 4)	121.20	122.24	123.31	122.28
δ (Pyr 3)	135.03	136.39	138.79	139.03
δ (Pyr 1)	149.08	149.43	147.81	147.72
δ (Pyr 5)	162.34	163.86	163.73	164.46

Tabelle 2.9: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen 22, 23, 24 und 25. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

[a]: keine eindeutige Zuordnung mehr möglich

2.2.2.4 Molekülstrukturen

Die Molekülstruktur von Verbindung 22, die Nummerierung der Atome, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in der Abbildung 2.16 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c in Form von farblosen Kristallen.

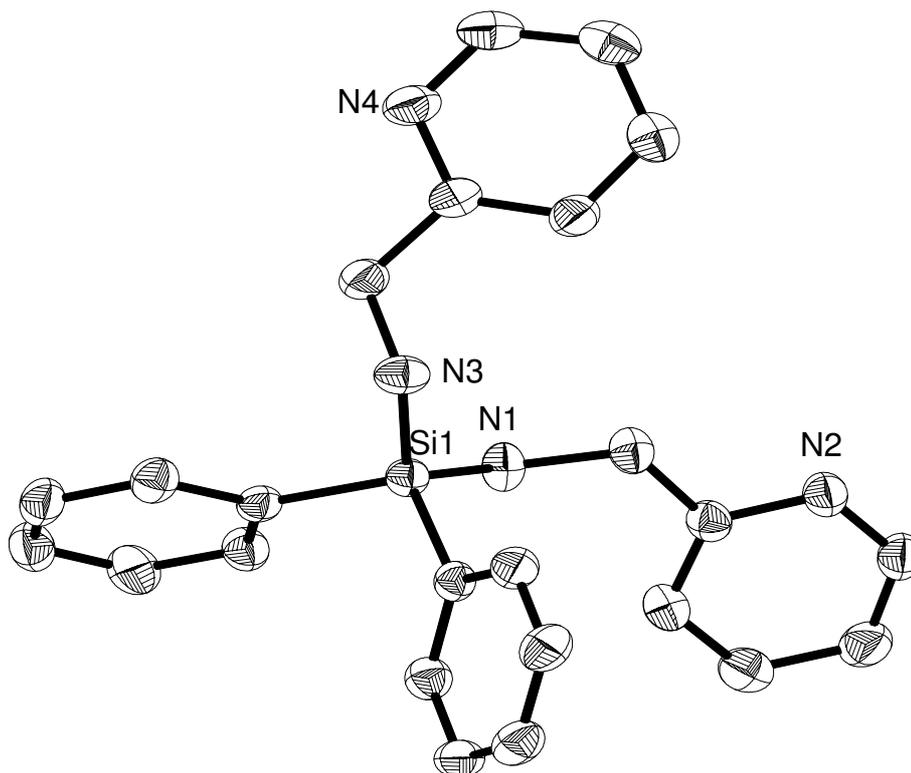


Abbildung 2.16: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 22. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Si1-N1 170.8(2), Si1-N3 170.2(2); Winkel [°]: Si1-N1-C1 124.2(2), Si1-N3-C7 122.5(2)

Durch die Bindung von zwei Pyridyleinheiten und zwei Phenylgruppen an das Siliciumatom ergibt sich für dieses eine tetraedrische Umgebung. Diese ist jedoch mit Winkeln, die zwischen $104.59(9)^\circ$ und $113.59(9)^\circ$ liegen, stark verzerrt. Die Pyridyleinheiten und die Phenylgruppen sind gegeneinander verdreht, sodass keine Spiegelebene vorhanden ist. Die beiden Aminomethylpyridyleinheiten bilden an den Stickstoffatomen N1 und N3 einen Winkel von $124.2(2)^\circ$ bzw. $122.5(2)^\circ$. Der Winkel am C1-Atom und C7-Atom mit $115.0(2)^\circ$ und $115.1(1)^\circ$ stimmt mit den Erwartungen überein. Dies gilt ebenfalls für die Silicium-Stickstoff-Abstände Si1-N1 mit 170.8(2) pm und Si1-N3 mit 170.2(2) pm.

Verbindung 24 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c als farblose Kristalle. Die Molekülstruktur, die Nummerierung der Atome, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.17 zusammengestellt, wobei die durch eine C2-Achse erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A (-x, y, -z+3/2) gekennzeichnet ist.

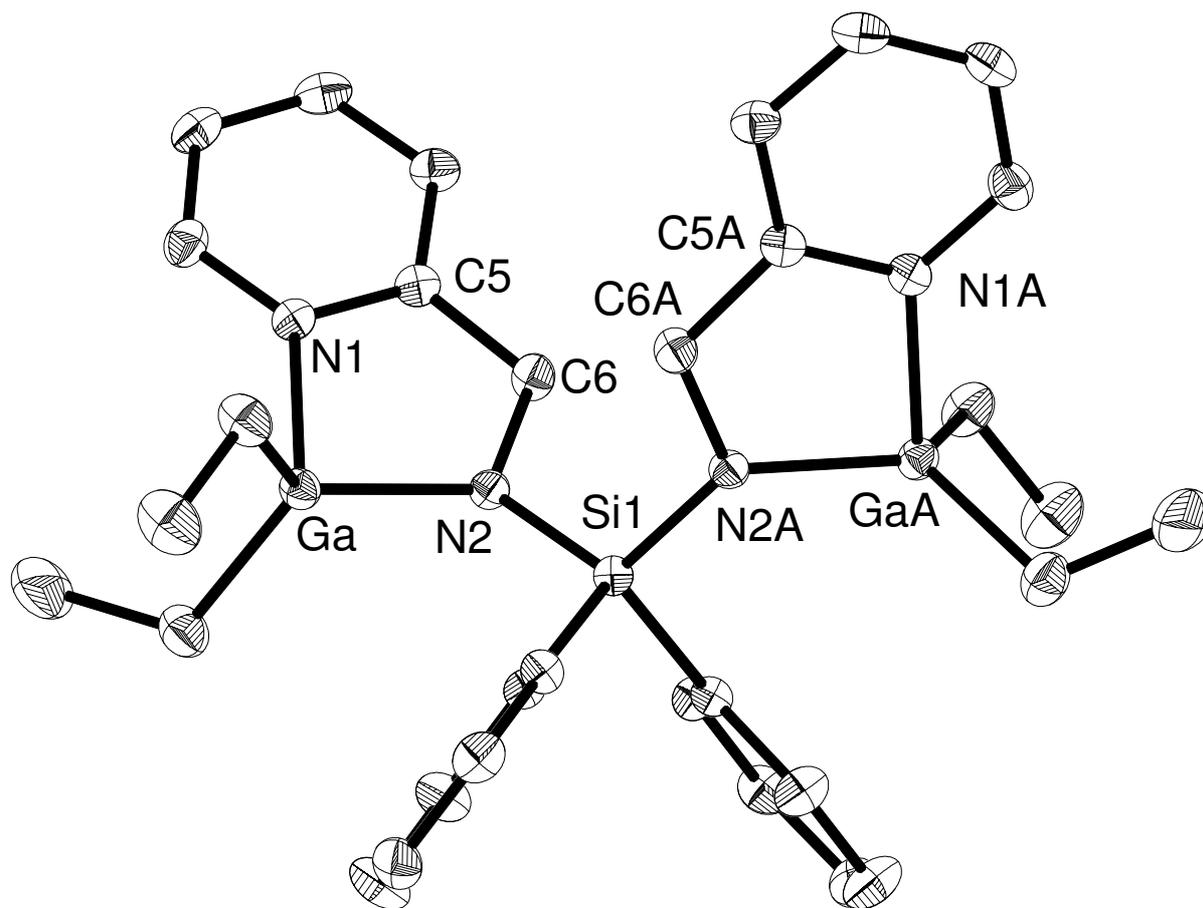


Abbildung 2.17: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 24. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x, y, -z+3/2$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga-N2 192.2(3), Ga-N1 207.8(3), N2-Si1 171.0(3), C5-C6 150.1(5), Ga-C15 197.4(4), Ga-C13 199.2(4); Winkel [°]: N1-Ga-N2 83.5(1), C6-N2-Ga 115.1(2), C6-N2-Si1 117.0(2), Si1-N2-Ga 125.0(2), C1-N1-C5 119.6(3), C5-N1-Ga 112.2(2), C1-N1-Ga 128.2(3), N2-C6-C5 112.4(3).

Die Stickstoffatome N1 und N2 des 2-Aminomethylpyridins bilden mit dem Ga-Atom einen fünfgliedrigen Ring. Die beiden Galliumatome befinden sich durch die Bindung zu den jeweils zwei Ethylgruppen und den beiden Stickstoffatomen (N1-Ga-N2 83.5(1)°) in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Die Ga-N2-Bindung ist mit 192.2(3) pm wegen der zusätzlichen elektrostatischen Anziehung deutlich kürzer als die Ga-N1-Bindung zum Pyridylrest (207.8(3) pm). Das Stickstoffatom N2 befindet sich in einer leicht verzerrten trigonalen Umgebung (Winkelsumme N2: 357°), das Stickstoffatom N1 liegt dagegen planar vor. Der N2-Si1-Abstand mit 171.0(3) pm bewegt sich in der Größenordnung der von *Westerhausen et al.* publizierten Verbindungen.^[104] Auffällig sind neben der relativ kurzen

Bindung C5-C6 mit 150.1(5) pm außerdem die relativ lange Bindung des Galliumatoms zu den Ethylgruppen mit einer Länge von 197.4(4) pm und 199.2(4) pm. Der verkleinerte Bindungswinkel N2-C6-C5 mit 112.4(3)° deutet auf eine erhöhte sterische Spannung im Molekül hin.

2.2.3 Umsetzung von Aminen mit Triethylalan

2.2.3.1 Einleitung

An Organoaluminiumkomplexen mit Stickstoffliganden besteht ein erhebliches Interesse auf Grund der vielfältigen strukturellen Eigenschaften, der Bindungsmöglichkeiten und der möglichen Verwendung für Werkstoffe als auch für die Katalyse. Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung von Dialkylamido-dialkylaluminium-Verbindungen als Precursoren bei der Abscheidung von Aluminiumnitrid unter Verwendung von Plasma-CVD-Methoden eine Alternative zum bisher eingesetzten Aluminiumchlorid darstellt.^[105,106] Die vorhandene Al-N- σ -Bindung kann als Baustein des zu bildenden Nitrids dienen, was durch die niedrigeren Abscheidungstemperaturen bestätigt wird.

Zur Darstellung von Aluminiumamiden gibt es zwei Möglichkeiten, einerseits durch die Reaktion von Alkalimetallamiden mit R_2Al-Cl -Verbindungen unter Abscheidung von Alkalimetallchloriden oder andererseits durch die Umsetzung von Aluminiumalkylen mit sekundären Aminen. Die entstehenden Amido-dialkylaluminium-Verbindungen sind abgesehen von einigen trimeren Derivaten^[107] meist dimer aufgebaut.^[108] Durch die Ausbildung von dativen Bindungen zwischen Aluminium und Stickstoff bildet sich ein stabiler viergliedriger Al_2N_2 -Ring. Befinden sich an den Aluminium- bzw. Stickstoffatomen verschiedene Alkylgruppen, so besteht die Möglichkeit, dass sich *cis*- und *trans*-Isomere bilden (Abbildung 2.18).

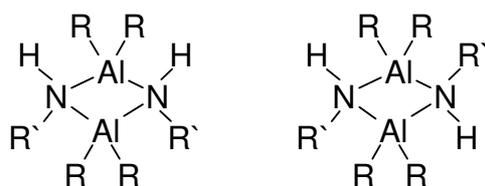
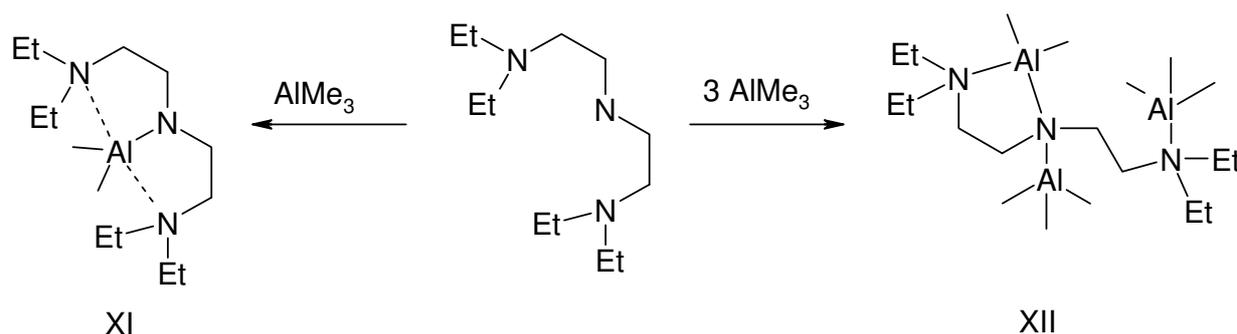


Abbildung 2.18: *cis*- und *trans*-Isomere

Sieler et al. stellten jedoch fest, dass weder Reaktionstemperaturen noch Lösemittel einen Einfluß auf das Isomerenverhältnis haben.^[109] Es hat sich allerdings gezeigt, dass sterische Einflüsse eine Rolle bei der Bildung des Al_2N_2 -Vierrings spielen. Während sich mit sterisch anspruchsvollen Resten wie *tert*Butyl-^[110], Phenyl-^[111] als auch Adamantylgruppen^[112] bevorzugt die *trans*-Form bildet, gelang durch Umsetzung von Trimethylalan mit Isopropylbenzylamin bzw. 2-(Aminomethyl)pyridin die Isolierung der *cis*-Formen.^[113,114]

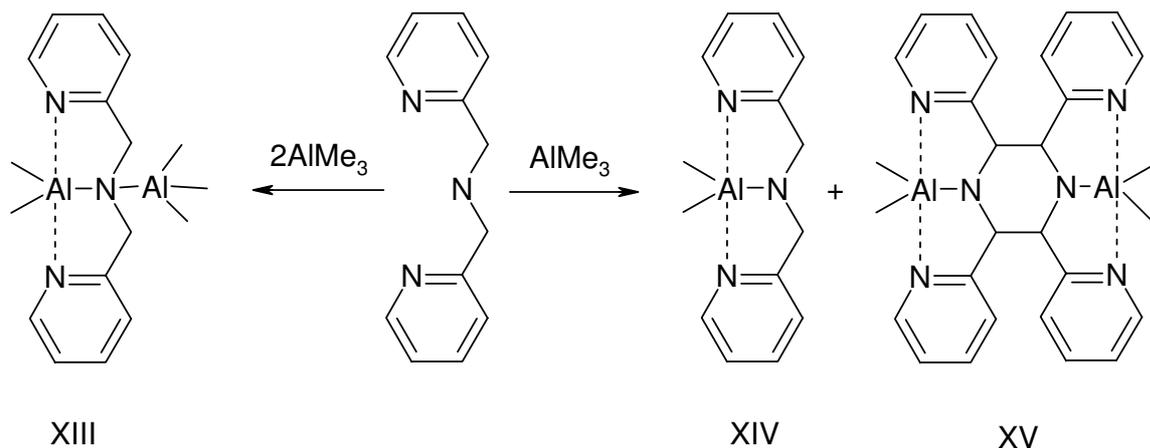
Die Arbeiten beschränkten sich hauptsächlich auf einzählige und zweizählige Liganden^[115,116], und nur wenige Alkylaluminiumkomplexe von mehrzähligen Liganden waren bekannt.^[117] Im Jahre 1994 beschäftigten sich *Wang et al.* mit mehrzähligen Liganden, die sich auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften and strukturellen Fähigkeiten deutlich von den aliphatischen Amidokomplexen unterscheiden.^[118,119]

Abhängig von der Stöchiometrie werden bei der Umsetzung von Tetraethyldiethylentriamin mit Trimethylalan zwei unterschiedliche Aluminiumamidokomplexe erhalten. Die einkernige Verbindung XI entsteht bei äquimolarer Umsetzung. Wird dagegen ein Überschuss an Triethylalan eingesetzt, entsteht der dreikernige Komplex XII.



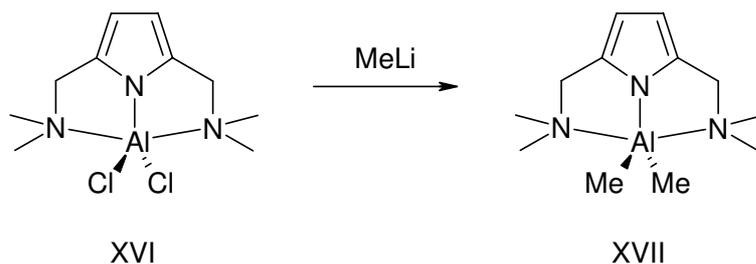
Gleichung 2.24: Reaktion von Tetraethyldiethylentriamin mit Trimethylalan im Verhältnis 1:1 und im Überschuss.

Bei der Umsetzung des Bis(2-pyridylmethyl)amins mit Trimethylalan entsteht bei äquimolarem Umsatz die einkernige Verbindung XIV. In geringer Ausbeute erhält man außerdem die methylenverbrückte Verbindung XV. Erst bei der Umsetzung im Verhältnis 1:2 entsteht der zweikernige Komplex XIII.^[118]



Gleichung 2.25: Umsetzung des dreizähligen Liganden Bis(2-pyridylmethyl)amin mit Trimethylalan im Verhältnis 1:1 und 1:2.

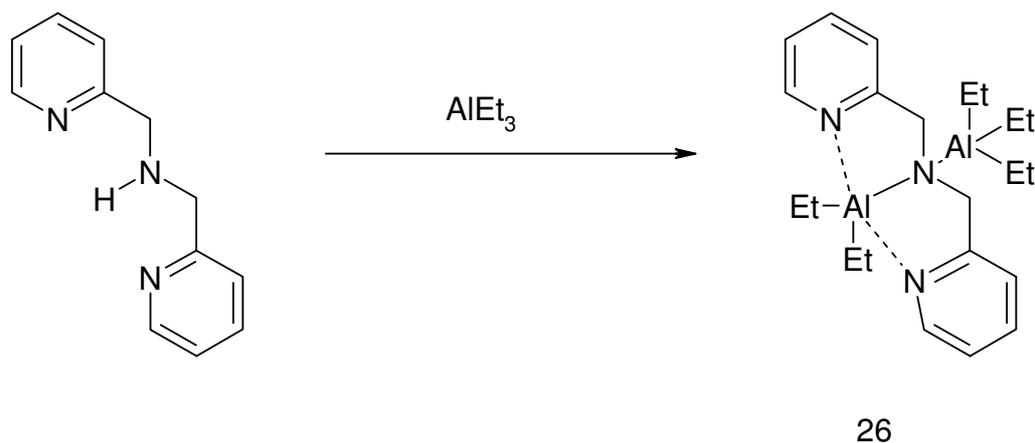
Huang et al. erhielten durch Umsetzung von Aluminiumtrichlorid mit der Lithiumverbindung des dreizähligen Bis[(2-dimethylamino)ethyl]pyrrol den einkernigen Komplex XVI. Durch Umsetzung mit Methyllithium wurde die methylierte Verbindung XVII erhalten.^[120]



Gleichung 2.26: Umsetzung der einkernigen Verbindung XVI mit Methyllithium zur Verbindung XVII.

2.2.3.2 Synthese

Bei der Umsetzung des Bis(2-pyridylmethyl)amins mit Triethylalan bildet sich bei Raumtemperatur der zweikernige Komplex 26. Trotz des äquimolaren Umsatzes der beiden Edukte lässt sich nur Verbindung 26 nachweisen, somit bleibt nicht umgesetztes Bis(2-pyridylmethyl)amin in Lösung zurück (Gleichung 2.27). *Westerhausen et al.* konnten bei der Umsetzung des Bis(2-pyridylmethyl)amins mit Triethylgallan ebenfalls beobachten, dass sich ausschließlich der zweikernige Komplex bildet.^[121]



Gleichung 2.27: Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin mit Triethylaluminium.

Bei der Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit Trimethylaluminium kann es auf Grund der Chelatisierung des Aluminiumatoms durch die beiden Stickstoffatome des Aminomethylpyridins nicht zu einem Aufbau von polymeren Strukturen kommen. Deswegen wurde als Alternative 4-Aminomethylpyridin verwendet. Durch das Pyridylstickstoffatom in Position 4 kann keine Bindung an das gleiche Aluminiumatom eingegangen werden. Somit besteht die Möglichkeit, dass es zum Aufbau polymerer Strukturen mittels interdimerer Al-N-Bindungen kommt (Abbildung 2.19).^[122]

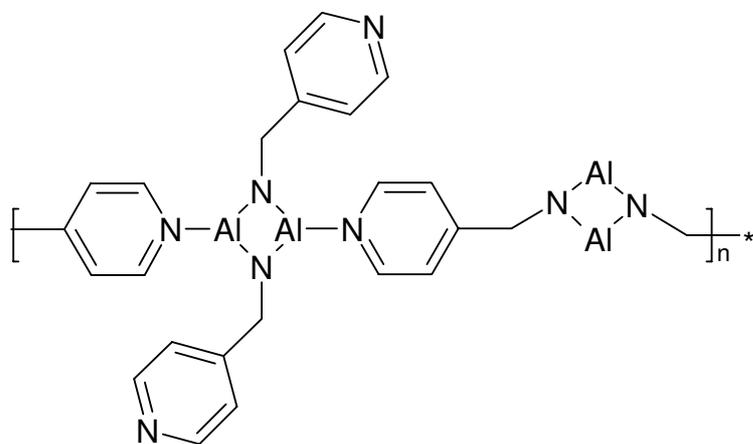
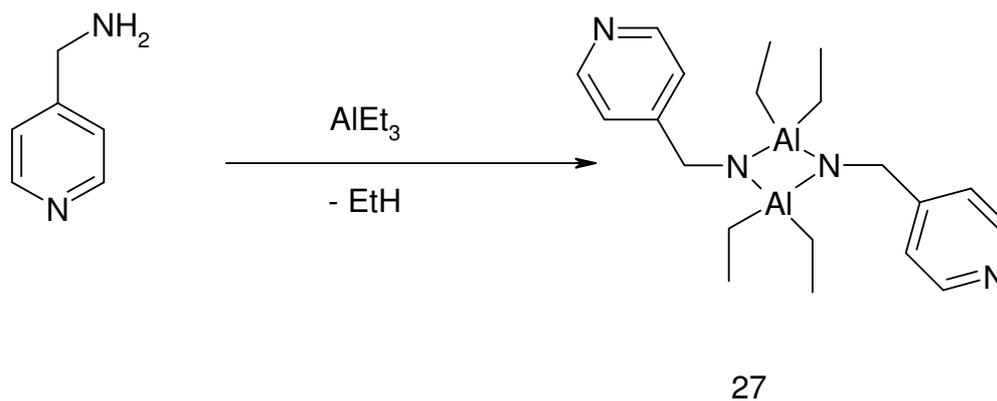


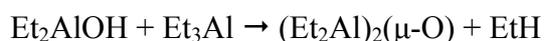
Abbildung 2.19: Möglicher Aufbau einer polymeren Struktur

Bei der Umsetzung von Triethylalan mit 4-Aminomethylpyridin bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1 entsteht unter Abspaltung von Ethan nur die dimere Verbindung 27 und nicht die vorgeschlagene polymere Verbindung. Es kommt zu keiner weiteren Koordination eines Aluminiumatoms an den Pyridylstickstoff.



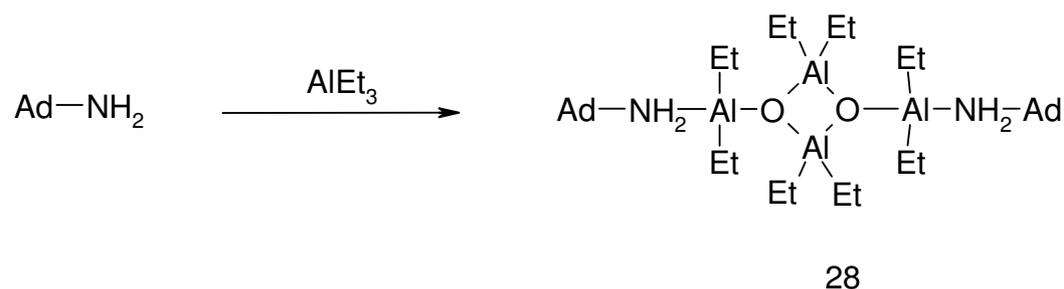
Gleichung 2.28: Umsetzung von 4-Aminomethylpyridin mit Triethylaluminium im Verhältnis 1:1.

Bei der Umsetzung von Triethylaluminium mit Adamantylamin kam es nicht zu der erwarteten Bildung des Al_2N_2 -Vierrings. Durch Hydrolyse des Triethylalans entsteht zunächst der Diethylaluminiumhydroxidkomplex. Durch Weiterreaktion mit einem weiteren Äquivalent Triethylalan entsteht unter Bildung von Ethan eine sauerstoffverbrückte Verbindung (Gleichung 2.29).



Gleichung 2.29: Hydrolyse des Triethylaluminiums.

Durch Zugabe des hydrolysierten Triethylalans zu einer Lösung von Adamantylamin in Toluol kommt es zu einer Koordination des Aluminiumatoms an den Aminstickstoff, wobei man Verbindung 28 erhält (Gleichung 2.30).



Gleichung 2.30: Die Umsetzung von Adamantylamin mit Triethylalan führt durch Hydrolyse des Triethylaluminiums zu Verbindung 28.

2.2.3.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung 26 und 27 sind in Tabelle 2.10 dargestellt.

Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung von Verbindung 26 können ebenfalls wie bei der analogen Galliumverbindung drei chemisch verschiedene Ethylgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:3 beobachtet werden.^[121] Die beiden Methylenprotonen am C6-Atom sind ebenfalls nicht mehr chemisch äquivalent, sodass ein AB-Spektrum vorliegt. Anhand der Spektren kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung 26 auch in Lösung wie angegeben vorliegt. Dissoziationsprozesse und die Inversion des amidischen Stickstoffatoms mit einer Wanderung der AlEt_3 -Gruppe zur anderen Molekülseite sind sehr langsam auf der NMR-Zeitskala. Dadurch weisen die beiden Ethylgruppen der AlEt_2 -Einheit als auch die beiden Wasserstoffatome an C6 verschiedene chemische Umgebung auf. Aus der in Abbildung 2.20 dargestellten Newman-Projektion wird die Situation verdeutlicht. Während der eine Substituent sich auf derselben Seite wie das AlEt_3 -Fragment befindet, sind die anderen Reste auf der Seite der Pyridyl-Gruppen.

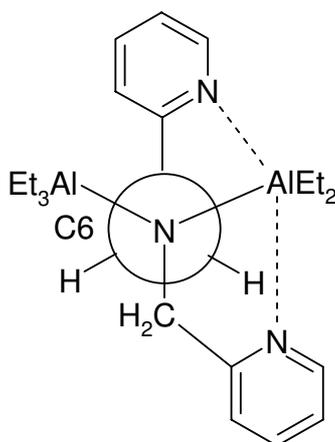


Abbildung 2.20: Die Newman-Projektion entlang der N2-C6 Bindung verdeutlicht die chemisch verschiedene Umgebung für die beiden Protonen am C6-Atom der Verbindung 26.

Im Protonenspektrum der Verbindung 27 erscheinen zwei unterschiedliche Ethylgruppen, diese sind chemisch nicht mehr äquivalent, was durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Die Methylenprotonen bei $\delta = 3.40$ und die Protonen der Pyridyleinheit erscheinen im erwarteten Bereich. Diese Beobachtungen können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bestätigt werden.

Verbindung	26	$C_{22}H_{37}N_3Ga_2$ [118]	27
Lösemittel	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6
1H			
$\delta(\underline{C}H_2CH_3)$	-0.34/0.13 0.97	-0.05/0.30 1.07	0.01 0.39
$\delta(CH_2\underline{C}H_3)$	0.74/1.14 1.71	0.95/1.23 1.67	1.19/1.43
$\delta(CH_2)$	3.85/4.47	3.55/4.38	3.40
$\delta(\text{Pyr } 2)$	6.47	6.57	6.58
$\delta(\text{Pyr } 4)$	6.54	6.69	
$\delta(\text{Pyr } 3)$	6.88	7.00	
$\delta(\text{Pyr } 1)$	8.26	8.15	8.39
$^{13}C\{^1H\}$			
$\delta(\underline{C}H_2CH_3)$	0.56/1.31 8.80	1.9/2.6 7.3	0.56/1.34
$\delta(CH_2\underline{C}H_3)$	11.21/11.68 12.47	11.9/12.1 12.6	9.42/10.36
$\delta(CH_2)$	56.68	59.1	45.33
$\delta(\text{Pyr } 2)$	121.56	121.7	122.08
$\delta(\text{Pyr } 4)$	122.92	122.6	
$\delta(\text{Pyr } 3)$	138.79	137.9	
$\delta(\text{Pyr } 1)$	144.66	145.2	149.36
$\delta(\text{Pyr } 5)$	157.40	157.4	151.58

Tabelle 2.10: Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen 26 und 27. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Für Verbindung 28 erscheinen sowohl im 1H - als auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Experiment die Ethylgruppen ($\delta = 0.12/1.37$ und $\delta = 1.89/9.68$) als auch die Adamantylgruppen im zu erwartenden Bereich.

2.2.3.4 Molekülstrukturen

Verbindung 26 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ in Form von farblosen Kristallen. Die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema so wie ausgewählte Bindungslängen und -winkel des zweikernigen Komplexes 26 sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

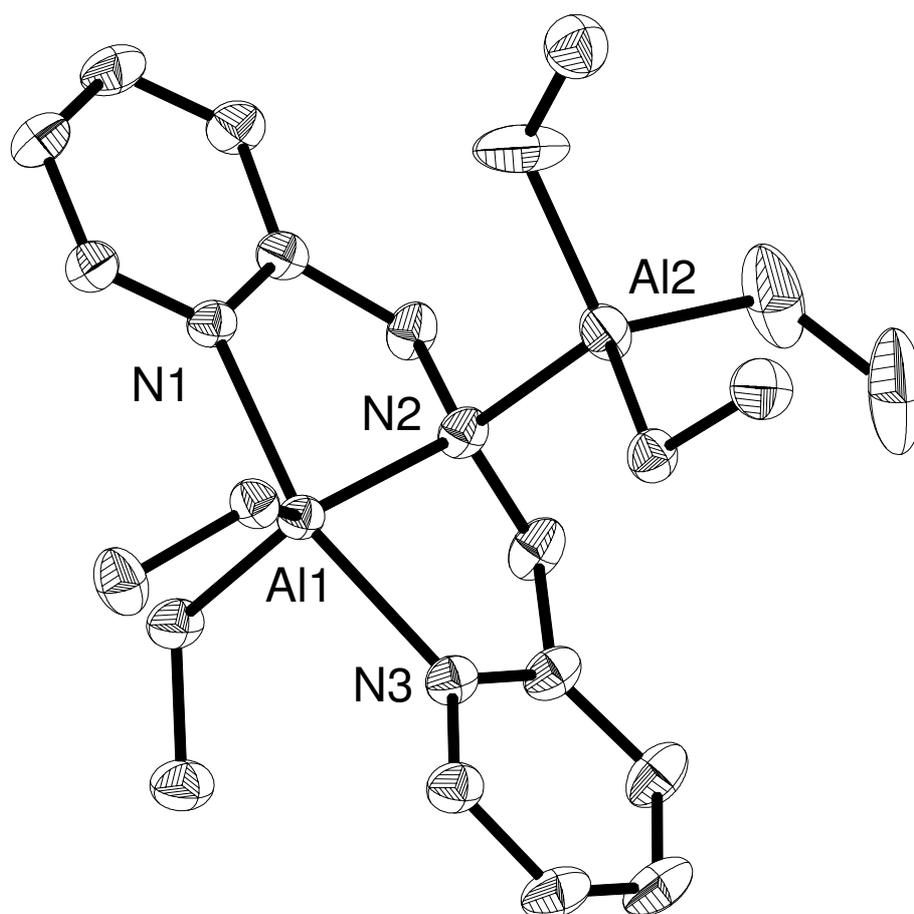


Abbildung 2.21: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 26. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fehlordnung wird nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al1-N2 200.1(2), Al1-N1 209.0(2), Al1-N3 211.5(2); Winkel [°]: N1-Al1-N3 159.41(9), Al1-N2-Al2 114.5(1), C6-N2-C7 108.2(2)

Während das Atom Al2 verzerrt tetraedrisch koordiniert ist, befindet sich das Aluminiumatom Al1 in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre, in der sich die beiden Pyridylgruppen in den axialen Positionen befinden. Der axiale N1-Al1-N3-Winkel von

159.41(9)° weicht auf Grund des geometrischen Zwangs der beiden verknüpften Fünfringe deutlich von 180° ab.

Die äquatoriale Al1-N2-Bindung liegt bei 200.1(2) pm, dagegen sind die Abstände Al1-N1 und Al1-N3 mit 209.0(2) pm und 211.5(2) pm deutlich vergrößert. Diese Bindungsparameter lassen sich unter der Annahme der sp^2 -Hybridisierung des Al1-Atoms verstehen, wobei diese Hybridorbitale die äquatorialen Bindungen ausbilden. Für die hierzu senkrecht angeordnete N1-Al1-N3-Einheit steht am Aluminiumatom ein p_z -Orbital zur Verfügung, das mit den Pyridyl-Resten eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung ausbildet, was sowohl die Geometrie als auch die vergrößerten Al1-N1 und Al1-N3 Abstände erklärt.

Das die beiden Aluminiumatome verbrückende Stickstoffatom N2 ist verzerrt tetraedrisch von den beiden Aluminiumatomen (114.5(1)°) und den beiden Pyridylresten (108.2(2)°) koordiniert.

Auf Grund der C_s -Symmetrie des Moleküls, welche auch in Lösung erhalten bleibt, sind die beiden Ethylgruppen am Al1-Atom und die beiden Methylgruppen nicht mehr äquivalent. Deswegen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei verschiedene Ethylgruppen im Verhältnis 1:1:3 zu sehen.

Verbindung 27 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Kristallen. Die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.22 zusammengestellt, wobei die durch ein Inversionszentrum erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A (-x, -y+1, -z+1) gekennzeichnet ist.

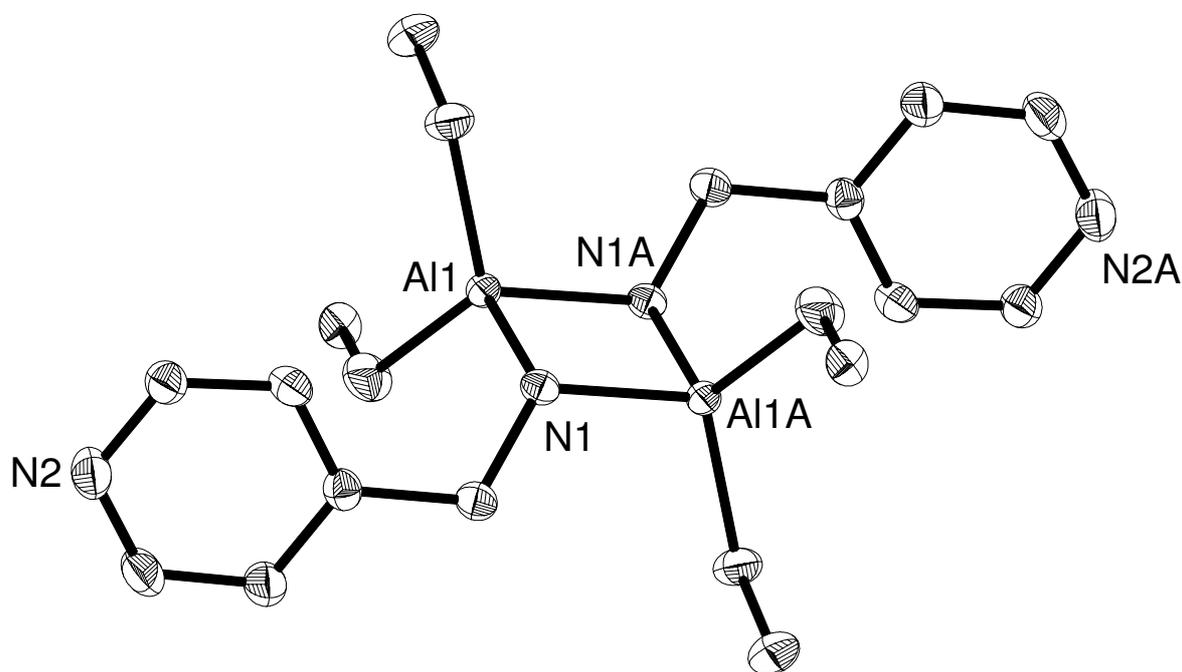


Abbildung 2.22: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 27. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x, -y+1, -z+1$) gekennzeichnet. Fehlordnung wird nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al(1)-Al(1A) 280.6(2), Al(1)-N(1A) 194.9(4), Al(1)-N(1) 196.2(4); Winkel [°]: Al(1A)-N(1)-Al(1) 91.7(2), N(1A)-Al(1)-N(1) 88.4(2)

Verbindung 27 enthält zwei Al-Atome, die über zwei N-Atome überbrückt sind und den zentralen, planaren Al_2N_2 -Vierring mit einem Al(1)-Al(1A) Kontaktabstand von 280.6(2) pm bilden. Dieser ist nahezu rechtwinklig mit Al(1A)-N(1)-Al(1) $91.7(2)^\circ$ und N(1A)-Al(1)-N(1) $88.4(2)^\circ$ und zeigt mit 194.9(4) pm für Al(1)-N(1A) und 196.2(4) pm für Al(1)-N(1) nur unerhebliche Abweichung von einem Quadrat. Jedes der beiden Aluminiumatome ist sowohl vom Stickstoffatom des 4-Aminomethylpyridins als auch von den beiden Ethylgruppen koordiniert, sodass sich das Aluminiumatom in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre befindet. Die Stickstoffatome N(1) und N(1A) sind von den beiden Aluminiumatomen, dem Pyridylrest und einem Wasserstoffatom verzerrt tetraedrisch

koordiniert. Die Struktur 27 besitzt ein Inversionszentrum. Die beiden Wasserstoffatome an den Stickstoffatomen stehen zueinander in trans-Stellung. Der Al-N-Abstand liegt mit 194.9(4) pm im Bereich, der für Bindungen mit äquivalenten dativen und kovalenten Anteilen mit 195 pm angegeben wird.^[123]

Die Verbindung 28 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Kristallen. Die Molekülstruktur von 28 und deren ausgewählte Strukturparameter sind in Abbildung 2.23 wiedergegeben, wobei die durch ein Inversionszentrum erzeugten Atome durch den nachgestellten Großbuchstaben A (-x, -y, -z+1) gekennzeichnet sind.

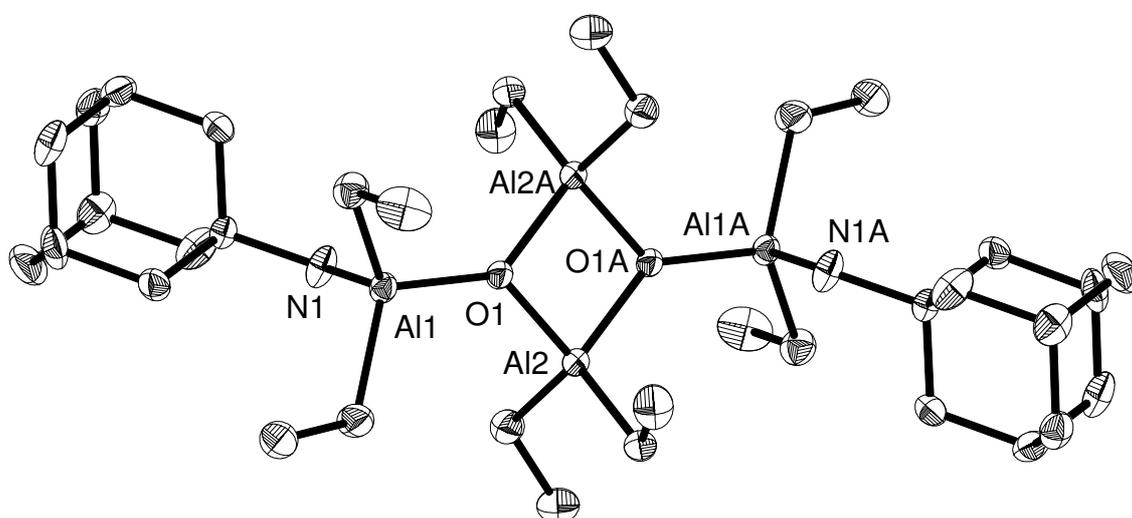


Abbildung 2.23: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 28. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: -x, -y, -z+1) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Al2-O1A 182.4(1), Al2-O1 183.0(1), Al1-O1 177.4(1), Al2-Al2A 266.7(1), Winkel [°]: O1-Al2-O1A 86.20(6), Al2-O1-Al2A 93.80(6), O1-Al1-N1 94.65(7).

Das zentrale Strukturelement wird durch den Al₂O₂-Vierring gebildet. Dieser ist mit Winkeln von O1-Al2-O1A 86.20(6)° und Al2-O1-Al2A 93.80(6)° und Bindungslängen Al2-O1A von 182.4(1) pm und Al2-O1 von 183.0(1) pm annähernd quadratisch. Der planare Sauerstoff ist von drei Aluminiumatomen koordiniert, wobei die Al2-O1-Abstände im Ring um 5 pm länger sind als die exocyclischen Al1-O1-Abstände mit 177.4(1) pm. Die endocyclischen Abstände liegen im Bereich für Al₂O₂-Ringstrukturen.^[124] Dagegen sind die exocyclischen Bindungen

länger als für dreifach-koodinierte Aluminiumatome bisher beobachtet wurde.^[125] Die Al2-Atome sind durch die beiden Ethylgruppen und die beiden Sauerstoffatome koordiniert, sodass sich eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre ergibt. Der Kontaktabstand Al2-Al2 von 266.8(1) pm ist deutlich kürzer als in Verbindung 27. Die Al1-Atome befinden sich ebenfalls in einer tetraedrischen Koordination, sie werden von den beiden Ethylgruppen, dem Sauerstoffatom des Vierrings und dem Aminstickstoff N1 koordiniert. Während sich das Aluminium-Sauerstoff-Fragment in einer Ebene befindet ist der O-Al1-N1-Winkel mit 94.65(7)° nahezu rechtwinklig dazu.

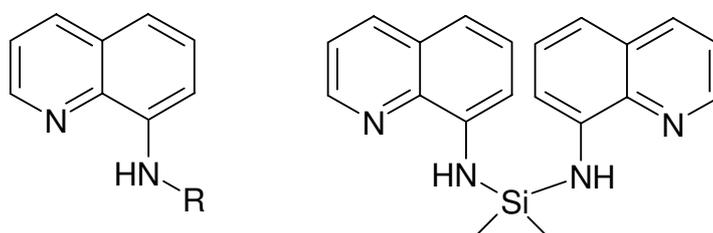
2.2.4 Derivatisierung des Aminochinolins

2.2.4.1 Einleitung

Bei den Metallkomplexen der 8-Aminochinoline handelt es sich um eine in vielen Bereichen interessante Verbindungsklasse. Ein besonders großes Interesse besteht an den Übergangsmetallkomplexen der Amide. Diese zeichnen sich durch ihre vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten aus, die von industriellen Prozessen^[126] bis hin zu biologischen und biomimetischen Systemen reichen.^[127]

Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Resten wie z.B. trialkylsubstituierten 8-Aminochinolinen gelang es *Lee et al.* Übergangsmetallamidokomplexe zu stabilisieren.^[128]

Bei den silylsubstituierten 8-Aminochinolinen ist neben dem N-(Trimethylsilyl)-8-aminochinolin und N-(tert-Butyl-dimethylsilyl)-8-aminochinolin (XVIII) außerdem das N,N'-Bis(8-aminochinolin)dimethylsilan (XIX) bekannt (Abbildung 2.24).^[129]



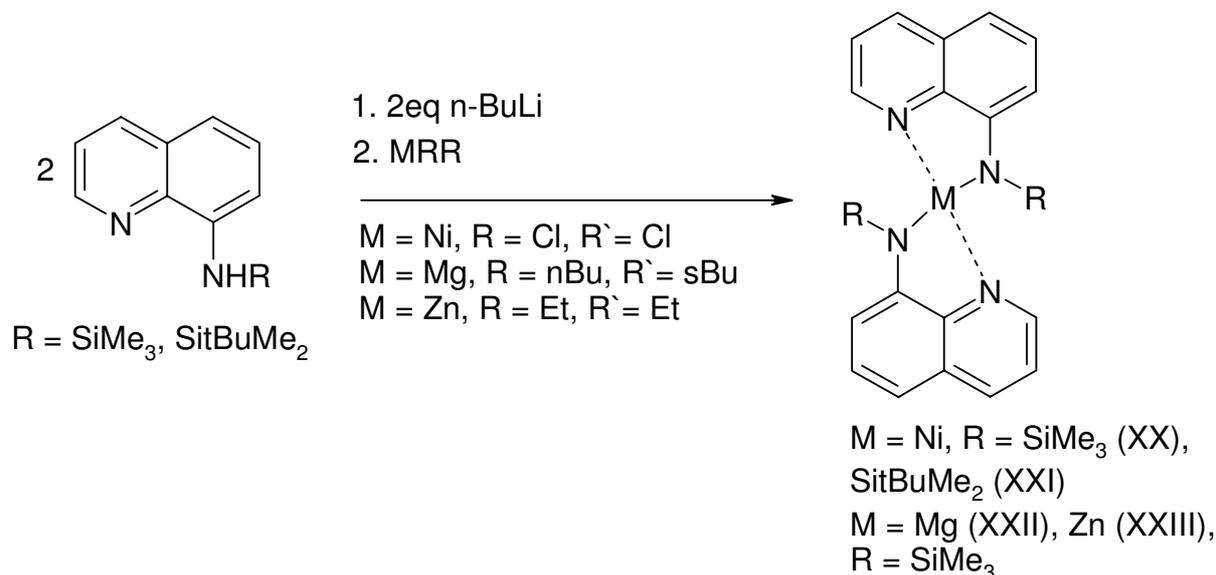
R = SiMe₃, SiMe₂tBu (XVIII)

XIX

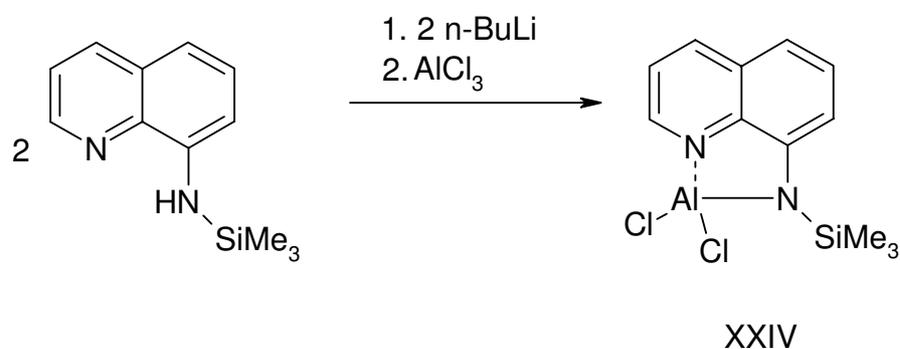
Abbildung 2.24: Monosubstituiertes und dialkylsilylverbrücktes 8-Aminochinolin.

Durch die Umsetzung von NiCl₂ mit den lithiierten Verbindungen N-(trimethylsilyl-) und N-(tert-Butyl-dimethylsilyl)-8-aminochinolin entstanden die 1:2 Komplexe XX und XXI. *Engelhardt et al.* konnten neben den thermisch stabilen Magnesium- XXII und Zinkamiden

XXIII durch die Umsetzung von N-(Trimethylsilyl)-8-aminochinolin mit n-Butyllithium und Aluminium(III)chlorid den 1:1 Komplex XXIV synthetisieren (Gleichung 2.31).^[130]

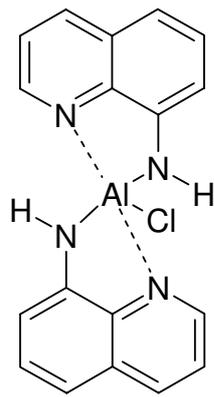


Gleichung 2.31: Darstellung der 1:2 Komplexe XX, XXI, XXII, XXIII durch Lithiierung der silylsubstituierten Liganden und anschließender Umsetzung mit Nickel(II)chlorid bzw. durch direkte Umsetzung des Liganden mit Dialkylmagnesium und Diethylzink.

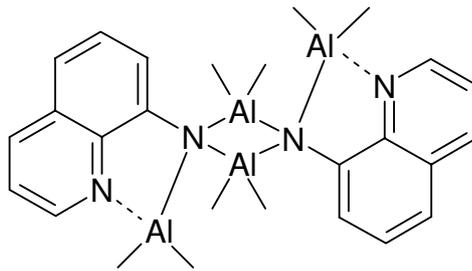


Gleichung 2.32: Darstellung des 1:1 Komplexes XX durch Umsetzung von N(Trimethylsilyl)-8-aminochinolin mit n-Butyllithium und Aluminium(III)chlorid.

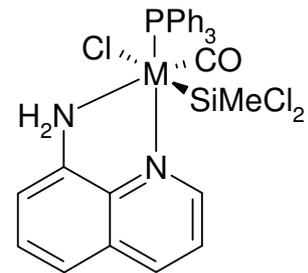
Literaturbekannt sind außerdem Metallkomplexe des unsubstituierten 8-Aminochinolins. Beispiele hierfür sind die von *Engelhardt et al.* hergestellte Verbindung XXV, die durch Lithiierung des 8-Aminochinolins und anschließender Umsetzung mit Aluminium(III)chlorid erhalten wird.^[131] *Trepanier et al.* erhielten durch Umsetzung des 8-Aminochinolins mit Trimethylalan im Verhältnis 1:2 den Komplex XXVI.^[132]



XXV



XXVI



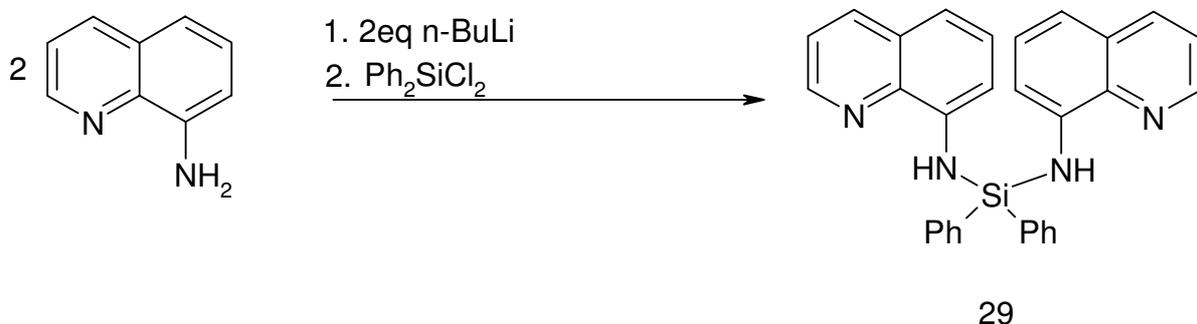
M = Os (XXVII), Ru (XXVIII)

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

Die Reaktion der Dichlordimethylsilylkomplexe des Rutheniums und Osmiums mit einem Äquivalent 8-Aminochinolin führte zu den stabilen Übergangsmetallaminokomplexen XXVII und XXVIII. Der Aminochinolinligand fungiert hier als zweizähniger Komplexligand unter Abspaltung von Triphenylphosphan.^[133]

2.2.4.2 Synthese

Die Darstellung der verbrückten Aminochinoline erfolgt über die Lithiierung der 8-Aminochinoline bei -78°C mit n-Butyllithium und der anschließenden Metathese mit Diphenyldichlorsilan in Toluol. Man erhält so das Bis(8-aminochinolin)-diphenylsilan (29).



Gleichung 2.33: Syntheseweg zur Darstellung der silylverbrückten Verbindung 29.

2.2.4.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung 29 sind der Tabelle 2.11 zu entnehmen.

Verbindung	29	XIX	XVIII
		[129]	[134]
Lösemittel	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹ H			
δ (CH ₃)		-0.41	
δ (NH)	4.82	4.66	6.69
δ (Aromaten)	6.58-8.60	6.70-8.59	6.69-8.59
¹³ C{ ¹ H}			
δ (CH ₃)		-1.17	
δ (Chin 9)	109.45	109.55	109.9
δ (Chin 8)	116.54	110.95	115.0
δ (Chin 7)	121.16	115.98	121.1
δ (Chin 6)	127.74	121.33	127.5
δ (Chin 5)	128.35	129.23	129.1
δ (Ph)	128.52/129.12 130.28/134.75		
δ (Chin 4)	135.97	136.00	135.8
δ (Chin 3)	139.79	139.98	140.0
δ (Chin 2)	144.01	144.80	146.0
δ (Chin 1)	147.25	146.94	146.8
²⁹ Si{ ¹ H}			
δ (SiR ₂)	-30.96		6.8

Tabelle 2.11: Vergleich der NMR-Parameter der Verbindungen 29 mit dem Dimethylsilylverbrückten 8-Aminochinolin (XIX) und der monosubstituierten Verbindung XVII. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur geringe Unterschiede bei den Verschiebungen des Chinolinrestes. Auffallend ist hier jedoch die Verschiebung des Protons am Stickstoff, welches für die monosubstituierten 8-Aminochinoline eine deutliche Tieffeldverschiebung um

2 ppm zeigt. Während die meisten Verschiebungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum im selben Bereich liegen, gibt es dennoch bei einigen Resonanzen der Ringkohlenstoffatome des Chinolinsystems Unterschiede. Insbesondere die Chinolinkohlenstoffatome C8/C7 und C6 der Verbindung 29 unterscheiden sich von der Methylsubstituierten-Verbindung XIX. Sie sind um bis zu 6 ppm tieffeldverschoben. Dagegen stimmen die Resonanzen mit der monosubstituierten Verbindung gut überein.^[134] Auffallend ist hierbei nur die Hochfeldverschiebung des C2-Kohlenstoffs um 2 ppm. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment von Verbindung 29 ist die Silylgruppe bei $\delta = -30.96$ zu beobachten, sie ist im Vergleich zum Monosubstituierten 8-Aminochinolin mit $\delta = 6.8$ sehr stark zu hohem Feld hin verschoben.

2.2.4.4 Molekülstruktur

Verbindung 29 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von farblosen Kristallen. Die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.26 zusammengestellt.

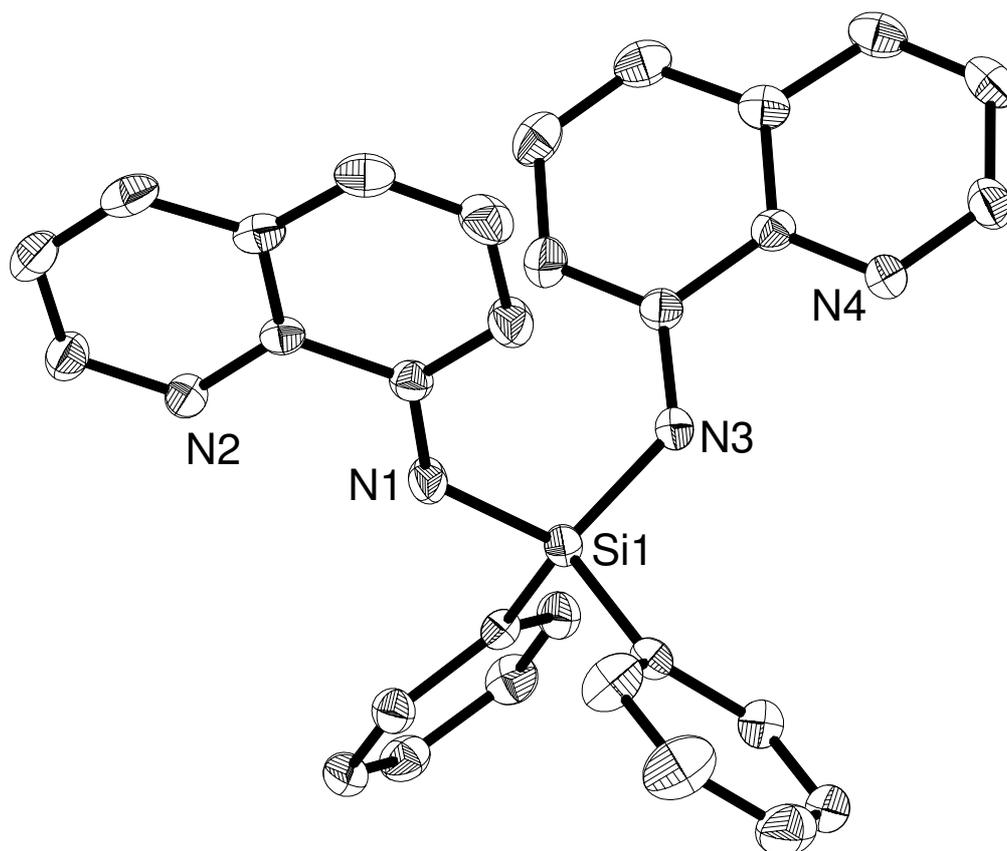


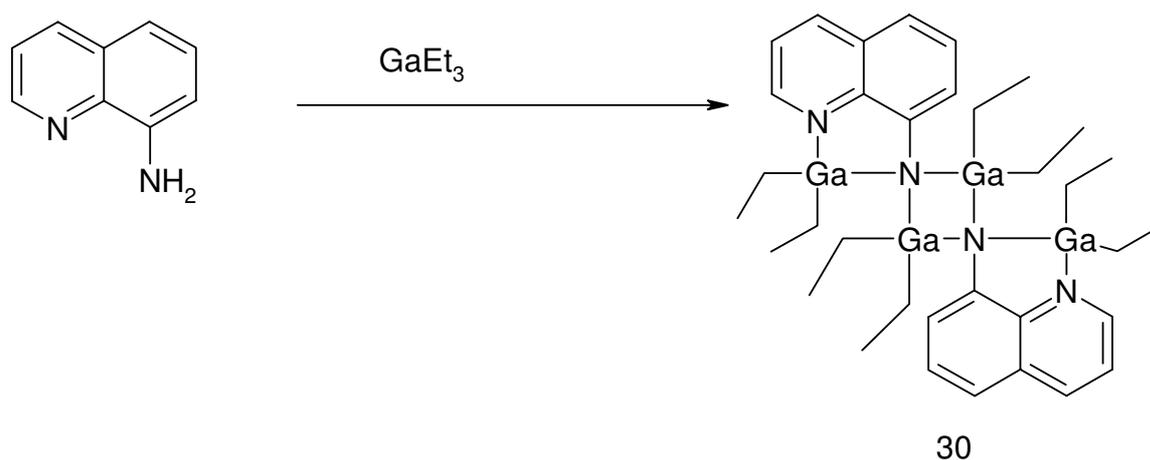
Abbildung 2.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 29. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N1-Si1 172.4(1), N3-Si1 171.5(1); Winkel [°]: N1-Si1-N3 111.64(7), C19-Si1-C25 111.61(7), N3-Si1-C19 112.79(7), N1-Si1-C19 103.68(7), N3-Si1-C25 104.05(7), C-N1-Si1 132.0(1), C-N3-Si1 131.2(1).

Das zentrale Siliciumatom wird von den beiden Phenylgruppen und den beiden Stickstoffatomen des 8-Aminochinolinliganden koordiniert. Es ergibt sich somit eine tetraedrische Koordinationssphäre für das Siliciumatom Si1, die jedoch mit Winkeln von $103.68(7)^\circ$ (N1-Si1-C19) bzw. 104.05° (7) (N3-Si1-C25) als auch $111.64(7)^\circ$ für die N-Si-N Bindung und $111.61(7)^\circ$ für die C-Si-C Bindung stark verzerrt ist. An den Stickstoffatomen N1 bzw. N3 liegt ein Winkel von $132.0(1)^\circ$ bzw. $131.2(1)^\circ$ vor. Die N1-Si1- und N3-Si1-Abstände mit 172.4(1) pm und 171.5(1) pm liegen im Bereich beobachteter Werte.^[135]

2.2.5 Reaktionen der substituierten und unsubstituierten 8-Aminochinoline mit Metallalkylen und –amiden

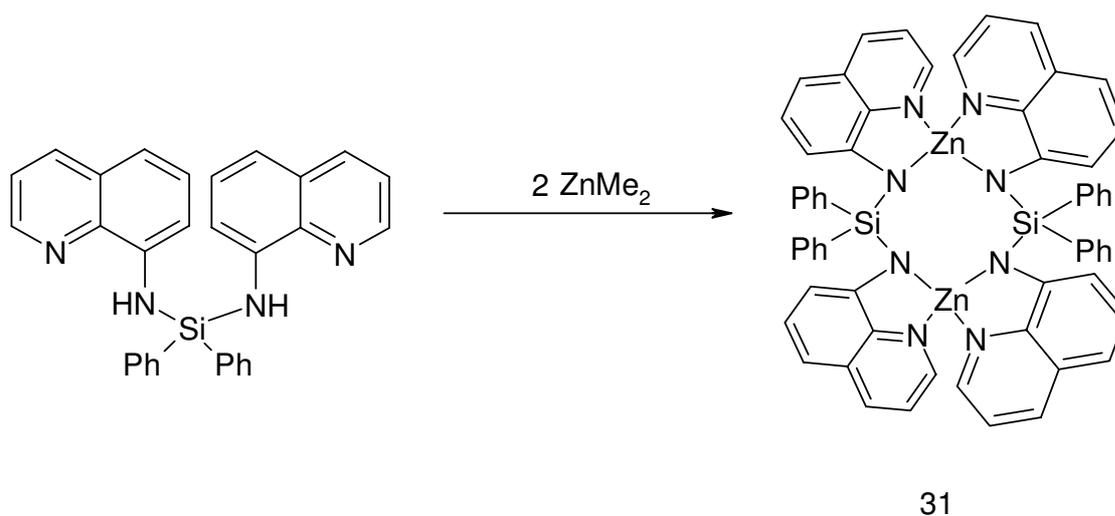
2.2.5.1 Synthese

Setzt man das unsubstituierte 8-Aminochinolin mit Triethylgallan im Verhältnis 1:2 um, so erhält man die metallierte Verbindung 30 (Gleichung 2.34).



Gleichung 2.34: Umsetzung des unsubstituierten 8-Aminochinolin mit Triethylgallan im Verhältnis.

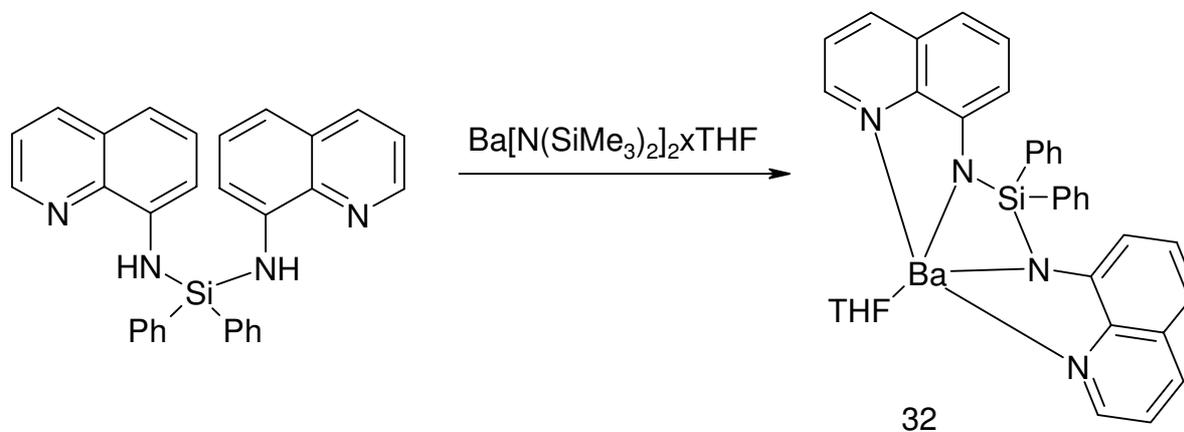
Bei der Umsetzung der Verbindung 29 mit Dimethylzink erhält man die metallierte Verbindung 31, bei der beide Methylgruppen am Dimethylzink bereits bei Raumtemperatur abgespalten werden und sich somit eine Zink-Stickstoffbindung ausbildet (Gleichung 2.35).



Gleichung 2.35: Metallierung von Verbindung 29 mit Dimethylzink.

Setzt man dagegen Verbindung 29 mit Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] um, so entsteht der metallierte Komplex 32. Unter Abspaltung der beiden Amidgruppen am Barium und der

Protonen der Amidgruppe entsteht eine neue Barium-Stickstoffbindung. Somit ist das Bariumatom an vier Stickstoffatome koordiniert, eine zusätzliche Koordination erfolgt durch ein Molekül THF, welches aus dem Edukt stammt (Gleichung 2.36).



Gleichung 2.36: Umsetzung des phenylverbrückten 8-Aminochinolin mit Bariumbis[bis(trimethylsilyl)amid] (Ausschnitt aus dem entstehenden Produkt).

2.2.5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung 30, und 31 sind in Tabelle 2.12 zusammengestellt. Den Verbindungen ist das 8-Aminochinolinfragment gemein.

Verbindung	30	31
Lösemittel	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆
¹³ C{ ¹ H}		
δ (CH ₃)	4.91 6.31	
δ (CH ₂)	10.20 10.33	
δ (Chin 9)	109.78	109.61/110.56
δ (Chin 8)	117.82	116.81/117.07
δ (Chin 7)	120.65	120.26/120.76
δ (Chin 6)	121.14	120.76/121.08
δ (Chin 5)	[a]	125.64
δ (Chin 4)	135.84	135.33-135.66
δ (Chin 3)	139.10	136.99-138.50
δ (Chin 2)	142.67	144.21-144.38
δ (Chin 1)	152.23	153.45/154.17

Tabelle 2.12: Vergleich der NMR-Parameter von Verbindung 30 und 31. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.

[a] Auf Grund der Überlagerung mit dem deuterierten Lösemittel konnte keine Zuordnung erfolgen.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Experiment kann man für Verbindung 30 jeweils zwei Signalsätze für die Ethylgruppen beobachten (δ = 4.91/6.31 ppm und δ = 10.20/10.33 ppm). Das Chinolingerüst liegt im Bereich zwischen δ = 109.8 ppm und 152.2 ppm. In diesem Bereich befindet sich auch der Chinolinligand von Verbindung 31. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte dagegen keine genaue Zuordnung auf Grund der Überlagerungen der Chinolinfragmente gemacht werden.

2.2.5.3 Molekülstrukturen

Verbindung 30 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c in Form farbloser Kristalle. In Abbildung 2.27 sind die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema und ausgewählte Bindungslängen und -winkel der zentrosymmetrischen Verbindung zusammengestellt wobei

die durch ein Inversionszentrum erzeugte Molekülhälfte durch den nachgestellten Großbuchstaben A ($-x+2, -y, -z+1$) gekennzeichnet ist.

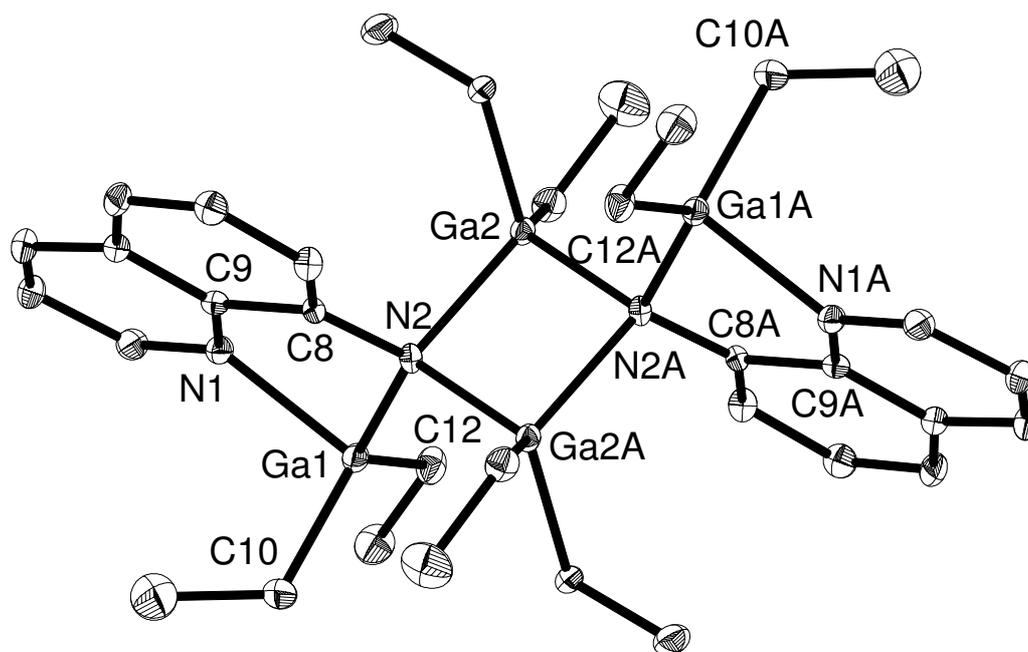


Abbildung 2.27: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 30. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fehlordnung wird nicht dargestellt. Symmetriegenerierte Atome sind mit nachgestelltem A (A: $-x+2, -y, -z+1$) gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-N2 198.0(3), Ga1-N1 207.2(3), Ga1-C12 196.5(4), Ga1-C10 199.7(4), Ga2-N2A 201.8(3), Ga2-N2 207.5(3), Winkel [°]: N2-Ga-N2 89.2(1), Ga2-N2-Ga2 90.8(1).

Die vierkernige Verbindung 30 besteht aus einem Ga_2N_2 -Vierring und zwei fünfgliedrigen GaN_2C_2 Ringen, die eine trans-Konformation eingehen. Der planare Ga_2N_2 -Vierring hat mit Winkel von $89.2(1)^\circ$ (N2-Ga-N2A) und $90.8(1)^\circ$ (Ga2-N2-Ga2A) und Bindungslängen von 201.8(3) pm (Ga2-N2A) und 207.5(3) pm (Ga2-N2) eine leicht verzerrte quadratische Geometrie. Die Abstände liegen im Bereich anderer dimerer Aminogallane (201-208 pm).^[136] Dagegen ist der Ga2-Ga2A-Kontaktabstand von 291.48(8) pm bedeutend länger als in der von

Schauer et al. beschriebenen Verbindung (Ga-Ga 285.4(1) pm).^[137] Während der Chinolinstickstoff N1 leicht trigonal verzerrt ist (Winkelsumme: 357.5°), befindet sich das Stickstoffatom N2 in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Letzteres verbrückt drei Galliumatome, wobei der exocyclische Ga1-N2-Abstand mit 198.0(3) pm deutlich kürzer als der endocyclische ist. Bei der Ga1-N1-Bindungslänge von 207.2(3) pm handelt es sich auf Grund der dativen Bindung um die längste Gallium-Stickstoff-Bindung im Molekül, die jedoch im Vergleich zur Verbindung von *Park et al.* (215.1 pm) deutlich kürzer ist.^[138] Die Galliumatome Ga1 und Ga2 befinden sich durch die zusätzliche Koordination der beiden Ethylgruppen in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre. Auffallend sind die großen Bindungsabstände der Galliumatome zu den Ethylgruppen mit Ga1-C12 196.5(4) pm und Ga1-C10 199.7(4) pm. Diese Beobachtung wird auch für das Galliumatom Ga2 gemacht. Der Bindungswinkel N2-C8-C9 mit 117.4(3)° ist deutlich weniger gespannt als bei Verbindung 24.

In Abbildung 2.28 sind die Struktur und die Nummerierung sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung 31 zusammengestellt.

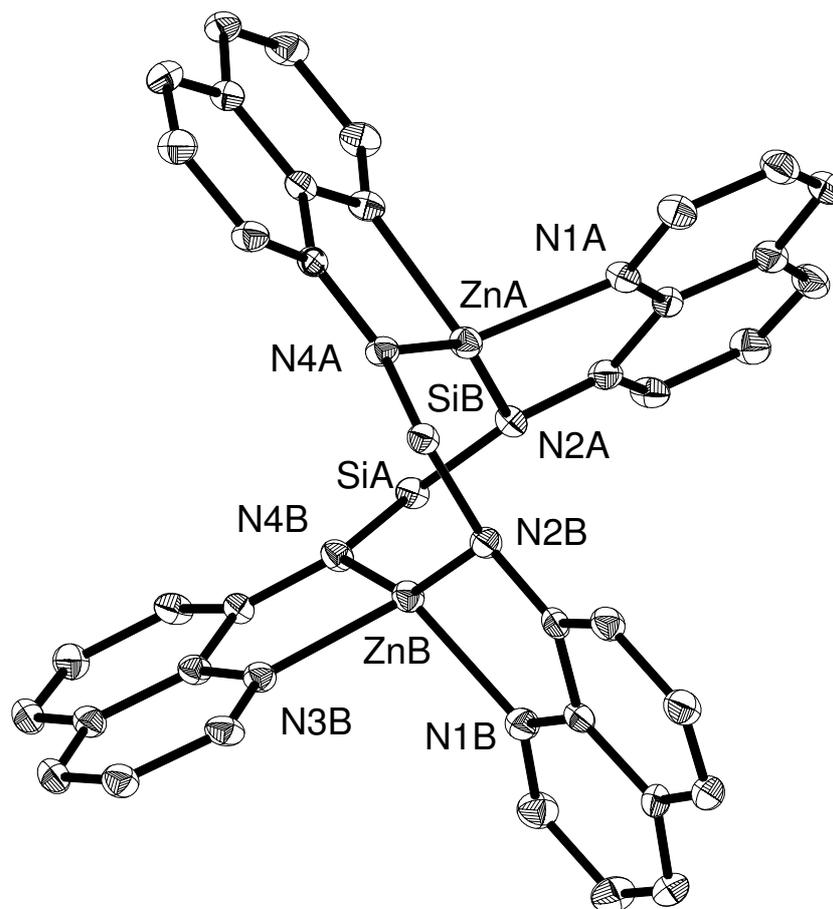


Abbildung 2.28: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 31. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome und die Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Auch die Fehlordnung wird nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: SiB-N2B 171.4(4), SiB-N4A 171.9(4), SiA-N2A 171.9(4), SiA-N4B 172.5(4), ZnA-N2A 197.2(4), ZnA-N4A 195.6(3), ZnA-N1A 207.6(4), ZnA-N3A 207.6(4); Winkel [°]: N4A-ZnA-N2A 145.7(1), N1A-ZnA-N3A 103.1(1), N1B-ZnB-N3B 103.0(1).

Das zentrale Strukturelement wird durch den $Zn_2N_4Si_2$ -Achtring gebildet. Die Aminochinolineinheiten fungieren als zweizählige Liganden. Durch die Koordination von zwei Aminochinolineinheiten an das Zinkatom befindet es sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung ($N1A-ZnA-N3A$ $103.1(1)^\circ$, $N4A-ZnA-N2A$ $145.7(1)^\circ$). Die beiden Chinolinliganden am Zinkatom stehen in einem Winkel von $103.1(1)^\circ$ ($N1A-ZnA-N3A$) zueinander. Die Diphenylsilylgruppen sind über die Stickstoffatome N2 und N4 verknüpft. Die Bindungslängen zwischen den Siliciumatomen und den Stickstoffatomen betragen für SiB-N2B 171.4(4) pm und SiB-N4A 171.9(4) pm, bzw. für SiA-N2A und SiA-N4B 171.9(4) pm und 172.5(4) pm. Die Länge der Zinkamidbindungen ZnA-N2A und ZnA-N4A sind mit 197.2(4) pm und 195.6(3) pm deutlich länger als im Zinkamid $[Zn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ (182 pm in

der Gasphase), sie liegen aber im Bereich der von *Stalke et al.* beschriebenen Verbindung.^[139] Die koordinativen Bindungen ZnA-N1A 207.6(4) pm und ZnA-N3A 208.7(4) pm liegen im Bereich, der für die Zn-N Abstände in Zinkamiden im festen Zustand mit 208 pm angegeben wird.^[140]

Um die schweren Alkalimetalle zu stabilisieren ist es notwendig sterisch anspruchsvolle Liganden zu verwenden, die in der Lage sind das Metall kinetisch zu stabilisieren und die Reaktivität zu kontrollieren. In diesem Zusammenhang wurde häufig der sterisch anspruchsvolle $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ -Ligand verwendet. Damit ist es möglich stabile lösliche Verbindungen zu erhalten, in denen die Metalle eine niedrige Koordinationszahl besitzen, wie z.B. bei den dreifach koordinierten donorfreien Dimeren und den solvenshaltigen Monomeren.^[141,142] Außerdem eignen sich die Bis{bis(trimethylsilyl)amide} für die Synthese einer großen Anzahl von Erdalkalimetallverbindungen.^[143] Ihre Verwendung ist auf Grund der Tendenz zur N-Si-Bindungsspaltung, die entweder thermisch oder in Verbindung mit Säuren von statten geht, oder der Neigung zu Etherspaltungen limitiert. Durch Ersetzen einer Silylgruppe in den Bis{bis(trimethylsilyl)amiden} durch einen aromatischen Substituenten werden Verbindungen erhalten, die eine geringere Tendenz zur N-Si-Bindungsspaltung zeigen wie zum Beispiel $\text{M}\{\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\}_2\text{D}_n$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba; D = Donor).^[144] Durch Ersetzen des Arylsubstituenten durch den Mesitylsubstituenten konnten von *Ruhlandt-Senge et al.* wesentlich reaktivere Reagenzien für die Transaminierung erhalten werden.^[145]

Die molekulare Einheit und die Nummerierung der Atome vom Komplex $\{32^*\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2^*\text{Toluol}$ sind Abbildung 2.30 zu entnehmen. In Abbildung 2.29 sind die Molekülstruktur, das Nummerierungsschema, sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel dargestellt.

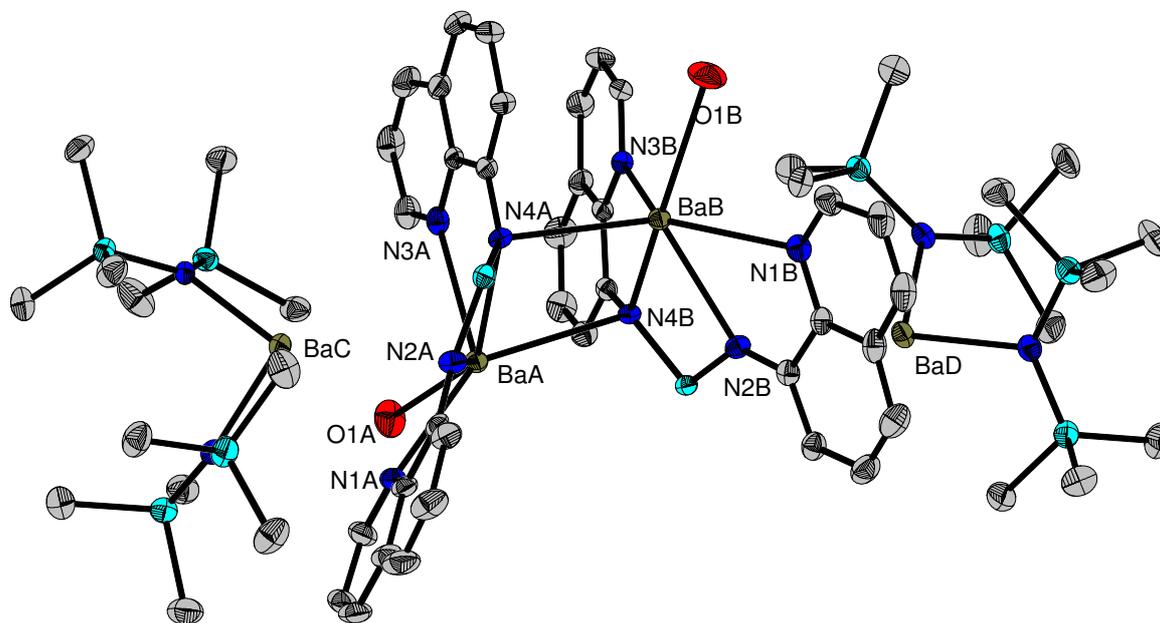


Abbildung 2.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 32. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome und die Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Vom koordinierenden THF-Molekül ist nur das Sauerstoffatom dargestellt. Die nicht koordinierenden Toluol-Moleküle werden weggelassen. Fehlordnung wird nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: BaA-N4A 274.2(4), BaA-N4B 298.3(4), BaB-N4B 275.1(4), BaB-N4A 290.2(4) pm, BaA-N3A 280.0(5), BaA-N2A 269.9(4), BaA-O1A 288.5(4), BaA-BaB 441.19(5), BaA-N1A 288.6(5), BaB-N1B 291.4(5), BaB-N2B 273.0(4), BaB-N3B 282.0(5), BaB-O1B 282.8(5), BaC-C8A 326.0(5), BaC-C19A 327.2(5), BaC-C20A 335.8(6), BaC-C24A 341.0(6), BaD-C8B 326.0(5), BaD-C19B 335.2(5), BaD-C24B 330.9(6), BaD-C1D 332.2(6); Winkel [°]: N4A-BaA-N4B 75.7(1), N4B-BaB-N4A 76.9(1), BaB-N4B-BaA 100.5(1), BaA-N4A-BaB 102.8(1).

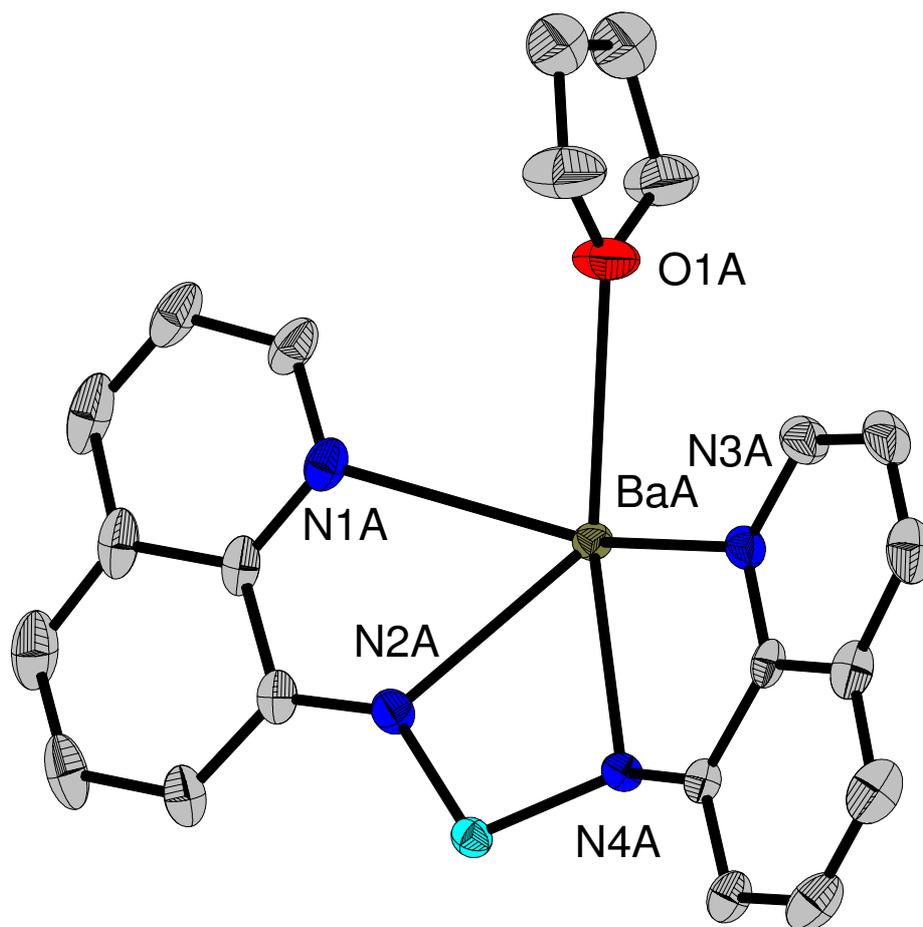


Abbildung 2.30: Ausschnitt und Atomnummerierung von Verbindung 32. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome und die Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Fehlordnung wird nicht dargestellt.

Das diphenylsilylverbrückte 8-Aminochinolin fungiert als vierzähliger Ligand. Die Aminowasserstoffatome reagieren mit dem Barium-bis[bis(trimethylsilyl)]amid unter Bildung einer neuen Barium-Stickstoff-Bindung. Das Bariumatom BaA wird sowohl von den beiden Stickstoffatome der einen Aminochinolineinheit (BaA-N3A 280.0(5) pm und BaA-N4A 274.2(4) pm), als auch den beiden Stickstoffatom der zweiten Einheit (BaA-N2A 269.9(4) pm und BaA-N1A 288.6(5) pm) und einem fehlgeordneten THF Molekül (BaA-O1A 288.5(4) pm) koordiniert. Zum Erreichen der Koordinationsszahl 6 koordiniert das Bariumatom BaA außerdem noch an das Stickstoffatom N4B der zweiten Einheit (BaA-N4B 298.3(4) pm). Die Barium-Stickstoffabstände für das Edukt $[(\text{THF})_2\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ liegen zwischen 258.7(6) pm und 259.6(6) pm, sie sind somit deutlich kürzer.^[146] Eine vergleichbare Koordination liegt für das BaB-Atom vor. Der BaA-BaB-Kontaktabstand beträgt 441.19(5) pm. Die BaB-N1B Bindungslänge mit 291.4(5) pm ist im Vergleich zum BaA-N1A Abstand mit 288.6(5) pm um

3 pm länger. Der viergliedrige Ring, der sich aus den BaA-, BaB-, N4A- und N4B-Atomen bildet, ist mit Winkel an den Bariumatomen BaA von $75.7(1)^\circ$ und am BaB von $76.9(1)^\circ$ stark verzerrt.

Die beiden diphenylsilylverbrückten 8-Aminochinolinliganden, die die Bariumatome A und B koordinieren sind koplanar allerdings sind sie um 180° zueinander verdreht.

Die Bariumatome BaC und BaD liegen im Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] vor. Das Bariumatom BaC ist durch die beiden Stickstoffatome der Amideinheiten und durch agostische Wechselwirkungen mit drei Kohlenstoffatomen des Phenylrings und einem Kohlenstoffatom des Chinolinliganden koordiniert und erreicht damit eine Koordinationszahl von sechs. Das Bariumatom BaD ist ebenfalls an die beiden Stickstoffatome der Amideinheiten koordiniert, darüber hinaus kommt es noch zu agostischen Wechselwirkungen mit dem Phenylfragment, der Chinolineinheit und der Methylgruppe des Trimethylsilylrestes, so dass eine sechsfache Koordination erreicht wird.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytik

3.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4,8) an einer Vakuumapparatur vorgenommen. Die Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren oder –Kolben^[147] durchgeführt, welche unter Vakuum zweimal ausgeheizt und mit Argon befüllt wurden. Das Trocknen der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Verfahren mit anschließender Destillation und Sättigung mit Argon.^[148] Die deuterierten Lösemittel wurden entgast, mit Argon gesättigt und über Molekularsieb gelagert. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

3.1.2 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten GSX-270, GSX-400 und 400e der Firma Jeol an der Ludwig-Maximilians-Universität München, am Bruker Avance 300 des Ecole Polytechnique und am AC200 und DRX 400 der Firma Bruker an der Friedrich-Schiller-Universität Jena aufgenommen. Als Standardsubstanzen für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dienten die jeweils angegebenen deuterierten Lösemittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Für die ²⁹Si-NMR-Experimente wurde Tetramethylsilan, für die ³¹P-NMR-Spektren 85%ige Phosphorsäure als externer Standard verwendet. Alle Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben; positive δ -Werte stehen für Tieffeldverschiebung. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben, wobei die Vorzeichen nicht bestimmt wurden. Zur Angabe der Multiplizität der Signale werden die Abkürzungen s Singulett, d Dublett, t Triplett, q Quartett, m Multipllett verwendet.

3.1.3 IR-Spektroskopie

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte an einem Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer und am Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer Perkin Elmer 841 an der Ludwig-Maximilians-Universität München sowie an einem Perkin Elmer 2000 FT-IR-Spektrometer der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Scheiben, Feststoffe als Nujol-Verreibungen vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden

wird in cm^{-1} angegeben. Zur Abschätzung der Bandenintensitäten werden diese mit vw sehr schwach, w schwach, m mittel, s stark, vs sehr stark angegeben.

3.1.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer an der Ludwig-Maximilians-Universität München und am CHNO-Rapid der Firma Heraeus der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. Da bei den Elementaranalysen meist V_2O_5 als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust meist zu kleine Kohlenstoff- und zu hohe Wasserstoffwerte auf.

3.1.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an den Spektrometern SSQ 10 und MAT95XL an der Friedrich-Schiller-Universität Jena gemessen. Angegeben werden neben der Ionisierungsmethode, die Massenzahlen m/z mit den zugehörigen Fragmentierungen, soweit eine Zuordnung möglich war, und der relativen Intensität in %.

3.1.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe von unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren mit Apparaturen der Firma Büchi (Melting Point B540) und Barloworld Scientific (Stuart SMP-3 Melting Point) gemessen.

3.1.7 Ausgangsverbindungen

Folgende Edukte wurden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:

1,1-Bis(cyclopentadienyl)2,5-trimethylsilyl-3,4-phenyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien^[20]

1,1-Bis(cyclopentadienyl)2,5-trimethylsilyl-3,4-methyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien^[20]

1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-di-tert-butyl-3,4 dimethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien^[20]

Kalium-(2,5-bis-trimethylsilyl-3,4-dimethyl)phospholid^[149]

Kalium-(2,5-ditertbutyl-3,4-dimethyl)phospholid^[149]

Natrium-[2,5-bis(trimethylsilyl)]phospholid^[149]

Diphenylzirkonocen^[149]

Triethylgallan^[150]

1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraethylgermol^[53]

Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]^[151]

Folgende Chemikalien wurden aus dem Handel bezogen:

Benzonitril

Bis(2-pyridylmethyl)amin

n-Butyllithium (2.5 molar in Hexan)

Triethylaluminium (1.0 molar in Hexan)

Dimethylzink (2.0 molar in Toluol)

Germaniumtetrachlorid

Zirkonocendichlorid

Titanocendichlorid

*tert.*Butylnitril

1-Trimethylsilyl-1-pentin

Methylithium (1.0 molar in Hexan)

Maleinsäureanhydrid

Maleinimid

8-Aminochinolin

Diphenyldichlorsilan

Diethyldichlorsilan

4-Aminomethylpyridin

2-Aminomethylpyridin

Triisopropylsilylchlorid

Zinn(II)chlorid, wasserfrei

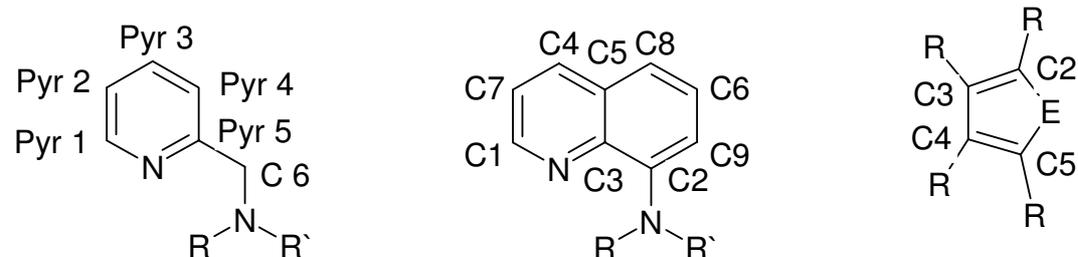
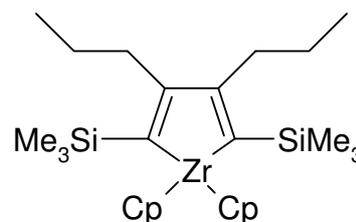


Abbildung 3.1: Numerierungsschema der Pyridylalkyl- und 8-Aminochinolinfragmente und der Heterocyclen für die Zuordnung der Kernresonanz-Signale

3.2 Darstellungen

3.2.1 Bis(cyclopentadienyl)-3,4-di(n-propyl)-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien (1)

Es werden 5.20 g (18 mmol) Zirkonocendichlord und 6.66 ml (35 mmol) 1-Trimethylsilyl-1-pentin in 25 ml THF vorgelegt. Bei -78°C werden 14.3 ml (35 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi Lösung in Hexan zugetropft. Nach Abschluss werden 15 min bei dieser Temperatur gerührt und die Lösung wird langsam auf



Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren über eine GIV-Fritte wird die Lösung eingengt und es entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 7.11 g (14 mmol); 77.8%.

Schmelzpunkt: 106°C .

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 0.14$ (SiMe_3); 0.92 (t, CH_3); 1.29-1.43 (m, CH_2); 2.08-2.14 (m, CH_2); 5.97 (s, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 2.89$ (SiMe_3); 14.41 (CH_3); 24.74 (CH_2); 41.03 (CH_2); 110.71 (Cp); 148.44 (C2/C5); 201.63 (C3/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = -17.46$.

IR-Daten (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):

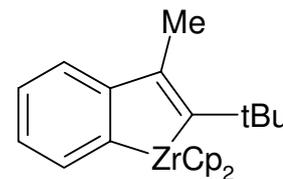
3106 vw, 2952 vs, 2929 s, 2895 m, 2868 s, 2724 vw, 2275 vw, 2078 vw, 1916 vw, 1780 vw, 1686 vw, 1584 vw, 1498 w, 1475 vw, 1465 w, 1444 m, 1401 vw, 1372 vw, 1292 vw, 1256 s, 1245 vs, 1181 vw, 1114 w, 1084 w, 1079 w, 1046 s, 1021 s, 1016 s, 893 m, 884 s, 842 vs, 786 vs, 753 s, 738 m, 676 s, 628 s, 532 vw, 482 w, 445 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Si}_2\text{Zr}$ 501,99 g mol^{-1}) [%]

C: 58.16 (62.20); H: 8.69 (8.43).

3.2.2 2-*tert*-butyl-3-methyl-1-zirkonainden (2)

Zu einer Lösung von Cp_2ZrPh_2 (3.02 g; 8.07 mmol) in 50 ml Toluol werden im Stickstoffgegenstrom 0.92 g 4,4-Dimethyl-2-pentin (9.6 mmol) gegeben. Die Lösung wird über Nacht bei 80°C unter Rückfluss gekocht. Dabei wird eine Verfärbung von gelb zu orange beobachtet. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird das Produkt mehrfach mit Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man einen gelben Feststoff.



Ausbeute: 2.32 g (5.89 mmol); 73%.

Zersetzungspunkt: 183°C.

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3):

δ = 1.0 (s, tBu); 1.96 (s, Me); 6.32 (s, Cp); 6.56(Ph); 6.80 (Ph); 6.95 (Ph); 7.10 (Ph).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3):

δ = 19.80 (CH_3); 31.83 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$); 40.96 (Cq); 113.08 (Cp); 122.29; 124.23; 125.95; 137.12; 140.63 (C2/C5); 146.59 (C2/C5); 186.53 (C3/C4); 201.87 (C3/C4).

IR-Daten (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):

3101 vw, 3054 vw, 3034 vw, 2987 vw, 2941 w, 2859 w, 1789 vw, 1696 vw, 1590 vw, 1563 vw, 1550 vw, 1512 vw, 1469 vw, 1438 vw, 1386 vw, 1356 vw, 1247 vw, 1211 vw, 1190 vw, 1113 vw, 1067 vw, 1013 w, 979 vw, 894 vw, 860 vw, 826 w, 809 s, 796 vs, 766 m, 722 m, 590 vw, 452 vw, 417 vw.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

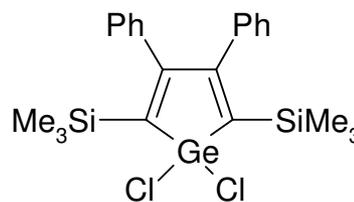
393 (M^+ , 43), 392 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100), 377 (392-Me, 12), 335 (392-tBu, 36), 220 (Cp_2Zr , 100).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Zr}$ 393,66 g mol^{-1}) [%]

C: 67.47 (70.17); H: 6.80 (6.66).

3.2.3 1,1-Dichlor-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (3)

Zu einer Lösung von 5.28 g (9.28 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 15 ml THF werden 1.14 ml (10.00 mmol) Germaniumtetrachlorid gegeben. Unter leichter Erwärmung verfärbt sich die Lösung über rot zu braun. Nach



3 Stunden wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der braune Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtrieren über eine GIV-Fritte wird die Lösung eingeeengt und es entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 3.93 g (7.98 mmol); 86.1%.

Schmelzpunkt: 122°C.

$^1\text{H-NMR}$ (270.168 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 0.18$ (SiMe_3); 6.52 (m, Ph); 6.64-6.68 (m, Ph); 6.80-6.83 (m, Ph); 6.97-7.01 (m, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.941 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 0.55$ (SiMe_3); 126.74 (Ph); 128.74 (Ph); 129.78 (Ph); 132.21 (Ph); 136.19 (C2/C5); 164.28 (C3/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = -5.57$.

IR-Daten (in Substanz, $[\text{cm}^{-1}]$):

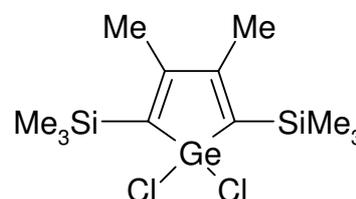
3078 vw, 3059 vw, 3022 vw, 2961 m, 2926 w, 2896 w, 2869 vw, 2160 vw, 1600 vw, 1575 vw, 1559 vw, 1512 vw, 1489 w, 1474 vw, 1466 vw, 1457 vw, 1442 w, 1409 vw, 1378 vw, 1288 vw, 1261 s, 1250 vs, 1232 vw, 1220 vw, 1177 vw, 1155 vw, 1090 m, 1074 m, 1060 m, 1012 s, 995 m, 965 vw, 945 m, 915 w, 901 w, 865 vs, 842 vs, 803 s, 774 s, 760 vs, 731 w, 700 vs, 673 m, 645 vw, 627 vw, 538 vw, 496 vw, 398 vs.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{GeSi}_2$ 492,11 g mol^{-1}) [%]

C: 52.06 (53.69); H: 5.44 (5.73).

3.2.4 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (4)

Zu einer Lösung von 9.81 g (22 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 15 ml THF werden 2.51 ml (22 mmol) Germaniumtetrachlorid gegeben. Unter starker Erwärmung färbt



sich die Lösung braun. Nach 3 Stunden wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der braune Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Die Lösung wird über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Einengen der Lösung entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 7.50 g (20 mmol); 92.6%.

Schmelzpunkt: 118°C.

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

$\delta = 0.21$ (s, SiMe_3); 2.12 (s, Me).

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

$\delta = -0.44$ (SiMe_3); 19.61 (Me); 132.56 (C2/C5); 162.27 (C3/C4).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$)

$\delta = -6.91$.

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

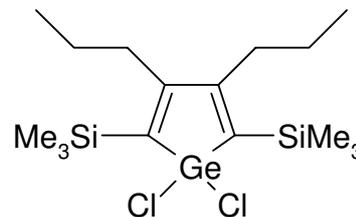
3379 vw, 3065 w, 2924 s, 2639 vw, 1591 s, 1570 m, 1520 vw, 1459 s, 1433 s, 1406 s, 1345 w, 1237 m, 1121 s, 1046 vs, 1007 vs, 958 m, 896 m, 865 vs, 817 m, 752 vs, 729 s, 629 w, 613 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{GeSi}_2$ 368,01 g mol^{-1}) [%]

C: 34.78 (39.17); H: 4.98 (6.57).

3.2.5 1,1-Dichlor-3,4-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (5)

Zu einer Lösung von 7.11 g (14 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-3,4-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 50 ml THF wird 1.6 ml (14 mmol) Germaniumtetrachlorid zugetropft. Die Lösung entfärbt sich über Nacht ins gelbe. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Einengen der Lösung entstehen bei -20°C farblose Kristalle.



Ausbeute: 4.39 g (10.35 mmol); 74%.

Schmelzpunkt: 89°C .

^1H -NMR (270.166 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 0.32$ (s, SiMe_3); 0.82 (t, CH_3); 1.24 (m, CH_2); 2.30 (m, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 0.47$ (s, SiMe_3); 14.20 (s, CH_3); 24.83 (CH_2); 35.09 (CH_2); 131.89 ($\text{C}2/\text{C}5$); 164.96 ($\text{C}3/\text{C}4$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -7.13$.

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

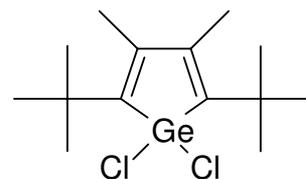
2958 vs, 2927 vs, 2871 s, 1935 vw, 1561 m, 1499 m, 1466 s, 1405 w, 1378 w, 1337 vw, 1250 vs, 1139 m, 1088 s, 1030 w, 901 s, 866 vs, 839 vs, 759 s, 688 w, 634 m, 535 w, 479 m.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{GeCl}_2\text{Si}_2$ $424,09 \text{ g mol}^{-1}$) [%]

C: 43.15 (45.31); H: 7.25 (7.54).

3.2.6 1,1-Dichlor-2,5-di(*tert*-butyl)-3,4-dimethylgermol (6)

0.83 g (2.0 mmol) 1,1-Bis(cyclopentadienyl)-2,5-di(*tert*-butyl)-3,4-dimethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 20 ml THF werden im Stickstoffgegenstrom mit 0.23 ml GeCl_4 (2.0 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich von grün-türkis nach gelb. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und über eine GIII-Fritte filtriert. Beim Einengen der Lösung entstehen farblose Kristalle.



Ausbeute: 0.57 g (1.70 mmol); 85%.

Schmelzpunkt: 125°C.

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3):

δ = 1.34 (s, tBu); 2.04 (s, Me).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3):

δ = 15.95 (Me); 30.04 (tBu); 33.65 (C_q , tBu); 137.46 (C2/C5); 144.62 (C3/C4).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

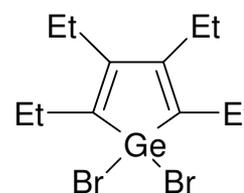
2924 vs, 2855 vs, 1538 vw, 1466 s, 1378 s, 1363 s, 1252 m, 1199 w, 1025 w, 832 vw, 773 vw, 722 vw, 594 m, 513 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{GeCl}_2$ 335.82 g mol^{-1}) [%]

C: 49.91 (50.07); H: 7.17 (7.20).

3.2.7 1,1-Dibrom-2,3,4,5-tetraethylgermol (7)

Zu einer Lösung von 2.07 g (6.73 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien in 15 ml THF werden 2.63 g (6.73 mmol) Germaniumtetrabromid gegeben. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen. Über eine GIV-Fritte wird der entstandene Niederschlag von der Lösung getrennt. Nach Einengen der Lösung erhält man ein oranges Öl.



Ausbeute: 1.94g (4.89 mmol); 72%

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

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

$\delta = 1.03$ (t, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz); 1.26 (t, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz); 2.37 (q, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz);
 2.49 (q, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(67.941 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 13.65$ (CH_3); 14.35 (CH_3); 20.57 (CH_2); 21.64 (CH_2); 133.33 (C2/C5); 148.38 (C3/C4).

IR-Daten (in Substanz, $[\text{cm}^{-1}]$):

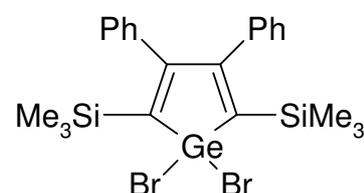
2964 vs, 2931 vs, 2872 vs, 1598 vw, 1546 vw, 1455 s, 1376 m, 1315 w, 1260 m, 1083 m,
1062 m, 1048 m, 1020 m, 960 w, 873 w, 813 s, 732 w, 696 w, 533 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{GeBr}_2$ 396.67 g mol^{-1}) [%]

C: 35.62 (36.33), H: 5.16 (5.08).

3.2.8 1,1-Dibrom-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (8)

1.70 g (2.98 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien werden in 20 ml THF gelöst und mit 1.17 g (2.98 mmol) Germaniumtetrabromid versetzt. Nachdem man das Lösemittel



entfernt hat wird der Rückstand in Pentan gelöst. Über eine GIV-Fritte wird der entstandene Niederschlag von der Lösung getrennt. Nach Einengen der Lösung erhält man ein braunes Öl.

Ausbeute: 1.19 g (2.06 mmol); 69%

Schmelzpunkt: n. b., da flüssig bei RT.

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = -0.01$ (s, SiMe_3); 6.56 - 7.33 (m, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.33 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$)

$\delta = -0.22$ (s, SiMe_3); 126.83 (Ph); 128.79 (Ph); 129.42 (Ph); 137.62 (Ph); 138.99 (C2/C5);
 162.59 (C3/C4).

IR-Daten (in Substanz, $[\text{cm}^{-1}]$):

3775 vw, 3705 vw, 3662 vw, 3081 w, 2961 vs, 2900 m, 2160 s, 1947 vw, 1659 vw, 1598 w, 1552 w, 1512 vw, 1488 s, 1442 m, 1409 m, 1250 vs, 1219 m, 1071 s, 1012 vs, 942 w, 915 w, 842 vs, 758 vs, 690 s, 644 w, 536 w, 499 vw.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

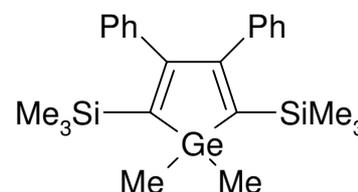
580 ($M^+ - H$, 15); 565 (8); 499 (12); 435 (16); 368 (14); 348 (100); 333 (28).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{22}H_{28}Br_2GeSi_2$ 581.01 $g\ mol^{-1}$) [%]:

C: 45.86 (45.48); H: 4.77 (4.86).

3.2.9 1,1-Dimethyl-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (9)

Zu 0.98 g (2 mmol) 1,1-Dichlor-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol in 10 ml THF werden 4 ml (4 mmol) einer 1.0 molaren MeLi Lösung in Hexan getropft. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Pentan gelöst und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Einengen der Lösung entstehen farblose Kristalle.



Ausbeute: 0.57 g (1.26 mmol); 63%.

Schmelzpunkt: 146°C.

1H -NMR (270.166 MHz, $[D_8]$ THF):

δ = -0.15 (s, SiMe₃); 0.23 (s, Me); 6.88-7.42 (m, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.933 MHz, $[D_8]$ THF):

δ = -0.84 (s, SiMe₃); 0.08 (s, Me); 126.84 (Ph); 128.14 (Ph); 128.97 (Ph); 131.68 (Ph); 146.65 (C2/C5); 165.67 (C3/C4).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (53.674 MHz, $[D_8]$ THF):

δ = -8.38 (s, SiMe₃).

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

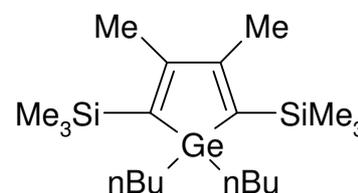
2924 vs, 2854 vs, 1460 m, 1377 w, 1246 w, 1097 w, 986 w, 842 s, 775 w, 757 w, 700 w, 595 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{34}GeSi_2$ 451,31 $g\ mol^{-1}$) [%]

C: 63.49 (63.87); H: 7.17 (7.59).

3.2.10 1,1-Dibutyl-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (10)

Zu 1.83 g (5.0 mmol) 1,1-Dichlor-(3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol in THF werden mit 4 ml (10 mmol) einer 2.5 molaren n-BuLi Lösung in Hexan getropft. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bleibt ein rotbraunes Öl zurück.



Ausbeute: 1.68 g (4.08 mmol); 82%

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

1H -NMR (270.166 MHz, $[D_8]THF$):

$\delta = 0.38$ (Me); 0.53 (s, $SiMe_3$); 1.20-1.65 (nBu).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.933 MHz, $[D_8]THF$):

$\delta = 0.44$ ($SiMe_3$); 13.64 (CH_3); 15.81 (CH_2); 20.94 (CH_3); 25.93 (CH_2); 25.51 (CH_2); 140.42 (C2/C5); 163.20 (C3/C4).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (53.674 MHz, $[D_8]THF$):

$\delta = -9.43$ (s, $SiMe_3$).

IR-Daten (in Substanz, $[cm^{-1}]$):

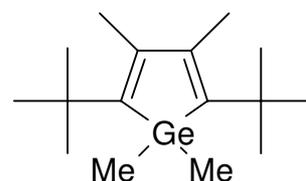
3315 vw, 2923 vs, 2724 w, 2361 vw, 2115 vw, 1862 s, 1617 w, 1561 w, 1505 w, 1463 vs, 1377 vs, 1246 vs, 1126 vs, 1082 vs, 963 vs, 871 vs, 834 vs, 685 s, 633 s, 500 vs.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{20}H_{42}GeSi_2$ 411.31 $g\ mol^{-1}$) [%]

C: 54.90 (58.40); H: 9.55 (10.29).

3.2.11 1,1-Dimethyl-2,5-ditertbutyl-3,4-dimethyl-germol (11)

Zu einer Lösung von 0.33 g (0.98 mmol) 1,1-Dichloro-2,5-di-(tert-butyl)-3,4-dimethyl-1-germol in 20 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 1.22



ml (1.96 mmol) einer 1.6 molaren MeLi in Diethylether zugetropft. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt am nächsten Tag das Lösemittel, nimmt den Rückstand in 10 ml Hexan auf und filtriert über eine GIII Fritte. Nach dem Entfernen des Lösemittels bleibt ein gelbes Öl zurück.

Ausbeute: 0.19 g (0.66 mmol); 67%.

Schmelzpunkt: n.b.; flüssig bei RT.

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.52$ (s, Me); 1.23 (s, tBu); 1.98 (s, Me).

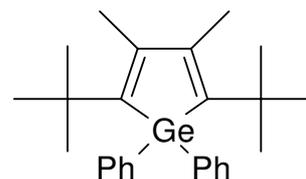
^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.00$ (Me); 18.28 (Me); 31.18 (tBu); 34.57 (Cq, tBu); 144.92 (C2/C5); 147.04 (C3/C4).

M ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Ge}$): 294.92 g mol^{-1} .

3.2.12 1,1-Diphenyl-2,5-ditertbutyl-3,4-dimethyl-germol (12)

0.30 g (0.89 mmol) 1,1-Dichloro-2,5-di-*tert*butyl-3,4-dimethyl-1-germol werden in 20 ml THF gelöst und 1.0 ml (1.78 mmol) einer 1.8 molaren PhLi in Cyclohexan/Ether zugetropft. Die Lösung



verfärbt sich schlagartig dunkelbraun. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen und über eine GIII-Fritte filtriert. Man destilliert das Lösemittel im Vakuum ab und erhält einen braunen Feststoff.

Ausbeute: 2.24 g (5.34 mmol); 60%.

Schmelzpunkt: 137°C.

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.97$ (tBu); 1.99 (s, Me); 7.26 (t, Ph); 7.64 (t, Ph).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3):

$\delta = 19.22$ (Me); 32.99 (tBu); 36.47 (Cq, tBu); 129.79 (Ph); 130.10 (Ph); 136.35 (Ph); 139.92 (Ph); 147.36 (C2/C5); 149.49 (C3/C4).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

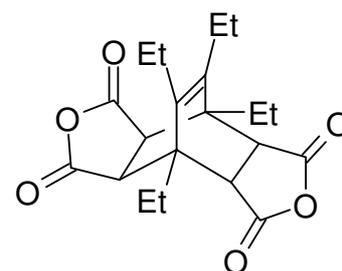
3067 w, 2925 vs, 2855 vs, 1597 vw, 1537 vw, 1464 s, 1431 m, 1376 m, 1360 m, 1305 vw, 1246 w, 1196 vw, 1088 w, 1026 w, 833 vw, 733 s, 698 s, 671 vw, 597 m, 517 vw, 460 m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{26}H_{34}Ge$ 419.22 $g\ mol^{-1}$) [%]

C: 73.15 (74.50); H: 8.15 (8.18).

3.2.13 Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol mit Maleinsäureanhydrid (13)

Zu einer Lösung von 1.79 g (5.8 mmol) 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraethylgermol in 10 ml DME werden 0.57 g (5.8 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die Lösung verfärbt sich ins rote und ein nicht definierbarer Niederschlag entsteht. Nach Entfernen des Niederschlags über eine GIV-Fritte und Einengen der Lösung erhält man farblose Kristalle.



Ausbeute: 1.83 g (5.14 mmol); 88.6%.

Zersetzungspunkt: 165°C.

1H -NMR (200.13 MHz, $[D_8]THF$):

δ = 0.86 (t, CH_3); 1.21 (t, CH_3); 2.09 (q, CH_2); 2.48 (q, CH_2); 3.37 (s, CH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.933 MHz, $[D_8]THF$):

δ = 8.09 (s, CH_3); 14.22 (s, CH_3); 20.56 (s, CH_2); 20.79 (s, CH_2); 44.78 (s, Cq); 45.45 (s, CH); 142.00 (s, Cq, C=C); 170.60 (s, C=O).

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

2925 vs, 2854 vs, 1855 vw, 1778 s, 1709 w, 1562 vw, 1459 s, 1377 m, 1261 w, 1217 m, 1085 m, 1022 w, 938 m, 814 m, 763 vw, 729 vw.

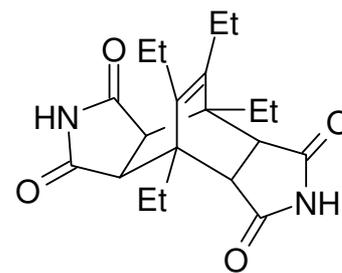
Elementaranalyse (berechnet für $C_{20}H_{24}O_6$ 360,39 $g\ mol^{-1}$) [%]

C: 60.22 (66.65); H: 7.28 (6.71).

3.2.14 Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraethylgermol mit Maleinimid

(14)

Zu einer Lösung von 1.74 g (5.65 mmol) 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetraethylgermol in 10 ml DME werden 0.54 g (5.65 mmol) Maleinsäureimid gegeben. Die Lösung verfärbt sich ins dunkelrot und ein nicht definierbarer Niederschlag entsteht. Nach Entfernen des Niederschlags über eine GIV-Fritte und einengen der Lösung erhält man ein braunes Öl.



Ausbeute: 1.52 g (4.24 mmol); 75%.

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

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

$\delta = 0.94$ (CH_3); 1.03 (CH_3); 2.21 (CH_2); 2.41 (CH_2), 3.57 (CH).

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

$\delta = 7.84$ (CH_3); 13.54 (CH_3); 19.63 (CH_2); 20.27 (CH_2); 45.02 (Cq); 45.19 (CH); 139.40 ($\text{C}=\text{C}$); 178.33 ($\text{C}=\text{NH}$).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

2924 vs, 2854 vs, 1772 vw, 1709 m, 1458 m, 1376 w, 1182 vw, 814 w, 722 vw.

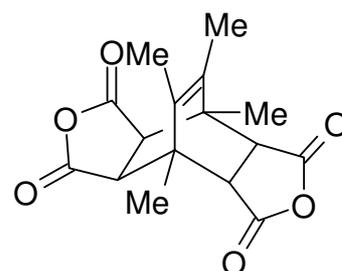
M ($\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$): 358.43 g mol^{-1} .

Da flüssige Proben nicht inert abgewogen werden konnten, konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

3.2.15 Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetramethylgermol mit

Maleinsäureanhydrid (15)

Zu einer Lösung von 0.37 g (1.47 mmol) 1,1-Dichloro-2,3,4,5-tetramethylgermol in 10 ml DME werden 0.14 g (1.47 mmol) Maleinsäureanhydrid gegeben. Die Lösung verfärbt sich ins dunkelbraune und ein nicht definierbarer Niederschlag entsteht. Nach Entfernen des Niederschlags über eine GIV-Fritte und einengen der Lösung erhält man ein braunes Öl.



Ausbeute: 0.35 g (1.15 mmol); 78%.

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = 1.55$ (s, CH_3); 1.85 (s, CH_3); 3.19 (s, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.32 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

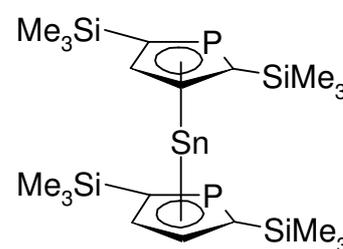
$\delta = 14.70$ (CH_3); 18.21 (CH_3); 44.73 (Cq); 47.64 (CH); 137.25 (C=C); 170.62 (C=O).

M ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$): $304.29 \text{ g mol}^{-1}$

Da flüssige Proben nicht inert abgewogen werden konnten, konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden.

3.2.16 Zinn(II)-bis[2,5-Bis(trimethylsilyl)phosphacyclopentadienid] (16)

Bei -78°C werden 20 ml THF auf eine Mischung aus 0.50 g (2.5 mmol) Natrium (2,5-bis-trimethylsilyl)phospholid und 0.25 g (1.25 mmol) SnCl_2 kondensiert. Man lässt die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen. Nachdem kaum noch Edukt NMR spektroskopisch detektiert werden konnte, wird das Lösemittel abdestilliert, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine GIII-Fritte filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man ein rotes Öl. Das Produkt kann über $^{31}\text{P-NMR}$ identifiziert werden.

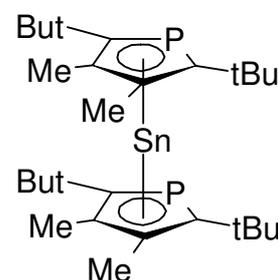


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (121.49 MHz):

$\delta = 118.4$ (s).

3.2.17 Zinn(II)-bis(2,5-di*tert*butyl-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid) (17)

In einem Kolben werden 0.1 g (0.38 mmol) Kalium(2,5-di*tert*butyl-3,4-dimethyl)phospholid und 0.04 g (0.19 mmol) SnCl₂ in 3 ml THF gelöst, die Lösung verfärbt sich ins gelbe und es entsteht ein weißer Niederschlag. Nachdem man das Lösemittel entfernt hat, werden 3 ml Hexan hinzugefügt, die Lösung zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man ein gelbes Öl. Das ³¹P-NMR zeigt keine Nebenprodukte.

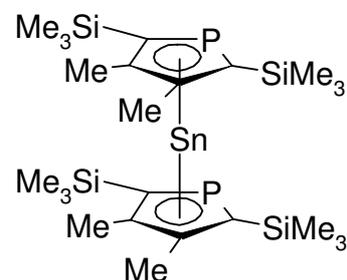


³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz):

$$\delta = 42.67 \text{ (s, } {}^1J_{\text{P-Sn}} = 125 \text{ Hz)}.$$

3.2.18 Zinn(II)-bis[2,5-bis(trimethylsilyl)-3,4-dimethylphosphacyclopentadienid] (18)

Bei -78°C werden 5 ml THF auf eine Mischung von 0.1 g (0.34 mmol) Kalium-(2,5-bis-trimethylsilyl-3,4-dimethyl)phospholid und 0.03 g SnCl₂ (0.17 mmol) kondensiert. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen. Nachdem kaum noch Edukt NMR spektroskopisch detektiert werden konnte, wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen und über eine GIII Fritte filtriert. Nach Abdestillieren des Lösemittels im Vakuum erhält man ein gelbes Öl.



Ausbeute: n.b.

Schmelzpunkt: n.b.; flüssig bei RT.

¹H NMR (270.166 MHz, [D₆]Benzol):

$$\delta = 0.41 \text{ (s, SiMe}_3\text{); } 2.20 \text{ (s, Me)}.$$

¹³C{¹H} NMR (67.933, [D₆]Benzol):

$$\delta = 1.47 \text{ (s, SiMe}_3\text{); } 1.56 \text{ (s, SiMe}_3\text{); } 17.57 \text{ (s, Me); } 149.98 \text{ (d, C2/C5, } {}^1J_{\text{CP}}=63.8 \text{ Hz); } 153.16 \text{ (d, C3/C4, } {}^2J_{\text{CP}}= 4.2 \text{ Hz)}.$$

²⁹Si{¹H}-NMR (53.674 MHz, [D₆]Benzol):

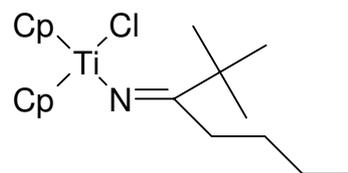
$\delta = -8.49$ (d, $^2J_{SiP} = 26$ Hz).

^{31}P NMR (109.37 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 94.52$ (s, $^1J_{PSn} = 194$ Hz).

3.2.19 Bis(cyclopentadienyl)titan(chlorid)n-butyl-(*tert*-butyl)ketimid (19)

Zu einer Lösung aus 1.24 g (5.00 mmol) Zirkonocendichlorid in 25 ml THF werden bei -78°C 4 ml (10 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan und 1.1 ml (10.0 mmol) *tert*-Butylnitril gegeben. Nach 15 min bei dieser Temperatur



lässt man die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und über eine GIV-Fritte filtriert. Nach Einengen der Reaktionslösung entstehen rote Plättchen.

Ausbeute: 1.10g (3.11 mmol); 62%.

Schmelzpunkt: 85°C .

^1H NMR (270.166 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 0.83$ - 1.36 (m, nBu); 1.09 (s, tBu); 5.74 (s, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.941 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 14.52$ (s, CH_3); 23.32 (s, CH_2); 28.26 (s, tBu); 28.61 (s, CH_2); 35.17 (s, CH_2); 36.08 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 111.38 (s, Cp); 177.55 (s, $\text{C}=\text{N}$).

IR-Daten (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):

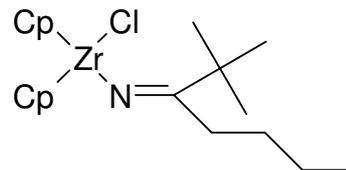
3097 w, 2959 s, 2870 m, 1676 m, 1575 vw, 1503 m, 1466 vw, 1389 vw, 1378 vw, 1357 w, 1306 w, 1262 vw, 1251 vw, 1217 vw, 1204 vw, 1115 vw, 1054 vw, 1017 w, 980 vw, 949 vw, 900 vw, 835 m, 790 vs, 721 w, 655 w, 586 w, 529 w, 467 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{ClNTi}$ $353,77 \text{ g mol}^{-1}$) [%]

C: 63.41 (64.51); H: 8.46 (7.98); N: 3.94 (3.96).

3.2.20 Bis(cyclopentadienyl)zirkonium(chlorid)n-butyl-(*tert*-butyl)ketimid (20)

Man legt 1.46 g (5.00 mmol) Zirkonocendichlorid und 1.1 ml (10.0 mmol) *tert*Butylnitril in 15 ml THF vor und tropft bei -78°C 4 ml (10.0 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zu. Nach 15 min bei dieser Temperatur



lässt man die Lösung langsam auf RT erwärmen. Nachdem eine hellorange Reaktionslösung entstanden ist, destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 15 ml Pentan aufgenommen und mit einer GIV-Fritte aufgearbeitet. Nach Einengen der mittlerweile dunkelroten Lösung erhält man bei -20°C gelbe Kristalle.

Ausbeute: 0.98 g (2.5 mmol); 50%.

Schmelzpunkt: n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 0.86 - 1.28$ (m, ^nBu); 1.07 (s, 9H, ^tBu); 5.86 (s, 10H, Cp).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.941 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

$\delta = 14.28$ (s, CH_3); 22.70 (s, CH_2); 28.50 (s, ^tBu); 28.99 (s, CH_2); 34.42 (s, CH_2); 35.27 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 108.49 (s, Cp); 178.44 (s, $\text{C}=\text{N}$).

IR-Daten (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):

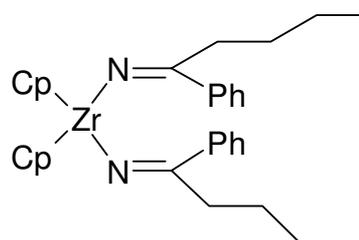
3107 vw, 3084 vw, 2958 m, 2859 w, 1677 m, 1457 w, 1441 w, 1390 vw, 1379 vw, 1361 vw, 1262 vw, 1220 vw, 1114 vw, 1069 vw, 1013 m, 972 vw, 797 vs, 740 w, 684 vw, 590 vw, 523 vw, 462 vw, 449 vw.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{ClNZr}$: $397.09 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 55.96 (57.47); H: 7.22 (7.11); N: 3.23 (3.53).

3.2.21 Bis(cyclopentadienyl)zirkonium-bis(n-butyl)(phenyl)ketimid (21)

Man legt 1.46 g (5.0 mmol) Zirkonocendichlorid und 1.02 ml (10.0 mmol) Benzonitril in 15 ml Tetrahydrofuran vor und tropft bei -78°C 4 ml (10.0 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zu. Nach Abschluss rührt man



noch weitere 15 min bei dieser Temperatur und lässt anschließend auf RT erwärmen. Nachdem eine rotbraune Reaktionslösung entstanden ist, destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in 15 ml Pentan aufgenommen und mittels einer GIV-Fritte vom Feststoff getrennt. Nach Einengen der mittlerweile dunkelroten Lösung erhält man bei –20°C rote Kristalle.

Ausbeute: 2.40 g (4.4 mmol); 88%.

Schmelzpunkt: n.b.

$^1\text{H-NMR}$ (270.168 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$)

$\delta = 0.84 - 0.99$ (m, nBu); 5.72 (s, Cp); 7.21 – 7.32 (m, Ph); 7.73 – 7.78 (m, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.941 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$)

$\delta = 14.16$ (s, CH_3); 23.16 (s, CH_2); 29.58 (s, CH_2); 38.99 (s, CH_2); 107.8 (s, Cp); 127.03 (s, Ph); 128.10 (s, Ph); 128.52 (s, Ph); 139.97 (s, Ph); 169.25 (s, C=N).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

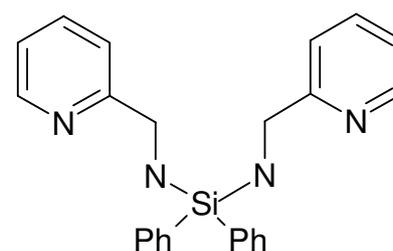
3080 m, 3050 m, 3020 m, 2960 vs, 2920 vs, 2850 vs, 1653 vs, 1646 vs, 1623 vs, 1599 vs, 1576 vs, 1559 m, 1541 m, 1521 m, 1507 m, 1489 vs, 1473 vs, 1465 s, 1444 s, 1419 s, 1374 vs, 1361, s 1338 s, 1297 m, 1283 m, 1250 s, 1192 s, 1191 s, 1186 s, 1177 s, 1157 m, 1127 w, 1110 m, 1076 m, 1067 m, 1016 vs, 964 s, 912 w, 868 w, 845 m, 792 vs, 754 vs, 729 vs, 693 vs, 667 m, 642 s, 615 w, 587 s, 568 vs, 469 vw, 434 m, 396 vw, 345 vs, 324 m, 303 w.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Zr}$: $541.86 \text{ g mol}^{-1}$) [%]:

C: 69.91 (70.93); H: 7.01(7.07); N: 5.09 (5.17).

3.2.22 Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan (22)

Zu einer Lösung aus 3.0 ml (28.85 mmol) Aminomethylpyridin in 10 ml Toluol werden bei -78°C 11.5 ml (28.85 mmol) einer 2.5 molaren Lösung n-Butyllithium in Hexan gegeben. Bei -30°C werden 3.03 ml (14.43 mmol) Dichlordiphenylsilan hinzugefügt. Man lässt die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen und entfernt die entstandenen



Rückstände über eine GIV-Fritte. Die Lösung wird eingengt und man erhält bei Raumtemperatur farblose Kristalle.

Ausbeute: 3.98 g (10.04 mmol); 70%.

Schmelzpunkt: 87°C.

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

δ = 4.20 (d, 4H, CH_2); 6.53 (m, 2H, Pyr 2); 6.77 (d, 2H, Pyr 4); 6.93 (dt, 2H, Pyr 3); 7.03-7.15 (m, Ph); 7.67-7.76 (m, Ph); 8.37-8.41 (m, Pyr 1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

δ = 47.18 (CH_2); 120.89 (Pyr 2); 121.10 (Pyr 4); 127.96 (Ph); 129.51 (Ph); 135.03 (Pyr 3); 135.55 (Ph); 136.91 (Ph); 149.08 (Pyr 1); 162.34 (Pyr 5).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

3390 s, 3046 m, 2926 vs, 2676 vw, 1968 vw, 1908 vw, 1591 s, 1567 m, 1467 vs, 1427 vs, 1397 vs, 1343 m, 1219 m, 1185 vw, 1119 vs, 1079 s, 1046 m, 993 m, 961 w, 889 w, 850 vs, 786 s, 758 vs, 745 vs, 726 s, 701 vs, 680 w, 620 vw, 594 m, 535 s, 500 s, 464 m.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

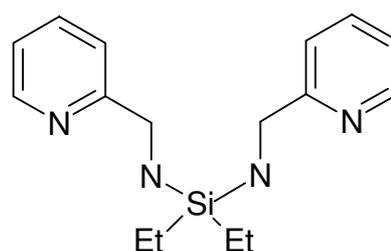
397 (M^+ , 5); 319 ($-\text{C}_6\text{H}_6$, 100); 289 ($-\text{Pyridyl}$ $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2$, 100); 260 (23); 211 (289- C_6H_6 , 100); 182 (-2 Pyridyl, 50); 167 (20); 135 (80); 107 (Pyridyl, 100); 93 (80); 80 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$, 90).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$ 396.56 g mol^{-1}) [%]

C: 71.53 (72.68); H: 6.29 (6.10); N: 13.50 (14.13).

3.2.23 Bis(2-pyridylmethylamino)diethylsilan (23)

Zu einer Lösung aus 3.0 ml (28.85 mmol) Aminomethylpyridin in 10 ml Toluol werden bei -78°C 11.54 ml (28.85 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan gegeben. Bei ca -30°C werden 2.15 ml (14.43 mmol) Dichlordiethylsilan hinzuge tropft. Die Lösung verfärbt sich von violett zu braun. Nach abfiltrieren



des entstandenen Feststoffs wird die Lösung eingeeengt und man erhält ein bräunliches Öl.

Ausbeute: 3.85 g (12.84 mmol); 89%.

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

δ = 0.63 (q, 4H, CH_2); 0.98 (t, 6H, CH_3); 1.95 (2H, NH); 4.09 (d, 4H, CH_2); 7.07 (t, 2H, Pyr 2); 7.36 (d, 2H, Pyr 4); 7.58 (t, 2H, Pyr 3); 8.46 (d, 2H, Pyr 1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$):

δ = 5.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$); 7.51 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 47.80 (CH_2); 121.35 (Pyr 2); 122.24 (Pyr 4), 136.39 (Pyr 3), 149.43 (Pyr 1); 163.86 (Pyr 5).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

2925 vs, 2854 vs, 1572 vw, 1511 vw, 1460 s, 1377 m, 1251 s, 1211 vw, 1138 m, 1036 w, 883 s, 840 vs, 780 w, 755 m, 692 w, 635 w, 543 vw, 492 w.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

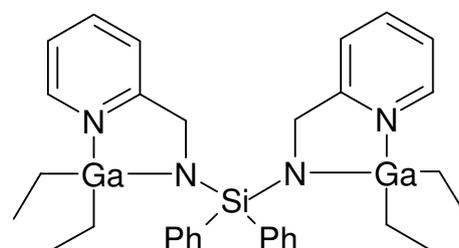
301 (10), 277 (17), 249 ($-\text{C}_2\text{H}_5$, 4), 199 (100), 193 ($-\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2$, 46), 108 (Lig^+ , 82), 80 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$, 90).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}$ 300,48 g mol^{-1}) [%]:

C: 65.14 (63.95); H: 8.64 (8.05); N: 15.32 (18.65).

3.2.24 Bis[(2-pyridylmethyl)(diethylgallyl)amino]diphenylsilan (24)

Zu 1.12 g (2.83 mmol) Bis(2-pyridylmethylamin)diphenylsilan in 10 ml Heptan werden 0.88 g (5.66 mmol) Triethylgallan in Heptan getropft. Die Lösung verfärbt sich unter Gasentwicklung ins himbeerrote. Nach einigen Tagen scheiden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle ab.



Ausbeute: 0.93 g (1.43 mmol); 51%.

Schmelzpunkt: 96°C.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

δ = 0.36-0.39 (m, CH_2CH_3); 0.81-0.86 (m, CH_2CH_3); 1.00-1.21 (m, CH_2CH_3); 1.34-1.45 (m, CH_2CH_3); 4.31-4.61 (m, CH_2); 6.51-6.66 (m, Pyr 2/4); 7.08 (Pyr 3); 7.40-7.84 (m, Ph); 8.30 (Pyr 1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$):

δ = 4.80 (CH_2CH_3); 5.76 (CH_2CH_3); 11.34 (CH_2CH_3); 12.34 (CH_2CH_3); 45.39 (CH_2); 122.22 (Pyr2); 123.31 (Pyr 4); 128.11 (Ph); 129.46 (Ph); 134.92 (Ph); 135.32 (Ph); 138.79 (Pyr 3); 147.81 (Pyr 1); 163.73 (Pyr 5).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

3847 vw, 3791 vw, 3717 vw, 3683 vw, 3639 vw, 3407 vw, 3331 vw, 3069 m, 2926 vs, 2856 vs, 2810 m, 2361 vw, 1957 vw, 1777 vw, 1765 vw, 1726 vw, 1710 vw, 1692 vw, 1658 vw, 1642 vw, 1606 m, 1593 m, 1571 m, 1552 vw, 1530 vw, 1513 vw, 1428s, 1401 s, 1376 m, 1262 m, 1117 vs, 1089 vs, 1017 vs, 955 w, 820 s, 760 s, 740 s, 701 vs, 658 m, 526 s.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

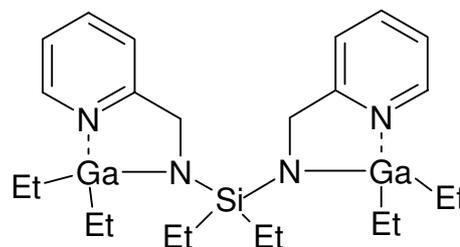
650 (M^+ , 7), 621 (20), 523 (30), 493 (100), 441 (56), 431 (30), 415 (40), 363 (25), 289 (50), 237 (55), 235 (78), 207 (30), 205 (40).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Ga}_2\text{N}_4\text{Si}$ 650,23 g mol^{-1}) [%]

C: 57.82 (59.11); H: 6.85 (6.51); N: 8.25 (8.62).

3.2.25 Bis[(2-pyridylmethyl)(diethylgallyl)amino]diethylsilan (25)

Zu einer Lösung aus 0.54 g (1.79 mmol) Bis(2-pyridylmethylamin)diethylsilan in 5 ml Heptan werden 0.56 ml (3.59 mmol) Triethylgallan getropft. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung über orange ins himbeerfarbene. Nach Einengen der Lösung erhält man ein rosafarbenes Öl.



Ausbeute: 0.42 g (0.76 mmol); 43%

Schmelzpunkt: n.b., flüssig bei RT.

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 0.45\text{--}1.37$ (m, Et); 4.15 (CH₂); 6.54 (Pyr 2); 6.65 (Pyr 4); 7.08 (Pyr 3); 8.33 (Pyr 1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 5.67$ (CH₃); 11.04 (CH₂); 45.83 (CH₂); 121.90 (Pyr 2); 122.28 (Pyr 4); 139.03 (Pyr 3); 147.72 (Pyr 1); 164.46 (Pyr 5).

IR-Daten (in Substanz, $[\text{cm}^{-1}]$):

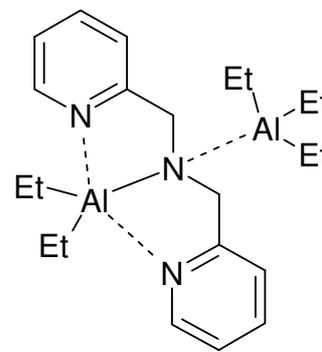
2937 vs, 2808 s, 1610 vs, 1570 m, 1484 s, 1442 vs, 1417 s, 1372 w, 1351 m, 1282 s, 1232 m, 1178 w, 1154 s, 1101 vs, 1051 vs, 1028 vs, 1008 vs, 926 vs, 855 m, 816 s, 759 vs, 720 vs, 651 s, 523 vs, 468 w

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{SiGa}_2$ 554.15g mol^{-1}) [%]

C: 51.82 (52.02); H: 7.64 (8.25); N: 7.82 (10.11).

3.2.26 N-Triethylalalan[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylalalan (26)

Zu einer Lösung von 0.5 ml (2.78 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5ml Heptan werden 2.78 ml (2.78 mmol) einer 1.0 molaren Triethylaluminiumlösung in Hexan getropft. Unter Gasentwicklung verfärbt sich die Lösung ins rosafarbene. Nachdem man die Lösung leicht eingeeengt hat, entstehen farblose Kristalle.



Ausbeute: 0.46g (1.15 mmol); 83%.

Schmelzpunkt: 137°C.

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -0.34$ (q, 6H, AlCH_2CH_3); 0.13; 0.97 (q, 4H, AlCH_2CH_3); 0.74; 1.71 (t, 3H, AlCH_2CH_3); 1.14 (t, 9H, AlCH_2CH_3); 3.85 (d, 2H, CH₂); 4.47 (d, 2H, CH₂); 6.47 (m, 2H, Pyr 2); 6.54 (d, 2H, Pyr 4); 6.88 (m, 2H, Pyr 3); 8.26 (d, 2H, Pyr 1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 0.56$; 1.31; 8.80 (AlCH_2CH_3); 11.21; 11.68; 12.47 (AlCH_2CH_3); 56.68 (CH₂); 121.56 (s, Pyr 2); 122.92 (s, Pyr 4); 138.79 (s, Pyr 3); 144.66 (s, Pyr 1); 157.40 (s, Pyr 5).

IR-Daten (Nujol, [cm⁻¹]):

2925 vs, 2854 vs, 1609 w, 1592 w, 1571 w, 1459 s, 1376 m, 1337 w, 1292 w, 1278 w, 1261 w, 1226 w, 1201 w, 1156 w, 1094 m, 1050 m, 1022 m, 994 w, 759 m, 728 m, 644 m, 614 m.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

453 (Lig₂Al₂H⁺, 12), 284 (LigAlEt₂⁺, 10), 255 (LigAlC₂H₅⁺, 25), 226 (LigAlH⁺, 20), 200 (LigH⁺, 77).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₂H₃₇Al₂N₃ 397.51 g mol⁻¹) [%]

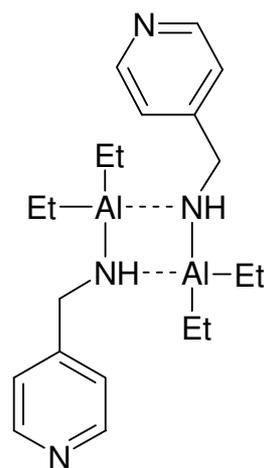
C: 66.96 (66.47); H: 8.01 (9.38); N: 13.18 (10.57).

3.2.27 Bis[(2-pyridylmethylamin)diethylalan] (27)

Zu 0.2 ml (2.00 mmol) 4-Aminomethylpyridin in 10 ml Toluol werden 4 ml (4.0 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Triethylaluminium in Hexan zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb und schließlich dunkelblau. Nachdem man die Lösung eingeeengt hat entstehen farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.59 g (1.65 mmol); 83%.

Schmelzpunkt: 105°C.



¹H NMR (200.13 MHz, [D₆] Benzol):

δ = 0.01 (q, CH₂); 0.39 (q, CH₂); 1.19 (t, CH₃); 1.43 (t, CH₃); 3.40 (CH₂); 6.58 (d, Pyr 2); 8.39 (d, Pyr 1).

¹³C{¹H} NMR (50.32 MHz, [D₆] Benzol):

δ = 0.56 (CH₃); 1.34 (CH₃); 9.42 (CH₂); 10.36 (CH₂); 45.33 (CH₂); 122.08 (Pyr 2); 149.36 (Pyr 1); 151.58 (Pyr 3).

IR-Daten (Nujol, [cm⁻¹]):

3132 s, 3073 m, 3031 s, 2930 vs, 2858 vs, 2787 m, 1938 vw, 1603 vs, 1560 m, 1433 s, 1415 vs, 1376 m, 1316 w, 1260 w, 1242 m, 1220 m, 1195 m, 1093 m, 1045 s, 992 s, 954 m, 916 m, 789 vs, 763 s, 728 m, 659 vs, 612 s, 549 w, 476 m.

MS (EI, m/z, relative Intensitäten in Klammern [%]):

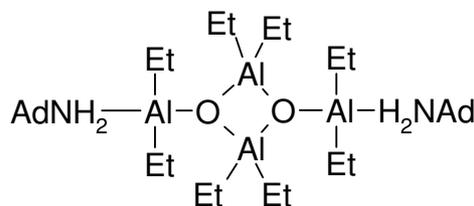
108 (LigH⁺, 50).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₃₄N₄Al₂ 357.49 g mol⁻¹) [%]

C: 66.75 (67.19); H: 9.59 (9.59); N: 15.56 (15.68).

3.2.28 Umsetzung von Adamantylamin mit Triethylaluminium (28)

Zu einer Lösung von 0.30 g (2.00 mmol) Adamantylamin in 5 ml Toluol werden 2.0 ml (2.00 mmol) einer 1.0 molaren Triethylaluminiumlösung in Hexan gegeben. Die farblose Lösung bleibt klar. Nach Einengen der Lösung im Vakuum entstehen bei -20°C farblose Kristalle.



Ausbeute: 0.58g (0.86 mmol); 86%.

Schmelzpunkt: > 200°C.

¹H NMR (200.13 MHz, [D₆]Benzol):

δ = 0.12 (q, CH₃); 1.06 (NH₂); 1.37 (m, CH₂); 1.47 (CH₂, Ad); 1.81 (s, CH₂, Ad); 2.11 (s, CH, Ad).

¹³C{¹H} NMR (50.32 MHz, [D₆]Benzol):

δ = 1.89 (CH₃); 9.68 (CH₂); 29.85 (CH, Ad); 35.97 (CH₂, Ad); 44.59 (CH₂, Ad); 49.96 (Cq, Ad).

IR-Daten (in Substanz, [cm⁻¹]):

3839 vw, 3854 vw, 3802 vw, 3751 vw, 3676 vw, 3650 vw, 3447 w, 3286 w, 3237 w, 2911 vs, 2853 vs, 2789 w, 2361 vw, 1567 m, 1541 vw, 1507 vw, 1495 w, 1453 m, 1408 w, 1362 w, 1311 vw, 1297 w, 1282 w, 1200 w, 1138 m, 1110 m, 1088 s, 1040 w, 982 m, 947 w, 920 w, 813 w, 761 w, 730 m, 694 m, 640 s, 464 w.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{36}H_{74}N_2Al_4O_2$ $674.89 \text{ g mol}^{-1}$) [%]

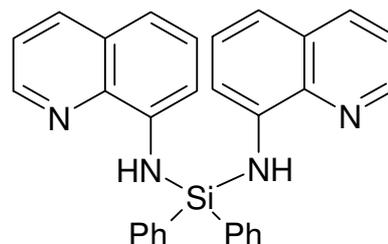
C: 64.68 (64.06); H: 10.21 (11.05); N: 5.01 (4.15).

3.2.29 Bis-(8-aminochinolin)diphenylsilan (29)

Zu einer Lösung von 1.98 g (13.7 mmol) 8-Aminochinolin in 10 ml Toluol werden bei -78°C 5.5 ml (13.7 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft.

Bei ca. -30°C werden 1.44 ml (6.86 mmol) Diphenyldichlorsilan hinzugefügt. Die Lösung verfärbt sich

von rot über orange nach gelb. Nach Abfiltrieren des entstandenen Feststoffs über eine GIV-Fritte erhält man eine gelbe Lösung. Nach Einengen der Lösung scheiden sich nach einigen Tagen farblose Kristalle ab.



Ausbeute: 2.12 g (4.53 mmol); 66%.

Schmelzpunkt: 174°C .

$^1\text{H-NMR}$ (270.166 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 4.28$ (NH); 6.58 (Chin9); 6.90 (Chin8); 7.02 (Chin7); 7.07- 7.20 (Chin+Ph); .7.46 (Chin4); 8.60 (Chin1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.933 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 109.45$ (Chin 9); 116.54 (Chin 8); 121.16 (Chin 7); 127.74 (Chin 6); 128.35 (Chin 5); 128.52 (Ph); 129.12 (Ph); 130.28 (Ph); 134.75 (Ph); 135.97 (Chin 4); 139.79 (Chin 3); 144.01 (Chin 2); 147.25 (Chin 1).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.674 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -30.96$.

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

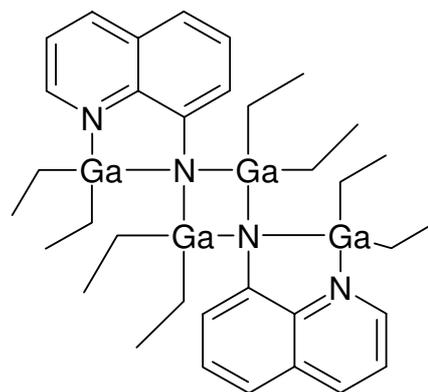
3496 vw, 3450 w, 3385 w, 3339 w, 3316 w, 2925 vs, 2856 vs, 2723 vw, 2670 vw, 2362 vw, 1922 vw, 1881 vw, 1824 vw, 1766 vw, 1724 vw, 1614 s, 1591 s, 1575 s, 1506 vs, 1454 vs, 1428 s, 1414 s, 1376 vs, 1319 vs, 1233 m, 1183 m, 1114 s, 1093 vs, 1060 s, 1028 m, 997 m, 986 w, 943 w, 921 m, 890 w, 865 vw, 820 vs, 789 vs, 742 s, 726 vs, 698 s, 643 m, 583 w, 564 w, 537 m, 515 m, 504 m, 494 m, 472 m, 464 m.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{30}H_{24}N_4Si$ $468.62 \text{ g mol}^{-1}$) [%]

C: 73.95 (76.89); H: 5.70 (5.16); N: 12.12 (11.96).

3.2.30 Umsetzung von 8-Aminochinolin mit Triethylgallan (30)

Zu einer Lösung von 1.0 g (6.94 mmol) 8-Aminochinolin in 10 ml Heptan werden 1.08 g (6.94 mmol) Triethylgallan zugegeben. Unter Gasentwicklung verfärbt sich die Lösung zu orange-rot. Nach Abpipettieren des Überstands und Einengen der Lösung entstehen farblose Kristalle.



Ausbeute: 2.23 g (2.81 mmol); 81%

Schmelzpunkt: n.b.

$^1\text{H NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 0.42$ (q, CH_3); 0.72 (q, CH_3); 1.11 (t, CH_2); 1.24 (t, CH_2); 6.49 - 8.06 (m, Ph+Chin).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 4.91$ (CH_3); 6.31 (CH_3); 10.20 (CH_2); 10.33 (CH_2); 109.78 (Chin 9); 117.82 (Chin 8); 120.65 (Chin 7); 121.14 (Chin 6); 135.84 (Chin 4); 139.10 (Chin 3); 142.67 (Chin 2); 152.23 (Chin 1).

IR-Daten (in Substanz, $[\text{cm}^{-1}]$):

3413 w, 3309 w, 3056 w, 2937 vs, 2861 vs, 2810 s, 2722 w, 2362 vw, 1677 vw, 1609 w, 1586 m, 1547 vw, 1506 vs, 1472 s, 1463 s, 1417 m, 1378 vs, 1321 vs, 1263 vs, 1168 m, 1090 vs, 1063 vs, 1038 vs, 1000 vs, 958 w, 929 w, 827 vs, 787 vs, 753 m, 728 vs, 697 w, 644 s, 587 w, 554 s, 527 vs.

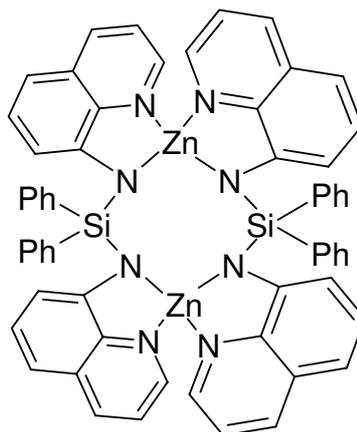
Elementaranalyse (berechnet für $C_{34}H_{52}Ga_4N_4$ $795.68 \text{ g mol}^{-1}$) [%]

C: 49.93 (51.32); H: 7.43 (6.58); N: 5.62 (7.04).

3.2.31 Umsetzung von Bis(8-aminochinolin)diphenylsilan mit Dimethylzink:

Synthese von 31

Zu einer Lösung von 0.44 g (0.94 mmol) 29 in 3 ml Toluol werden mit 0.9 ml (1.87 mmol) einer 2.0 molaren Lösung Dimethylzink in Toluol gegeben. Unter Gasentwicklung erfolgt eine sofortige Orangefärbung der Lösung und ein feiner Niederschlag fällt aus. Der Überstand wird abpipettiert und eingengt. Nach einigen Tagen erhält man bei -20°C farblose Kristalle.



Ausbeute: 0.81 g (0.76 mmol); 81%.

Schmelzpunkt: 92°C .

^1H NMR (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 6.23\text{--}8.21$ (m, Ph + Chin).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR(50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 109.61$ (Chin 9); 110.56 (Chin 9); 116.81 (Chin 8); 117.07 (Chin 8); 120.26 (Chin 7); 120.62 (Chin 7); 120.76 (Chin 6), 121.08 (Chin 6); 125.64 (Chin 5); 128.29 (Ph); 129.49 (Ph); 130.76 (Ph); 135.17 (Ph); $135.33\text{--}135.66$ (Chin 4); $136.99\text{--}138.50$ (Chin 3); $144.21\text{--}144.38$ (Chin 2); 153.45 (Chin 1); 154.17 (Chin 1).

IR-Daten (Nujol, $[\text{cm}^{-1}]$):

2924 vs, 2854 vs, 1594 vw, 1568 w, 1502 w, 1456 s, 1377 m, 1319 m, 1281 w, 1261 w, 1117 m, 1036 w, 944 vw, 819 w, 789 w, 739 w, 701 vw, 533 vw, 483 vw.

MS (FAB, m/z , relative Intensitäten in Klammern [%]):

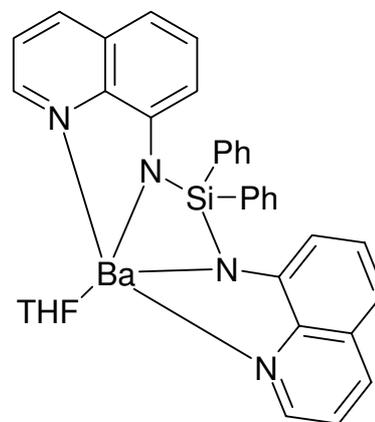
620 (5), 563 (40), 438 (30), 381 (75), 361 (55), 325 (100) 305 (30).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{60}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Si}_2\text{Zn}_2$ 1063.97 g mol^{-1}) [%]

C: 65.09 (67.72); H: 5.98 (4.17); N: 8.30 (10.53).

3.2.32 Umsetzung von Bis(8-aminochinolin)diphenylsilan mit Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]: Synthese von 32

Zu einer Lösung von 0.08 g (0.19 mmol) Bis-(8-aminochinolin)diphenylsilan in 2 ml Toluol werden 0.24 g (0.4 mmol) Bariumbis[bis(trimethylsilyl)amid] in 5 ml Toluol hinzugefügt. Die Lösung verfärbt sich zu orange und schließlich ins braune. Nach Einengen der Lösung entstehen bei -20°C nach einiger Zeit farblose Kristalle. Die Verbindung wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, für weitere Charakterisierungen reichte das Material nicht aus.



M ($\text{C}_{92}\text{H}_{132}\text{Ba}_4\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Si}_{10} \cdot 2.5 \text{C}_7\text{H}_8$ 2498.69 g mol^{-1}).

4 Kristallographischer Anhang

Die Bestimmung der Zellparameter und die Sammlung und Lösung der Datensätze der Verbindungen 3, 19, 20, 21, wurden von Dr. M. Oßberger und Juan Carlos Galvez Ruiz am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-SMART-Area-Detektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens gemessen. Herr Dr. P. Mayer hat die Verbindungen 1, 4, 9 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. Verbindung 6 wurde am Ecole Polytechnique, Palaiseau, Frankreich an einem Nonius Kappa Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor von Louis Ricard aus der Arbeitsgruppe von Prof. Pascal LeFloch gemessen. Die Verbindungen 5, 13, 22, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 wurden von Herrn Dr. H. Görls am Chemisch-Geowissenschaftlichen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena an einem NONIUS Kappa Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gemessen.

Die Kristalle wurden zuvor mit einem perfluorierten Polyetheröl ummantelt, auf eine Glaskapillare montiert und im Stickstoffgegenstrom bei -70 bis -85°C gemessen. Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) betrieben.

Das Lösen der Strukturen gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS^[152] und SIR-97^[153], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97^[154]. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann^[155] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al.^[156] verwendet. Die Raumgruppen ergeben sich aus der Zellmetrik und den Auslöschungsbedingungen^[157]. 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 IEZ, UK (Fax: +44(0)1223/336033; email: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter den angegebenen Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden.

Zu Kapitel 2.1:

Verbindung	1	5
Summenformel	C ₂₆ H ₄₂ Si ₂ Zr	C ₁₆ H ₃₂ Cl ₂ GeSi ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	502.01	424.09
Meßtemperatur [K]	200	183(2) K
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pbca
a [Å]	8.5446(2)	14.7935(3)
b [Å]	9.5581(2)	14.3293(3)
c [Å]	16.9258(4)	21.0459(4)
α [°]	96.5389(13)	90
β [°]	91.5229(11)	90
γ [°]	93.9770(9)	90
Zellvolumen [Å ³]	1369.20(5)	4461.32(16)
Z	2	8
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.218	1.263
μ [mm ⁻¹]	0.499	1.714
F[000]	532	1776
		2.20 < 2 θ <
Messbereich[°]	3.3 < 2 θ < 25.0	27.47
Gemessene Reflexe	18158	30207
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	4786 (0.074)	5099 (0.0527)
Zahl der Parameter N _p	262	189
Absorptionskorrektur	keine	keine
Restraints	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1028	0.1482
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0648	0.0778
Beobachtete Reflexe [I > 2 σ (I)]	3679	-
wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.0935	0.1302
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0430	0.0485
Gütefaktor s an F ²	1.04	1.028
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.34/-0.52	1.780/ -0.619

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten der Verbindungen 1 und 5.

Atom	x	y	z	U(eq)
Zr	0.74651(4)	0.27367(3)	0.15057(2)	0.0351(1)
Si1	1.03386(11)	0.56266(10)	0.24321(6)	0.0454(4)
Si2	0.47131(11)	0.04014(10)	0.25503(6)	0.0398(3)
C1	0.8783(4)	0.4165(3)	0.24735(18)	0.0340(11)
C2	0.8147(3)	0.3848(3)	0.31666(17)	0.0291(10)
C3	0.6992(3)	0.2568(3)	0.31908(17)	0.0288(10)
C4	0.6286(4)	0.1844(3)	0.25263(17)	0.0318(10)
C5	0.8381(4)	0.4836(3)	0.39371(18)	0.0357(11)
C6	0.6975(4)	0.5716(3)	0.4081(2)	0.0448(12)
C7	0.7167(6)	0.6745(5)	0.4833(2)	0.0761(17)
C8	0.6769(4)	0.2101(3)	0.40159(17)	0.0327(10)
C9	0.8162(4)	0.1360(4)	0.43073(19)	0.0422(11)
C10	0.7941(5)	0.0959(4)	0.5147(2)	0.0682(16)
C11	1.1036(5)	0.5654(5)	0.1390(2)	0.0705(17)
C12	0.9694(5)	0.7446(4)	0.2735(3)	0.0687(18)
C13	1.2121(4)	0.5367(4)	0.3054(2)	0.0595(14)
C14	0.2973(4)	0.1069(4)	0.3082(2)	0.0473(12)
C15	0.5355(5)	-0.1178(4)	0.3001(3)	0.0620(16)
C16	0.3931(5)	-0.0282(5)	0.1518(2)	0.0681(16)
C17	0.4765(5)	0.3576(6)	0.1317(3)	0.070(2)
C18	0.5677(6)	0.4746(5)	0.1571(3)	0.0692(17)
C19	0.6714(6)	0.4997(6)	0.0996(5)	0.102(3)
C20	0.6406(9)	0.3930(10)	0.0382(3)	0.113(3)
C21	0.5211(8)	0.3064(6)	0.0588(3)	0.093(3)
C22	0.8162(5)	0.0198(5)	0.1169(4)	0.079(2)
C23	0.9344(5)	0.0842(4)	0.1660(2)	0.0540(16)

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA) für 1.

	x	y	z	U(eq)
Ge	591(1)	3577(1)	4247(1)	40(1)
Si(1)	1866(1)	3413(1)	5546(1)	50(1)
Si(2)	283(1)	4329(1)	2741(1)	63(1)
Cl(1)	426(1)	2101(1)	4071(1)	70(1)
Cl(2)	-673(1)	3980(1)	4666(1)	69(1)
C(1)	1659(2)	3880(2)	4729(2)	38(1)
C(2)	2126(2)	4434(2)	4325(2)	37(1)
C(3)	1717(2)	4668(2)	3678(2)	35(1)
C(4)	921(3)	4291(2)	3507(2)	42(1)
C(5)	3072(2)	4784(3)	4470(2)	46(1)
C(6)	3804(3)	4086(5)	4215(2)	94(2)
C(7)	4717(5)	4318(7)	4389(4)	139(3)
C(8)	2205(2)	5368(2)	3260(2)	43(1)
C(9)	1986(3)	6373(2)	3450(2)	51(1)
C(10)	2462(4)	7074(3)	3018(2)	73(1)
C(11)	2761(5)	4044(6)	5997(3)	140(4)
C(12)	2138(4)	2160(4)	5471(3)	90(2)
C(13)	803(4)	3500(3)	5997(2)	74(2)
C(14)	-983(6)	3981(7)	2961(4)	59(3)
C(15)	1121(7)	3748(7)	2093(4)	65(3)
C(14A)	-641(9)	3589(10)	2779(7)	86(4)
C(15A)	662(8)	3475(7)	2227(5)	60(3)
C(16)	125(3)	5506(3)	2414(2)	61(1)

Tabelle 4.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 5.

Verbindung	3	4	9
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ GeSi ₂	GeCl ₂ Si ₂ C ₁₂ H ₂₄	C ₂₄ H ₃₄ GeSi ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	492.11	368.01	451.31
Meßtemperatur [K]	210	200	200
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P21/m	C2/c
a [Å]	20.418(4)	8.3088(4)	20.7419(5)
b [Å]	10.492(2)	10.2098(4)	10.4151(2)
c [Å]	11.465(2)	11.6219(5)	11.7095(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.86(3)	106.5970(17)	101.1241(12)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2419.9(8)	944.82(7)	2482.06(10)
Z	4	2	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.351	1.293	1.208
μ [mm ⁻¹]	1.591	2.013	1.337
F[000]	1016	380	952
Messbereich[°]	4.04 < 2Θ < 58.10	3.2 < 2Θ < 24.0	3.5 < 2Θ < 26.0
Gemessene Reflexe	6184	8496	15219
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	2751 (0.0340)	1577 (0.055)	2441 (0.081)
Zahl der Parameter N _p	179	94	123
Absorptionskorrektur	SADABS	keine	keine
T _{min} /T _{max}	0.839117/1.0000		-
Restraints	0	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.0546	0.0862	0.0854
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0638	0.0413	0.0595
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	1724	1377	1879
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0506	0.0823	0.0784
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0305	0.0338	0.0381
Gütefaktor s an F ²	0.830	38.565	1.05
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.284/-0.268	0.43/-0.39	0.35/-0.48

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten der Verbindungen 3, 4 und 9.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	0	175.5(3)	7500	33.0(1)
Cl(1)	275.5(3)	1433.4(6)	8978.3(5)	52.8(1)
Si(1)	-1552.7(3)	-744.9(6)	7883.0(5)	36.2(1)
C(2)	-374.4(9)	-2173.5(19)	7535.5(16)	28.3(5)
C(1)	-684.7(10)	-1064(2)	7630.5(17)	30.6(5)
C(3)	-714.2(9)	-3435.9(19)	7442.8(17)	28.3(5)
C(4)	-598.3(11)	-4348(2)	8331(2)	36.2(6)
C(8)	-1144.0(11)	-3729(2)	6402(2)	37.0(6)
C(7)	-1432.2(12)	-4919(2)	6245(2)	46.0(6)
C(5)	-896.0(12)	-5533(2)	8163(2)	44.3(7)
C(6)	-1309.3(12)	-5821(2)	7111(2)	46.6(7)
C(11)	-1847.5(14)	-2003(3)	8811(3)	42.6(6)
C(10)	-1528.9(18)	832(3)	8631(3)	56.3(8)
C(9)	-2129.3(16)	-624(4)	6458(3)	61.0(9)

Tabelle 4.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 3.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge1	2967.1(5)	2500	6695.8(4)	32.4(2)
Cl1	4553.5(10)	8247(9)	6717.5(9)	51.4(3)
Si1	809.0(16)	2500	3759.2(11)	41.4(4)
Si2	2907.2(17)	2500	9599.7(12)	44.0(4)
C1	927(5)	2500	5390(4)	37.3(16)
C2	-240(5)	2500	5955(4)	50.4(18)
C3	240(5)	2500	7330(4)	47.7(18)
C4	1877(5)	2500	7945(4)	40.1(14)
C5	-2136(6)	2500	5302(5)	91(3)
C6	-1165(6)	2500	7922(5)	75(3)
C7	2984(7)	2500	3644(5)	72(3)
C8	-284(9)	1018(7)	3023(5)	139(3)
C9	5214(7)	2500	9846(6)	93(3)
C10	2296(6)	1007(5)	10283(4)	79.4(19)

Tabelle 4.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 4.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ge	0	-0.03907(3)	3/4	0.0342(1)
Si	0.15159(3)	0.06264(7)	0.71567(6)	0.0368(2)
C1	0.06570(11)	0.0921(2)	0.7372(2)	0.0320(8)
C2	0.03594(11)	0.2064(2)	0.74610(18)	0.0293(7)
C3	-0.02635(14)	-0.1475(3)	0.6139(2)	0.0510(10)
C4	0.14978(16)	-0.0910(3)	0.6328(3)	0.0563(11)
C5	0.20896(14)	0.0410(3)	0.8582(3)	0.0643(13)
C6	0.18384(12)	0.1929(3)	0.6321(2)	0.0428(9)
C7	0.07065(11)	0.3324(2)	0.7527(2)	0.0302(8)
C8	0.06023(12)	0.4199(2)	0.6622(2)	0.0372(8)
C9	0.09274(13)	0.5369(2)	0.6726(3)	0.0454(9)
C10	0.13561(13)	0.5677(3)	0.7742(3)	0.0495(10)
C11	0.14632(13)	0.4825(3)	0.8646(3)	0.0486(10)
C12	0.11430(12)	0.3647(2)	0.8545(2)	0.0380(8)

Tabelle 4.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) für 9.

	6
Summenformel	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₂ Ge
Molmasse [g mol ⁻¹]	335.82
Meßtemperatur [K]	150.0(1)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	9.3780(10)
b [Å]	11.5230(10)
c [Å]	15.0010(10)
α [°]	90
β [°]	93.2500(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1618.4(2)
Z	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.378
μ [mm ⁻¹]	0.2203
F[000]	696
Messbereich[°]	3.24 < 2Θ < 60.04
Gemessene Reflexe	8085
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	4704 (0.0202)
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1111
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0507
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	3876
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1111
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0396
Gütefaktor s an F ²	1.165
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.800(0.092)/-0.460(0.092)

Tabelle 4.8.: Kristallographische Daten der Verbindung 6.

atom	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	9315(1)	2618(1)	3676(1)	23(1)
Cl(1)	7734(1)	3783(1)	3076(1)	36(1)
Cl(2)	9832(1)	1456(1)	2608(1)	36(1)
C(1)	10987(3)	3323(3)	4247(2)	25(1)
C(2)	10985(3)	2929(3)	5090(2)	24(1)
C(3)	9715(3)	2214(3)	5369(2)	24(1)
C(4)	8707(3)	1881(3)	4742(2)	24(1)
C(5)	12096(3)	4035(3)	3781(2)	28(1)
C(6)	12579(4)	5109(3)	4325(3)	47(1)
C(7)	11458(4)	4474(3)	2879(2)	41(1)
C(8)	13385(4)	3261(4)	3600(3)	43(1)
C(9)	12184(3)	3098(3)	5797(2)	34(1)
C(10)	9667(4)	1950(3)	6353(2)	34(1)
C(11)	7352(3)	1169(3)	4826(2)	28(1)
C(12)	7685(4)	4(3)	5289(3)	41(1)
C(13)	6274(3)	1861(3)	5348(2)	35(1)
C(14)	6658(4)	909(4)	3903(2)	43(1)

Tabelle 4.9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 6.

	13
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ O ₆
Molmasse [g mol ⁻¹]	360.39
Meßtemperatur [K]	183(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	7.6555(2)
b [Å]	29.0377(6)
c [Å]	15.8767(5)
α [°]	90
β [°]	93.515(1)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3522.72(16)
Z	8
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.359
μ [mm ⁻¹]	0.100
F[000]	1536
Messbereich [°]	1.90 < 2Θ < 27.47
Gemessene Reflexe	19577
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	7994 (0.0499)
Zahl der Parameter N _p	467
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.2008
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.1227
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1727
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0753
Gütefaktor s an F ²	1.014
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.496/-0.399

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten der Verbindung 13.

	x	y	z	U(eq)
O(1A)	3905(3)	6681(1)	8573(1)	42(1)
O(2A)	3533(3)	6819(1)	9928(2)	49(1)
O(3A)	4954(4)	6603(1)	7298(2)	64(1)
O(4A)	11339(3)	5967(1)	10153(1)	44(1)
O(5A)	10773(3)	6359(1)	11309(1)	53(1)
O(6A)	11634(3)	5733(1)	8830(2)	56(1)
C(1A)	7435(3)	6564(1)	10112(2)	28(1)
C(2A)	6845(3)	6067(1)	9919(2)	28(1)
C(3A)	7092(3)	5921(1)	9129(2)	27(1)
C(4A)	8062(3)	6258(1)	8578(2)	28(1)
C(5A)	7047(4)	6743(1)	10997(2)	36(1)
C(6A)	7668(5)	7232(1)	11202(2)	46(1)
C(7A)	5998(4)	5780(1)	10577(2)	36(1)
C(8A)	7311(5)	5532(1)	11188(2)	48(1)
C(9A)	6475(4)	5459(1)	8785(2)	37(1)
C(10A)	7766(5)	5067(1)	8950(2)	49(1)
C(11A)	8422(4)	6076(1)	7693(2)	38(1)
C(12A)	9437(5)	6399(1)	7143(2)	55(1)
C(13A)	6989(3)	6718(1)	8528(2)	29(1)
C(14A)	6494(3)	6862(1)	9408(2)	28(1)
C(15A)	4528(4)	6790(1)	9381(2)	35(1)
C(16A)	5264(4)	6659(1)	8031(2)	40(1)
C(17A)	9780(3)	6403(1)	9083(2)	29(1)
C(18A)	9420(3)	6602(1)	9944(2)	27(1)
C(19A)	10536(4)	6318(1)	10562(2)	37(1)
C(20A)	10993(4)	6000(1)	9285(2)	38(1)
O(1B)	15867(4)	5939(2)	13094(2)	93(1)
O(2B)	14731(6)	5228(1)	13037(3)	130(2)
O(3B)	16299(3)	6693(1)	13057(2)	88(1)
O(4B)	8773(3)	6609(1)	14673(2)	73(1)
O(5B)	8610(5)	5862(1)	14965(2)	103(1)
O(6B)	9229(4)	7295(1)	14090(2)	88(1)
C(1B)	11812(4)	5830(1)	13893(2)	42(1)
C(2B)	12882(5)	6083(1)	14595(2)	47(1)
C(3B)	13200(4)	6526(1)	14451(2)	33(1)
C(4B)	12515(4)	6707(1)	13587(2)	31(1)
C(5B)	11443(7)	5320(1)	14077(3)	74(1)
C(6B)	10295(8)	5074(1)	13385(3)	92(2)
C(7BA)	13025(9)	5865(2)	15486(4)	42(1)
C(8BA)	14764(14)	5594(4)	15559(7)	85(3)
C(7BB)	14009(10)	5817(2)	15279(4)	46(2)
C(8BB)	12994(10)	5789(3)	16069(5)	54(2)
C(9B)	14164(5)	6841(1)	15075(2)	47(1)
C(10B)	12967(5)	7112(1)	15618(2)	54(1)
C(11B)	12892(5)	7216(1)	13416(2)	52(1)
C(12B)	12042(8)	7400(1)	12581(3)	92(2)
C(13B)	13310(4)	6383(1)	12936(2)	38(1)
C(14B)	12763(4)	5885(1)	13055(2)	42(1)
C(15B)	14487(7)	5628(2)	13072(3)	80(1)
C(16B)	15275(5)	6381(2)	13038(2)	63(1)
C(17B)	10510(4)	6609(1)	13478(2)	35(1)
C(18B)	10118(4)	6114(1)	13722(2)	38(1)
C(19B)	9103(5)	6151(2)	14509(2)	63(1)
C(20B)	9451(5)	6888(1)	14091(3)	58(1)

Tabelle 4.11 : Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 13.

Zu Kapitel 2.2.1:

	19	20	21
Summenformel	C ₁₉ H ₂₈ CINi	C ₁₉ H ₂₈ CINZr	C ₃₂ H ₃₇ N ₂ Zr
Molmasse [g mol ⁻¹]	353.77	397.09	540.86
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	7.4633(5)	14.748(7)	10.3877(10)
b [Å]	12.7123(9)	8.872(4)	14.9384(16)
c [Å]	19.3779(12)	15.938(6)	17.670(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	109.662(7)	97.777(2)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1838.5(2)	1964.0(16)	2716.8(5)
Z	4	4	4
d _{ber} [g cm ³]	1.278	1.343	1.322
μ [mm ⁻¹]	0.608	0.693	0.427
F[000]	752	824	1132
Messbereich[°]	3.84 < 2θ < 46.54	2.94 < 2θ < 46.78	3.58 < 2θ < 46.66
Gemessene Reflexe	7873	6887	12126
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	2484 (0.0286)	2622 (0.0605)	3713 (0.0393)
Zahl der Parameter N _p	213	203	464
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
T _{min} /T _{max}	0.837051/1.000000	0.712806/1.000000	0.796531/1.000000
Restraints	0	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.0613	0.1336	0.0561
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0328	0.0980	0.0506
Beobachtete Reflexe [I>2σ(I)]	2126	1433	2502
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0605	0.1227	0.0540
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0272	0.0524	0.0282
Gütefaktor s an F ²	0.953	0.861	0.873
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.247/-0.166	0.587/-0.388	0.451/-0.463

Tabelle 4.12: Kristallographische Daten der Verbindungen 19, 20 und 21.

	x	y	z	U(eq)
Ti(1)	934.2(6)	3234.8(3)	6396.0(2)	24.9(1)
Cl(1)	4015.4(10)	2986.3(6)	5954.7(4)	43.7(2)
N(1)	1637(3)	3601.0(17)	7297.1(13)	26.7(6)
C(13)	-1448(4)	4299(2)	6009(2)	46.8(10)
C(1)	2086(4)	3797(2)	7904.6(16)	27.8(7)
C(10)	1175(5)	5082(2)	6227.3(18)	43.4(9)
C(14)	-517(4)	4889(2)	6492.1(18)	40.9(9)
C(2)	4094(5)	3912(2)	8091.2(14)	37.3(7)
C(17)	-339(6)	1818(3)	7038.2(17)	55.3(10)
C(11)	1286(5)	4637(2)	5578.5(19)	46.2(9)
C(15)	817(9)	1481(3)	5998(3)	104(2)
C(16)	1174(5)	1459(2)	6723(3)	78.8(15)
C(12)	-315(5)	4138(2)	5436.1(17)	47.2(10)
C(19)	-916(8)	1868(3)	5942(2)	72.7(12)
C(3)	4993(4)	4598(3)	7546.2(18)	57.3(11)
C(18)	-1528(5)	2074(3)	6562(3)	60.6(11)
C(4)	4912(4)	2813(3)	8068.6(18)	53.6(10)
C(5)	4412(4)	4418(3)	8798.1(16)	50.3(9)
C(6)	662(4)	3872(2)	8469.0(15)	33.2(8)
C(7)	611(4)	2897(2)	8938.4(15)	42.4(8)
C(8)	-855(5)	2917(2)	9476.4(15)	47.2(8)
C(9)	-634(5)	3773(2)	10008.5(17)	61.3(11)

Tabelle 4.13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 19.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	3521.9(4)	3028.5(8)	8550.0(4)	61.0(3)
Cl(1)	3995.5(16)	3137(3)	10209.1(13)	106.9(8)
N(1)	2440(4)	1585(7)	8299(5)	88(2)
C(16)	5225(7)	2875(15)	8583(11)	111(3)
C(17)	5091(9)	1628(19)	9038(8)	118(4)
C(1)	1689(7)	833(11)	8198(6)	103(3)
C(15)	4675(9)	2697(12)	7733(9)	100(3)
C(18)	4413(9)	677(10)	8450(10)	105(3)
C(19)	4172(7)	1389(14)	7629(7)	97(3)
C(14)	3572(8)	5759(11)	8225(15)	123(4)
C(10)	3100(13)	5726(12)	8798(7)	118(4)
C(2)	1317(9)	245(11)	8951(7)	115(3)
C(11)	2236(9)	4995(12)	8341(13)	115(4)
C(13)	3097(15)	5112(17)	7444(11)	131(4)
C(12)	2230(10)	4640(11)	7518(11)	122(4)
C(8)	1712(13)	-1095(19)	6456(15)	265(11)
C(3)	2083(11)	260(02)	9750(8)	271(12)
C(7)	1399(10)	510(02)	6498(9)	213(8)
C(6)	1035(12)	574(19)	7238(11)	229(8)
C(4)	567(13)	1316(19)	9030(13)	301(12)
C(5)	954(12)	-1284(17)	8702(11)	312(13)
C(9)	1945(15)	-870(02)	5642(11)	326(15)

Tabelle 4.14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 20.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	9784.6(3)	5297.2(2)	2694.0(1)	24.4(1)
N(1)	8051(2)	4972.0(16)	3059.5(14)	31.4(7)
N(2)	9956(2)	4546.5(16)	1738.1(13)	29.8(7)
C(1)	7027(3)	4686(2)	3290.9(16)	31.0(8)
C(2)	6343(3)	3857(2)	2935.8(18)	35.0(9)
C(3)	5138(4)	3586(3)	3101(2)	48.1(11)
C(4)	4554(5)	2819(3)	2759(2)	59.3(13)
C(5)	5148(5)	2322(3)	2260(3)	56.0(11)
C(6)	6332(5)	2586(3)	2076(2)	60.3(12)
C(7)	6927(4)	3350(2)	2424(2)	48.3(10)
C(8)	6379(4)	5118(3)	3928(2)	50.2(11)
C(9)	7008(4)	5947(3)	4278(2)	39.5(10)
C(10)	6225(4)	6338(3)	4881(2)	50.6(11)
C(11)	6726(6)	7219(3)	5191(3)	62.3(14)
C(12)	10200(3)	4118(2)	1158.9(17)	28.2(8)
C(13)	9151(3)	3602(2)	671.6(16)	29.0(8)
C(14)	7864(4)	3824(2)	695(2)	41.9(10)
C(15)	6878(4)	3362(3)	264(2)	55.3(13)
C(16)	7128(4)	2668(3)	-205(2)	46.6(11)
C(17)	8400(4)	2448(3)	-237(2)	42.2(11)
C(18)	9401(4)	2906(2)	190.6(18)	33.3(9)
C(19)	11540(4)	4085(3)	904(2)	42.6(10)
C(20)	12493(4)	4798(3)	1216(2)	40.3(10)
C(21)	13851(4)	4655(3)	1011(2)	47.8(10)
C(22)	14823(5)	5345(4)	1359(3)	61.3(12)
C(23)	8416(5)	6501(3)	1981(3)	54.9(13)
C(24)	8880(4)	6862(2)	2701(3)	46.2(11)
C(25)	10211(4)	6960(2)	2731(2)	36.1(10)
C(26)	10562(5)	6664(2)	2046(2)	40.9(11)
C(27)	9461(5)	6397(3)	1585(2)	50.6(12)
C(28)	11270(4)	5388(3)	3944(2)	48.1(11)
C(29)	10425(4)	4695(3)	4035.1(18)	41.2(9)
C(30)	10665(4)	4009(3)	3542.1(19)	36.2(10)
C(31)	11679(4)	4270(3)	3161(2)	38.6(10)
C(32)	12037(4)	5135(3)	3393(2)	44.6(11)

Tabelle 4.15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 21.

Zu Kapitel 2.2.2:

Verbindung	22	24
Summenformel	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ Si	C ₃₂ H ₄₂ Ga ₂ N ₄ Si
Molmasse [g mol ⁻¹]	396.56	650.23
Meßtemperatur [K]	183(2)	183(2)
Kristallsystem	Monoclinic	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c
a [Å]	10.9830(3)	23.5326(16)
b [Å]	8.7586(4)	8.3594(4)
c [Å]	22.0613(8)	16.0532(9)
α [°]	90	90°
β [°]	100.611(3)	92.718(3)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2085.91(13)	3154.4(3)
Z	4	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.263	1.369
μ [mm ⁻¹]	0.130	1.773
F[000]	840	1352
Messbereich[°]	1.88 < 2θ < 27.48	2.59 < 2θ < 27.45°
Gemessene Reflexe	13892	10201
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	4759 [0.0538]	3585 (0.0749)
Zahl der Parameter N _p	270	177
Absorptionskorrektur	keine	keine
T _{min} /T _{max}	0.9922/0.9935	0.8263/0.9067
Restraints	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1218	0.1226
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0857	0.0864
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1038	0.1082
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0468	0.0507
Gütefaktor s an F ²	1.006	1.046
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.257/-0.344	0.662/-0.419

Tabelle 4.16: Kristallographische Daten der Verbindungen 22 und 24.

	x	y	z	U(eq)
Si	2536(1)	2206(1)	4013(1)	27(1)
N(1)	3690(1)	3262(2)	4443(1)	33(1)
N(2)	6988(1)	2885(2)	5159(1)	34(1)
N(3)	1807(2)	1017(2)	4442(1)	33(1)
N(4)	833(2)	1190(2)	5953(1)	40(1)
C(1)	4786(2)	2613(2)	4828(1)	35(1)
C(2)	6001(2)	3270(2)	4726(1)	30(1)
C(3)	6115(2)	4168(2)	4222(1)	39(1)
C(4)	7282(2)	4663(3)	4153(1)	45(1)
C(5)	8298(2)	4236(3)	4587(1)	41(1)
C(6)	8105(2)	3369(2)	5077(1)	37(1)
C(7)	1146(2)	1576(2)	4910(1)	34(1)
C(8)	1610(2)	976(2)	5553(1)	30(1)
C(9)	2747(2)	267(2)	5722(1)	35(1)
C(10)	3114(2)	-244(3)	6319(1)	43(1)
C(11)	2331(2)	-27(3)	6731(1)	44(1)
C(12)	1217(2)	689(3)	6533(1)	44(1)
C(13)	3185(2)	967(2)	3461(1)	28(1)
C(14)	3453(2)	1600(2)	2919(1)	32(1)
C(15)	3916(2)	731(2)	2487(1)	34(1)
C(16)	4126(2)	-816(2)	2589(1)	37(1)
C(17)	3877(2)	-1475(2)	3121(1)	38(1)
C(18)	3413(2)	-603(2)	3552(1)	34(1)
C(19)	1448(2)	3648(2)	3592(1)	28(1)
C(20)	206(2)	3258(2)	3389(1)	35(1)
C(21)	-631(2)	4271(3)	3053(1)	40(1)
C(22)	-248(2)	5712(3)	2920(1)	41(1)
C(23)	967(2)	6138(2)	3121(1)	41(1)
C(24)	1802(2)	5120(2)	3449(1)	34(1)

Tabelle 4.17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 22.

	x	y	z	U(eq)
Ga	1270(1)	1995(1)	8018(1)	29(1)
Si(1)		0 796(2)	7500	24(1)
N(1)	1208(1)	4072(3)	8719(2)	28(1)
N(2)	459(1)	1929(3)	8111(2)	26(1)
C(1)	1628(2)	5042(5)	8998(2)	36(1)
C(2)	1526(2)	6416(5)	9435(3)	41(1)
C(3)	972(2)	6821(4)	9581(3)	40(1)
C(4)	535(2)	5846(4)	9290(2)	34(1)
C(5)	665(2)	4444(4)	8864(2)	28(1)
C(6)	218(2)	3289(4)	8544(2)	32(1)
C(7)	-450(2)	-579(4)	8133(2)	26(1)
C(8)	-446(2)	-490(4)	9002(2)	30(1)
C(9)	-768(2)	-1529(5)	9465(2)	38(1)
C(10)	-1099(2)	-2695(5)	9067(3)	42(1)
C(11)	-1104(2)	-2814(5)	8210(3)	50(1)
C(12)	-782(2)	-1770(5)	7755(2)	40(1)
C(13)	1581(2)	2688(5)	6944(3)	44(1)
C(14)	1953(2)	1467(6)	6546(3)	61(1)
C(15)	1732(2)	450(5)	8688(3)	45(1)
C(16)	2295(3)	1048(7)	9034(4)	86(2)

Tabelle 4.18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 24.

Zu Kapitel 2.2.3:

Verbindung	26	27	28
Summenformel	C ₂₂ H ₃₇ Al ₂ N ₃	C ₂₀ H ₃₃ Al ₂ N ₄	C ₁₈ H ₃₇ Al ₂ NO
Molmasse [g mol ⁻¹]	397.51	383.46	337.45
Meßtemperatur [K]	183(2)	183(2) K	183(2)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	Fdd2	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [Å]	27.0939(6)	8.7466(17)	9.7895(3)
b [Å]	18.0672(3)	9.2450(18)	10.7596(5)
c [Å]	19.2453(4)	14.342(3)	11.3473(5)
α [°]	90	96.04(3)	108.84
β [°]	90	94.02(3)	96.854(3)
γ [°]	90	98.17(3)	110.562(3)
Zellvolumen [Å ³]	9420.8(3)	1137.3(4)	1021.92(7)
Z	16	2	2
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.121	1.120	1.097
μ [mm ⁻¹]	0.135	0.138	0.145
F[000]	3456	414	372
Messbereich [°]	4.06 < 2 θ < 27.47	2.24 < 2 θ < 27.85	1.97 < 2 θ < 27.46
Gemessene Reflexe	13794	5163	7578
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	5011 (0.0418)	5163 (0.0000]	4647 (0.0218)
Zahl der Parameter N _p	243	252	207
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
T _{min} /T _{max}	0.9920/0.9933	0.9945/0.9959	-
Restraints	1	0	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1319	0.2374	0.1264
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0576	0.1525	0.0674
wR ₂ [I > 2 σ (I)]	0.1237	0.2076	0.1152
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0475	0.0945	0.0480
Gütefaktor s an F ²	1.041	1.093	1.003
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.311/-0.356	0.728/-0.452	0.297/-0.244

Tabelle 4.19: Kristallographische Daten der Verbindungen 27, 26 und 28.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	1701(1)	-5767(1)	6240(1)	32(1)
Al(2)	2712(1)	-4662(1)	6188(1)	52(1)
N(1)	1653(1)	-5543(1)	5176(1)	36(1)
N(2)	2419(1)	-5681(1)	6014(1)	38(1)
N(3)	2020(1)	-5953(1)	7227(1)	38(1)
C(1)	1246(1)	-5348(2)	4820(1)	43(1)
C(2)	1253(1)	-5242(2)	4113(2)	52(1)
C(3)	1690(1)	-5341(2)	3759(2)	55(1)
C(4)	2109(1)	-5539(2)	4118(1)	47(1)
C(5)	2076(1)	-5636(1)	4833(1)	38(1)
C(6)	2504(1)	-5878(2)	5277(1)	43(1)
C(7)	2687(1)	-6222(2)	6453(2)	50(1)
C(8)	2492(1)	-6185(1)	7184(1)	45(1)
C(9)	2762(1)	-6383(2)	7767(2)	56(1)
C(10)	2538(2)	-6344(2)	8410(2)	62(1)
C(11)	2057(1)	-6103(2)	8453(2)	57(1)
C(12)	1809(1)	-5908(2)	7853(1)	45(1)
C(13)	1466(1)	-6806(1)	6108(1)	45(1)
C(14)	1386(1)	-7299(2)	6742(2)	54(1)
C(15)	1237(1)	-4977(1)	6542(1)	37(1)
C(16)	711(1)	-5243(2)	6665(2)	57(1)
C(17)	2493(3)	-4026(2)	5415(2)	108(2)
C(18)	2102(3)	-3742(4)	5378(4)	62(2)
C(18A)	2541(3)	-3182(4)	5378(4)	64(2)
C(19)	2505(1)	-4310(1)	7126(1)	42(1)
C(20)	2717(1)	-3547(2)	7306(2)	58(1)
C(21)	3444(2)	-4791(4)	6121(3)	115(2)
C(22)	3746(2)	-4880(4)	6750(3)	131(3)

Tabelle 4.20: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 26.

Atom	x	y	z	U(eq)
Al(1A)	545(1)	6001(1)	4385(1)	28(1)
N(1A)	1391(4)	4497(4)	5045(2)	28(1)
N(2A)	3974(5)	1895(4)	7587(3)	49(1)
C(1A)	2849(5)	4930(5)	5653(3)	37(1)
C(2A)	3235(5)	3851(5)	6314(3)	33(1)
C(3A)	4042(6)	4335(5)	7175(3)	48(1)
C(4A)	4375(7)	3342(6)	7778(4)	57(1)
C(5A)	3211(5)	1425(5)	6752(3)	41(1)
C(6A)	2818(5)	2349(5)	6103(3)	39(1)
C(7A)	1575(5)	7984(5)	4920(4)	44(1)
C(8A)	3150(6)	8445(6)	4578(4)	54(1)
C(9A)	359(6)	5432(6)	3022(3)	53(1)
C(10A)	410(20)	6509(19)	2382(10)	107(6)
C(10C)	1781(10)	5443(10)	2559(6)	36(2)
Al(1B)	5222(2)	1453(1)	10448(1)	32(1)
N(1B)	4495(4)	-487(4)	10799(2)	31(1)
N(2B)	2011(5)	1953(5)	13598(3)	53(1)
C(1B)	2965(5)	-831(5)	11165(3)	38(1)
C(2B)	2669(5)	164(5)	12017(3)	37(1)
C(3B)	1169(6)	280(7)	12208(4)	69(2)
C(4B)	902(7)	1177(8)	12989(4)	81(2)
C(5B)	3443(6)	1837(5)	13409(3)	43(1)
C(6B)	3834(5)	977(5)	12631(3)	37(1)
C(7B)	3640(6)	2768(6)	10396(4)	50(1)
C(8B)	2096(7)	2222(7)	9855(5)	69(2)
C(9B)	7267(6)	2277(6)	11126(3)	53(1)
C(10B)	8049(8)	3681(8)	10766(5)	80(2)

Tabelle 4.21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 27.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	180(1)	2840(1)	6807(1)	31(1)
Al(2)	841(1)	-120(1)	5936(1)	31(1)
O(1)	-23(1)	1101(1)	5801(1)	30(1)
N(1)	2150(2)	3905(2)	6460(2)	45(1)
C(1)	3350(2)	5374(2)	7309(2)	31(1)
C(2)	2628(2)	6422(2)	7779(2)	41(1)
C(3)	3870(2)	7912(2)	8669(3)	54(1)
C(4)	4950(3)	8459(3)	7912(3)	67(1)
C(5)	5686(2)	7426(3)	7431(2)	51(1)
C(6)	6540(2)	7310(2)	8577(2)	46(1)
C(7)	5452(2)	6778(2)	9325(2)	43(1)
C(8)	4214(2)	5282(2)	8456(2)	40(1)
C(9)	4458(2)	5925(3)	6557(2)	52(1)
C(10)	4715(2)	7803(2)	9804(2)	52(1)
C(11)	394(2)	3084(2)	8619(2)	45(1)
C(12)	-1130(3)	2192(4)	8800(3)	72(1)
C(13)	-1298(2)	3406(2)	6030(2)	47(1)
C(14)	-1732(3)	4514(3)	6929(3)	58(1)
C(15)	3071(2)	859(2)	6448(2)	42(1)
C(16)	3822(3)	1231(3)	5429(3)	58(1)
C(17)	-63(2)	-1379(2)	6830(2)	43(1)
C(18)	532(3)	-771(3)	8282(2)	55(1)

Tabelle 4.22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 28.

Zu Kapitel 2.2.4:

Verbindung	29
Summenformel	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ Si
Molmasse [g mol ⁻¹]	468.62
Meßtemperatur [K]	183(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	16.9122(5)
b [Å]	10.0621(3)
c [Å]	15.7696(5)
α [°]	90
β [°]	114.204(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2447.64(13)
Z	4
d _{ber} [g cm ⁻³]	1.272
μ [mm ⁻¹]	0.122
F[000]	984
Messbereich [°]	2.42 < 2θ < 27.49
Gemessene Reflexe	16988
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	5594 (0.0411)
Zahl der Parameter N _p	324
Absorptionskorrektur	keine
T _{min} /T _{max}	0.9855/0.9879
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1167
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.0674
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1049
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0435
Gütefaktor s an F ²	1.020
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.221/-0.299

Tabelle 4.23: Kristallographische Daten der Verbindung 29.

	x	y	z	U(eq)
Si	2362(1)	1210(1)	3990(1)	26(1)
N(1)	2024(1)	311(1)	4711(1)	30(1)
N(2)	1044(1)	-880(1)	5475(1)	28(1)
N(3)	2832(1)	2685(1)	4488(1)	30(1)
N(4)	3886(1)	4810(1)	5208(1)	29(1)
C(1)	2385(1)	129(2)	5667(1)	26(1)
C(2)	3210(1)	524(2)	6247(1)	35(1)
C(3)	3527(1)	319(2)	7214(1)	40(1)
C(4)	3040(1)	-278(2)	7613(1)	39(1)
C(5)	2190(1)	-713(2)	7042(1)	30(1)
C(6)	1633(1)	-1349(2)	7384(1)	37(1)
C(7)	822(1)	-1722(2)	6786(1)	37(1)
C(8)	552(1)	-1467(2)	5833(1)	33(1)
C(9)	1859(1)	-503(1)	6070(1)	25(1)
C(10)	2571(1)	3655(2)	4948(1)	27(1)
C(11)	1817(1)	3574(2)	5084(1)	34(1)
C(12)	1594(1)	4568(2)	5574(1)	38(1)
C(13)	2101(1)	5656(2)	5913(1)	37(1)
C(14)	2879(1)	5791(2)	5790(1)	30(1)
C(15)	3449(1)	6873(2)	6131(1)	36(1)
C(16)	4205(1)	6905(2)	6014(1)	39(1)
C(17)	4400(1)	5844(2)	5554(1)	35(1)
C(18)	3124(1)	4780(2)	5318(1)	26(1)
C(19)	1352(1)	1444(2)	2918(1)	25(1)
C(20)	1121(1)	2682(2)	2480(1)	32(1)
C(21)	370(1)	2840(2)	1675(1)	35(1)
C(22)	-170(1)	1765(2)	1293(1)	33(1)
C(23)	46(1)	528(2)	1711(1)	32(1)
C(24)	798(1)	372(2)	2509(1)	29(1)
C(25)	3217(1)	357(2)	3737(1)	30(1)
C(26)	3533(1)	930(2)	3128(1)	39(1)
C(27)	4171(1)	300(2)	2935(1)	46(1)
C(28)	4498(1)	-906(2)	3338(1)	50(1)
C(29)	4197(1)	-1489(2)	3933(2)	59(1)
C(30)	3556(1)	-858(2)	4127(1)	47(1)

Tabelle 4.24: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 29.

Zu Kapitel 2.2.5:

Verbindung	30
Summenformel	$C_{34}H_{52}Ga_4N_4$
Molmasse [$g\ mol^{-1}$]	795.68
Meßtemperatur [K]	183(2)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	11.1940(4)
b [Å]	14.9033(8)
c [Å]	11.3838(6)
α [°]	90
β [°]	111.062(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1772.25(15)
Z	2
d_{ber} [$g\ cm^{-3}$]	1491
μ [mm^{-1}]	0.3036
F[000]	816
Messbereich [°]	$1.95 < 2\theta < 27.47^\circ$
Gemessene Reflexe	12413
Sym.-unabh. Reflexe N_0 (R_{int})	4061 (0.0757)
Zahl der Parameter N_p	189
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
wR_2 an F^2 (alle Daten)	0.0905
$R_1^{[a]}$ (alle Daten)	0.0826
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0795
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0429
Gütefaktor s an F^2	0.998
Restelektronendichte [$e\ \text{Å}^{-3}$]	0.565/-0.538

Tabelle 4.25: Kristallographische Daten der Verbindung 30.

	x	y	z	U(eq)
Ga(1)	12042(1)	1462(1)	5455(1)	21(1)
Ga(2)	9840(1)	130(1)	6204(1)	18(1)
N(1)	13417(3)	1092(2)	7159(3)	21(1)
N(2)	11323(3)	258(2)	5528(3)	18(1)
C(1)	14363(3)	1551(3)	7968(4)	25(1)
C(2)	15439(3)	1129(3)	8851(4)	28(1)
C(3)	15502(3)	218(3)	8861(4)	29(1)
C(4)	14498(3)	-301(2)	8032(4)	22(1)
C(5)	14466(3)	-1243(3)	8008(4)	26(1)
C(6)	13454(3)	-1671(3)	7151(4)	26(1)
C(7)	12419(3)	-1199(2)	6280(4)	23(1)
C(8)	12373(3)	-277(2)	6278(3)	18(1)
C(9)	13447(3)	178(2)	7167(3)	18(1)
C(10)	13140(4)	1453(4)	4407(4)	49(1)
C(11)	14574(6)	1395(4)	5041(6)	54(2)
C(11A)	13939(17)	819(12)	4449(18)	22(4)
C(12)	11123(3)	2560(2)	5581(4)	30(1)
C(13)	11841(4)	3418(3)	5538(4)	38(1)
C(14)	10128(3)	-928(2)	7348(3)	22(1)
C(15)	11170(4)	-782(3)	8649(4)	34(1)
C(16)	9418(4)	1226(3)	6969(4)	28(1)
C(17)	8400(5)	1054(3)	7539(5)	52(1)

Tabelle 4.26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 30.

31	
Summenformel	$C_{81}H_{68}N_8Si_2Zn_2$
Molmasse [g mol ⁻¹]	1340.35
Meßtemperatur [K]	183(2) K
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a [Å]	12.9349(4)
b [Å]	26.3182(9)
c [Å]	20.0149(4)
α [°]	90
β [°]	103.516(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	6624.8(3)
Z	4
d _{ber} [g cm ³]	1.344
μ [mm ⁻¹]	0.813
F(000)	2792
Messbereich [°]	1.79 <2θ < 27.47°.
Gemessene Reflexe	36086
Sym.-unabh. Reflexe N ₀ (R _{int})	14635 (0.0825)
Zahl der Parameter N _p	783
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	0
wR ₂ an F ² (alle Daten)	0.1707
R ₁ ^[a] (alle Daten)	0.1505
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1392
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0703
Gütefaktor s an F ²	1.014
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.053/ -0.524

Tabelle 4.27: Kristallographische Daten der Verbindung 31.

	x	y	z	U(eq)
ZnB	330(1)	7513(1)	6389(1)	27(1)
ZnA	309(1)	7458(1)	4794(1)	27(1)
SiA	1757(1)	6697(1)	5829(1)	26(1)
SiB	-1369(1)	8139(1)	5334(1)	26(1)
N(1A)	1184(3)	7922(1)	4293(2)	28(1)
N(2A)	1717(3)	7213(1)	5298(2)	27(1)
N(3A)	-453(3)	6962(2)	4021(2)	29(1)
N(4A)	-1139(3)	7627(1)	4854(2)	26(1)
C(1A)	890(4)	8286(2)	3834(2)	33(1)
C(2A)	1602(4)	8519(2)	3501(2)	38(1)
C(3A)	2628(4)	8360(2)	3635(2)	36(1)
C(4A)	2978(4)	7966(2)	4121(2)	32(1)
C(5A)	4018(4)	7771(2)	4283(2)	37(1)

	x	y	z	U(eq)
C(6A)	4267(4)	7387(2)	4746(2)	37(1)
C(7A)	3527(3)	7185(2)	5082(2)	31(1)
C(8A)	2486(3)	7364(2)	4965(2)	28(1)
C(9A)	2216(3)	7757(2)	4454(2)	27(1)
C(10A)	-67(4)	6630(2)	3646(2)	34(1)
C(11A)	-738(4)	6333(2)	3131(2)	38(1)
C(12A)	-1802(4)	6396(2)	3008(2)	34(1)
C(13A)	-2248(4)	6747(2)	3395(2)	30(1)
C(14A)	-3347(4)	6840(2)	3289(2)	38(1)
C(15A)	-3695(4)	7201(2)	3681(2)	37(1)
C(16A)	-2991(3)	7478(2)	4190(2)	31(1)
C(17A)	-1895(3)	7394(2)	4338(2)	26(1)
C(18A)	-1531(3)	7024(2)	3910(2)	26(1)
C(19A)	1550(4)	6105(2)	5291(2)	34(1)
C(20A)	2393(5)	5859(2)	5098(3)	51(1)
C(21A)	2218(6)	5445(3)	4659(3)	70(2)
C(22A)	1210(7)	5266(2)	4392(3)	70(2)
C(23A)	371(6)	5501(2)	4568(3)	60(2)
C(24A)	533(4)	5917(2)	5013(2)	45(1)
C(25A)	3034(4)	6639(2)	6508(2)	31(1)
C(26A)	3559(4)	7077(2)	6794(2)	38(1)
C(27A)	4454(4)	7055(3)	7336(3)	53(2)
C(28A)	4862(4)	6596(3)	7598(3)	54(2)
C(29A)	4365(5)	6154(2)	7322(3)	55(2)
C(30A)	3456(4)	6182(2)	6782(2)	42(1)
N(1B)	1338(3)	7971(1)	7105(2)	30(1)
N(2B)	-217(3)	8167(1)	5964(2)	27(1)
N(3B)	-619(3)	7165(1)	6970(2)	27(1)
N(4B)	733(3)	6812(1)	6228(2)	26(1)
C(1B)	2109(4)	7851(2)	7650(2)	38(1)
C(2B)	2633(4)	8219(2)	8116(3)	46(1)
C(3B)	2321(4)	8716(2)	8017(2)	39(1)
C(4B)	1497(4)	8860(2)	7452(2)	30(1)
C(5B)	1106(4)	9357(2)	7337(2)	37(1)
C(6B)	264(4)	9447(2)	6801(2)	37(1)
C(7B)	-217(4)	9066(2)	6342(2)	31(1)
C(8B)	158(4)	8563(2)	6405(2)	27(1)
C(9B)	1023(4)	8465(2)	6996(2)	28(1)
C(10B)	-1304(4)	7359(2)	7294(2)	32(1)
C(11B)	-1871(4)	7056(2)	7666(2)	33(1)

	x	y	z	U(eq)
C(12B)	-1685(4)	6546(2)	7708(2)	33(1)
C(13B)	-933(4)	6324(2)	7383(2)	30(1)
C(14B)	-660(4)	5805(2)	7421(2)	36(1)
C(15B)	81(4)	5633(2)	7086(2)	36(1)
C(16B)	571(4)	5955(2)	6694(2)	32(1)
C(17B)	332(3)	6473(2)	6620(2)	26(1)
C(18B)	-425(3)	6657(2)	6995(2)	26(1)
C(19B)	-1658(4)	8715(2)	4762(2)	30(1)
C(20B)	-815(4)	8997(2)	4619(2)	38(1)
C(21B)	-997(5)	9404(2)	4167(3)	46(1)
C(22B)	-2022(5)	9545(2)	3851(3)	53(2)
C(23B)	-2868(5)	9271(2)	3974(3)	50(2)
C(24B)	-2681(4)	8863(2)	4429(2)	40(1)
C(25B)	-2515(4)	8054(2)	5747(2)	30(1)
C(26B)	-2965(4)	8469(2)	6011(2)	42(1)
C(27B)	-3769(5)	8406(3)	6355(3)	58(2)
C(28B)	-4138(5)	7933(3)	6446(3)	58(2)
C(29B)	-3714(4)	7508(2)	6202(2)	48(1)
C(30B)	-2903(4)	7573(2)	5854(2)	36(1)
C(1TB)	3630(6)	4329(2)	3964(2)	94(3)
C(2TB)	4626(5)	4338(3)	4415(3)	128(4)
C(3TB)	4781(5)	4098(3)	5050(3)	139(5)
C(4TB)	3940(7)	3850(3)	5234(3)	137(4)
C(5TB)	2944(6)	3842(3)	4782(4)	133(4)
C(6TB)	2789(5)	4081(3)	4148(4)	122(4)
C(7TB)	3445(9)	4566(4)	3315(5)	144(4)
C(1TA)	2998(6)	8926(2)	5430(3)	96(3)
C(2TA)	2168(4)	9274(3)	5276(4)	97(3)
C(3TA)	2237(7)	9693(3)	4866(4)	141(4)
C(4TA)	3136(9)	9763(3)	4609(3)	165(6)
C(5TA)	3966(6)	9415(3)	4762(3)	124(4)
C(6TA)	3897(4)	8996(3)	5172(3)	98(3)
C(7TA)	2876(10)	8544(5)	5842(5)	156(5)
C(1TC)	4539(8)	4594(5)	7555(6)	92(6)
C(2TC)	3844(10)	4786(6)	7928(4)	104(6)
C(3TC)	2817(9)	4924(5)	7592(6)	79(5)
C(4TC)	2485(8)	4872(5)	6883(6)	95(6)
C(5TC)	3180(10)	4680(6)	6510(4)	102(7)
C(6TC)	4207(9)	4542(5)	6846(5)	57(4)
C(7TC)	5652(13)	4449(7)	7849(11)	74(5)

	x	y	z	U(eq)
C(1TD)	3698(9)	4634(5)	6992(4)	87(5)
C(2TD)	4697(11)	4436(5)	6998(5)	124(7)
C(3TD)	5489(8)	4440(5)	7602(6)	141(11)
C(4TD)	5282(7)	4642(4)	8200(5)	74(4)
C(5TD)	4284(8)	4840(4)	8193(4)	74(4)
C(6TD)	3492(6)	4836(4)	7589(5)	101(5)
C(7TD)	2750(30)	4708(14)	6334(16)	230(15)

Tabelle 4.28: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 31.

	32
Summenformel	$\text{C}_{92}\text{H}_{132}\text{Ba}_4\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Si}_{10} \cdot 2.5 \text{C}_7\text{H}_8$
Molmasse [g mol^{-1}]	2498.69
Meßtemperatur [K]	183(2) K
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a [\AA]	12.6169(2)
b [\AA]	16.2267(2)
c [\AA]	30.0880(4)
α [$^\circ$]	90.3320(10)
β [$^\circ$]	100.6250(10)
γ [$^\circ$]	97.7000(10)
Zellvolumen [\AA^3]	5996.79(14)
Z	2
d_{ber} [g cm^3]	1384
μ [mm^{-1}]	1446
F[000]	2546
Messbereich [$^\circ$]	2.40 to 27.45 $^\circ$.
Gemessene Reflexe	43439
Sym.-unabh. Reflexe N_0 (R_{int})	26633 (0.0482)
Zahl der Parameter N_p	1189
Absorptionskorrektur	keine
Restraints	1
wR_2 an F^2 (alle Daten)	0.1330
R_1 [^a] (alle Daten)	0.1062
wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1135
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0564
Gütefaktor s an F^2	0.999
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	1.672/ -1.706

Tabelle 4.29: Kristallographische Daten der Verbindung 32.

	x	y	z	U(eq)
BaA	1939(1)	3436(1)	2269(1)	28(1)
Si(1A)	2036(1)	4456(1)	3284(1)	30(1)
O(1A)	1280(4)	1954(3)	1697(2)	63(1)
N(1A)	3157(4)	2249(3)	2772(2)	40(1)
N(2A)	2680(4)	3650(3)	3168(2)	36(1)
N(3A)	-270(4)	3630(3)	2103(2)	35(1)
N(4A)	1195(3)	4553(3)	2782(1)	27(1)
C(1A)	3362(6)	1573(4)	2589(2)	50(2)
C(2A)	4198(6)	1123(5)	2774(3)	58(2)
C(3A)	4855(6)	1410(5)	3170(3)	66(2)
C(4A)	4674(5)	2131(5)	3391(2)	51(2)
C(5A)	5311(6)	2462(6)	3801(3)	67(2)
C(6A)	5063(5)	3143(6)	4000(2)	62(2)
C(7A)	4178(5)	3551(4)	3803(2)	47(2)
C(8A)	3530(4)	3292(4)	3385(2)	34(1)
C(9A)	3775(5)	2543(4)	3178(2)	39(2)
C(10A)	-974(5)	3187(4)	1778(2)	46(2)
C(11A)	-2068(5)	3284(4)	1664(2)	52(2)
C(12A)	-2442(5)	3865(5)	1887(2)	54(2)
C(13A)	-1738(5)	4369(4)	2236(2)	43(2)
C(14A)	-2086(5)	4993(4)	2478(3)	53(2)
C(15A)	-1355(6)	5452(4)	2808(3)	53(2)
C(16A)	-271(5)	5307(4)	2918(2)	39(1)
C(17A)	134(4)	4705(3)	2693(2)	30(1)
C(18A)	-640(4)	4224(3)	2336(2)	30(1)
C(19A)	1291(5)	4227(3)	3772(2)	32(1)
C(20A)	219(5)	3819(3)	3700(2)	38(1)
C(21A)	-269(6)	3552(4)	4065(2)	53(2)
C(22A)	282(8)	3703(4)	4498(3)	65(2)
C(23A)	1328(7)	4112(4)	4582(2)	61(2)
C(24A)	1845(6)	4373(4)	4223(2)	42(2)
C(25A)	2998(5)	5450(4)	3456(2)	39(2)
C(26A)	2664(6)	6140(4)	3648(2)	49(2)
C(27A)	3384(8)	6870(5)	3768(2)	70(3)
C(28A)	4430(9)	6930(6)	3685(3)	85(3)
C(29A)	4776(7)	6279(6)	3494(3)	79(3)
C(30A)	4059(5)	5543(5)	3382(2)	53(2)
C(31A)	557(8)	1218(5)	1736(3)	86(3)
C(32A)	709(15)	586(11)	1459(6)	70(5)

	x	y	z	U(eq)
C(33A)	940(16)	1182(11)	996(6)	72(5)
C(32C)	224(13)	871(11)	1243(6)	69(4)
C(33C)	1442(15)	987(12)	1154(7)	79(5)
C(34A)	1713(9)	1860(5)	1293(3)	85(3)
BaB	1990(1)	6143(1)	2443(1)	28(1)
Si(1B)	3539(1)	5276(1)	1782(1)	26(1)
O(1B)	907(4)	7459(3)	2668(2)	71(2)
N(1B)	3724(4)	7550(3)	2608(2)	36(1)
N(2B)	3860(4)	6169(3)	2105(2)	32(1)
N(3B)	233(4)	5657(3)	1725(2)	30(1)
N(4B)	2185(3)	5025(3)	1782(1)	26(1)
C(1B)	3655(6)	8217(4)	2849(2)	48(2)
C(2B)	4559(6)	8782(4)	3053(2)	54(2)
C(3B)	5574(6)	8642(4)	3006(2)	53(2)
C(4B)	5705(5)	7939(4)	2748(2)	43(2)
C(5B)	6719(5)	7756(5)	2685(2)	56(2)
C(6B)	6783(5)	7083(5)	2432(2)	52(2)
C(7B)	5846(5)	6550(4)	2231(2)	39(1)
C(8B)	4796(4)	6663(3)	2284(2)	30(1)
C(9B)	4737(5)	7404(4)	2549(2)	33(1)
C(10B)	-690(5)	5976(4)	1686(2)	38(1)
C(11B)	-1599(5)	5734(4)	1347(2)	49(2)
C(12B)	-1546(5)	5147(4)	1042(2)	46(2)
C(13B)	-587(5)	4779(4)	1058(2)	39(1)
C(14B)	-487(5)	4155(4)	742(2)	50(2)
C(15B)	461(5)	3832(4)	786(2)	47(2)
C(16B)	1349(5)	4115(4)	1127(2)	37(1)
C(17B)	1333(4)	4734(3)	1447(2)	27(1)
C(18B)	309(4)	5061(3)	1412(2)	29(1)
C(19)	4318(4)	4409(4)	2019(2)	32(1)
C(19B)	3882(4)	5470(3)	1201(2)	28(1)
C(20B)	4939(5)	5478(4)	1123(2)	36(1)
C(21B)	5233(6)	5740(4)	714(2)	46(2)
C(22B)	4471(6)	6001(4)	382(2)	51(2)
C(23B)	3417(5)	5988(4)	443(2)	43(2)
C(24B)	3127(5)	5726(4)	848(2)	34(1)
C(26B)	4256(5)	3667(4)	1772(2)	38(1)
C(27B)	4767(5)	3010(4)	1953(2)	48(2)
C(28B)	5374(5)	3071(5)	2386(3)	52(2)
C(29B)	5450(5)	3784(5)	2636(2)	52(2)

	x	y	z	U(eq)
C(30B)	4922(4)	4452(4)	2454(2)	38(1)
C(31B)	644(9)	8122(6)	2391(3)	107(4)
C(32B)	518(8)	8819(6)	2697(3)	90(3)
C(33B)	45(16)	8397(12)	3012(7)	73(5)
C(34B)	754(16)	7609(12)	3163(6)	72(5)
C(33D)	482(16)	8392(11)	3181(6)	68(5)
C(34D)	312(16)	7525(11)	3009(6)	65(5)
BaC	1811(1)	2323(1)	3956(1)	34(1)
Si(1C)	3039(1)	431(1)	4200(1)	43(1)
Si(2C)	3652(2)	1747(1)	4955(1)	46(1)
Si(3C)	-708(1)	1556(1)	3165(1)	35(1)
Si(4C)	-696(1)	1031(1)	4121(1)	39(1)
N(1C)	3013(4)	1355(3)	4436(2)	40(1)
N(2C)	-152(3)	1555(3)	3713(2)	31(1)
C(1C)	2332(6)	-480(4)	4464(3)	65(2)
C(2C)	2315(5)	417(4)	3592(2)	52(2)
C(3C)	4434(6)	161(5)	4191(2)	62(2)
C(4C)	3248(6)	1136(5)	5442(2)	62(2)
C(5C)	5171(5)	1877(5)	5052(2)	64(2)
C(6C)	3245(6)	2805(4)	5032(2)	63(2)
C(7C)	336(5)	2088(4)	2843(2)	46(2)
C(8C)	-1137(7)	497(4)	2891(3)	74(2)
C(9C)	-1927(5)	2125(4)	3014(2)	50(2)
C(10C)	-2078(5)	1289(5)	4175(3)	64(2)
C(11C)	-836(6)	-128(4)	4044(3)	63(2)
C(12C)	213(6)	1302(5)	4685(2)	57(2)
BaD	4314(1)	7551(1)	1311(1)	35(1)
Si(1D)	1482(1)	7675(1)	890(1)	37(1)
Si(2D)	2892(2)	8487(1)	268(1)	39(1)
Si(3D)	6939(1)	8786(1)	1318(1)	39(1)
Si(4D)	5284(2)	9755(1)	1611(1)	41(1)
N(1D)	2681(4)	7946(3)	725(2)	35(1)
N(2D)	5719(4)	8886(3)	1449(2)	35(1)
C(1D)	1771(5)	7314(4)	1489(2)	41(2)
C(2D)	628(6)	8540(5)	911(3)	66(2)
C(3D)	561(5)	6791(4)	558(2)	51(2)
C(4D)	2104(7)	8008(5)	-284(2)	67(2)
C(5D)	4368(6)	8580(5)	227(2)	54(2)
C(6D)	2553(7)	9575(4)	283(2)	61(2)
C(7D)	7343(6)	9486(5)	866(2)	61(2)

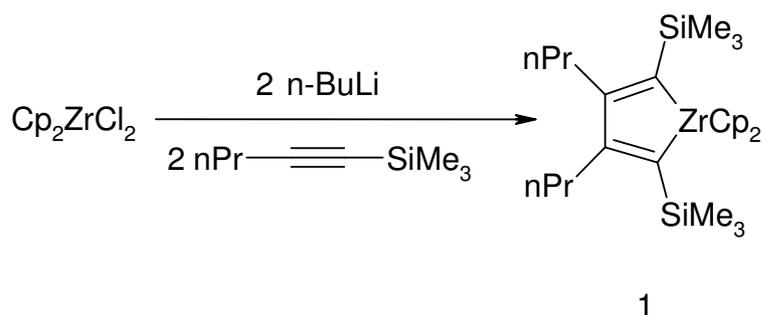
	x	y	z	U(eq)
C(8D)	8118(6)	8944(5)	1799(2)	62(2)
C(9D)	6896(6)	7686(4)	1097(3)	58(2)
C(10D)	6150(6)	10312(5)	2127(2)	61(2)
C(11D)	3863(5)	9462(4)	1735(2)	54(2)
C(12D)	5167(7)	10574(4)	1170(3)	68(2)
C(1TA)	4165(6)	2914(5)	526(2)	53(2)
C(2TA)	3579(6)	3577(4)	387(2)	51(2)
C(3TA)	2547(6)	3408(5)	150(2)	53(2)
C(4TA)	2063(7)	2610(6)	35(3)	70(2)
C(5TA)	2607(7)	1973(5)	166(3)	70(2)
C(6TA)	3657(7)	2108(5)	410(2)	57(2)
C(7TA)	5322(6)	3101(6)	775(3)	84(3)
C(1TB)	-1293(8)	5971(5)	4005(3)	156(2)
C(2TB)	-208(9)	5976(5)	4208(3)	156(2)
C(3TB)	449(6)	6727(7)	4340(3)	156(2)
C(4TB)	21(8)	7472(5)	4271(3)	156(2)
C(5TB)	-1063(9)	7466(5)	4069(3)	156(2)
C(6TB)	-1720(6)	6716(7)	3936(3)	156(2)
C(7TB)	-2227(8)	5384(8)	3891(5)	156(2)
C(1TC)	3422(10)	5545(10)	5272(6)	177(12)
C(2TC)	3991(11)	4970(8)	5519(4)	81(5)
C(3TC)	4855(11)	4683(8)	5367(4)	72(5)
C(4TC)	5150(13)	4973(12)	4967(5)	135(7)
C(5TC)	4581(14)	5548(10)	4719(4)	105(7)
C(6TC)	3717(11)	5834(8)	4872(5)	108(7)
C(7TC)	2480(20)	5910(18)	5374(9)	154(10)

Tabelle 4.30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für 32.

5 Zusammenfassung

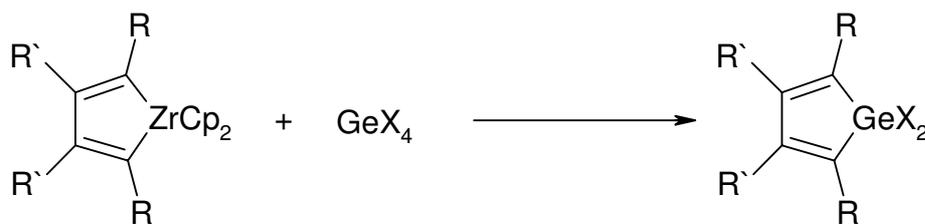
Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Themengebiete. Im ersten Teil der Arbeit wird die Darstellung von Zirkonacyclopentadienen, Germolen und deren Reaktionen mit Lithiumorganyle und Dienophilen untersucht. Desweiteren wird die Metathesereaktion von unterschiedlich substituierten Phospholiden mit Zinn(II)chlorid näher betrachtet. Im dritten Teil werden neuartige Ketimide des Zirkoniums und Titans synthetisiert. Der vierte Teil der Arbeit behandelt die Reaktionen von silylverbrückten Aminomethylpyridinverbindungen als auch 8-Aminochinolinverbindungen sowie weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen mit metallorganischen Reagenzien.

Ausgehend von der Methode von Negishi konnte die Zirkonacyclopentadien-Verbindung 1 hergestellt werden. Die Silylgruppen befinden sich aus elektronischen und sterischen Gründen in der α -Position.



Gleichung 5.1: Darstellung von Verbindung 1.

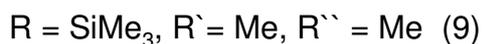
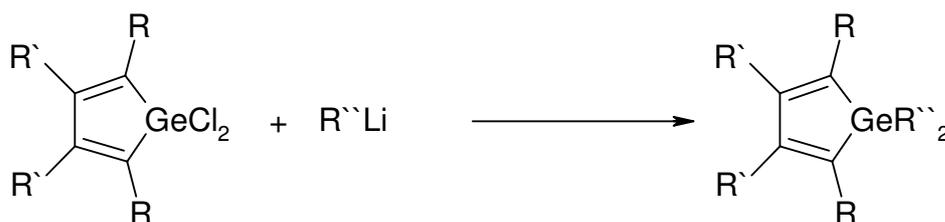
Setzt man unterschiedlich substituierte Zirkonacyclopentadiene mit Germaniumtetrachlorid um, so entsteht 1,1-Dichlor-[3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)]germol (3), 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (4), 1,1-Dichlor-3,4-diisopropyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (5) und das 1,1-Dichlor-3,4-*tert*-butyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol (6).



X	Cl	Cl	Cl	Cl	Br	Br
R	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	tBu	Et	SiMe ₃
R'	Ph	Me	nPr	Me	Et	Ph
Verbindung	3	4	5	6	7	8

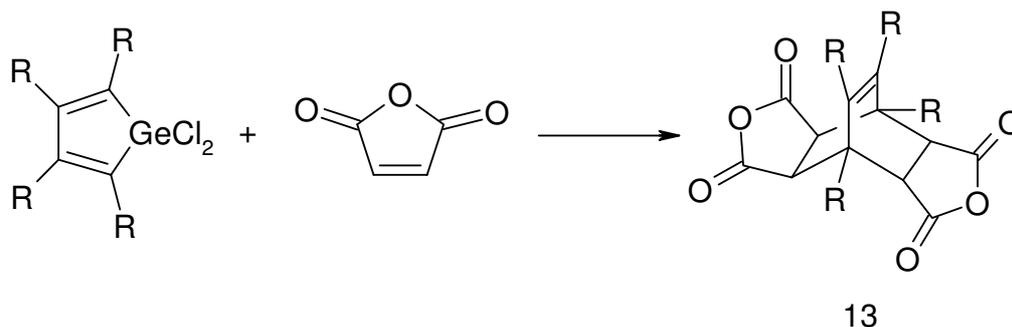
Gleichung 5.2: Umsetzung der Zirkonacyclopentadiene mit Germaniumtetrahalogeniden.

Setzt man 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-2,5-bis(trimethylsilyl)germol mit Methyllithium im Verhältnis 1:2 um, so konnten beide Chloratome durch Methylgruppen unter Entstehung von Lithiumchlorid ersetzt werden und man erhält Verbindung 9.



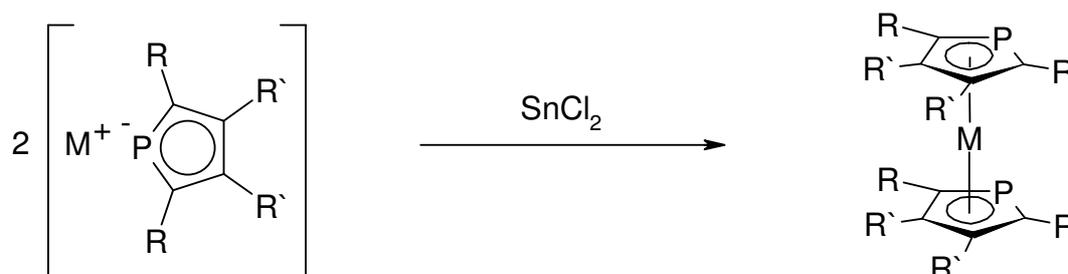
Gleichung 5.3: Umsetzung der Germole mit Lithiumorganyle.

Die Umsetzung der silylsubstituierten Germole mit Dienophilen (Maleinsäureanhydrid und Maleinsäureimid) führte zu keiner Reaktion. Verwendet man hingegen 1,1-Dichlortetraethylgermol und setzt es mit Maleinsäureanhydrid um, so wird Verbindung 13 erhalten. Die Reaktion bleibt nicht bei dem [4+2]-Diels-Alder-Produkt aus Dien und Dienophil stehen. In einem weiteren Schritt kommt es zur Weiterreaktion des [4+2]-Produkts, welches nicht isoliert werden konnte, mit einem weiteren Molekül Maleinsäureanhydrid. Dabei wird eine GeCl_2 -Einheit eliminiert, welche auf Grund ihre Instabilität ebenfalls nicht isoliert werden konnte. Man erhält letztlich die organische Verbindung 13.



Gleichung 5.4: Umsetzung des 2,3,4,5-Tetraalkylgermols mit Maleinsäureanhydrid im Verhältnis 1:2.

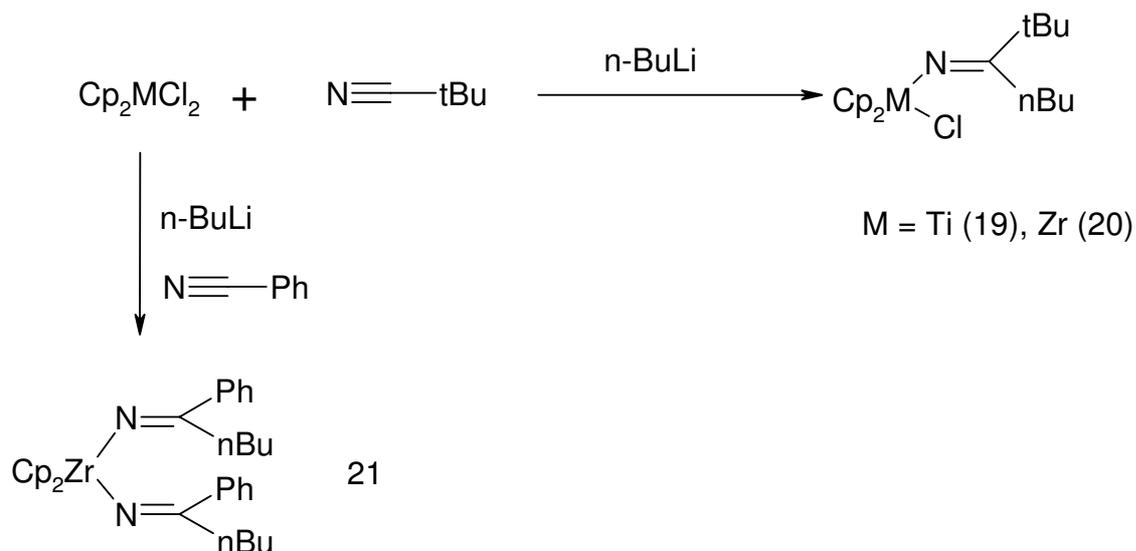
Im Kapitel 2.1.4 wird die Metathesereaktion von verschiedenen Alkalimetallphospholiden mit Zinn(II)chlorid untersucht. Diese führt zu den Verbindungen 16, 17 und 18. Neben den beobachteten Zinnsatelliten für die Verbindungen 17 und 18 konnten im ^{31}P -NMR außerdem eine starke Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanzen im Vergleich zu den Alkaliphospholiden beobachtet werden.



M	Na	K	K
R	SiMe ₃	tBu	SiMe ₃
R'	H	Me	Me
Verbindung	16	17	18

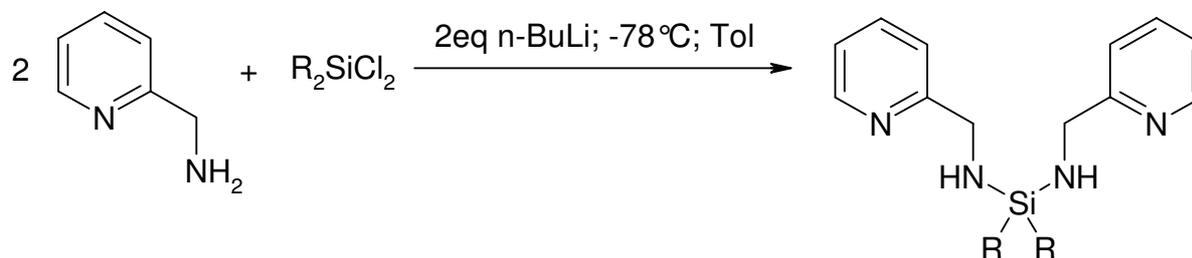
Gleichung 5.5: Reaktion der Alkalimetallphospholide mit Zinn(II)chlorid.

Der dritte Teil der Arbeit beinhaltet die Darstellung neuer Ketimide der 4. Gruppe. Bei der Umsetzung des Zirkonocendichlorids bzw. Titanocendichlorids mit lithiiertem Benzo- bzw. *tert*Butylnitril im Verhältnis 1:2 erhält man die Verbindungen 19, 20 und 21. Es konnte beobachtet werden, dass für das sterisch anspruchsvollere *tert*Butylnitril nur die monosubstituierten Verbindungen erhalten werden.



Gleichung 5.6: Darstellung der Ketimide 19, 20 und 21.

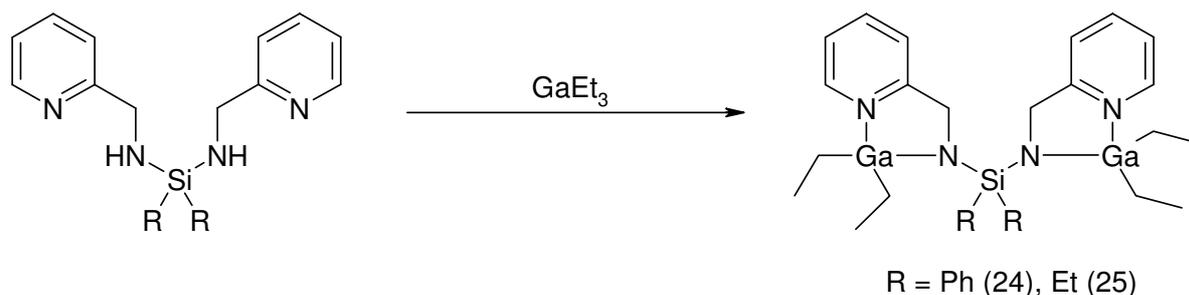
Im vierten Kapitel wird die Umsetzung von Aminen, insbesondere der verbrückten 2-Aminomethylpyridine als auch der diphenylverbrückten 8-Aminochinoline, mit metallorganischen Reagenzien untersucht. Bei der Umsetzung von 2-Aminomethylpyridin mit Dichlordiphenylsilan bzw. Diethyldichlorsilan wird Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan 22 und Bis(2-pyridylmethylamino)diethylsilan 23 erhalten.



R=Ph (22), Et (23)

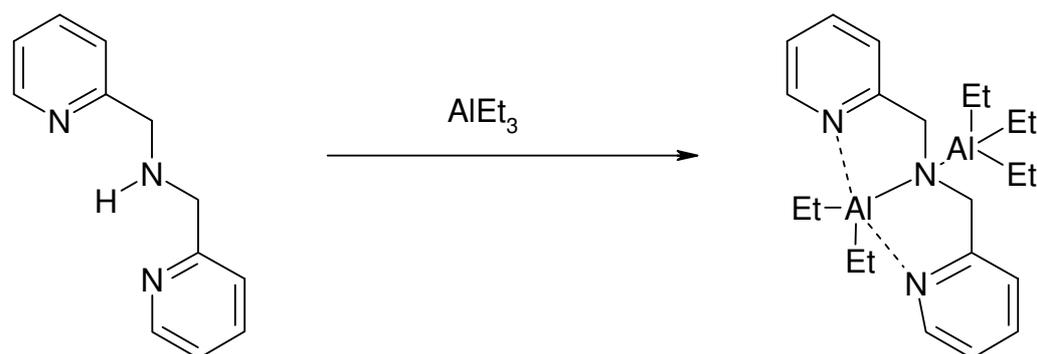
Gleichung 5.7: Darstellung der Diaryl- und dialkylsilylverbrückten 2-Pyridylmethylamine durch Lithiierung und anschließender Umsetzung mit Diaryl/Dialkylsilylhalogeniden.

Verwendet man Triethylgallan als Metallierungsreagenz, so werden im Gegensatz zum monosilylierten 2-Aminomethylpyridin bereits bei Raumtemperatur die metallierten Verbindungen 24 und 25 isoliert.



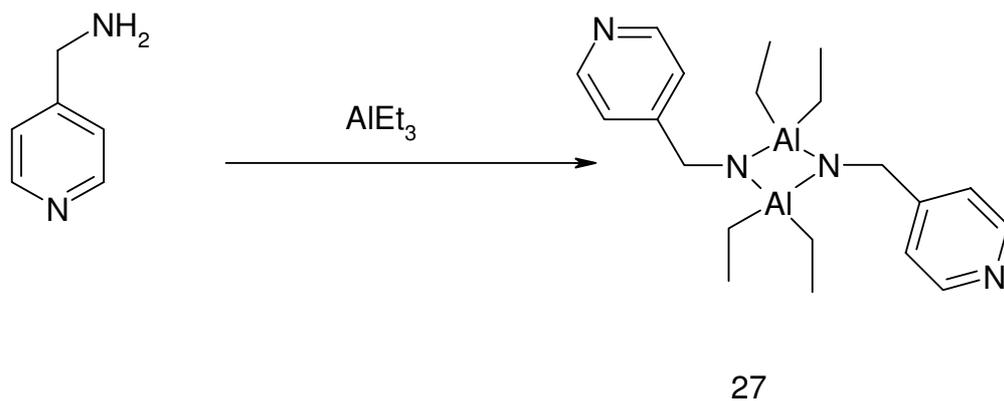
Gleichung 5.8: Die Umsetzung von Verbindung 22 und 23 mit Triethylgallan führt zu den metallierten Verbindungen 24 und 25.

Die Umsetzung unterschiedlicher Stickstoffverbindungen mit Triethylalan wird ebenfalls genauer untersucht. Setzt man Bis(2-pyridylmethyl)amin mit Triethylalan im Verhältnis 1:2 um, so wird Verbindung 26 erhalten. Auch bei einer äquimolaren Umsetzung der beiden Edukte entsteht ausschließlich der zweikernige Komplex und nicht umgesetztes Bis(2-pyridylmethyl)amin bleibt in Lösung zurück.



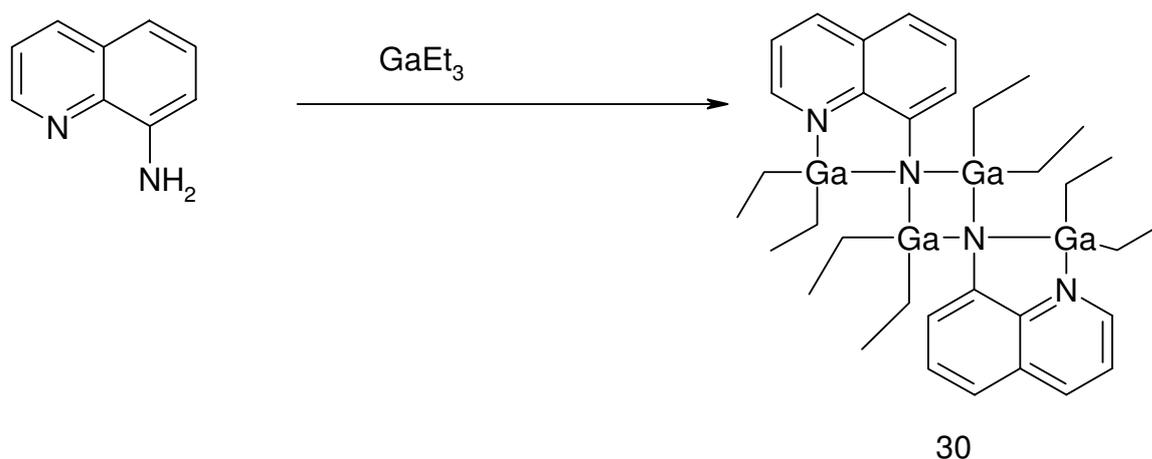
Gleichung 5.9: Bildung von 26 durch Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin im Verhältnis 1:2.

Setzt man die 2-Aminomethylpyridinen mit Trimethylaluminium um, so kommt es zur Chelatisierung und nicht zu einem Aufbau von polymeren Strukturen. Wird dagegen 4-Aminomethylpyridin verwendet, sollte es auf Grund der Anordnung der Stickstoffatome zu keiner Chelatisierung des Aluminiumatoms kommen. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sich polymere Strukturen mit Al-N-Bindungen bilden.^[122] Setzt man 4-Aminomethylpyridin mit Triethylalan im Verhältnis 1:1 um, so kann nur die Bildung eines Al_2N_2 -Vierrings 27 beobachtet werden.



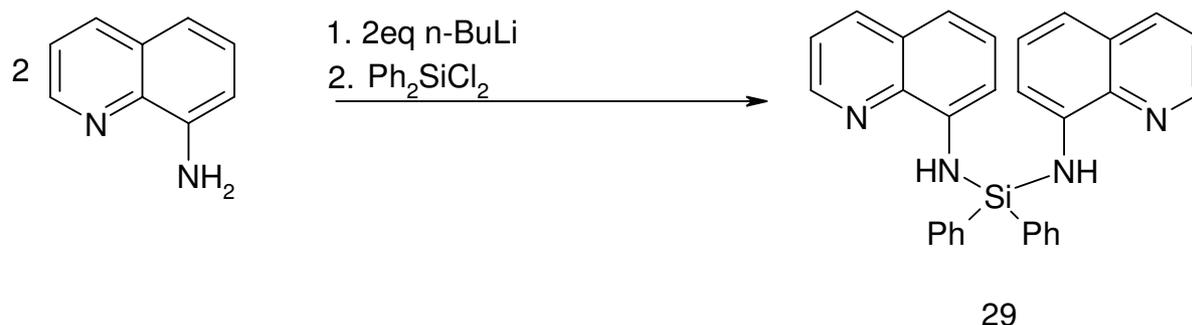
Gleichung 5.10: Umsetzung von 4-Aminomethylpyridin mit Triethylalan im Verhältnis 1:1.

Desweiteren wird die Umsetzung der 8-Aminochinoline mit metallorganischen Verbindungen untersucht. Bei der Umsetzung des unsubstituierten 8-Aminochinolins mit Triethylgallan erhält man die vierkernige Verbindung 30. Hierbei kommt es bereits bei Raumtemperatur zur Metallierung des 8-Aminochinolins. Die metallierte Verbindung dimerisiert unter Bildung eines Ga_2N_2 -Vierrings.



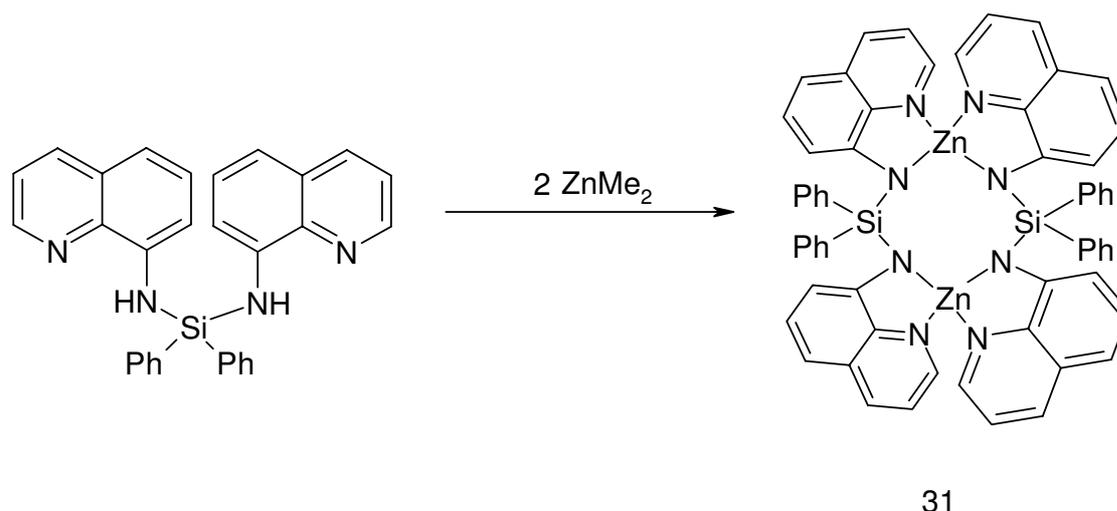
Gleichung 5.11: Umsetzung des unsubstituierten 8-Aminochinolin mit Triethylgallan.

Die Darstellung der silylverbrückten Verbindung 29 des 8-Aminochinolins erfolgt durch Lithiierung des 8-Aminochinolins und anschließender Umsetzung mit Diphenyldichlorsilan.



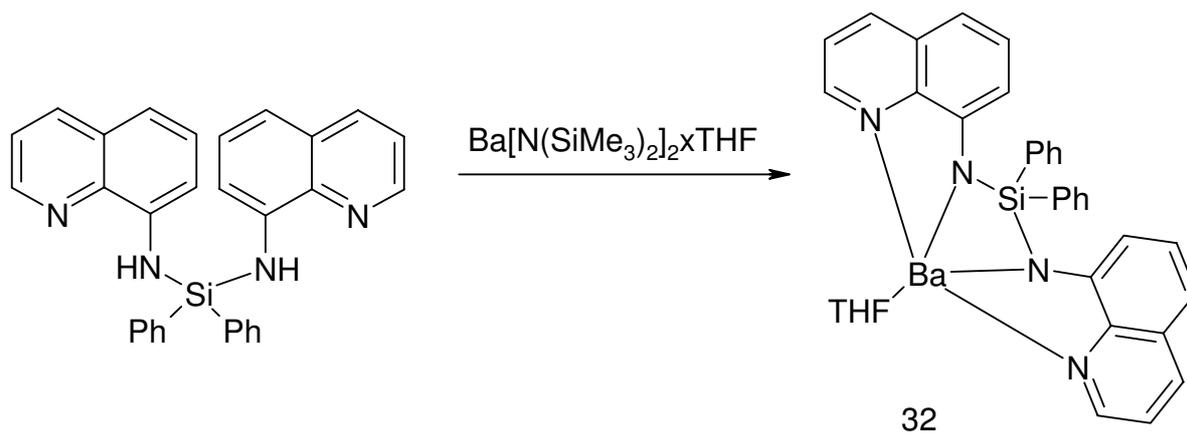
Gleichung 5.12: Syntheseweg zur Darstellung der silylverbrückten Verbindung 29.

Setzt man Verbindung 29 mit Dimethylzink um, so entsteht unter heftiger Gasentwicklung Verbindung 31. Hierbei kommt es zu einer Dimerisierung zweier verbrückter 8-Aminochinolineinheiten. Die beiden verbrückten 8-Aminochinolinliganden werden über das Zink, bei dem beide Methylgruppen abgespalten wurden, verbrückt. Dadurch entsteht ein 8-gliedriger Ring aus den jeweils zwei Siliciumatomen der Brücke, vier Stickstoffatomen der Chinolinliganden und zwei Zinkatomen.



Gleichung 5.13: Metallierung von Verbindung 29 mit Dimethylzink.

Setzt man dagegen Verbindung 29 mit Bariumbis[bis(trimethylsilyl)amid] um, so erhält man Verbindung 32. Diese stellt nur einen Ausschnitt aus der eigentlichen Struktur dar. Neben der Koordination des Bariumatoms an die vier Stickstoffatome der Aminochinolinliganden kommt es zu einer Dimerisierung mit einem zweiten Molekül, wodurch für das Bariumatom die Koordinationzahl 6 erreicht wird. Zusätzlich zu den beiden metallierten Liganden befinden sich noch zwei Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] Einheiten im Kristall. Hierbei erreichen die Bariumatome durch agostische Wechselwirkungen ebenfalls eine sechsfache Koordination.



Gleichung 5.14: Umsetzung des phenylverbrückten 8-Aminochinolin mit Barium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] (Ausschnitt aus dem entstehenden Produkt).

6 Literaturverzeichnis

- [1] W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* 1991, 1, 22-42.
- [2] Hollemann, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, 1995, de Gruyter, Berlin.
- [3] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* 1848-49, 2, 263.
- [4] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, 1993, Teubner, Stuttgart.
- [5] W. Kaim, B. Schederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, 1995, Teubner, Stuttgart
- [6] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, *Angew. Chem.* 1955, 67, 541-547.
K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Chimica et l'industria* 1955, 37, 881-882.
K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 1956, 1-6.
- [7] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 1708.
- [8] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 1985, 97, 507.
- [9] S. Strite, H. Morkoc, *J. Va. Sci. Technol. B.* 1992, 10, 1237.
- [10] S. Nakamura, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 1992, 3.
- [11] G. B. Stringfellow, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice*, Academic Press, San Diego, 1989.
M. L. Hitchmann, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition*, Academic Press, London, 1993.
M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* 1996, 2, 85-96.
D. G. Colombo, D. C. Gilmer, V. G. Young, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Deposition* 1998, 4, 220-222.
- [12] J. F. Janik, R. L. Wells, J. L. Coffey, J. V. St. John, W. T. Pennington, G. L. Schimek, *Chem. Mater.* 1998, 10, 1613-1622.
- [13] V. Lakhotia, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* 1995, 7, 546-552.
- [14] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11608.

- R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Apeloig, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, *35*, 1002.
- [15] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 11974.
- [16] S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 3693-3702
- [17] R. West, In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, A. G. Davies, Ed., Pergamon, Oxford, 1995, 77-110
- [18] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 2935.
- Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, *38*, 6915.
- S. Yamaguchi, T. Endo, ; Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* 2000, *6*, 1883.
- [19] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, W. C. Trogler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2001, *40*, 2104.
- H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 3821.
- [20] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* 1986, *27*, 2839-2832.
- D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* 1991, *10*, 825.
- [21] T. Takashi, M. Murakami, M. Kunishige, M. Saburi, Y. Uchida, K. Kozawa, U. Uchida, D. R. Swanson, E. Negishi, *Chemistry Letters* 1989, 761-764.
- T. Takahashi, Y. Nitto, M. Saburi, E. Negishi, *Chemistry Letters* 1990, 2250-2262.
- H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 1988, *356*, C83.
- [22] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* 1985, *97*, 394.
- [23] P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufinska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* 1989, *122*, 1035-1042.
- [24] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 10264-10265.
- [25] G. Erker, *Angew. Chem.* 1989, *101*, 411-426.
- [26] S. Thanedar, M. F. Farona, *J. Organomet. Chem.* 1982, *235*, 65.
- [27] U. Rosenthal, A. Orff, M. Michaelik, H. Görls, V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* 1993, *105*, 1228-1230.

- [28] V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 1988, 347, 77
V. V. Burlakov, U. Rosenthal, R. Beckhaus, A. V. Polyakov, Y. T. Struchkov, G. Oheme, V. B. Shur, *M. E. Vol'Pin. Metalloorg. Khim.* 1990, 3, 476 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR* 1990, 3, 237.
U. Rosenthal, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, M. E. Vol'Pin, *J. Organomet. Chem.* 1992, 426, C53-C57.
V. V. Burlakov, U. Rosenthal, P. V. Petrovskii, V. B. Shur, M. E. Vol'Pin, *Metalloorg. Khim.* 1988, 1, 953 [engl. Übersetzung: *Organomet. Chem. USSR*] 1988, 1, 526.
- [29] S. L. Buchwald, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2544-2546.
- [30] G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* 1990, 9, 524-530.
- [31] S. L. Buchwald, R. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2870.
- [32] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 7219.
- [33] C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* 1995, 501, 179-188.
- [34] Y. E. Harouch, V. Cadierno, A. Igau, B. Donnadiou, J.-P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 953-964.
- [35] A. Kani, P. Meunier, B. Gautheron, J. Dubac, J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.* 1993, 454, 51-58.
- [36] S. L. Buchwald, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7411.
S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1047-1058.
- [37] M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikvar, *Organometallics* 1999, 18, 2491-2496.
- [38] G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* 1990, 9, 524.
- [39] W. E. Hunter, J. L. Atwood, G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* 1981, 204, 67.
W. A. Nugent, D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2788.
Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. Meetsma, J. L. de Boer, M. Y. Chiang, *Organometallics* 1989, 109, 2788.
K. Oouchi, M. Mitani, M. Hayakawa, T. Yamada, T. Mukaiyama, *J. Organomet. Chem.* 1996, 516, 111.

- [40] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orp, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1987, S1.
- [41] F. Mathey, *Top. Phosphorous Chem.* 1980, 10, 1.
F. Mathey, *Chem. Rev.* 1988, 88, 429.
- [42] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 5025-5028.
- [43] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1394-1395.
- [44] D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4916-4923.
F. Nief, D. Turcitu, L. Ricard, *Chem. Commun.* 2002, 1646-1647.
- [45] 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, C. Gückel, H. Piotrowski, P. Mayer, M. Warchhold, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1741-1750.
M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 3207-3214.
- [46] E. H. Braye, W. Hübel, I. Cappilier, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 4406.
- [47] G. T. Burns, T. J. Barton, *J. Organomet. Chem.* 1981, 209, C25.
- [48] A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* 1981, 210, C33.
- [49] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 3163.
F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5099.
- [50] M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 6011.
- [51] P. Jutzi, A. Karl, *J. Organomet. Chem.* 1981, 214, 289.
- [52] G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 1977, 32 B, 1400.
L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Org. Chem.* 1977, 132, 221.
L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Org. Chem.* 1978, 148, 137.
L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Org. Chem.* 1978, 153, 153.
- [53] P. F. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2310-2312.
- [54] P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Dubac, *J. Organomet. Chem.* 1990, 384, 61-69.
F. Meier-Brocks, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 1993, 453, 33-45.
P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1880-1889.
- [55] A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, S. Pilotek, R. Rousseau, *Organometallics* 1994, 13, 4067.

- U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* 1995, 499, C7-C9.
- C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* 1997, 23, 4099-4102.
- [56] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10457-10468.
- S. C. Sendlinger, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2453-2456.
- T. Douglas, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Polyhedron* 1990, 9, 329-333.
- [57] N. K. Hota, C. J. Willis, *J. Organomet. Chem.* 1968, 15, 89.
- [58] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2310-2312.
- [59] P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Dubac, *J. Organomet. Chem.* 1990, 384, 61-69.
- [60] E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Letters* 1986, 27, 2829-2832.
- D. R. Swanson, E. Negishi, *Organometallics* 1991, 10, 825.
- [61] J. Hencher, F. J. Mustoe, *Can. J. Chem.* 1975, 53, 3542.
- J. R. During, K. L. Hellams, *J. Mol. Struct.* 1975, 29, 349.
- [62] Y. Liu, D. Ballweg, T. Müller, I. A. Guzei, R. W. Clark, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12174-12181.
- [63] H. J. Tracy, J. L. Mullin, W. T. Klooster, J. A. Martin, J. Haug, S. Wallace, I. Rudloe, K. Watts, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 2003-2011.
- [64] T. Tsumuraya, W. Ando, *Organometallics* 1990, 9, 869-871
- [65] K. Mochida, H. Shimizu, T. Kugita, M. Nanjo, *J. Organomet. Chem.* 2003, 673, 84-94.
- [66] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Auflage, 1993, Teubner, Stuttgart.
- [67] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorous: the carbon copy*, Wiley, Chichester, 1998.
- [68] T. A. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1367.
- F. Paul, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1125.

- [69] T. A. Douglas, K. H. Theopold, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, *Polyhedron* 1990, 9, 209.
C. Callaghan, G. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, D. M. Vickers, *Organometallics* 1999, 18, 793.
- [70] N. Kuhn, G. Henkel, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 760.
- [71] A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3143-3153.
- [72] M. Westerhausen, M. W. Oßberger, A. Keilbach, C. Gückel, H. Piotrowski, M. Suter, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 2398-2407.
- [73] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert, K. Polborn, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 3207-3214.
- [74] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 1167.
- [75] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Chem. Commun.* 1999, 1273-1274.
- [76] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1109.
- [77] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muhlhaupt, B. Reiger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1143.
M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 255.
K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* 1997, 22, 1503.
W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* 1997, 127, 143.
W. J. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 1413.
- [78] P. C. Mohring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 1994, 479, 1.
N. J. Long, *Metallocenes-An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science, Oxford, U. K. 1998.
V. Gibson, D. Wass, *Chem. Ber.* 1999, 20.
- [79] J. R. Ascenso, C. G. Azevedo, M. J. Correia, A. R. Dias, M. T. Duarte, J. L. Ferreira da Silva, P. T. Gomes, F. Lourenço, A. M. Martins, S. S. Rodrigue, *J. Organomet. Chem.* 2001, 623, 58.
D. A. Kissounko, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Inorg. Chim. Acta* 2003, 345, 121.
L. Bourget-Mele, M. F. Lappert, J. R. Severne, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3031.
P. Mehrkhodavandi, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 10746.
A. Shafir, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9212.
C. Averbuj, E. Tish, M. S. Eisen, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8640.
J. T. Patton, M. M. Bokota, K. A. Abboud, *Organometallics* 2002, 21, 2145.

- R. Vollmerhaus, M. Rahim, R. Tomaszewski, S. Xin, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* 2000, 19, 2161.
- P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 2367.
- M. F. Lappert, D.-S. Liu, *Neth. Pat. Appl.* 9401515, 1994.
- M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* 1995, 500, 203.
- [80] J. McMeeking, X. Gao, R. E. V. H. Spence, S. J. Brown, D. Jeremic, Catalyst having a ketimide ligand, Nova Chemicals (International), S. A. [WO 99/14250], 1999.
- Q. Wang, P. Lam, Vinylaromatic and olefin pseudoblock polymers, Nova Chemicals (International), S. A. [WO 99/14250], 2000.
- [81] D. R. Armstrong, W. Clegg, L. Dunbar, S. T. Liddle, M. MacGregor, R. E. Mulvey, D. Reed, S. A. Quinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 3431.
- [82] D. R. Armstrong, K. W. Henderson, I. Little, C. Jenny, A. R. Kennedy, A. E. McKeown, R. E. Mulvey, *Organometallics* 2000, 19, 4369-4375.
- [83] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 68.
- [84] G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2400-2405.
- [85] M.R. Collier, M. F. Lappert, J. McMeeking, *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971, 7, 689.
- [86] A. R. Dias, M. T. Duarte, A. C. Fernandes, S. Fernandes, M. M. Marques, A. M. Martins, J. F. da Silva, S. S. Rodriguez, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 203.
- S. Zhang, W. E. Piers, X. Gao, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5499.
- [87] A. M. Martins, M. M. Marques, J. R. Ascenso, A. R. Dias, M. T. Duarte, A. C. Fernandes, S. Fernandes, M. J. Ferreira, I. Matos, M. C. Oliveira, S. S. Rodriguez, C. Wilson, *J. Org. Chem.* 2005, 690, 874-884.
- [88] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, S1.
- [89] F.H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 1993, 8, 31.
- [90] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 1984, 96, 72.
- W. Frömberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 1985, 280, 343.
- [91] R. V. Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2368.
- [92] E. J. Petersen, R. B. von Dreele, T. M. Brown, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 309.

- [93] K. H. Thiele, J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1965, 337, 260-267.
K. H. Thiele, H. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967, 353, 127-134.
H. Rau, K. H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1967, 355, 253-264.
K. J. Fischer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1973, 9, 921-925.
J. Behm, S. D. Lotz, W. A. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 849-852
J. Pickard, B. Straub, *Z. Naturforsch.* 1995, 50b, 1517.
H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* 2000, 19, 112-114.
- [94] J. G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* 1967, 9, 1-4.
A. J. de Konink, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 1980, 186, 159-172.
- [95] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* 1992, 427, 275-287.
M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* 1993, 43, 25-33.
- [96] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Org. Chem.* 1983, 250, 49-61.
- [97] A. L. Spek, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Cryst.* 1987, C43, 2006-2007.
E. Wissing, S. van der Linden, E. Rijnberg, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 1994, 13, 2602-2608.
J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 1981, 210, C49-C53.
G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* 1983, 250, 49-61.
- [98] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 389-404.
- [99] T. Bollwein, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [100] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 1994, 13, 2349-2356.
- [101] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* 2000, 55b, 51-59.
- [102] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 1994, 13, 2349-2356.
- [103] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002, 389-404.

- [104] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, P. Mayer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, *630*, 2013-2021.
- [105] R. Riedel, K. U. Gaudi, *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, *74*, 1331.
- [106] Ch. Täschner, J. Klosowski, A. Leonhardt, U. Dümichen, *Surf. Coat. Techn.* 1998, *98*, 925.
- L. V. Interrante, L. E. Carpenter, C. Whitmarsh, W. Lee, M. Garbaskas, G. A. Slack, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, *73*, 359.
- [107] S. D. Waezsada, C. Rennekamp, H. W. Roesky, C. Röpken, E. Parisini, *Z. anorg. allg. Chem.* 1998, *624*, 987-990.
- [108] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, *Z. Naturforsch.* 1978, *33b*, 43.
- A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess. *Acta Crystallogr.* 1977, *B 33*, 3574.
- H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1970, *377*, 1.
- G. M. McLaughlin, G. A. Sim, D. J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 2197.
- T. Belgardt, J. Storre, A. Klemp, H. Gornitzka, L. Haming, H. G. Schmidt, H. W. Roesky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 3747.
- T. Y. Her, C. C. Chang, J. O. Tsai, Y. Y. Lai, L. K. Liu, H. C. Chang, J. H. Chen, *Polyhedron* 1993, *12*, 731.
- S. J. Schauer, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Organometallics* 1992, *11*, 3287.
- J. J. Byers, B. Lee, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *Polyhedron* 1992, *11*, 967.
- S. Amirkhalili, P. P. Hitchcock, A. D. Jenkins, J. Z. Nyathi, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, 377.
- A.-A. I. Al-Wassil. P. B. Hitchcock, S. Saisaban, J. D. Smith, C. L. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 1929.
- D. M. Choquette, M. J. Timm, J. L. Hobbs, M. M. Rahim, K. J. Ahmed, R. P. Planalp, *Organometallics* 1992, *11*, 529.
- D. A. Atwood, D. Rutherford, *Organometallics* 1996, *15*, 436.
- S. J. Trepanier, S. Wang, *Organometallics* 1996, *15*, 760.
- G. H. Robinson, S. A. Sangokoya, R. D. Rogers, *Polyhedron* 1988, *7*, 2727.
- [109] U. Dümichen, T. Gelbrich, J. Sieler, *Z. anorg. Allg. Chem.* 1999, *625*, 262-268
- [110] W. Clegg, M. Haase, U. Klingenberg, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* 1983, *251*, 281.
- O. T. Beachley, Jr., C. B. Bueno, M. R. Churchill. R. B. Hallock, R. G. Simmons., *Inorg. Chem.* 1981, *20*, 2423.

- [111] J.-P. Bezombes, B. Gerhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Transactions* 2003, 9, 1821-1829.
- [112] K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3385-3393.
- [113] O. M. Kekia, L. K. Krannich, C. L. Watkins, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* 2002, 21, 5987-5990.
- [114] S. J. Trepanier, S. Wang, *Organometallics* 1996, 15, 760.
- [115] T. Mole, E. A. Jeffrey, *Organoaluminium compounds*, Elsevier, New York, 1972.
M. F. Lappert, P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and metalloid amides*, Ellis Horwood/Wiley, New York, 1980.
M. Cesari, S. Cucinella, in *Aluminium-nitrogen rings and cages in the chemistry of inorganic homo and heterocycles*, Edited by I. Haiduc, R. Sowerby, Academic Press, London, 1987.
J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4335.
J. F. Janik, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 4341.
- [116] O. T. Beachley Jr., K. C. Racette, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2110.
O. T. Beachley Jr., K. C. Racette, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2434.
G. Dozzi, C. Busetto, T. Salvatori, S. Cucinella, *J. Organomet. Chem.* 1981, 205, 21.
- [117] G. H. Robinson, A. D. Rae, C. F. Campana, S. K. Byra, *Organometallics* 1987, 6, 1227.
G. H. Robinson, M. F. Self, S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1520.
G. H. Robinson, S. A. Sangokoya, F. Moise, W. T. Pennington, *Organometallics* 1988, 7, 1887.
G. Perego, G. DelPiero, M. Corbellini, M. Bruzzone, *J. Organomet. Chem.* 1977, 136, 301.
M. D. Li, C. C. Chang, S. T. Liu, G. H. Lee, Y. Wang, S. M. Peng, *Organometallics* 1994, 13, 1504.
- [118] S. J. Trepanier, S. Wang, *Can. J. Chem.* 1996, 74, 2032-2040.
- [119] S. J. Trepanier, S. Wang, *Organometallics* 1994, 13, 2213-2217.
- [120] J.-H. Huang, H.-J. Chen, J.-C. Chang, C.-C. Zhou, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* 2001, 20, 2647-2650.
- [121] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, P. Mayer, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 2013-2021.
- [122] S. J. Trepanier, S. Wang, *Organometallics* 1996, 15, 760-765.

- [123] A. Haaland, O. Stokkeland, *J. Organomet. Chem.* 1975, 94, 345.
- [124] J. P. Oliver, R. Kumar, *Polyhedron* 1990, 9, 409.
- [125] M. D. Healy, A. R. Barron, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 921.
- [126] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1-27.
- [127] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* 1996, 96, 2239-2314.
- [128] H. K. Lee, Y. Peng, Y.-L. Wong, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, unveröffentlichte Ergebnisse.
Y. Peng, *M. Phil. Thesis*, The Chinese University of Hong Kong, 1999.
C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Org. Chem.* 2000, 607, 105-111.
- [129] C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Org. Chem.* 2000, 607, 105-111.
- [130] L. M. Engelhardt, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, R. E. Sue, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 14, 930-932.
L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 1, 89-91.
- [131] L. M. Engelhardt, M. G. Gardiner, C. Jones, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 3053-3057.
- [132] S. J. Trepanier, S. Wang, *Angew. Chem.* 1994, 106, 12, 1357-1358.
- [133] W.-H. Kwok, G.-L. Lu, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* 2004, 689, 2511-2522.
- [134] A. Kalisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München 2005.
- [135] C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Org. Chem.* 2000, 607, 105-111.
- [136] K. M. Waggoner, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3385-3393.
O. T. Beachley Jr., M. J. Noble, M. R. Churchill, C. H. Lake, *Organometallics* 1992, 11, 1051.
D. A. Atwood, R. A. Jones, A. H. Cowley, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 1992, 434, 143.
S. T. Barry, D. S. Richeson, *J. Organomet. Chem.* 1996, 510, 103.
W. R. Nutt, K. J. Murray, J. M. Gullick, J. D. Odom, Y. Ding, L. Lebioda, *Organometallics* 1996, 15, 1728.
- [137] S. J. Schauer, C. H. Lake, C. L. Watkins, L. K. Krannich, *Organometallics* 1996, 15, 5641-5644.
- [138] J. E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, J. T. Park, H. Y. Chang, M.-G. Choi, *Organometallics* 2000, 19, 5107-5112.

- [139] S. Wingerter, M. Pfeiffer, A. Murso, C. Lustig, T. Stey. V. Chandrasekhar, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 1381-1388.
- [140] A. L. Spek, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Crystallogr. Sec. C* 1987, *43*, 2006.
N. A. Bell, H. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr. Sect. C* 1983, *39*, 1182.
- [141] M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* 1997, *2*, 89.
M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* 1998, *176*, 157.
- [142] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, *604*, 127.
M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, *606*, 177.
B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 121.
M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, *609*, 39.
- [143] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, *38*, 354.
W. Teng, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 2000, *39*, 3875.
J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, *Organometallics* 2003, *22*, 4933.
J. Hitzbleck, A. Y. O'Brien, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 3315.
- [144] W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 5602.
- [145] M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* 2005, *44*, 4862.
- [146] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 96.
B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 121.
- [147] D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- [148] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, 1981.
- [149] Schenkung von F. Nief, Ecole Polytechnique
- [150] Schenkung von N. Mitzel, Universität Münster.
- [151] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* 1991, *30*, 96.
- [152] Programmsystem SHELXTL PLUS 4.0 Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin (USA), 1989.

- [153] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *SIR97: A new tool for crystal structure determination and refinement*, *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32, 115.
- [154] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, program for crystal structure determination 1997*, Universität Göttingen, Germany.
- [155] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Cryst.* 1968, 24, 321.
- [156] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 3175-3187.
- [157] T. Hahn (Edt.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2. Aufl., D. Reidel, Dordrecht, 1984.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Brigitte Stein

Geburtsdatum: 04.06.1977

Geburtsort: München

Familienstand: ledig

Nationalität: deutsch

Ausbildung:

Sept. 83 - Juli 87: Grundschule Forstinning

Sept. 87 - Juli 96: Franz-Marc-Gymnasium Markt Schwaben, Abschluß mit Hochschulreife

01.10.96: Beginn des Studiengangs Diplom-Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München

April 2002: Diplom-Prüfungen

01.06.02 – 01.12.02: Diplomarbeit im Fachgebiet der Anorganischen Chemie

02.12.02: Verleihung des Akademischen Grades Diplom-Chemiker-Univ.

01.02.03 – 31-03.05 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Ludwig-Maximilians-Universität München

30.01.05 – 28.03.05: Zweimonatiger Auslandsaufenthalt in Paris/Palaiseau am Ecole Polytechnique zur Fortführung der Doktorarbeit und zum Aufbau einer neuen Kollaboration zwischen den Arbeitsgruppen

ab 01.04.05: Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Friedrich-Schiller-Universität Jena

München, den

Brigitte Stein