

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

**Variation der oxidativen C-C-Kupplung von 2-Pyridylalkyl-Verbindungen  
und Synthese von Erdalkalimetallsalen-Initiatoren für die  
Ringöffnungspolymerisation von zyklischen Estern**

Alexander Nikolai Kneifel

aus

San José de Costa Rica

2005

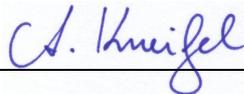
## ERKLÄRUNG:

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

## EHRENWÖRTLICHE VERSICHERUNG:

Diese Dissertation wurde selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt.

München, 15. Februar 2005



---

Alexander Nikolai Kneifel

Dissertation eingereicht am 15. Februar 2005

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

Mündliche Prüfung am 23. März 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2002 bis März 2005 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen

angefertigt.

Meinem Doktorvater danke ich sehr herzlich für sein Interesse am Gelingen dieser Arbeit und das entgegengebrachte Vertrauen. Sein Einsatz für ein Stipendium in Korea wird mir unvergessen bleiben. Außerdem bedanke ich mich für das abwechslungsreiche Thema, die wertvollen Anregungen und ein einzigartiges Arbeitsklima.

*Meiner Mutter*

Mein Dank gilt all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Laborkollegen Dr. Tobias Bollwein, Dipl.-Chem. Alexander Kalisch, Dipl.-Chem. Rainer Kränzle, Dr. Manfred Oßberger, Dipl.-Chem. Thomas Rotter, Dipl.-Chem. Gerhard Sapelza, Dr. Stefan Schneiderbauer, Dipl.-Chem. Brigitte Stein, Dr. Sabine Weinrich und den Kollegen aus dem Arbeitskreis Lorenz danke ich für das freundschaftliche Arbeitsklima und die Unterstützung. Bei meiner Austauschstudentin Jelena Grčić, meiner Lehramtsstudentin Ivonne Lindner sowie meinen Forschungspraktikanten/innen Tanja Kanzian, Johann Szeifert und Yvonne Sörtl bedanke ich mich für ihren großen Einsatz.

Für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und die Auswertung der Datensätze bedanke ich mich bei Herrn Dr. P. Mayer und Herrn Prof. Dr. P. Klüfers. Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Nöth danke ich für die Bereitstellung seines Diffraktometers und seinem ehemaligen Mitarbeiter Dr. M. Suter für seine Hilfe beim Aufbau einer Messroutine für den Arbeitskreis Westerhausen.

Den Herren Priv.-Doz. Dr. K. Karaghiosoff und Dr. P. Mayer danke ich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren. Herrn Dipl.-Chem. A. Nal will ich für die Unterstützung bei der Administration und die allzeit schnelle Hilfe danken. Bei den Mitarbeitern der Analytik-Abteilung, Frau Ewald, Herrn Dr. Fischer, Frau Käser, Frau Kiesewetter und Herrn Schultz bedanke ich mich für ihre Mithilfe. Den namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Besonderer Dank für das Korrekturlesen geht an Manfred Oßberger, Thomas Rotter und Monika Kneifel.

Für die gemeinsamen Stunden eines langen Studiums danke ich Diana Angebrandt, Kurt Hesse, Peter Muraközy, Martin Oßberger, Alexander Schmid, Sabine Weinrich und vielen anderen.

Ohne die Unterstützung meiner Familie, insbesondere meiner Mutter wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	1
<b>2. Gang der Untersuchung</b> .....	5
<b>2.1 Erdalkalimetallsalen-Komplexe: Synthese, Reaktivität und Aktivität bei der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden</b> .....	5
2.1.1 Einführung.....	5
2.1.2 Synthese.....	6
2.1.3 Reaktivität .....	7
2.1.4 Molekülstrukturen .....	8
2.1.5 Katalytische Untersuchungen.....	14
<b>2.2 Reaktionen von Bis(2-pyridylmethyl)amin mit Dialkylzink- Verbindungen: Metallierung und oxidative C-C-Kupplung</b> .....	19
2.2.1 Einführung.....	19
2.2.2 1/1-Komplexe von Zinkalkylen mit Bis(2-pyridylmethyl)amin.....	21
2.2.2.1 Synthese und Reaktivität .....	21
2.2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung .....	23
2.2.2.3 Molekülstrukturen .....	24
2.2.3 Unerwartete Entstehung eines Zink-azapropenids während der Thermolyse von Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid <b>7a</b> .....	29
2.2.3.1 Synthese.....	29
2.2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung .....	33
2.2.3.3 Molekülstrukturen .....	34
2.2.4 Azaallyl-Zinn-Verbindungen .....	37
2.2.4.1 Synthese.....	37
2.2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung .....	39
2.2.4.3 Molekülstrukturen .....	39
2.2.5 Reaktionen der dimeren Alkylzink-bis(2-pyridylmethyl)amide mit Zinkalkylen .....	43
2.2.5.1 Synthese.....	43

2.2.5.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	48
2.2.5.3	Molekülstrukturen .....	49
2.2.6	Intramolekulare Stabilisierung eines zweifach zinkierten primären Amins .....	56
2.2.6.1	Einführung .....	56
2.2.6.2	Synthese .....	56
2.2.6.3	Spektroskopische Charakterisierung .....	59
2.2.6.4	Molekülstrukturen .....	60
<b>2.3</b>	<b>Abhängigkeit der oxidativen C-C-Kupplung von Metallierungsreagenzien, aliphatischer Kettenlänge und Ankeratom .....</b>	<b>65</b>
2.3.1	Triethylgallan als Metallierungsreagenz .....	65
2.3.1.1	Synthese .....	65
2.3.1.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	68
2.3.1.3	Molekülstrukturen .....	71
2.3.2	Umsetzung von (Trialkylsilyl)(2-pyridylethyl)amin mit Dimethylzink .....	74
2.3.2.1	Synthese .....	74
2.3.2.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	76
2.3.2.3	Molekülstrukturen .....	76
2.3.3	Sauerstoff als Ankeratom .....	80
2.3.3.1	Synthese .....	80
2.3.3.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	82
2.3.3.3	Molekülstrukturen .....	82
<b>2.4</b>	<b>Nachweis der Bisamid-Zwischenstufe bei der oxidativen C-C-Kupplung..</b>	<b>89</b>
2.4.1	Synthese und Reaktivität .....	89
2.4.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	92
2.4.3	Molekülstrukturen .....	93
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>103</b>
<b>3.1</b>	<b>Analytik .....</b>	<b>103</b>
3.1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden .....	103
3.1.2	NMR-Spektroskopie .....	103

3.1.3	IR-Spektroskopie.....	104
3.1.4	Elementaranalyse.....	104
3.1.5	Massenspektrometrie.....	104
3.1.6	Schmelzpunktbestimmung .....	104
3.1.7	Ausgangsverbindungen .....	105
<b>3.2</b>	<b>Darstellungen .....</b>	<b>106</b>
3.2.1	(1,2-Dimethoxyethan- <i>O,O'</i> )calcium-( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -bis[3,5-di( <i>tert</i> -butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin <b>3</b> .....	106
3.2.2	(Tetrahydrofuran- <i>O</i> )magnesium(II)-( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -bis[3,5-di( <i>tert</i> -butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin <b>4a</b> .....	107
3.2.3	Magnesium(II)-( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -bis[3,5-di( <i>tert</i> -butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin <b>4b</b> .....	108
3.2.4	Zinn(II)-( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -bis[3,5-di( <i>tert</i> -butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin <b>5</b> .....	110
3.2.5	Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid <b>7a</b> .....	111
3.2.6	Bis(trimethylsilyl)methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid <b>7b</b> .....	112
3.2.7	Bis[bis(trimethylsilyl)methylzink]hydroxy-bis(2-pyridylmethyl)amid <b>8</b> .....	113
3.2.8	Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] <b>10</b> .....	114
3.2.9	1,2-Di(2-pyridyl)ethan <b>11</b> .....	115
3.2.10	Lithium-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid <b>13</b> .....	116
3.2.11	Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid <b>14</b> .....	117
3.2.12	Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amido-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid <b>15</b> .....	118
3.2.13	Zinn(I)-1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid <b>16</b> .....	119
3.2.14	Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] <b>17</b> .....	120
3.2.15	Tris(methylzink)bis(2-pyridylmethyl)amid-1,3-di-2-pyridyl-2-azapropan-1,2-diid <b>18</b> .....	121
3.2.16	Dimeres Tetramethyltetrazink-1,2-bis(2-pyridyl)-1,2-bis-(amido)ethan-1,2-bis(2-pyridyl)-1-amido-2-(2-pyridyl-methylamido)ethan <b>19</b> .....	122
3.2.17	( <i>Z</i> )-Bis(ethylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen <b>21</b> .....	123
3.2.18	( <i>Z</i> )-Bis(methylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen <b>22</b> .....	125

3.2.19	2,6-Bis[(2-pyridylmethyl)aminomethyl]pyridin <b>23</b> .....	126
3.2.20	(2-Pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amino]triethylgallan <b>26a</b> ...	127
3.2.21	[(2-Pyridylmethyl)-di( <i>tert</i> -butyl)silylamino]triethylgallan <b>26b</b> .....	128
3.2.22	[(2-Pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]diethylgallan <b>27a</b> ..	129
3.2.23	[(2-Pyridylmethyl)-di( <i>tert</i> -butyl)silylamido]diethylgallan <b>27b</b> .....	130
3.2.24	<i>N,N'</i> -Bis(diethylgallyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis( <i>tert</i> -butyldimethyl- silyl)amido]-ethan <b>28</b> .....	132
3.2.25	<i>N</i> -Triethylgallyl[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylgallan <b>29</b> .....	133
3.2.26	2-Pyridylethyl( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amin <b>30</b> .....	134
3.2.27	Methylzink-2-pyridylethyl( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid <b>31</b> .....	135
3.2.28	Ethylzink-2-pyridylmethanolat <b>33</b> .....	136
3.2.29	Polymeres Ethylzink-2-pyridylmethanolat <b>33'</b> .....	137
3.2.30	2-Pyridylmethanolato-diethylgallan <b>34</b> .....	138
3.2.31	2-Pyridylmethanolato[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen <b>35</b> .....	139
3.2.32	Dilithium(2-pyridylmethanidyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid <b>36</b> .....	141
3.2.33	Lithiumiodid(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amin <b>37</b> .....	142
3.2.34	(Tetrahydrofuran- <i>O</i> )-dilithium-1-[(2-pyridyl)( <i>tert</i> -butyldimethyl- silylamido)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat <b>38</b> .....	142
3.2.35	Lithium-1-[(2-pyridyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilylamin)]-2-(diphenyl)- ethan-2-olat <b>39</b> .....	144
3.2.36	Trilithium[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]- [1,2-dipyridyl-1,2-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido]ethan <b>40</b> .....	144
3.2.37	Nachweis von Trilithium-heptaphosphantriid <b>41</b> .....	146
<b>4.</b>	<b>Kristallographische Daten</b> .....	147
4.1	<b>Zu Kapitel 2.1:</b> Verbindungen <b>3, 4a</b> und <b>5</b> .....	148
4.2	<b>Zu Kapitel 2.2:</b> Verbindungen <b>7, 7a, 7b, 8, 10, 11, 15, 16, 17, 18,</b> <b>19, 21, 22'</b> und <b>24</b> .....	151
4.3	<b>Zu Kapitel 2.3:</b> Verbindungen <b>28, 29, 31, 32, 33, 33', 34</b> und <b>35</b> .....	161
4.4	<b>Zu Kapitel 2.4:</b> Verbindungen <b>36, 37, 39</b> und <b>40</b> .....	166
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	170

---

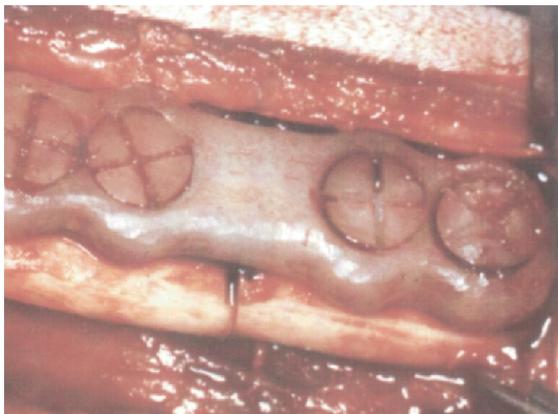
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	178
<b>6.1 Literatur zu Kapitel 1</b> .....	178
<b>6.2 Literatur zu Kapitel 2.1</b> .....	180
<b>6.3 Literatur zu Kapitel 2.2</b> .....	182
<b>6.4 Literatur zu Kapitel 2.3</b> .....	185
<b>6.5 Literatur zu Kapitel 2.4</b> .....	186
<b>6.6 Literatur zu Kapitel 3</b> .....	187
<b>6.7 Literatur zu Kapitel 4</b> .....	188

## Abkürzungsverzeichnis

Å .....	Angström	dd .....	Dublett vom Dublett
Abb. ....	Abbildung	ddd .....	Dublett vom Dublett vom Dublett
AMP .....	2-Aminomethylpyridin	t .....	Triplett
ber. ....	berechnet	dt .....	Dublett vom Triplett
<sup>t</sup> Bu .....	<i>tert</i> -Butyl	q .....	Quartett
°C .....	Grad Celsius	m .....	Multiplett
CI .....	chemische Ionisation	Hz .....	Herz
cm .....	Zentimeter	MHz .....	Megahertz
δ .....	chemische Verschiebung	<i>J</i> .....	Kopplungskonstante
d .....	Tage	$\tilde{\nu}$ .....	Wellenzahl
<i>d</i> .....	Dichte	Ph .....	Phenyl
DME .....	Dimethoxyethan	PLA .....	Polylactid
EI .....	Elektronenstoß-Ionisation	pm .....	Picometer
Et .....	Ethyl	ppm .....	parts per million
Fa. ....	Firma	Pyr .....	Pyridyl
g .....	Gramm	R .....	Rest
gef. ....	gefunden	ROP .....	Ringöffnungs- polymerisation
h .....	Stunden	ρ .....	Dichte
HV .....	Hochvakuum	RT .....	Raumtemperatur
<sup>i</sup> Pr .....	<i>iso</i> -Propyl	T .....	Temperatur
IR .....	Infrarot-Spektroskopie	<i>T</i> .....	Transmission
vw .....	sehr schwach	Tab. ....	Tabelle
w .....	schwach	THF .....	Tetrahydrofuran
m .....	mittel	Z .....	Anzahl Moleküle in der Elementarzelle
s .....	stark		
vs .....	sehr stark		
br .....	breit		
sh .....	Schulter		
K .....	Kelvin		
Kap. ....	Kapitel		
L .....	Ligand		
LA .....	Lactid		
LM .....	Lösungsmittel		
μ .....	Absorptionskoeffizient		
M .....	molare Masse, Monomer, Metall		
MS .....	Massenspektrometrie		
Me .....	Methyl		
max .....	maximal		
mg .....	Milligramm		
min .....	Minuten, minimal		
mL .....	Milliliter		
mmol .....	Millimol		
MS .....	Massen-Spektroskopie		
n.b. ....	nicht bestimmbar		
nm .....	Nanometer		
NMR .....	Kern-Spin-Resonanz		
s .....	Singulett		
d .....	Dublett		

## 1. Einleitung

Polycarbonsäureester und insbesondere Polylactide (PLAs) finden breite medizinische und industrielle Anwendung. Sie kommen als künstliches Gewebe zur Wundabdeckung und resorbierbares chirurgisches Nahtmaterial zum Einsatz (tissue engineering). Auch temporäre Implantate und sogenannte „Controlled Drug Delivery“-Systeme<sup>I</sup> werden aus PLAs hergestellt. Sie sind biologisch abbaubar und ermöglichen bei Knochenreparaturen beispielsweise, dass sich Osteoblasten<sup>II</sup> in den Poren des Implantats ansiedeln können und so den Knochenneuaufbau einleiten. Durch Verschraubung gebrochener Knochen mit biologisch abbaubaren Polycarbonsäureester-Schienen werden Nachoperationen vermieden (siehe Abbildung 1.1<sup>III</sup>). Parenterale<sup>IV</sup> Depotarzneimittel sind in PLAs verkapselte Medikamente, die über Monate einen Wirkstoffspiegel aufrecht erhalten können.<sup>[1]</sup> Die Biokompatibilität ist ein weiterer Anspruch, denn die Materialien sowie ihre Abbauprodukte dürfen keine immungenetischen oder allergischen Reaktionen auslösen und nicht toxisch sein.<sup>[2]</sup>



**Abbildung 1.1:** Verschraubung eines gebrochenen Knochens; die Polycarbonsäureester-Schienen lösen sich während des Heilungsprozesses auf und ersparen so Nachoperationen.

PLAs werden sowohl durch Hydrolyse als auch enzymatisch abgebaut. Das primäre Abbauprodukt ist Milchsäure, die auch als Zwischenprodukt beim Kohlenhydratabbau auftritt (siehe auch Schema 1.1). L(+)-Milchsäure wird im Citratzyklus zu Wasser und CO<sub>2</sub> abgebaut, D(-)-Milchsäure wird nicht metabolisiert ausgeschieden.<sup>[3]</sup> Somit genügen PLAs in hervorragender Weise den Biokompatibilitätsansprüchen.

PLAs werden durch Ringöffnungspolymerisation („Ring Opening Polymerisation“: ROP) von *D,L*-Lactiden (zyklisches, dehydratisiertes Dimer der Milchsäure) erhalten. Milchsäure wird in racemischer (*Lactobacillus sp.*) und chiraler Form (*L. leichmanii*) durch Fermentation von Zucker oder Getreide gewonnen. Somit stehen jährlich erneuerbare Ressourcen zur Verfügung. Als Ersatz für petrochemische Polyolefine können PLAs auch als Verpackungsmaterial für Lebensmittel

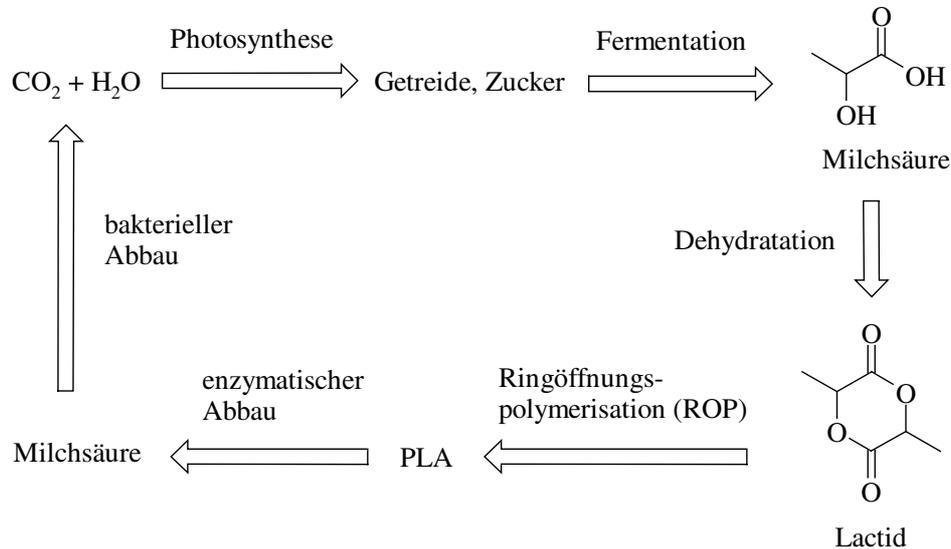
<sup>I</sup> Handelsname: Parlodel® LAR, Hersteller: Novartis

<sup>II</sup> Knochen bildende Zellen

<sup>III</sup> ich danke P. J. Dijkstra für die Abbildung

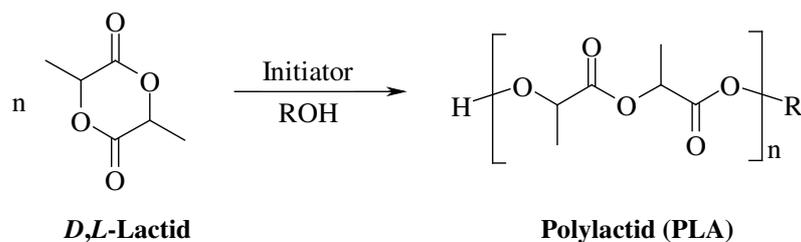
<sup>IV</sup> parenteral = unter Umgehung des Magen-Darm-Traktes

eingesetzt und anschließend durch Hydrolyse und enzymatische Spaltung abgebaut werden.<sup>[4]</sup> Bei steigenden Rohölpreisen gewinnen biologisch abbaubare Polymere zunehmend an ökonomischer, aber auch an ökologischer Bedeutung.<sup>[5]</sup>



**Schema 1.1:** Synthese- und Bioabbauzyklus von PLA.

Poly lactide werden durch anionische Ringöffnungspolymerisation mittels Polymerisationsinitiator hergestellt (Schema 1.2). Zur Aktivierung wird meist ein Alkohol (ROH) zugesetzt.



**Schema 1.2:** Synthese von Polylactiden durch Ringöffnungspolymerisation.

Zur Herstellung der PLAs werden metallorganische Initiatoren benötigt. Bisher kamen hier Zinn-, Aluminium- und Lanthanidverbindungen zum Einsatz.<sup>[6]</sup> Da aber der Polymerisationsinitiator zumindest in Spuren im Polymerisat verbleibt, haben toxikologisch unbedenklichere Calcium-,<sup>[7]</sup> Eisen-<sup>[8]</sup> und Zink-Verbindungen<sup>[9]</sup> in jüngster Zeit großes Interesse erfahren. Im Rahmen dieser Arbeit werden neue anionische Polymerisationsstarter für die Ringöffnungspolymerisation zyklischer Ester auf Basis der Erdalkalimetalle Calcium (zu 1.5 % Bestandteil des menschlichen Körpers)<sup>[10]</sup> und Magnesium (0.04 %)<sup>[10]</sup> vorgestellt.

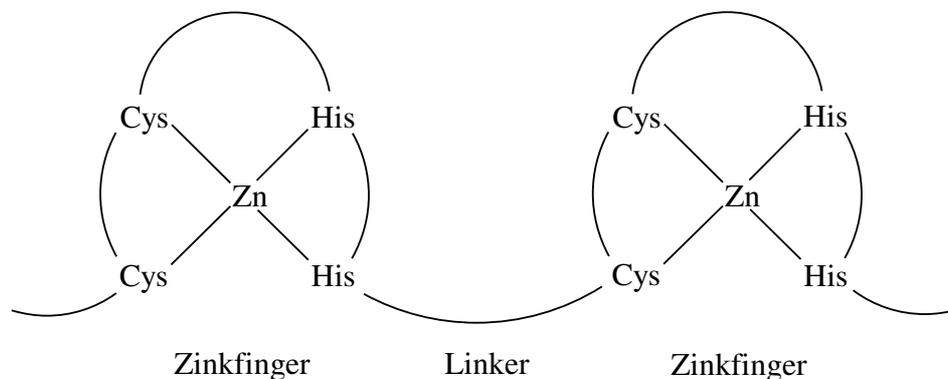
Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von Zinkamin-Komplexen beschrieben, die beispielsweise als Katalysatoren bei der stereospezifischen Polymerisation von Propylenoxid<sup>[11]</sup> auftreten oder als Ausgangssubstanzen für den MOCVD-Prozess Verwendung finden.<sup>[12]</sup> Die von *Westerhausen et al.*<sup>[13]</sup> erstmals publizierte C-C-Kupplungsreaktion von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethylamin) durch Zinkorganyl-Verbindungen wird auf Mechanismus und Reaktivität hin eingehend untersucht. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der Isolierung reaktiver Zwischenstufen und der Aufklärung von Kristallstrukturen, da aufgrund des vielfachen Einsatzes von zinkorganischen Verbindungen in der organischen Synthese der Erforschung von Übergangszuständen eine wichtige Rolle zukommt.<sup>[14]</sup>

Zinkorganischen Verbindungen kommt auch eine historische Bedeutung zu. *Frankland*<sup>[15]</sup> stellte im Jahre 1849 die ersten zinkorganischen Verbindungen dar, die die ersten metallorganischen Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung waren.<sup>[16]</sup> Bei der äquimolaren Umsetzung von Ethyliodid mit elementarem Zink erhielt er Zinkiodid, Ethylzinkiodid und Diethylzink.<sup>[17]</sup> Kurz nach der ersten Darstellung von Zinkorganylen fanden diese schnell Verwendung als Alkylierungsmittel in der Synthese. Beispielsweise setzte *Freund* 1861 Carbonsäuren mit Dialkylzink-Verbindungen zu Estern um<sup>[18]</sup> und 1863 fanden sie bei *Friedel* und *Krafts* Anwendung zur Darstellung von Organochlorsilanen.<sup>[16]</sup> Historisch erwähnenswert sind auch die Umsetzungen von Dialkylzink-Verbindungen mit Aceton von *Rieth* und *Beilstein*,<sup>[19]</sup> die Umsetzung von Estern zu sekundären Alkoholen von *Wagner* und *Saytzeff*<sup>[20]</sup> und von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen von *Pawlow*<sup>[21]</sup>.

Mit der Entdeckung der Grignard-Verbindungen<sup>[22]</sup> Ende des 19. Jahrhunderts schwand die Bedeutung der Zinkorganyle, da diese den Grignard-Verbindungen in der Handhabung und der Reaktivität unterlegen waren. Bei vielen Synthesen werden Zinkorganyle aber weiterhin verwendet, wie zum Beispiel bei der *Reformatsky*-Reaktion.<sup>[23]</sup> In neuerer Zeit gewinnen sie vor allem in der organischen Synthese wieder an Bedeutung, wie bei der konzertierten *Simmons-Smith*-Reaktion<sup>[24]</sup> und bei der Ringerweiterung nach *Hashimoto*<sup>[16]</sup>. Vor allem wenn relativ milde und nicht basische Bedingungen erforderlich sind, können Zinkorganyle anstelle von Lithiumorganylen und Grignard-Verbindungen eingesetzt werden.<sup>[16]</sup> Zinkorganyle zeichnen sich auch aufgrund ihrer eingeschränkten Reaktivität durch hohe Spezifität bei stereoselektiven Reaktionen aus.<sup>[25]</sup>

In einer Vielzahl von biologischen Prozessen spielt das Element Zink eine wichtige Rolle.<sup>[26]</sup> Besonderes Augenmerk liegt auf den Zink-Stickstoff-Bindungen, da in Enzymen, wie beispielsweise der Kohlensäure-Anhydrase oder der Carboxypeptidase oft Histidin an das Zink

koordiniert ist. So können polynukleare Zinkkomplexe als Modellsubstanzen für die Bindungsverhältnisse des Zinks in biologischer Umgebung dienen. Zum Beispiel ist das Zink Struktur bestimmend in morphogenen, an die DNA-bindenden Proteinen, welche die Transkription aktivieren und kontrollieren. Im Glucocorticoid-Rezeptor wird jede Polypeptid-Kette von zwei Zinkeinheiten stabilisiert, wobei jedes Zink(II) von vier Cystein-Resten koordiniert ist. Im Transkriptionsfaktor TFIIIA wiederholen sich neun ähnliche Domänen, wobei innerhalb jeder Domäne zwei Cystein- und Histidin-Reste tetraedrisch an ein Zink(II) koordinieren. Durch diese Koordination faltet sich jede Domäne in eine längliche Gestalt, die deshalb auch „Zinkfinger“ genannt werden (Abbildung 1.2).



**Abbildung 1.2:** Im Transkriptionsfaktor TFIIIA binden Cystein und Histidin der einzelnen Domänen an Zink(II), wodurch die charakteristische Faltung der Zinkfinger entsteht.<sup>[16]</sup>

Aber nicht nur bei der Replikation und Expression von Genen spielt das Zink eine wichtige Rolle. Die Zinkproteasen sind eine der vier Hauptfamilien der proteolytischen Enzyme und katalysieren die Hydrolyse von glykosidischen Bindungen, Phosphodiester- und Peptid-Bindungen. Es scheint in biologischen Systemen nur eine begrenzte Anzahl effizienter Wege zur Spaltung einer Peptid-Bindung zu geben. Um so bemerkenswerter ist die Bedeutung der Zinkproteasen wie zum Beispiel der Carboxypeptidase A, deren Struktur 1967 von *Lipscomp* aufgeklärt wurde. Das Zinkatom ist tetraedrisch von zwei Histidin-, einer Glutamatseitenkette und einem Wassermolekül koordiniert. Durch das Zinkion im aktiven Zentrum wird die Reaktivität des koordinierten Wassermoleküls beträchtlich erhöht. In der Carboanhydrase, die das  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ -Gleichgewicht in den roten Blutkörperchen<sup>[27]</sup> katalysiert, zeigt sich ein ähnliches Bild. Des Weiteren seien noch die Alkoholdehydrogenase und die Superoxid-Dismutase mit einem Kupfer- und einem Zinkion im aktiven Zentrum als Beispiele für zinktragende Enzyme genannt.<sup>[28,29]</sup>

## 2. Gang der Untersuchungen

### 2.1 Erdalkalimetallsalen-Komplexe: Synthese, Reaktivität und Aktivität bei der Ringöffnungspolymerisation von Lactiden

#### 2.1.1 Einführung

Die Erwartung, dass die Chemie von Organocalcium-Verbindungen vielfältige Anwendungen<sup>[1]</sup> eröffnet, hat zu intensiver Forschung auf diesem Gebiet geführt. Organocalcium-Verbindungen wurden auf ihre Eigenschaften als Verbrennungsbeschleuniger, Rauchinhibitoren und Treibstoffadditive untersucht.<sup>[2]</sup> Ein anderes Forschungsgebiet ist der MOCVD-Prozess (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), um beispielsweise dünne Filme von Calciumsulfid<sup>[3]</sup> oder Calciumtitanaten<sup>[4]</sup> herzustellen. Zudem wurden diese Verbindungen auf ihre Eignung als Sol-Gel-Precursor untersucht.<sup>[5]</sup> Eine wichtige Anwendung besteht in der Verwendung von Organocalcium-Verbindungen als Starter für die anionische Ringöffnungspolymerisation (ROP) von zyklischen Estern und Lactonen.<sup>[6]</sup> Die Anforderungen hierbei sind eine hohe Reaktivität gegenüber zyklischen Estern und gute Löslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Ethern und Kohlenwasserstoffen. Da die Initiatoren zumindest in Spuren im Polymerisat verbleiben, lassen sich durch Verwendung von Calcium- und Magnesium-Verbindungen als Polymerisationsstarter toxiologisch unbedenklichere Polymere herstellen als mit bisher gebräuchlichen Initiatoren.

Die Redoxreaktivität, die den Schlüsselschritt in vielen katalytischen Zyklen der Übergangsmetalle darstellt, ist bei den Erdalkalimetallen praktisch nicht vorhanden, da diese immer die Oxidationsstufe +2 aufweisen. Um Erdalkalimetallorganyle dennoch als Polymerisationsstarter einsetzen zu können, müssen die Komplexe freie Koordinationsstellen für schwach bindende Liganden besitzen. Außerdem müssen diese Verbindungen eine ausreichende Reaktivität, für die ROP von zyklischen Estern besitzen, dürfen aber keine Nebenreaktionen mit dem bereits gebildeten Polymer oder dem Lösungsmittel eingehen.

Durch die Verwendung sperriger Liganden kann Oligomerisierung und somit eine Herabsetzung der Reaktivität, wie es bei den Calciumalkoholaten beobachtet wurde, verhindert werden.<sup>[7,8]</sup> Um das Metallzentrum in eine starre Koordinationssphäre einzubetten, muss ein Chelat-Ligand mit eingeschränkter Flexibilität eingesetzt werden, der das Ca- bzw. Mg-Atom in eine nicht oktaedrische Koordination zwingt, um eine elektronische und sterische Absättigung zu verhindern. Dadurch bleiben Koordinationsstellen für schwachbindende

Liganden erhalten. Für diesen Zweck erschien ein Salen-Derivat, bekannt als Jacobsen-Ligand<sup>[9]</sup> **1** (Abbildung 2.1) geeignet, da dieser Chelat-Ligand ein relativ starres Grundgerüst besitzt, das über seine Heteroatome eine quadratisch planare  $N_2O_2$ -Koordination erzwingt. Durch Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen können stabile Komplexe mit Metallkationen erhalten werden. In der Peripherie des Liganden sorgen die *tert*-Butyl-Gruppen für gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und bewirken eine sterische Abschirmung.

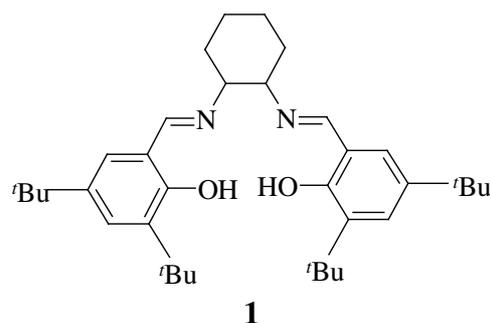
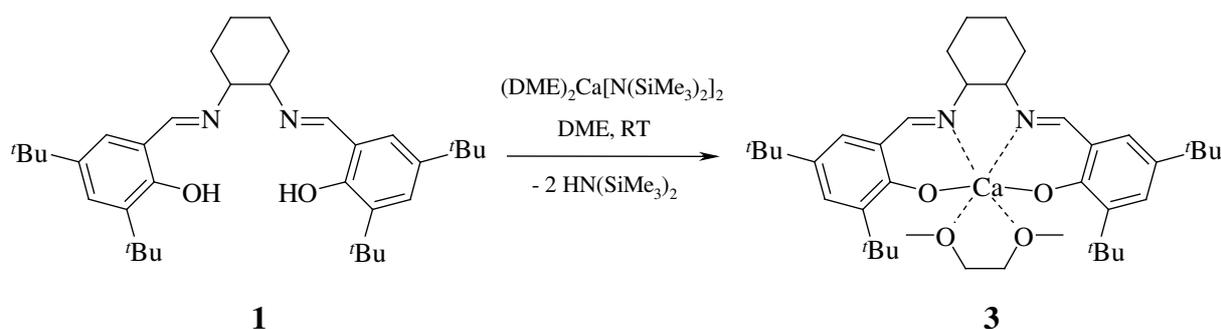


Abbildung 2.1: Jacobsen-Ligand.

### 2.1.2 Synthese

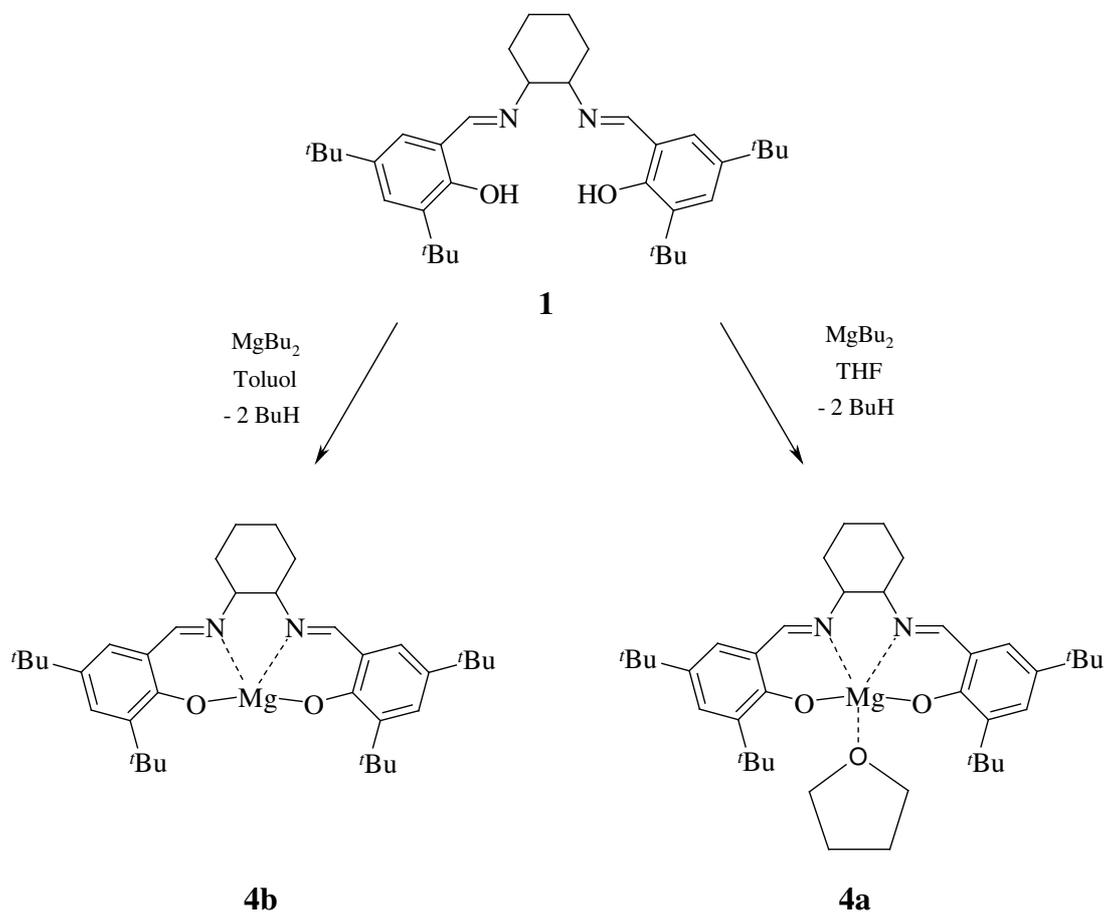
Aus  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ist durch Transmetallierung mit elementarem Calcium in Dimethoxyethan  $(\text{DME})_2\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  **2** zugänglich.<sup>[10]</sup> Durch die äquimolare Umsetzung des Jacobsen-Liganden **1** mit diesem Metallierungsreagenz **2** in Dimethoxyethan (DME) erhält man bei RT den Calciumsalen-Komplex (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-(*R,R*)-(–)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin (**3**) (Schema 2.1).



Schema 2.1: Synthese des Calciumsalen-Komplexes **3**.

Zur Synthese des entsprechenden Magnesiumsalen-Komplexes wird der Jacobsen-Ligand **1** mit Dibutylmagnesium umgesetzt. Für eine quantitative Umsetzung muss hierbei unter Rückfluss erhitzt werden. Dann erhält man bei Reaktionsführung in Tetrahydrofuran (THF) das (THF)magnesium-(*R,R*)-(–)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin (**4a**) und bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel das donorfreie Magnesium-(*R,R*)-(–)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin (**4b**) (Schema 2.2). Zum donor-

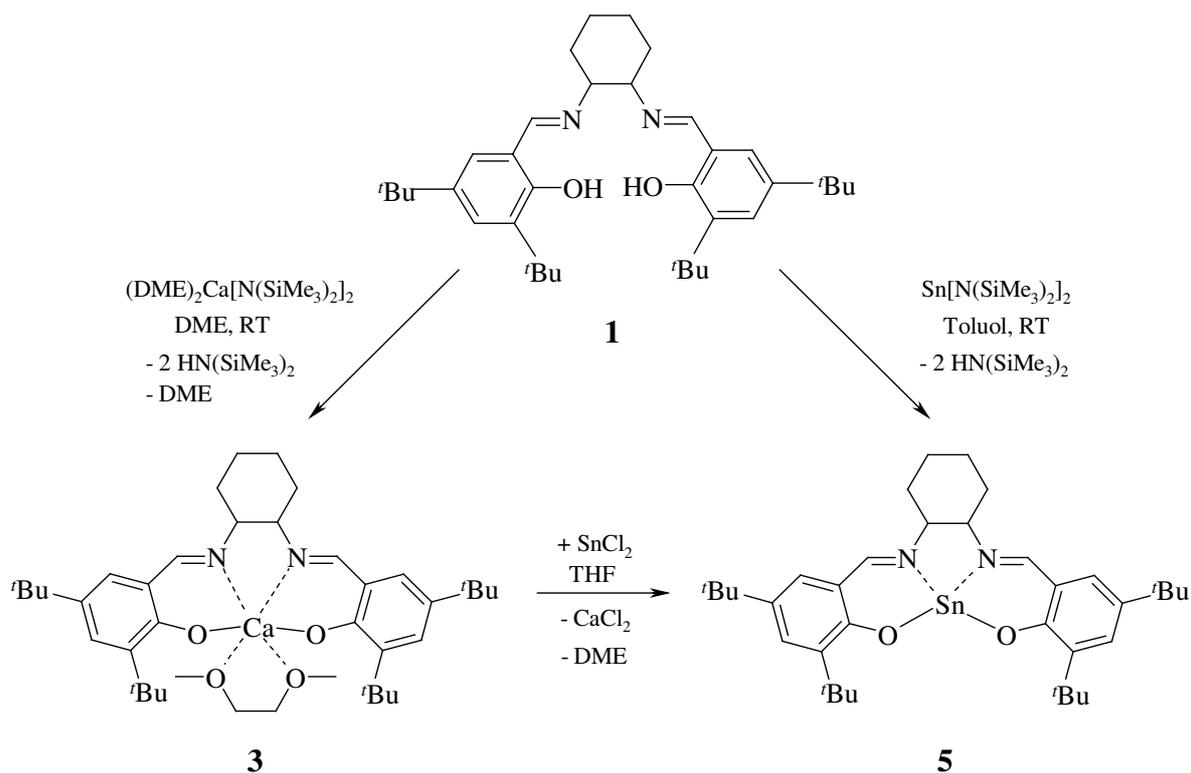
freien Magnesiumsalen mit (*S,S*)-Konfiguration existieren in der Literatur nur photo-physikalische Untersuchungen,<sup>[11]</sup> eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse findet sich jedoch nicht.



Schema 2.2: Synthese der Magnesiumsalen-Komplexe **4a** und **4b**.

### 2.1.3 Reaktivität

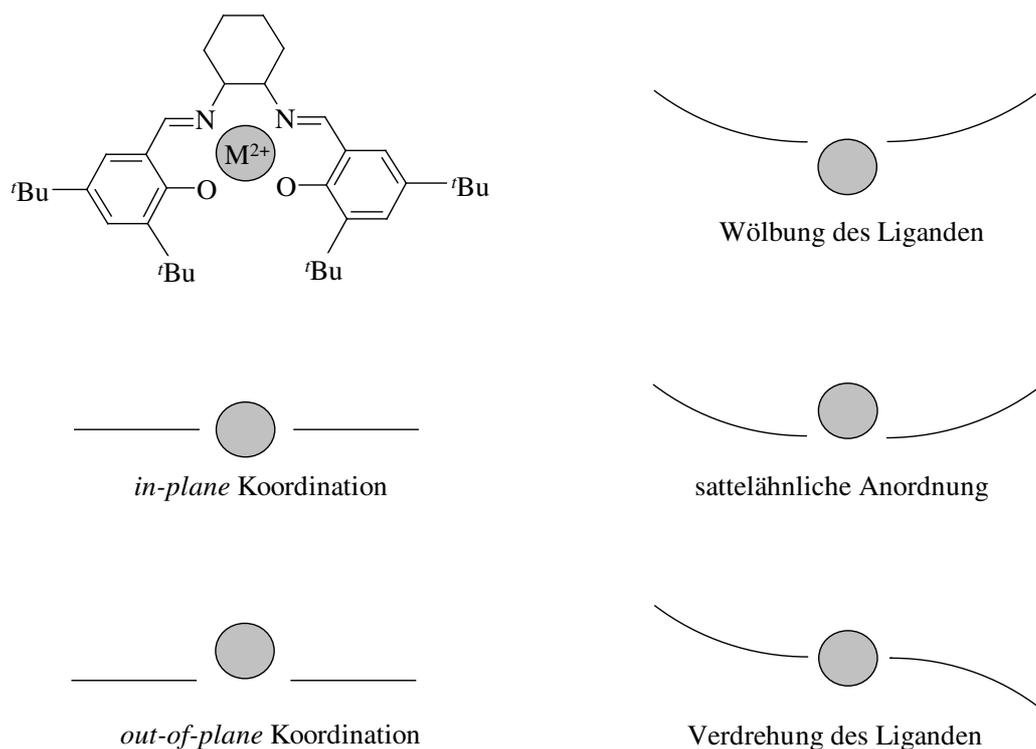
Um den Calciumkomplex **3** auf seine Reaktivität in Bezug auf Metathesereaktionen zu untersuchen, wird dieser mit wasserfreiem Zinnchlorid umgesetzt. Unter Ausfällen von Calciumchlorid erhält man nahezu quantitativ das gelbe Zinn-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin (**5**). Dieser Zinnkomplex **5** wurde bereits früher durch Metallierung des Jacobsen-Liganden mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  dargestellt, konnte aber bisher nur nach der Oxidation mit 3,5-Di(*tert*-butyl)-1,2-benzochinon<sup>[12]</sup> und der Addition von Metallcarbonylfragmenten<sup>[13]</sup> mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden.



**Schema 2.3:** Synthese des Zinnsalen-Komplexes **5** über Metathesereaktion der Calciumsalen-Verbindung **3** oder direkte Metallierung des Jacobsen-Liganden **1**.

### 2.1.4 Molekülstrukturen

Für Chelatliganden mit einer fixierten Anordnung der Lewis-Donoratome sind verschiedene Koordinationsmöglichkeiten an das Metallzentrum denkbar (Abbildung 2.2). In Abhängigkeit des Verhältnisses der Metallatomradien zur Größe der Koordinationslücke lässt sich eine „in-plane“- und eine „out-of-plane“-Koordinat ion beobachten. Außerdem kann auch eine Wölbung des Liganden auftreten, wobei sich das Metallzentrum außerhalb der  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ebene befindet. Bei einer sattelähnlichen Anordnung liegt es dann innerhalb dieser Wölbung und wird vom Liganden abgeschirmt. Um die Aktivität des Metallzentrums zu erhalten, sollte dieses „out-of-plane“ koordiniert sein, wodurch es zu einer Wölbung des Liganden kommen kann. Freie Koordinationsstellen können dann von schwachbindenden Liganden wie zum Beispiel THF (siehe Verbindung **4a**) besetzt werden.

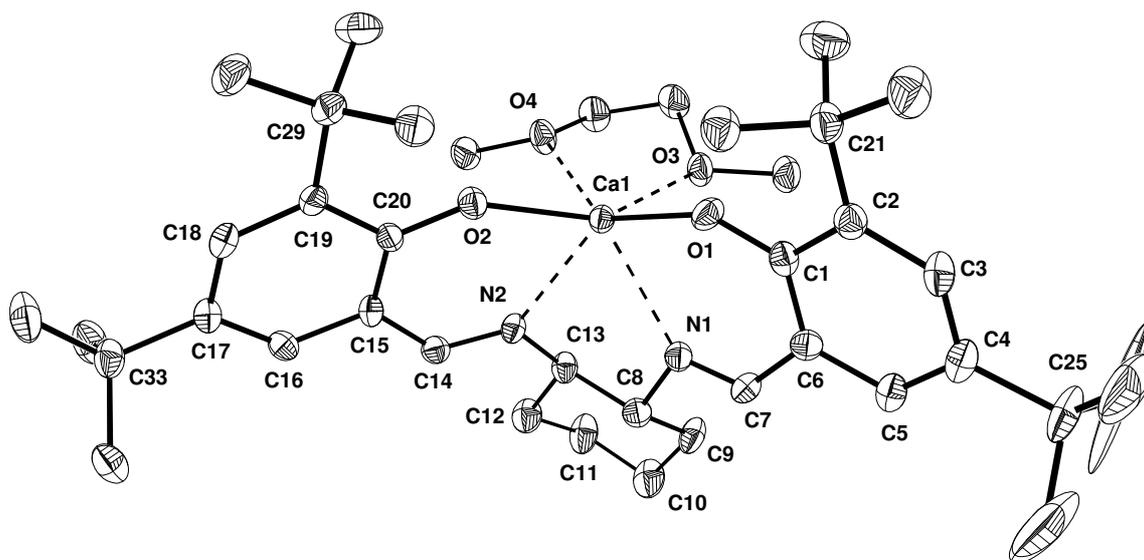


**Abbildung 2.2:** Koordinationsmöglichkeiten an das Metallzentrum und Möglichkeiten der Liganden-Anordnung.

Die Molekülstruktur der Calcium-Verbindung **3** (Abbildung 2.3) zeigt, dass das Erdalkalimetallzentrum eine Koordinationszahl von sechs aufweist und sich in einer verzerrt trigonal prismatischen Umgebung befindet. In Abbildung 2.5 ist die Wölbung des Salenliganden mit dem Metallzentrum außerhalb dieser Wölbung deutlich zu erkennen.

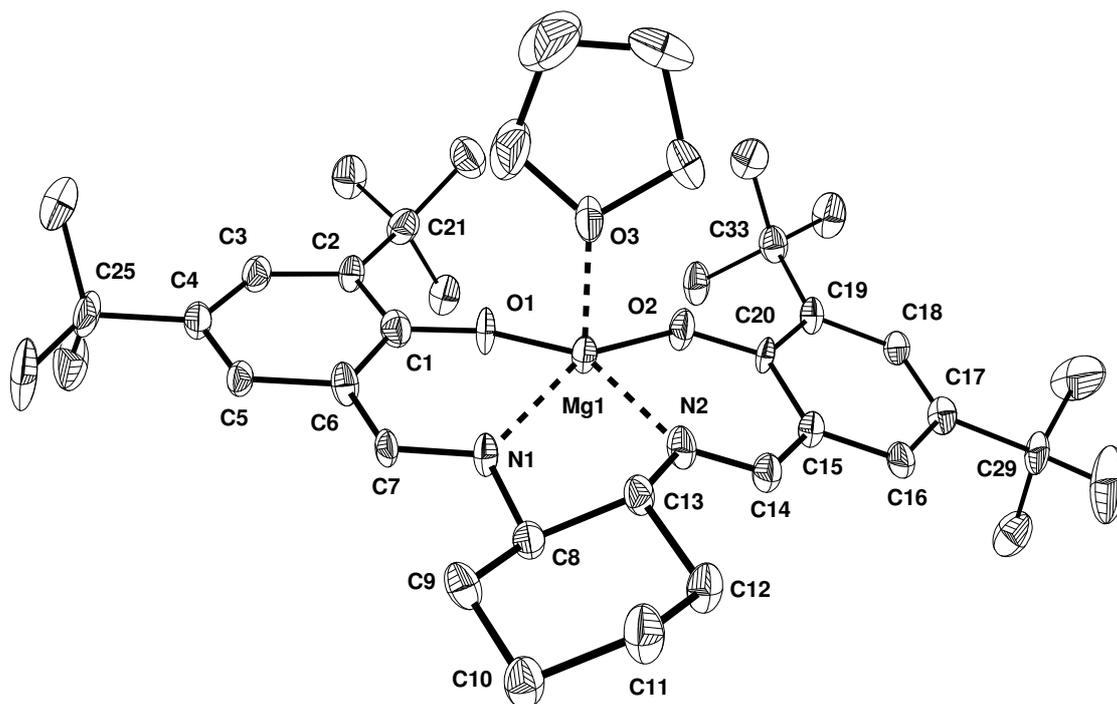
Das quadratisch-planare  $N_2O_2$ -Fragment ist leicht verzerrt, wobei der  $O1-Ca1-O2$ -Winkel ( $104.5^\circ$ ) geweitet und die anderen Winkel ( $O1-Ca1-N1$   $75.8^\circ$ ,  $N1-Ca1-N2$   $67.6^\circ$ ,  $N2-Ca1-O2$   $74.8^\circ$ ) verkleinert sind. Die Stickstoffatome weisen eine trigonal-planare, die Sauerstoffatome eine gewinkelte (durchschnittlich  $142.2^\circ$ ) Umgebung auf. Der Cyclohexanring zeigt die bevorzugte Sesselkonformation mit einer leicht verlängerten  $C8-C13$ -Bindung ( $154.3$  pm) im Vergleich zu den anderen Ringkohlenstoffbindungen (durchschnittlich  $152$  pm). Die Abstände des Calciumatoms zu den Sauerstoffatomen des DME-Moleküls sind etwa  $25$  pm größer als zu den Phenolatanionen ( $219$  pm).

Mit einzähnigen Lewis-Basen muss eine andere Koordinationsgeometrie für das Calcium angenommen werden. *Atwood* und Mitarbeiter<sup>[14]</sup> beobachteten ein heptakoordiniertes Calciumatom im Komplex  $[Ca(tBu-salen)(HOEt)(THF)_2]$  mit einer verzerrt pentagonal bipyramidalen Koordinationssphäre. Der zweizählige Chelat-Ligand DME erzwingt also die trigonal prismatische Umgebung des Calciumatoms.

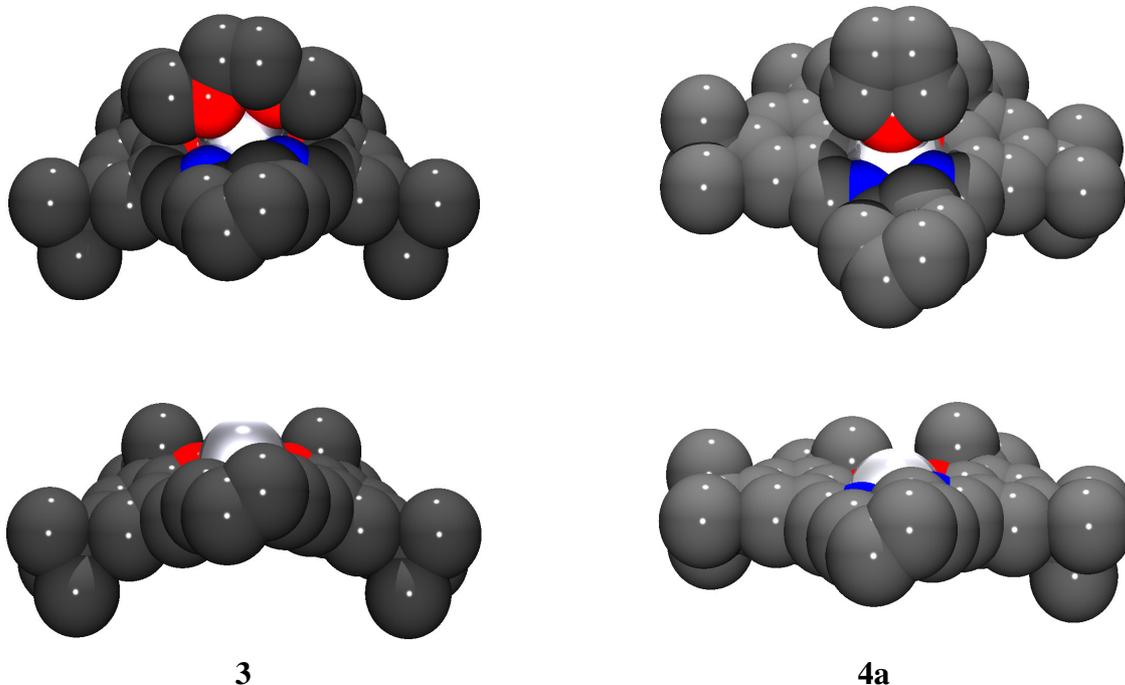


**Abbildung 2.3:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Molekülstruktur der Magnesium-Verbindung **4a** (Abbildung 2.4, Molekül 1 von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit) hingegen weist eine Koordinationszahl von fünf und eine quadratisch pyramidale Umgebung für das Erdalkalimetallzentrum auf. Die Wölbung des Salen-Liganden ist deutlich geringer (die Ebene, die von den Atomen O1-C1-C6-C7-N1 aufgespannt wird, steht in einem Winkel von  $16.2^\circ$  zu der Ebene O2-C20-C15-C14-N2) als bei der Calcium-Verbindung **3** ( $54.3^\circ$ ) und ist nur mehr schwach ausgeprägt. Dies lässt sich leicht durch den Größenunterschied von Calcium (effektiver Ionenradius  $1.14 \text{ \AA}$  bei KZ 6) und Magnesium ( $0.89 \text{ \AA}$  bei KZ 5)<sup>[15]</sup> erklären, der es dem kleineren Magnesium ermöglicht weiter in die Koordinationslücke des Liganden einzudringen. Das Metallzentrum befindet sich nur noch knapp außerhalb dieser Wölbung (Abbildung 2.5), wobei seine freie Koordinationssphäre nur durch einen einzähnigen THF-Liganden besetzt wird. Dadurch wird der sterische Einfluss des Cyclohexyl-Rings und der *tert*-Butyl-Gruppen für die Koordination eines Donors oder Substrats am Metallzentrum größer.<sup>[16]</sup> Da dieser der Träger der chiralen Information des Komplexes ist, erscheint der Magnesiumkomplex **4a** vielversprechend für die stereoselektive, anionische Ringöffnungspolymerisation von Polycarbonsäureestern zu sein.<sup>[17]</sup>



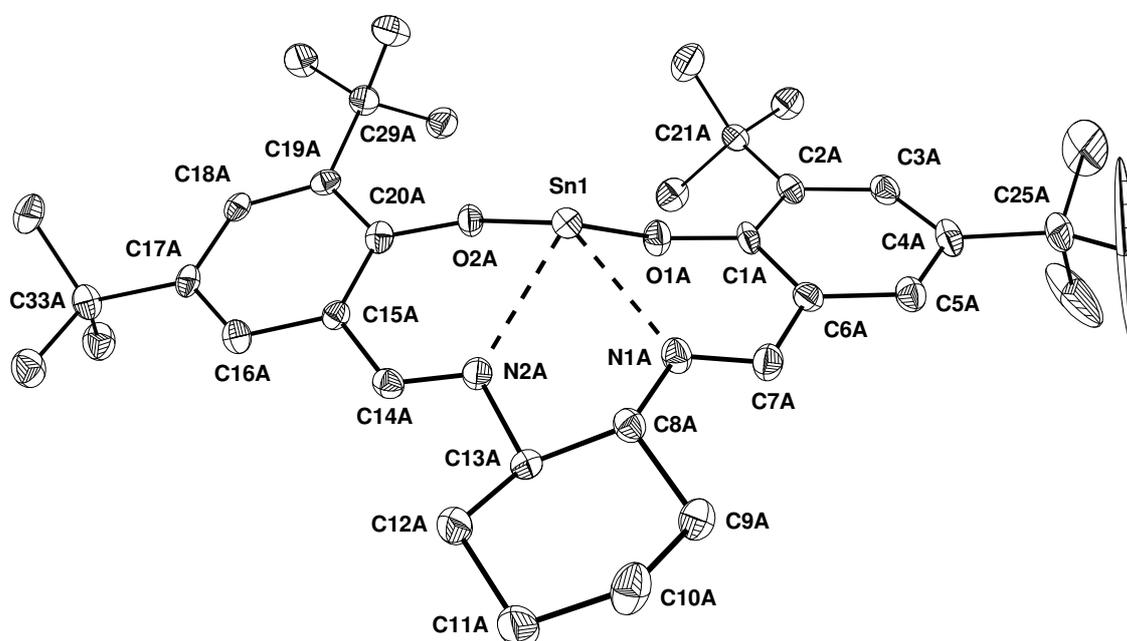
**Abbildung 2.4:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **4a** (Molekül 1). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



**Abbildung 2.5:** Raumerfüllungsmodell des Calciumsalen-Komplexes **3** (links) und des Magnesiumsalen-Komplexes **4a** (rechts). Die Modelle oben tragen jeweils den entsprechenden Ether, unten sind diese aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet (Calcium und Magnesium: silber; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: schwarz).

Ebenso erfährt das quadratisch-planare  $N_2O_2$ -Fragment nur noch eine leichte Verzerrung mit einem  $O1-Mg1-O2$ -Winkel von  $96.3^\circ$ . Die Abstände des Magnesiumatoms zu den Sauerstoffatomen der Phenolat-Gruppen liegen bei durchschnittlich 187 pm und sind somit um etwa 32 pm kürzer als die der Calcium-Verbindung **3**. Der Abstand zum Sauerstoffatom des THF-Moleküls liegt bei etwa 207.7 pm.

Die Metallzentren von metallorganischen Sn(II)-Verbindungen weisen normalerweise eine Koordinationszahl von zwei oder drei auf. Monomere Moleküle wie  $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$  liegen aufgrund des freien Elektronenpaares am Metallzentrum in einer sogenannten „bent“-Struktur vor.<sup>[18]</sup> Dimere Moleküle können entweder eine Sn-Sn-Bindung mit einer „trans-bent“-Anordnung wie im  $[Sn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]_2$ <sup>[19]</sup> einnehmen oder einen  $Sn_2X_2$ -Ring wie im  $[RSn(\mu-Cl)SnR]$ , mit  $R = N(SiMe_3)_2$ ,  $N(CMe_2CH_2)_2CH_2$ <sup>[20]</sup> ausbilden. In allen dreifach koordinierten Sn(II)-Verbindungen zeigt das Metallatom eine pyramidale Koordinationssphäre. Stannandiyle des Typs  $SnR_2$  reagieren sowohl als Lewis-Säuren als auch -Basen.<sup>[21]</sup> Aufgrund der vom Jacobsen-Liganden **1** vorgegebenen Geometrie sollte eine verzerrte tetragonal pyramidale Koordination erfolgen, wie sie bei ähnlichen Komplexen beobachtet wird.<sup>[22]</sup>



**Abbildung 2.6:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **5** (Molekül A). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Zinnsalen-Verbindung **5** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die mit den Buchstaben A und B unterschieden werden. Die Molekülstruktur von Molekül A ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Da beide Moleküle annähernd identische Strukturparameter zeigen, beschränkt sich die Diskussion auf Molekül A. Aus Tabelle 2.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider Moleküle neben Strukturparametern der Calcium- **3** und Magnesium-Verbindung **4a** zu entnehmen.

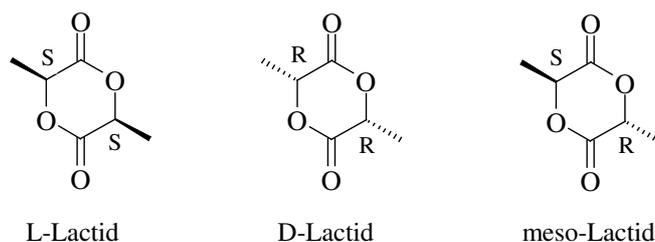
**Tabelle 2.1:** Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und -winkel in [°] der Verbindungen **3** ( $M = Ca$ ), **4a** ( $M = Mg$ ) und **5** ( $M = Sn$ ).

	<b>3</b>	<b>4a</b> (Molekül 1)	<b>4a</b> (Molekül 2)	<b>5</b> (Molekül A)	<b>5</b> (Molekül B)
M-O1	218.8(2)	188.0(6)	186.0(7)	209.6(4)	210.7(5)
M-O2	219.4(2)	186.2(6)	187.9(7)	211.9(4)	212.3(5)
M-O3	244.2(2)	207.8(7)	207.6(6)	-	-
M-O4	245.2(2)	-	-	-	-
M-N1	247.0(3)	212.2(7)	214.2(7)	235.0(4)	232.5(5)
M-N2	240.2(3)	207.9(8)	211.8(7)	236.1(5)	238.0(5)
O1-M-O2	104.46(7)	96.3(3)	96.4(3)	80.4(2)	79.9(2)
O1-M-O3	89.97(9)	102.9(3)	95.7(3)	-	-
O1-M-O4	140.98(9)	-	-	-	-
O1-M-N1	75.83(9)	90.0(3)	92.7(3)	76.6(2)	78.0(2)
O1-M-N2	133.13(9)	155.1(3)	163.1(3)	110.5(2)	118.9(2)
O2-M-O3	149.90(8)	99.6(3)	108.8(3)	-	-
O2-M-O4	87.11(9)	-	-	-	-
O2-M-N1	123.79(9)	153.6(3)	142.1(3)	129.2(2)	120.7(2)
O2-M-N2	74.79(9)	91.3(3)	90.0(3)	78.4(2)	76.2(2)
N1-M-O3	85.03(8)	103.9(3)	106.8(3)	-	-
N1-M-O4	128.20(9)	-	-	-	-
N1-M-N2	67.64(8)	73.4(3)	73.0(3)	68.6(2)	68.3(2)
N2-M-O3	114.21(9)	99.2(3)	97.1(3)	-	-
N2-M-O4	85.73(9)	-	-	-	-
O3-M-O4	65.98(7)	-	-	-	-

Das Sn-Atom befindet sich oberhalb der  $N_2O_2$ -Ebene mit Sn-O-Bindungslängen von 209.6 pm und 211.9 pm, die größer sind als im Sn(II)-bis[2,6-di(*tert*-butyl)phenolat] (200.3 pm und 204.4 pm).<sup>[23]</sup> Im dimeren Sn(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> mit einem zentralen Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring werden dagegen mittlere endo- und exozyklische Sn-O-Bindungslängen von 214.7 pm und 200.9 pm gefunden.<sup>[24]</sup> Die koordinativen Sn-N-Bindungslängen sind mit 235.0 pm und 236.1 pm relativ groß. Bei der Oxidation von Zinn(II) zu Zinn(IV) tritt eine erhebliche Kontraktion der Bindungsparameter auf, trotz der Erhöhung der Koordinationszahl auf sechs in einer oktaedischen Umgebung des Zinn(IV)-Atoms.<sup>[25]</sup> Hier werden verkürzte Sn-O-Bindungslängen von etwa 201.8 pm und Sn-N-Bindungslängen von etwa 218.3 pm beobachtet.

### 2.1.5 Katalytische Untersuchungen

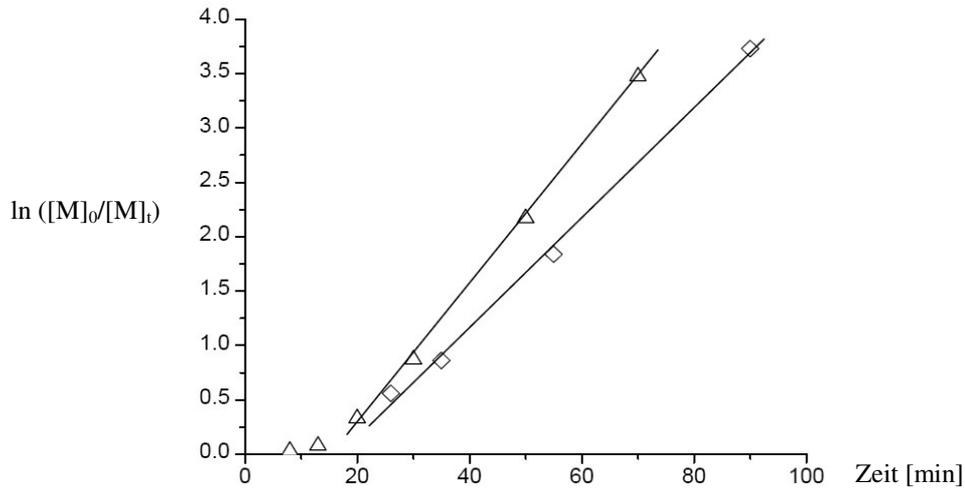
Ringöffnungspolymerisationen (ROP) von Lactiden stellen die effektivste und vielseitigste Methode zur Synthese von Polylactiden (PLAs) dar.<sup>[26,27]</sup> Lactide treten in drei verschiedenen stereoisomeren Formen auf (Abbildung 2.7), was die Möglichkeit eröffnet amorphe bis semikristalline biologisch abbaubare Materialien mit einer Vielzahl an physikalischen, mechanischen und medizinischen Eigenschaften herzustellen.



**Abbildung 2.7:** Lactid-Stereoisomere; rac-LA ist eine 1:1 Mischung von L-LA und D-LA.

Die Ringöffnungspolymerisation der Lactide wird durch metallorganische Verbindungen wie Zinnoctanolat<sup>[28]</sup> oder Zinklactat<sup>[29]</sup> initiiert. Hierbei sind erhöhte Temperaturen erforderlich, was zu Nebenreaktionen wie beispielsweise Racemisierung oder Transveresterung<sup>[14]</sup> führen kann. Initiatoren wie Al-, Fe-, Y- und Lanthanoid-Alkoholate ermöglichen eine kontrollierte, sogenannte „lebende“ Polymerisation (Polymerisation wird bei erneuter Monomerzugabe fortgesetzt) über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus.<sup>[30]</sup> Stereoselektive Lactidpolymerisation wurde erstmals von *Spassky et al.* bei der Verwendung eines chiralen Aluminiumbinaphthyl-Komplexes beobachtet.<sup>[31]</sup> Inzwischen wurden einige stereoselektive Polymerisationsstarter wie zum Beispiel ein Aluminiumsalen-Komplex von *Feijen et al.*<sup>[32]</sup> synthetisiert.

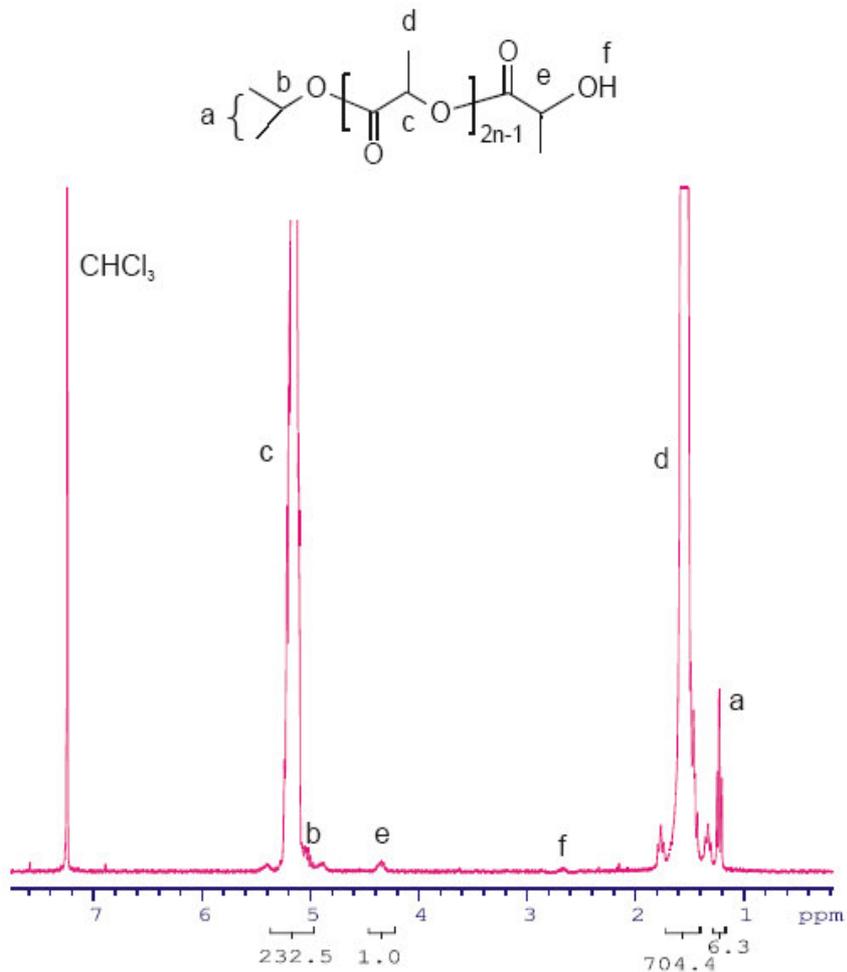
In Zusammenarbeit mit *Feijen et al.* an der Universität Twente wird das Calciumsalen **3** auf seine Eigenschaften als Initiator für die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden untersucht.<sup>[33]</sup> Die Untersuchungen zum Magnesiumsalen **4a** dauern an. Es zeigt sich, dass der Calciumsalen-Komplex **3** in Gegenwart eines Alkohols, in diesem Falle *iso*-Propanol, eine schnelle, kontrollierte Polymerisation von LA unter sehr milden Bedingungen bewirkt. Bei Raumtemperatur in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lassen sich hohe Monomerumsetzungen in kurzer Zeit beobachten, wobei die mittleren Molmassen  $M_n$  linear ansteigen (siehe Tabelle 2.2 und Abbildung 2.10). Für eine „lebende“ Polymerisation spricht, dass die Polymerisation nach einer Induktionsphase einer Reaktion erster Ordnung folgt. Abbildung 2.8 zeigt den Logarithmus  $\ln$  des Quotienten der Monomer-Konzentrationen gegen die Zeit.



**Abbildung 2.8:** Kinetikplot erster Ordnung für die ROP von LA mit dem Calciumsalen **3** und HO<sup>i</sup>Pr.

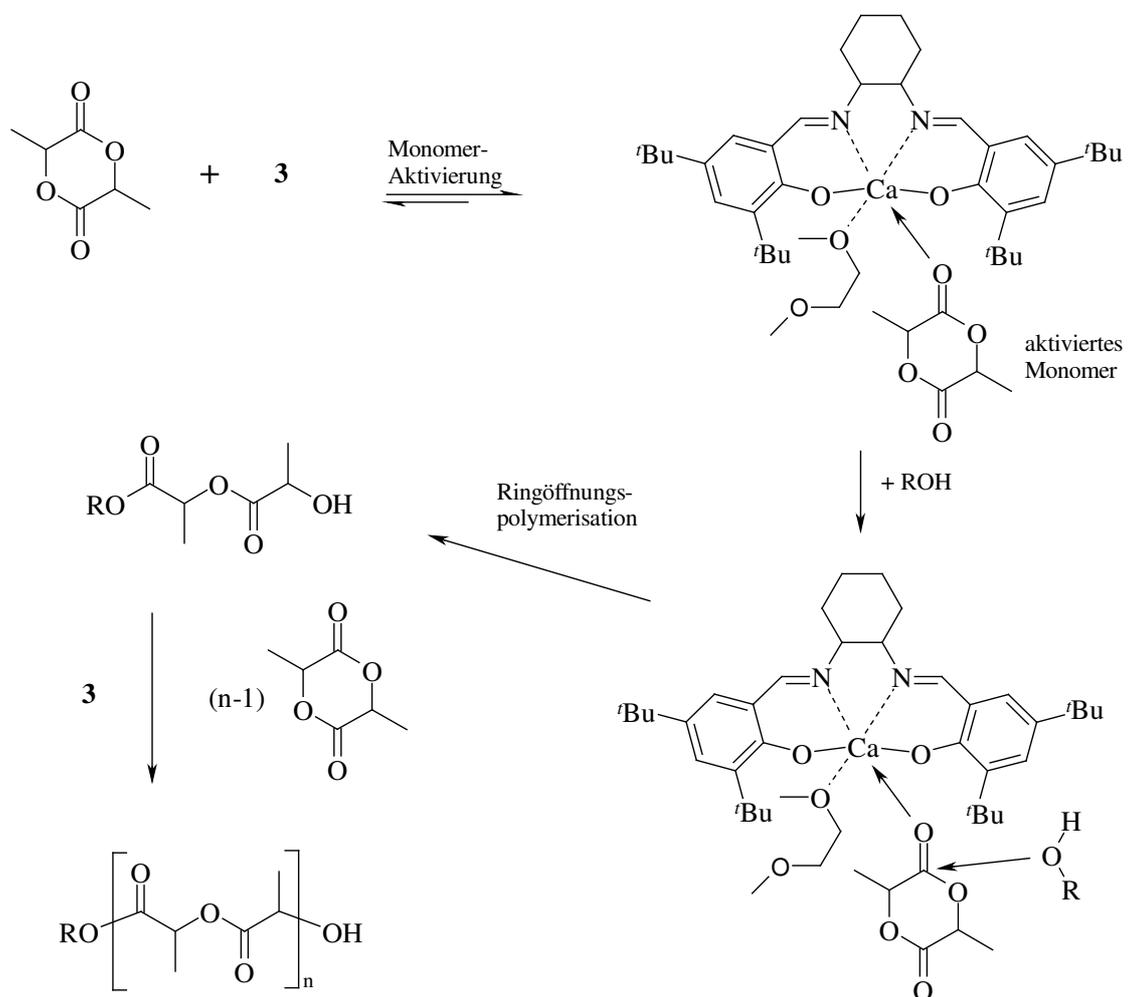
(Δ) [LA]/[HO<sup>i</sup>Pr]/[Ca] = 124/1/1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C.

(◇) [LA]/[HO<sup>i</sup>Pr]/[Ca] = 500/1/1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.



**Abbildung 2.9:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von PLA erhalten durch die Polymerisation von rac-LA mit dem Calciumsalen **3** und HO<sup>i</sup>Pr. [LA]/[HO<sup>i</sup>Pr]/[Ca] = 124/1/1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT.

Abbildung 2.9 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment von PLA, erhalten durch die Polymerisation von *rac*-LA mit Calciumsalen **3** und HO<sup>t</sup>Pr. Das Integralverhältnis der Resonanzen **a** (Methyl-Gruppen des *iso*-Propylester-Endes) und **e** (Proton in der unmittelbaren Nachbarschaft zur Hydroxy-Funktion) liegt bei etwa 6:1. Daraus lässt sich erkennen, dass alle PLA-Ketten mit einer *iso*-Propylester-Gruppe und einer Hydroxy-Gruppe endverknüpft sind. Zwei Polymerisations-Mechanismen sind aufgrund der vorliegenden End-Gruppen denkbar. Im Koordinations-Insertions-Mechanismus<sup>[14,16]</sup> ist die aktive Spezies ein Metall-Akoholat, welches ein Monomer koordiniert und anschließend durch Insertion des Alkoholat-Substituenten die Ringöffnung induziert. Wahrscheinlicher ist ein Mechanismus, der über ein aktiviertes Monomer verläuft (Schema 2.4).



**Schema 2.4:** Polymerisationsmechanismus über ein aktiviertes Monomer der durch Calciumsalen **3** initiierten Polymerisation von Lactiden.

Die aktivierten Monomere gehen die Ringöffnungspolymerisation durch einen nukleophilen Angriff von *iso*-Propanol oder der terminalen Hydroxy-Funktion eines PLA-Moleküls ein. Der Koordinations-Insertions-Mechanismus hingegen erfordert den Austausch des Jacobsen-Liganden **1** mit *iso*-Propanol, was zu einem Calcium-*iso*-propylat als aktiver Spezies führen würde. Im <sup>1</sup>H-NMR-Experiment einer äquimolaren Mischung des Calciumsalens **3** und *iso*-Propanol ist ein solches Calcium-*iso*-propylat jedoch nicht zu beobachten. Dies entspricht den Erwartungen, da eine Substitution des Salen-Liganden gegen *iso*-Propanol energetisch ungünstig ist. Diese Beobachtungen legen einen Polymerisationsmechanismus über ein aktiviertes Monomer nahe.

In Abwesenheit eines Alkohols findet bei Verwendung eines gereinigten Lactids auch nach zwei Tagen bei identischen Reaktionsbedingungen keine Polymerisation statt. Wird jedoch ungereinigtes *L*-LA in Abwesenheit eines Alkohols verwendet, so kann eine Polymerisation beobachtet werden (Tabelle 2.2, Experiment 6). Verunreinigungen wie Milchsäure oder Spuren von Alkoholen übernehmen hier die Rolle des HO<sup>i</sup>Pr.

Tabelle 2.2 fasst die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente zusammen. Die Monomerumsetzung ist über <sup>1</sup>H-NMR-Experimente abgeschätzt. Die mittlere Molmasse  $M_n$  ist definiert als  $M_n = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i$  wobei  $n_i$  die Anzahl der Polymere mit der Molmasse  $M_i$  ist.

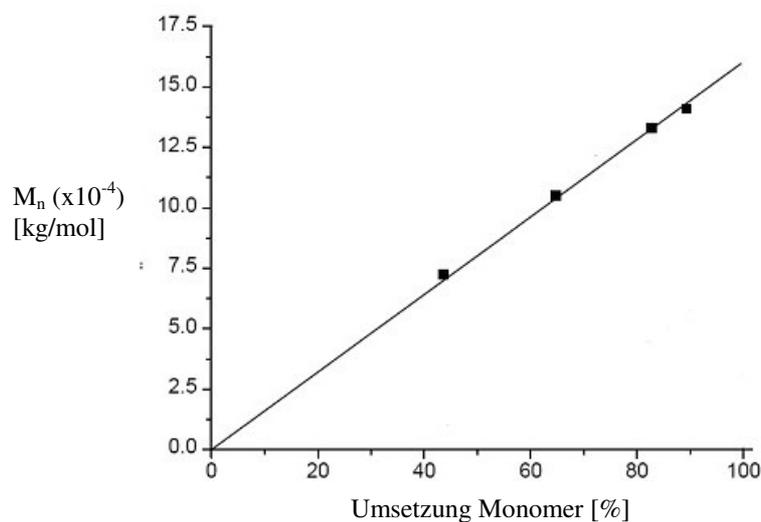
**Tabelle 2.2:** Ringöffnungspolymerisation von Lactiden initiiert durch den Calciumsalen-Komplex **3**/HO<sup>i</sup>Pr.<sup>a</sup>

Nr.	Monomer M	M/HO <sup>i</sup> Pr [mol/mol]	Zeit [h]	Monomerumsetzung <sup>b</sup> [%]	$M_n^c \times 10^{-4}$ [kg/mol]
1	<i>rac</i> -LA	124/1	0.5	100	1.6
2A	<i>rac</i> -LA	1000/1	2.2	43.7	7.2
2B	<i>rac</i> -LA	1000/1	7.0	89.3	14.1
3	<i>L</i> -LA	500/1	1.5	97.6	7.91
4	<i>L</i> -LA	1000/1	4.0	96.7	13.5
5	<i>L</i> -LA	1500/1	5.0	95	16.0
6 <sup>d</sup>	<i>L</i> -LA	500/0	4.5	96	13.8

<sup>a)</sup> Alle Experimente wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel und einem molaren Verhältnis von **3**/HO<sup>i</sup>Pr = 1:1 durchgeführt; <sup>b)</sup> Abgeschätzt durch <sup>1</sup>H-NMR-Experimente (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der Polymerisationsmischung; <sup>c)</sup> Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in CHCl<sub>3</sub>, Kalibrierung nach Polystyrolstandard; <sup>d)</sup> Die Polymerisation wurde mit kommerziell erhältlichem, ungereinigtem *L*-Lactid in Abwesenheit von HO<sup>i</sup>Pr durchgeführt. Die Initiierung erfolgt durch Verunreinigungen des Lactids.

Aus Experiment 1 wird deutlich, dass bei einem molaren Verhältnis [Monomer]/[HO<sup>i</sup>Pr]/[Ca] von 124/1/1 die Polymerisation von *rac*-LA schon nach 30 min eine Umsetzung von 100 % erreicht. Bei einem großen Monomer/Initiator-Verhältnis können Polymere mit hohen mittleren Molmassen bei Raumtemperatur erhalten werden (Experimente 2-5). Abbildung 2.10 zeigt die mittleren Molmassen  $M_n$  der erhaltenen Polymere in Abhängigkeit von der

Monomerumsetzung für Experiment 2 (Tabelle 2.2). Mit zunehmender Umsetzung resultieren Polymere mit höheren mittleren Molmassen  $M_n$ , wobei dieser Anstieg linear verläuft. Die Kettenfortpflanzungsraten der Polymerisation von *rac*-LA bei der Verwendung des Calciumsalen-Komplexes **3** mit HO<sup>i</sup>Pr als Initiator-System liegen um einige Potenzen höher als bei der Initiierung durch den Aluminiumsalen-Komplex.<sup>[34]</sup>



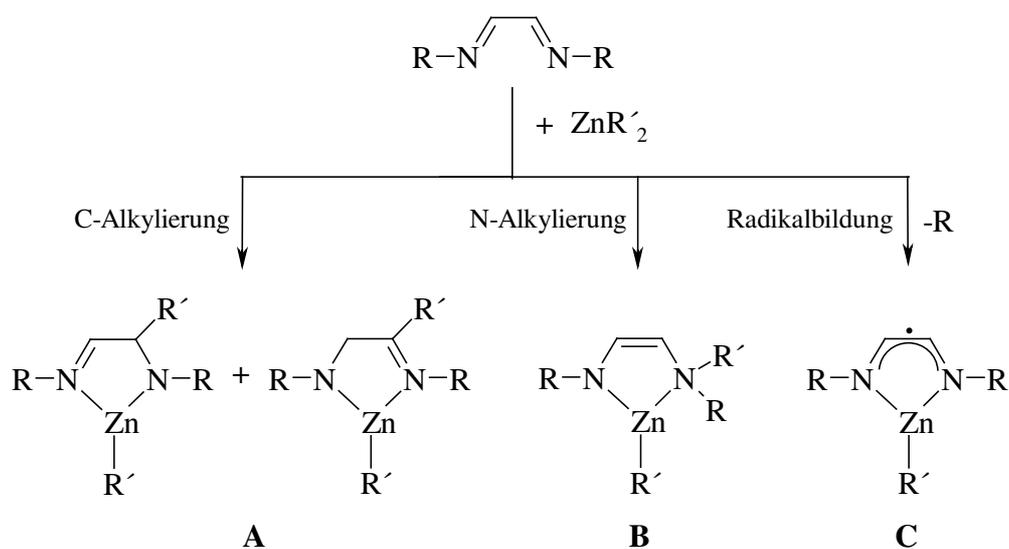
**Abbildung 2.10:** Mittlere Molmassen  $M_n$  als Funktion der Monomerumsetzung für Experiment 2 (Tabelle 2.2).

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Calciumsalen-Komplex **3** eine sehr hohe initiatorische Aktivität für die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden besitzt. Bei diesen Polymerisationen unter Verwendung von **3** mit HO<sup>i</sup>Pr treten praktisch keine Nebenreaktionen wie Racemisierung oder Transveresterung auf, da keine stark basischen Nucleophile beteiligt sind wie im Fall der meisten Metallalkoholate. Der Calciumsalen-Komplex **3** ist nicht so hydrolyseempfindlich wie andere Initiatoren und wird somit während der Polymerisation nicht so schnell deaktiviert. **3** ermöglicht die Synthese von Polymeren mit hohen mittleren Molmassen unter sehr milden Bedingungen. Stereoselektive Polymerisationen eines *rac*-LA wurde durch das Calciumsalen **3** trotz der Verwendung des enantiomerenreinen Jakobsen-Liganden bei der Synthese nicht initiiert. Eine neue Perspektive für stereoselektive Polymerisationen über aktivierte Monomere stellt die Magnesiumsalen-Verbindung **4a** dar, die gegenwärtig auf ihre Aktivität hin untersucht wird.

## 2.2 Reaktionen von Bis(2-pyridylmethyl)amin mit Dialkylzink-Verbindungen: Metallierung und oxidative C-C-Kupplung

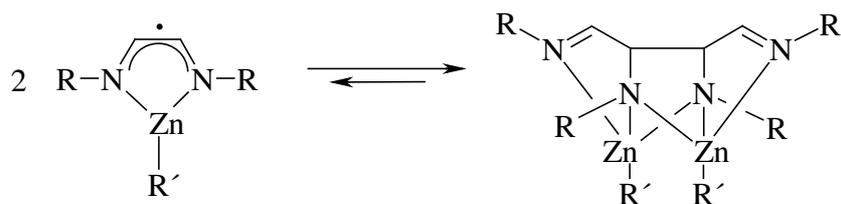
### 2.2.1 Einführung

Pyridin und seine Derivate sind hervorragend dazu geeignet Dialkylzink-Verbindungen<sup>[1-3]</sup> zu stabilisieren. Durch die Reaktion von Dialkylzink mit 1,4-Di(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien oder *N*-*tert*-butyl-pyridin-2-carbaldiimin erhält man die entsprechenden 1/1-Komplexe.<sup>[4]</sup> *Van Koten et al.* untersuchten die Weiterreaktion dieser Addukte, die von den Alkyl-Substituenten am Zink und den Reaktionsbedingungen abhängig ist. So kann entweder C-Alkylierung (**A**), N-Alkylierung (**B**) oder homolytische Zn-C-Bindungsspaltung (**C**) auftreten (Schema 2.5).<sup>[4-6]</sup> Während dieser Reaktionen bleibt eine Alkyl-Gruppe am Zink gebunden und die Koordination der Stickstoffatome am Metall bleibt bestehen. Die Abscheidung von elementarem Zink wird nicht beobachtet.



**Schema 2.5:** Mögliche Reaktionen von 1,4-Di(*tert*-butyl)-1,4-diazabutadien mit Dialkylzink.

Beim radikalischen Reaktionsverlauf **C** (Schema 2.5) kann es zu einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht kommen, wobei die Dimerisierung über eine C-C-Knüpfung erfolgt (Schema 2.6). Im Verlauf dieser Reaktionen kann keine Veränderung der Oxidationsstufe von +2 des Zinkatoms beobachtet werden.<sup>[7]</sup>

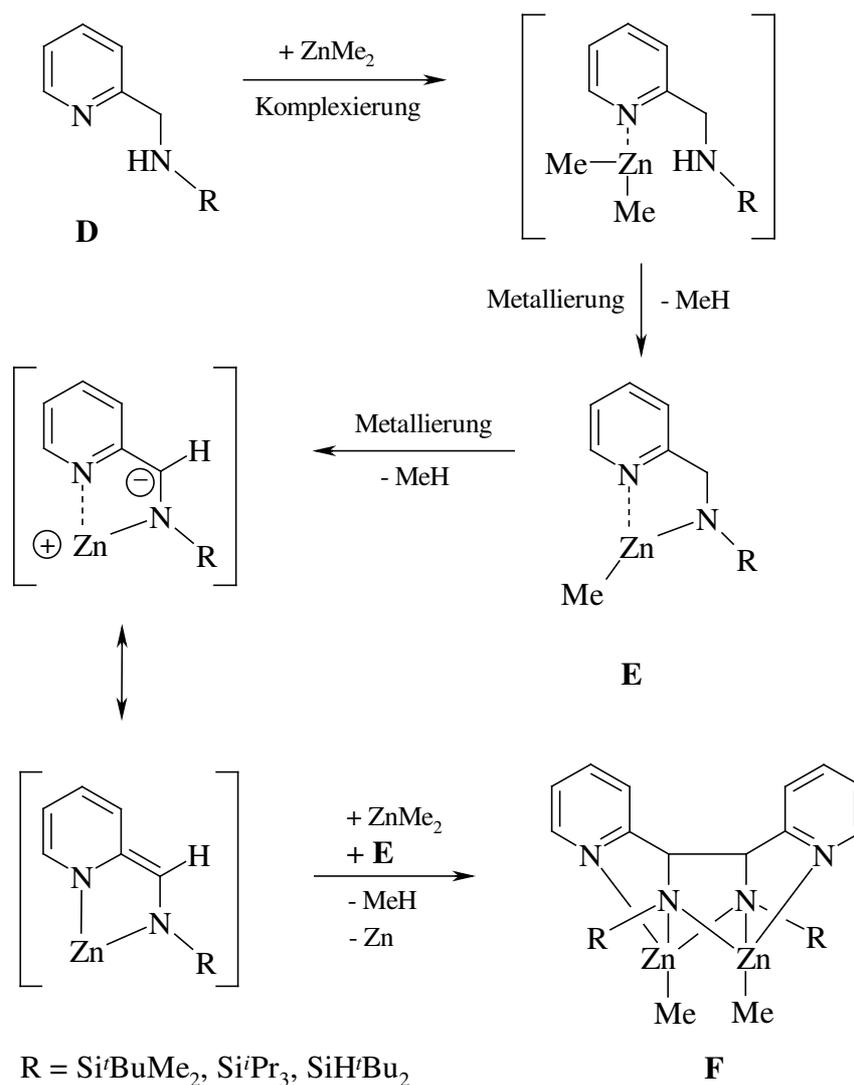


**Schema 2.6:** Monomer-Dimer-Gleichgewicht durch C-C-Knüpfung und -Spaltung.

Durch die Umsetzung von Alkylsilyl geschützten Pyridylmethylaminen erhält *Westerhausen et al.* die entsprechenden 1/1-Komplexe, wobei ein solches Monomer-Dimer-Gleichgewicht nicht beobachtet wurde.<sup>[8-10]</sup> Die thermische Zersetzung dieser Komplexe wie auch die Reaktion mit einem Überschuss an Dialkylzink in der Hitze führt zu einer C-C-Kupplung unter Abscheidung äquimolarer Mengen Zinkmetall. Diese oxidative C-C-Kupplung verläuft irreversibel und ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht wird auch hier nicht beobachtet.<sup>[11]</sup>

Der Mechanismus der ionisch verlaufenden oxidativen C-C-Kupplung<sup>[8]</sup> ist Schema 2.7 zu entnehmen. Die Isolierung der in eckigen Klammern dargestellten Intermediate gelingt bei dieser Reaktion nicht. Der erste Schritt ist die Komplexierung von Dimethylzink durch das (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin **D**.<sup>[12,13]</sup> Die Metallierung führt nahezu quantitativ zu dem Methylzinkamid **E**. Nach der Zinkierung der Amino-Gruppe wird anschließend auch die Methylene-Gruppe metalliert, wodurch eine diionische Zwischenstufe entsteht. Diese kann man auch als Bisamid formulieren, wie anhand der analogen Magnesium-Verbindung<sup>[8,14]</sup> nachgewiesen wurde. Im Bisamid ist der aromatische Zustand des Pyridyl-Substituenten aufgehoben. Durch Reaktion mit Dimethylzink und einem weiteren Äquivalent **E** entsteht unter Bildung von Methan und Abscheidung von elementarem Zink das C-C-Kupplungsprodukt **F**. Triebkraft bei dieser Reaktion ist die Rearomatisierung des Pyridyl-Fragments.

Während die Größe des am Zinkatom gebundenen Restes die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, spielt der Substituent am Amid-Stickstoffatom die Rolle einer Schutz-Gruppe. Sein sterischer Anspruch hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Reaktion, aber sein Fehlen (Ersatz durch ein Wasserstoffatom) führt zu unübersichtlichen Produktgemischen, deren Auftrennung bisher nicht gelang.<sup>[15]</sup> Ein Ersatz des Pyridyl-Substituenten durch den isoelektronischen Phenyl-Substituenten unterdrückt die C-C-Kupplungsreaktionen.<sup>[8]</sup>



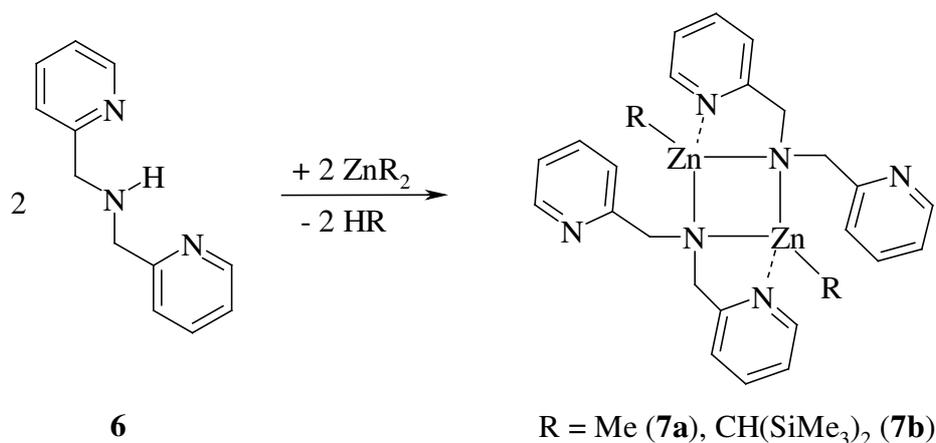
**Schema 2.7:** Mechanismus der oxidativen C-C-Kupplung.

## 2.2.2 1/1-Komplexe von Zinkalkylen mit Bis(2-pyridylmethyl)amin

### 2.2.2.1 Synthese und Reaktivität

Bei der Reaktion von unsubstituiertem 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink im Überschuss entsteht ein unübersichtliches Gemisch aus verschiedenen Produkten, deren Bildung nur mit Transaminierung und anschließender C-C-Kupplung zu erklären ist. Es gelang, aus diesem Reaktionsgemisch ein zinkiertes 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetrapyridyl-diazacyclohexan (**9**) und nach Protolyse des Reaktionsgemisches mit Acetamid ein (*Z*)-1,2-Dipyridyl-1-aminoethen (**12**) zu isolieren (siehe Kapitel 2.2.3). Verbindung **12** zeigt keine Amino-Imino-Tautomerie, da das Amino-Isomer über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyridyl-Stickstoffbasen stabilisiert wird.<sup>[15]</sup> Um das 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetrapyridylcyclohexan **9**

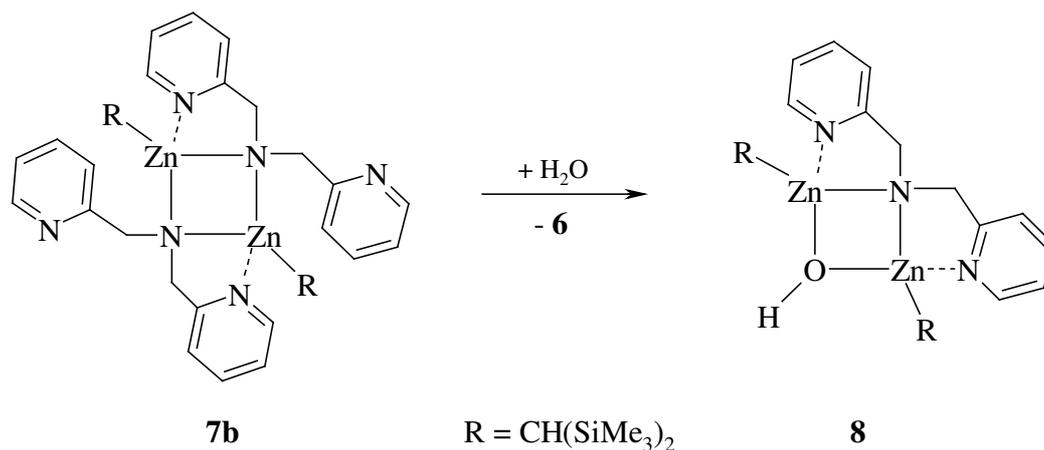
synthetisch zugänglich zu machen, werden ausgehend vom Bis(2-pyridylmethyl)amin (**6**) Umsetzungen mit Zinkorganyl-Verbindungen untersucht. Bei der äquimolaren Umsetzung von **6** mit Dimethylzink erhält man dimeres Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid (**7a**) (Schema 2.8). Bei RT verläuft die Metallierung der Amino-Gruppe unter Methanentwicklung quantitativ. Ein Reaktivitätsunterschied zu den (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen ist nicht zu beobachten.<sup>[11,16]</sup> Auch die Metallierung mit Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink verläuft quantitativ und man erhält Bis(trimethylsilyl)methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid (**7b**) (Schema 2.8).



**Schema 2.8:** Synthese der 1/1-Komplexe **7a** und **7b** von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit zinkorganischen Verbindungen.

Der strukturelle Aufbau der Komplexe **7a** und **7b** ist analog zu den Zinkkomplexen der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amide.<sup>[9,10]</sup> Sie liegen als Dimere vor und haben als zentrales Element einen planaren Zn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring. Die zusätzlichen Methylpyridyl-Substituenten sind nicht koordinierend und nehmen in Komplex **7a** eine koplanare Anordnung in Bezug auf den Zn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring ein. Die koordinierenden Methylpyridyl-Substituenten stehen in beiden Komplexen in *trans*-Stellung zum zentralen Vierring.

Die Komplexe **7a** und **7b** sind Hydrolyse empfindlich und zersetzen sich bei Kontakt mit Luftsauerstoff. Bei der langsamen Hydrolyse von Komplex **7b** durch Exposition gegenüber Luftfeuchtigkeit kann die Eliminierung des Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden beobachtet werden. Dieser wird protoniert und durch ein Hydroxidion substituiert, wobei ein in Verbindung **7b** vorher nicht koordinierender Methylpyridyl-Substituent nun die freie Koordinationslücke an einem der beiden Zinkatome des Dimers besetzt (Schema 2.9).



**Schema 2.9:** Hydrolyse von Komplex **7b** zum Hydroxy-Komplex **8**.

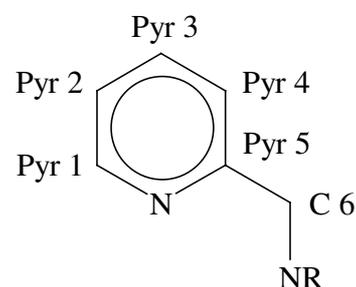
Interessanterweise wird bevorzugt die Zn-N-Bindung gespalten, wohingegen die Zn-C-Bindung erhalten bleibt. Dies ist mit der sterischen Abschirmung des Zinkatoms durch den relativ sperrigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten zu erklären. Die Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)methylzink]hydroxy-bis(2-pyridylmethyl)amid (**8**) wird in nur geringer Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten.

### 2.2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Parameter der Verbindungen **7a**, **7b** und **8** sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Die Nummerierung der Atome ist aus Abbildung 2.11 zu entnehmen. Der Einfluss der Alkyl-Gruppe am Zinkatom auf die chemischen Verschiebungen der Pyridyl-Substituenten ist nur gering. Die Signale der Methylen-Gruppen von Verbindung **7a** und **7b** werden beide bei etwa  $\delta = 4.2$  (<sup>1</sup>H-NMR) bzw.  $\delta = 60$  (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR) beobachtet und liegen somit im Vergleich zu den Silyl substituierten Komplexen<sup>[9]</sup> um etwa 0.4 ppm (<sup>1</sup>H-NMR) zu hohen und um etwa 6 ppm (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR) zu tiefen Feldstärken verschoben. Am Beispiel der Hydroxy-Verbindung **8** ist zu erkennen, dass die NMR-Signale der Methylen-Gruppe um etwa 0.3 ppm (<sup>1</sup>H-NMR) bzw. 5 ppm (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR) im Vergleich zum nicht hydrolysierten Komplex **7b** ins hohe Feld verschoben sind. Die chemischen Verschiebungen der Methylen-Gruppen eignen sich am Besten zur spektroskopischen Unterscheidung der Verbindungen, wie im Laufe der noch folgenden Ergebnisse deutlich wird.

**Tabelle 2.3:** NMR-Parameter der Verbindungen **7a**, **7b** und **8**. Verschiebungen [ppm] in [D<sub>6</sub>]-Benzol.

	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>8</b>
<b><sup>1</sup>H</b>			
δ(Pyr 1)	8.47	8.17	8.46
δ(Pyr 2)	6.47	6.54	6.62
δ(Pyr 3)	6.92	6.95	7.08
δ(Pyr 4)	6.84	6.75	7.08
δ(CH <sub>2</sub> )	4.24	4.25	3.91
δ(ZnMe)	-0.28	-	-
δ(ZnCHSi)	-	-0.03	-1.28
δ(SiMe <sub>3</sub> )	-	0.10	0.29, 0.10
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>			
δ(Pyr 1)	148.2	147.0	149.2
δ(Pyr 2)	121.1	122.8	121.7
δ(Pyr 3)	136.1	138.1	135.7
δ(Pyr 4)	121.9	122.6	121.4
δ(Pyr 5)	164.0	160.6	160.6
δ(CH <sub>2</sub> )	60.8	59.6	54.9
δ(ZnMe)	-17.1	-	18.3
δ(ZnCHSi)	-	-2.5	1.1
δ(SiMe <sub>3</sub> )	-	4.4	4.4
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}</b>			
δ(Si)	-	-1.3	-1.3

**Abbildung 2.11:** Nummerierungsschema des Pyridylmethyl-Fragments für die Zuordnung der NMR-Parameter.

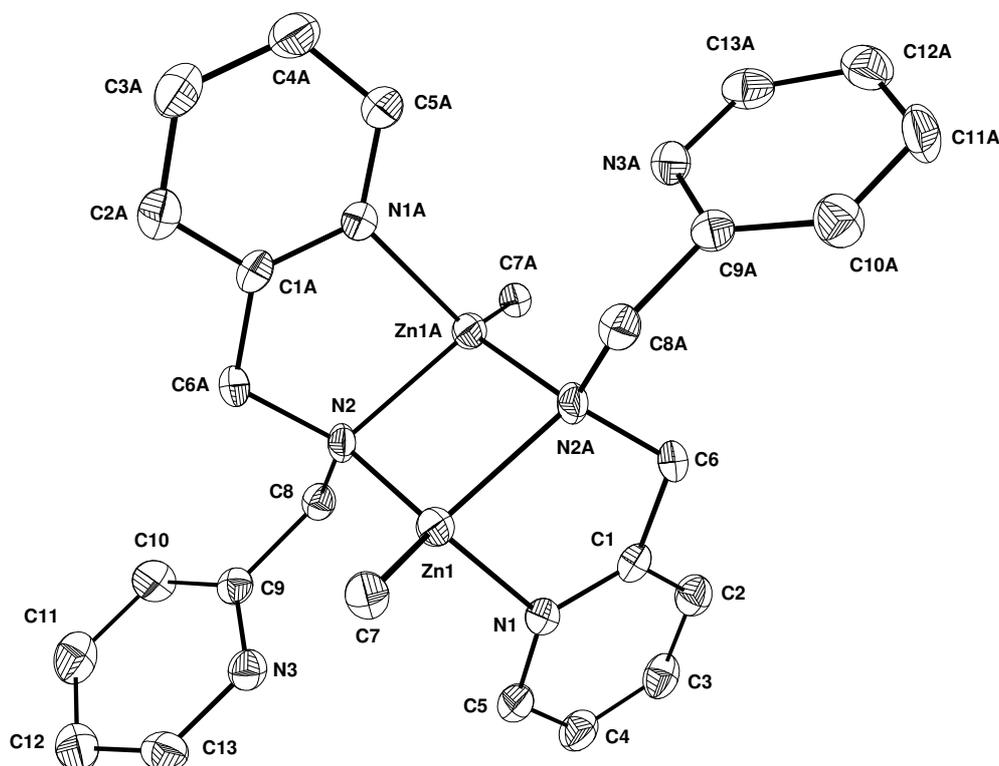
### 2.2.2.3 Molekülstrukturen

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **7a** sind der Abbildung 2.13 zu entnehmen. Die Verbindung kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer, wobei die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige Monomere enthält. In Abbildung 2.13 ist nur ein Molekül dargestellt, wobei die Atome, die durch Inversionssymmetrie (-x, -y, -z+2) erzeugt werden, mit einem nachgestellten A gekennzeichnet sind. Die Diskussion beschränkt sich auf ein Molekül, da zwischen den beiden Molekülen keine signifikanten Abweichungen innerhalb der Standardabweichungen bestehen.

Die endozyklischen Zn-N-Bindungslängen sind mit 204.8 pm und 209.8 pm kürzer als die exozyklischen koordinativen Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen (Zn1-N1 214.0 pm). Die Zn1-C7-Bindungslänge von 197.0 pm zeigt, dass kein sterischer Zwang am Metallatom vorhanden ist. Monomere Dialkylzink-Verbindungen ohne sterische Spannung weisen typischerweise Zn-C-Bindungslängen von 193 pm bis 195 pm auf,<sup>[17]</sup> wohingegen sperrige Substituenten wie im Zn[C{SiMe<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Zn-C 198.2 pm)<sup>[18]</sup> sowie zusätzlich koordinierte

Lewis-Basen,<sup>[19]</sup> wie im  $[\text{bpy}]\text{Zn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{Zn-C } 203.5 \text{ pm}$ )<sup>[19a]</sup>, zu einer Verlängerung der Zink-Kohlenstoff-Bindung führen.

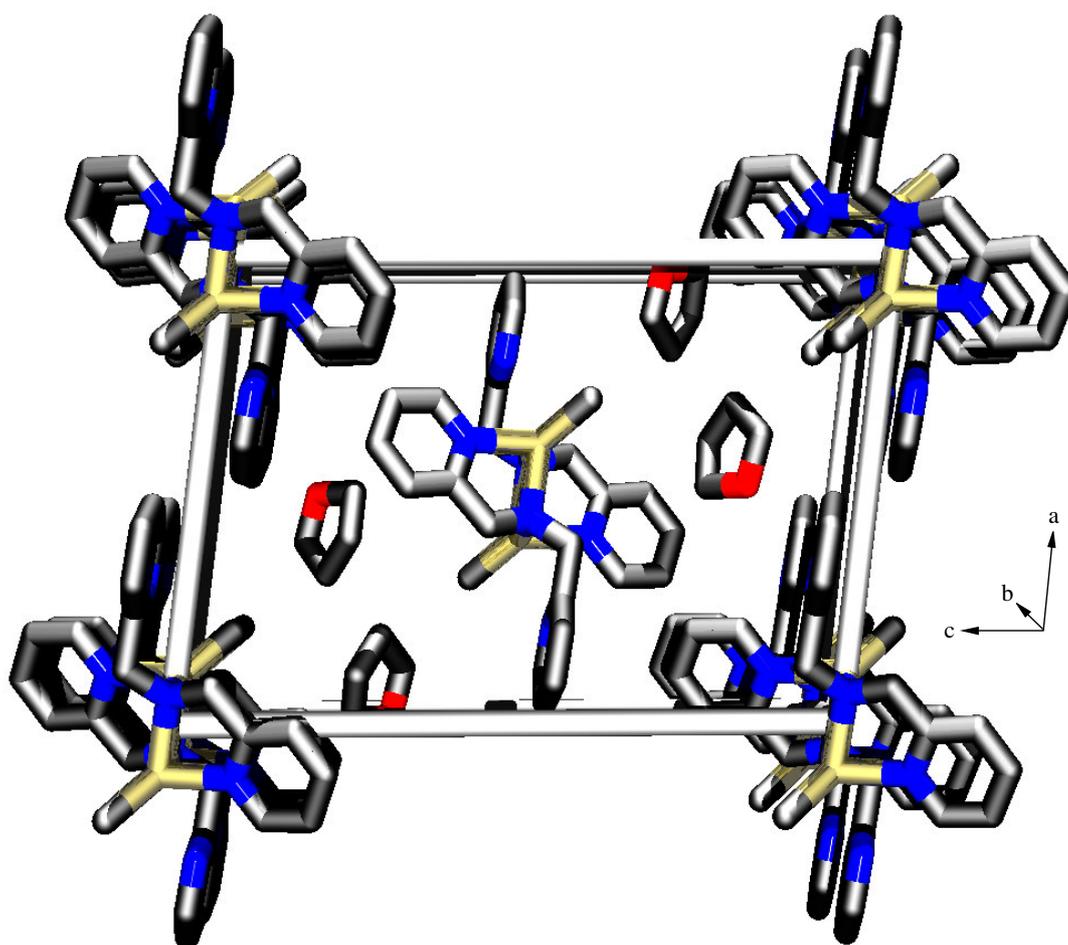
Ein Vergleich zwischen den koordinierenden und den freien Pyridyl-Substituenten zeigt keine signifikanten Unterschiede der Bindungslängen. Somit hat die Koordination an das Metallzentrum keinen Einfluss auf die Strukturparameter innerhalb der Pyridyl-Fragmente. Ein geringer Ringspannungseinfluss ist aber am endozyklischen  $\text{N2A-C6-C1}$ -Bindungswinkel ( $111.7^\circ$ ) des koordinierten Pyridyl-Fragments im Gegensatz zum freien Pyridyl-Fragment ( $\text{N2-C8-C9 } 113.5^\circ$ ) zu beobachten.



**Abbildung 2.13:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **7a**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die durch Inversionssymmetrie ( $-x, -y, -z+2$ ) generierten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]:  $\text{Zn1-N1 } 214.0(3)$ ,  $\text{Zn1-N2 } 204.8(5)$ ,  $\text{Zn1-N2A } 209.8(4)$ ,  $\text{Zn1-C7 } 197.0(5)$ ,  $\text{Zn1} \cdots \text{Zn1A } 291.1(1)$ ,  $\text{N2-C8 } 147.1(7)$ ,  $\text{N2-C6A } 148.1(6)$ ,  $\text{C1-C6 } 152.5(6)$ ,  $\text{C1-C2 } 138.2(7)$ ,  $\text{C2-C3 } 138.2(7)$ ,  $\text{C3-C4 } 136.6(8)$ ,  $\text{C4-C5 } 138.7(7)$ ,  $\text{N1-C5 } 135.6(6)$ ; Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]:  $\text{C7-Zn1-N2 } 124.5(2)$ ,  $\text{C7-Zn1-N2A } 125.0(2)$ ,  $\text{C7-Zn1-N1 } 124.3(2)$ ,  $\text{N2-Zn1-N2A } 90.8(2)$ ,  $\text{N2-Zn1-N1 } 99.6(2)$ ,  $\text{N2A-Zn1-N1 } 80.9(1)$ .

Wenn man Komplex **7a** aus THF kristallisiert, so erhält man eine Kristallstruktur, bei der sich nur noch ein Monomer zusammen mit einem THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit befindet. Da diese Molekülstruktur, im Folgenden als Verbindung **7a'** benannt, keine

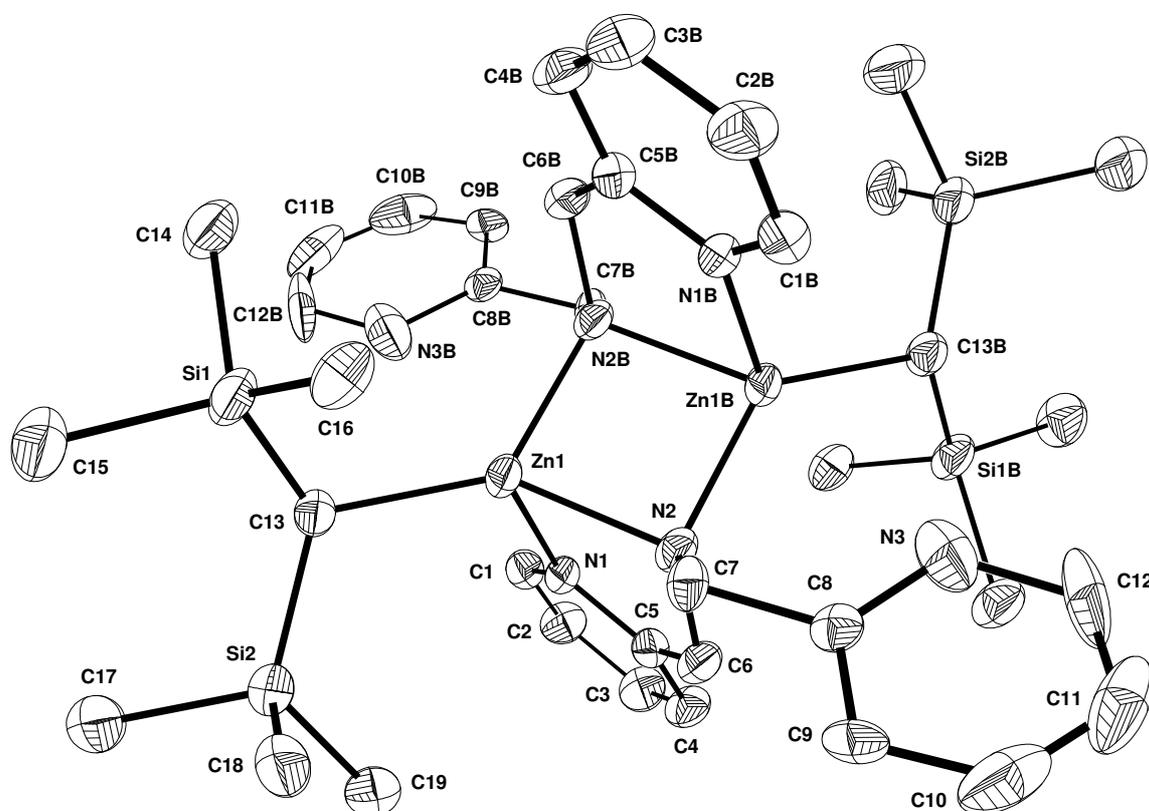
wesentlichen Unterschiede in den Strukturparametern zu Komplex **7a** aufweist, wird an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet. Genauere Details zu dieser Kristallstruktur finden sich im kristallographischen Anhang (Kapitel 4). In Abbildung 2.14 ist der Inhalt der Elementarzelle von **7a'** dargestellt. Die THF-Moleküle fungieren nicht als Donor-Moleküle, sondern werden lediglich in das Kristallgitter eingelagert. Deutlich zu erkennen ist die koplanare Anordnung der nicht koordinierenden Pyridyl-Substituenten zum zentralen  $Zn_2N_2$ -Vierring.



**Abbildung 2.14:** Inhalt der Elementarzelle von Verbindung **7a'** mit nicht koordinierenden THF-Molekülen (Zink: gold; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: schwarz).

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **7b** sind Abbildung 2.15 zu entnehmen. Die Verbindung kristallisiert genauso wie Komplex **7a** als zentrosymmetrisches Dimer, wobei die asymmetrische Einheit auch hier zwei kristallographisch unabhängige Monomere enthält. Die

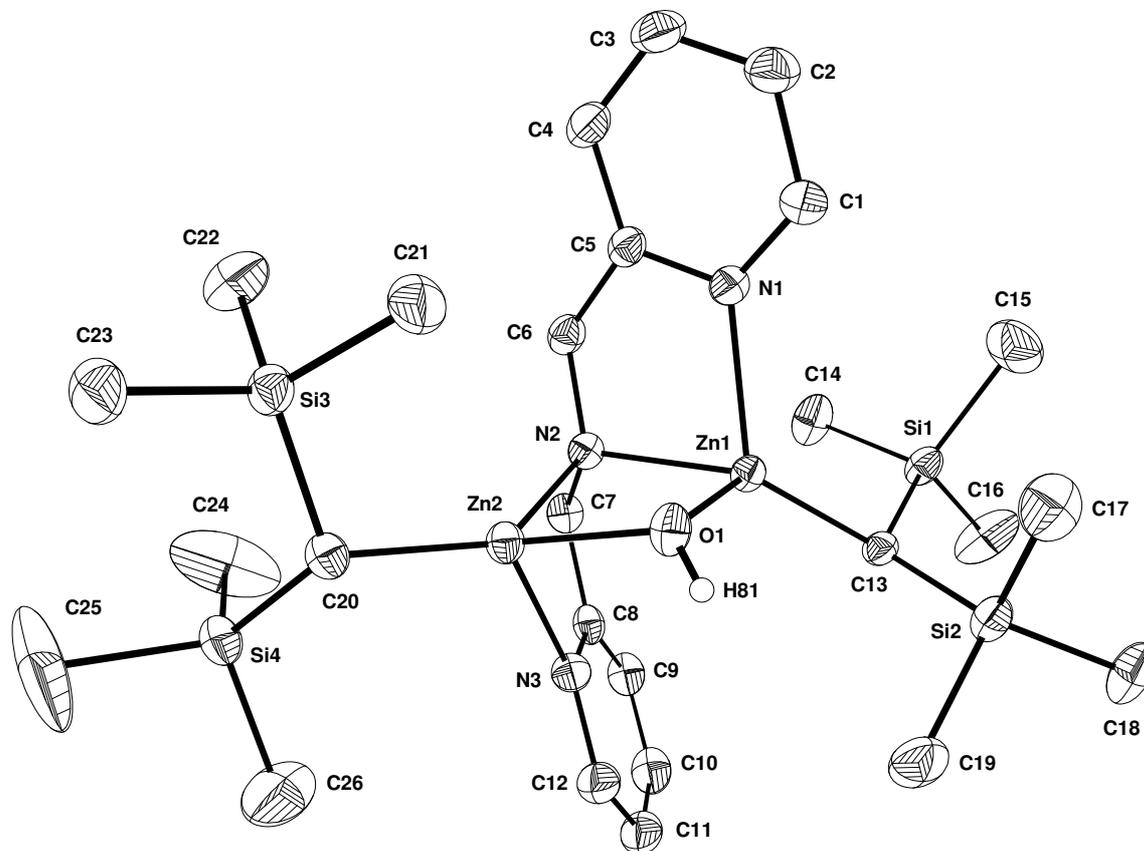
durch Inversionssymmetrie  $(-x+1, -y+1, -z+1)$  erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten B gekennzeichnet.



**Abbildung 2.15:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **7b**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die durch Inversionssymmetrie  $(-x+1, -y+1, -z+1)$  generierten Atome sind mit einem nachgestellten B gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N1 207.8(6), Zn1-N2 203.7(5), Zn1-N2B 202.7(6), Zn1-C13 199.4(8), Zn1...Zn1B 285.6(2), N2-C6 141.4(8), N2-C7 142(1), C5-C6 146(1), C1-C2 133(1), C2-C3 135(1), C3-C4 131(1), C4-C5 132(1), N1-C5 131.3(8), C13-Si1 177.0(8), C13-Si2 179.7(8); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C13-Zn1-N2 127.8(3), C13-Zn1-N2B 132.9(2), C13-Zn1-N1 114.4(3), N2-Zn1-N2B 90.7(2), Zn1B-N2-Zn1 89.3(2), N2-Zn1-N1 80.5(2), N2B-Zn1-N1 95.7(2), N2-C7-C8 115.4(7), Si1-C13-Si2 114.8(5).

Die endozyklischen Zn-N-Bindungslängen sind mit 202.7 pm und 203.7 pm um 2 bis 6 pm kürzer als in Komplex **7a**, was auf den erhöhten sterischen Druck der Alkyl-Gruppen an den Zinkatomen zurückzuführen ist. Dies kommt auch durch eine propellerartige Verdrehung der nicht koordinierenden Pyridyl-Substituenten von  $25.0^\circ$  zum Ausdruck, die nun nicht mehr koplanar zum  $Zn_2N_2$ -Vierring stehen. Außerdem ist eine Vergrößerung der Zn-C-Bindungslängen um 2.4 pm auf 199.4 pm zu beobachten, während sich die Bindungslängen des zentralen Vierring-Fragments verkürzen. So ist der transannuläre Zn-Zn-Abstand mit 285.6 pm um 5.5 pm kürzer als in Komplex **7a** und auch die N-C-Bindungslängen des

Amidstickstoffatoms N2 sind mit durchschnittlich 141.7 pm um fast 6 pm verkürzt. Aus Abbildung 2.16 sind die Molekülstruktur und Nummerierung der Atome, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **8** zu entnehmen.



**Abbildung 2.16:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **8**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind bis auf das am Sauerstoff O1 gebundene H81 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N1 212.3(2), Zn2-N3 218.1(2), Zn1-N2 207.2(2), Zn2-N2 207.9(2), Zn1-O1 200.7(2), Zn2-O1 200.6(2), Zn1...Zn2 288.09(3), Zn1-C13 200.5(2), Zn2-C20 199.7(2), N2-C6 146.0(3), N2-C7 146.5(3), C5-C6 150.5(3), C7-C8 150.2(3), C1-C2 137.1(3), C2-C3 137.6(4), C3-C4 138.1(4), C4-C5 139.0(3), N1-C5 134.1(3), N(1)-C(1) 134.7(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C13-Zn1-N2 130.36(8), C13-Zn1-O1 123.27(8), C13-Zn1-N1 126.81(8), N2-Zn1-O1 88.75(7), O1-Zn2-N2 88.58(7), N2-Zn1-N1 81.08(7), O1-Zn1-N1 93.71(7), N2-Zn1-N1 81.08(7), Zn2-O1-Zn1 91.77(7), Zn1-N2-Zn2 87.90(7), N2-C7-C8 109.6(2).

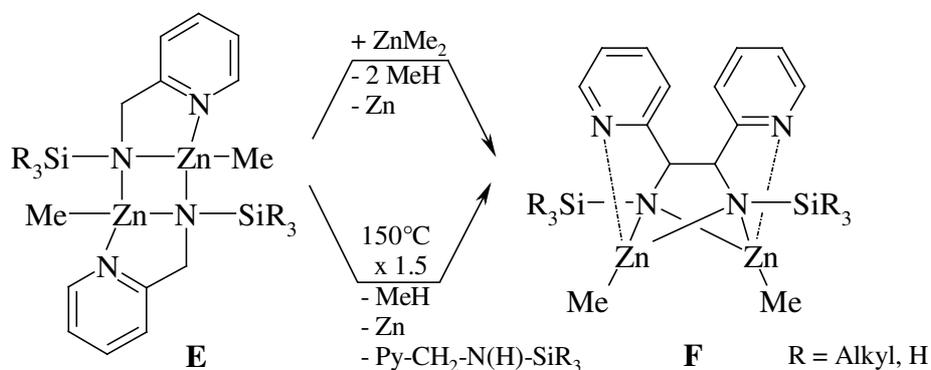
Mit der Substitution eines Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden durch ein Hydroxid-Anion entsteht eine Koordinationslücke am Zn2-Atom, die vom freien Pyridylmethyl-Fragment des verbleibenden Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden besetzt wird. In Komplex **8** befinden sich somit im Unterschied zu den Komplexen **7a** und **7b** keine freien Pyridylmethyl-Fragmente. Der endozyklische N2-C7-C8-Bindungswinkel (115.4°) des nicht koordinierten Pyridyl-

Fragments in Komplex **7b** wird durch die Koordination in Komplex **8** auf  $109.6^\circ$  verringert. Einerseits wird der sterische Druck durch das kleine Hydroxid-Ion im Vergleich mit Komplex **7b** abgebaut, was sich durch eine Vergrößerung von 2.5 pm des transannularen Zn-Zn-Abstands von 288.1 pm ausdrückt. Auch die endozyklischen Zn-N-Bindungslängen sind mit 207.2 pm und 207.9 pm wieder durchschnittlich um 4.4 pm länger als in Komplex **7b** und die N-C-Bindungslängen des Amid-Stickstoffatoms N2 liegen wieder im Bereich von Komplex **7a**. Ein Effekt auf die Zn-C-Bindungslängen ist kaum zu beobachten (Bindungslängenvergrößerung durchschnittlich  $< 1$  pm). Andererseits kommt es zu einer Verzerrung des Vierrings durch die endozyklischen Zn-O-Bindungslängen von 200.6 pm und 200.7 pm, die etwa im Bereich der Zn-O-Bindungslängen von  $\text{Me}_4\text{Zn}_6\text{O}_2[\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2]_4$  und  $\text{Et}_4\text{Zn}_6\text{O}_2[\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2]_4$  mit vierfach koordinierten Sauerstoffatomen liegen.<sup>[20]</sup> In Komplexen mit dreifach koordiniertem Sauerstoff sind die Zn-O-Bindungslängen, wie beispielsweise in  $\{\text{Zn}(\mu\text{-OCe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}$  mit 193.0 pm und 193.6 pm deutlich kürzer als in Komplex **8**.

### 2.2.3 Unerwartete Entstehung eines Zink-azapropenids während der Thermolyse von Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7a**

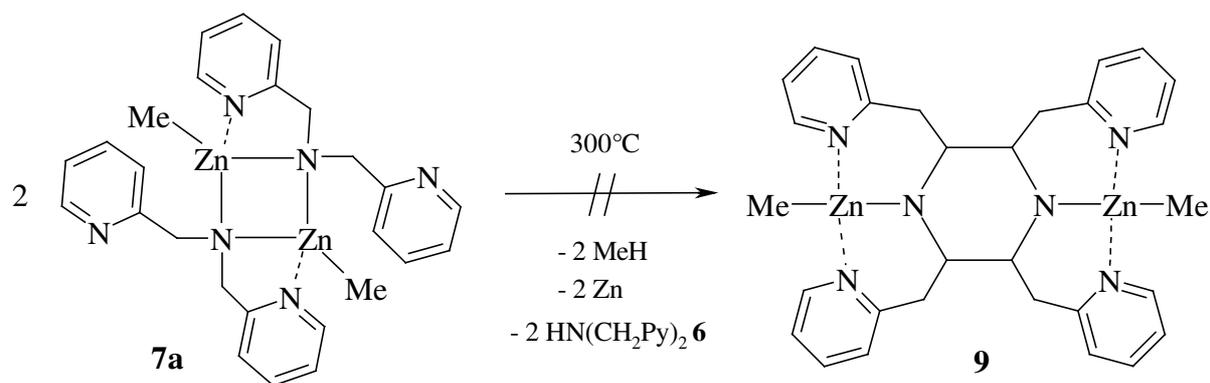
#### 2.2.3.1 Synthese

Die C-C-Kupplungsprodukte **F** (Schema 2.7) werden nicht nur bei der Umsetzung der Komplexe **E** mit einem Überschuss Dialkylzink erhalten, sondern bilden sich auch bei deren Thermolyse (Schema 2.10).<sup>[8-10]</sup>



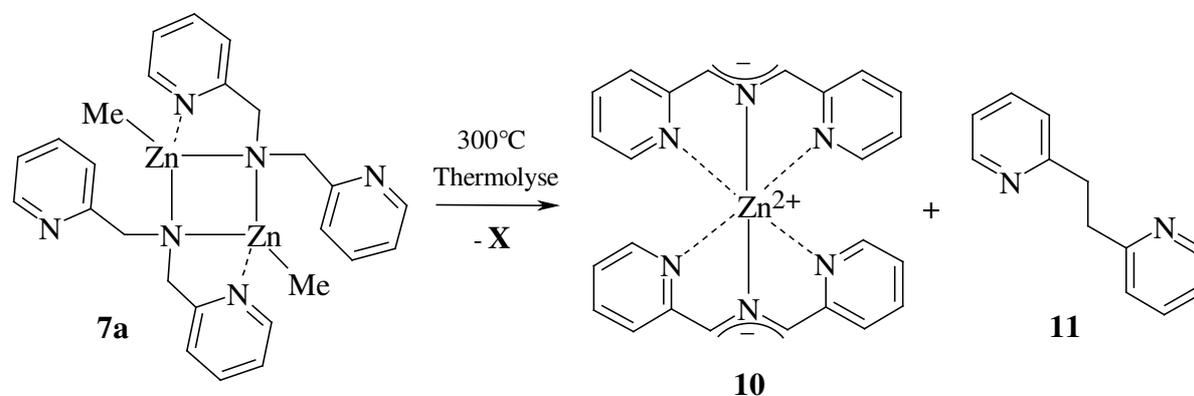
**Schema 2.10:** Zugang zu den C-C-Kupplungsprodukten **F** mittels Dialkylzink im Überschuss oder Thermolyse der Komplexe **E**.

Diese Möglichkeit für die oxidative C-C-Kupplung wird mit der Thermolyse von Komplex **7a** in Hinsicht zur Synthese von *N,N'*-Bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan **9**<sup>[15]</sup> untersucht. Hierzu wird Komplex **7a** bei etwa 300°C im Hochvakuum sublimiert. Die Bildung von Komplex **9** kann bei dieser Reaktion aber nicht nachgewiesen werden (Schema 2.11).



**Schema 2.11:** Die Thermolyse von Komplex **7a** ist kein Synthesezugang zum zinkierten Diazacyclohexan **9**.

Stattdessen tritt bei den 2-Pyridylmethyl substituierten Verbindungen im Gegensatz zu den *N*-Silyl geschützten Komplexen **E** eine neuartige und unerwartete Reaktion auf. Komplex **7a** wird einer Thermolyse bei etwa 300°C unterworfen und die entstehenden Produkte im Hochvakuum sublimiert. Auf diese Weise können zwei unterschiedliche Produkte in geringer Ausbeute von etwa 10 % isoliert werden. Dies ist zum einen Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (**10**) in Form goldglänzender Einkristalle und zum anderen 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** in Form farbloser Kristalle (Schema 2.12). Weitere Produkte **X** konnten nicht isoliert werden.



**Schema 2.12:** Die Thermolyse von Komplex **7a** führt zur unerwarteten Entstehung eines Zink-azapropenids **10** und 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11**. Der Reaktionsmechanismus bleibt soweit unverstanden. Es gelang nicht die weiteren Produkte **X** dieser Reaktion zu isolieren.

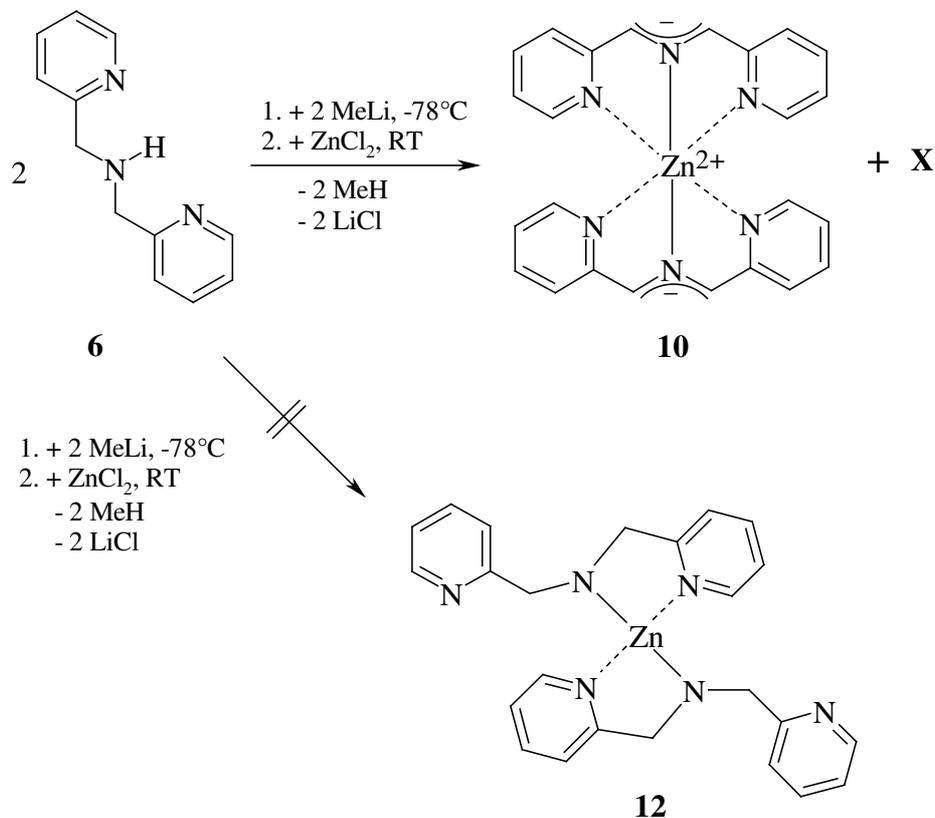
Der genaue Reaktionsmechanismus ist soweit noch nicht nachvollziehbar. Allerdings beweist die Entstehung von Verbindung **11**, dass eine C-C-Kupplungsreaktion und eine Deaminierung erfolgt ist. Wenn man (Z)-1,2-Dipyridyl-1-aminoethen **12** als eine mögliche Zwischenstufe annimmt,<sup>[15]</sup> so ist die Deaminierungsreaktion von einem Wasserstoff-Transfer begleitet. Formal gelangt man auch durch Abstraktion zweier Wasserstoffatome vom Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden in Komplex **7a** zum 1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid-Liganden in Komplex **10**.

Zwischen der Zink-heteroallyl-Verbindung **10** und den Koordinationsverbindungen des Zinks<sup>[29]</sup> mit dem Bis(2-pyridylmethyl)amin-Liganden **6** bestehen gravierende strukturelle Unterschiede. Die strukturelle Aufklärung des homoleptischen Zink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid]s **12** sollte Strukturparameter dieser Verbindungsklassen vereinen. Durch Substitution der Methyl-Gruppe am Zinkatom bei Verbindung **7a** durch einen weiteren Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden sollte eine Verbindung erhalten werden, in der die negative Ladung am Amidstickstoffatom verbleibt und nicht wie bei der Heteroallyl-Verbindung **10** über das Liganden-System delokalisiert werden kann. Diese Ladungssituation findet sich zwar auch in Verbindung **7a**, jedoch ist die sterische Situation mit nur einem Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden eine andere. Um das homoleptische Zinkamid **12** darzustellen wurde Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** zuerst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Äquivalent Methyllithium und anschließend ohne vorherige Aufarbeitung mit einem halben Äquivalent wasserfreiem Zinkchlorid umgesetzt. Unerwarteterweise konnte im unübersichtlichen Produktgemisch wiederum das Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] **10** nachgewiesen werden (Schema 2.13). Die eigentliche Zielverbindung **12** konnte auf diesem Reaktionsweg nicht erhalten werden.

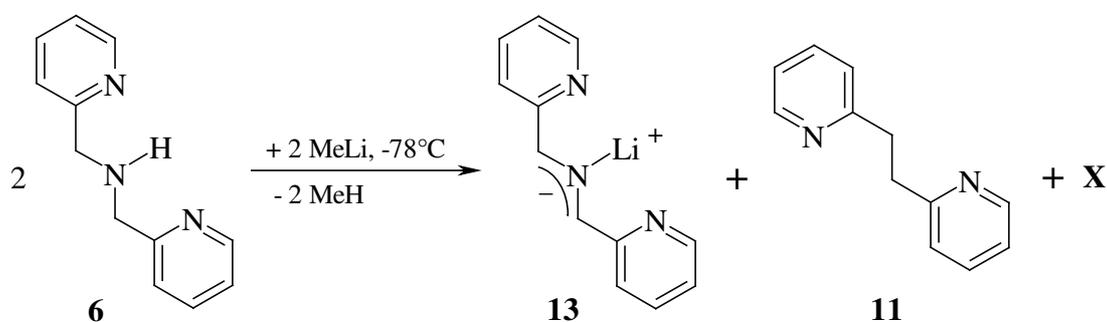
Bei genauerer Untersuchung der Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit Methyllithium können zwei Verbindungen im Produktgemisch NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden. Dies ist zum einen das Lithium-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid (**13**) und zum anderen das auch bei der Thermolyse von Komplex **7a** entstandene 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** (Schema 2.14).

Betrachtet man die Methylen-Kohlenstoffatome des Edukts und der Produkte, so handelt es sich bei dieser Reaktion formal um eine Disproportionierung. Die Methylen-Kohlenstoffatome des Edukts **6** besitzen die Oxidationsstufe  $-1$ , während diese in Verbindung **13** eine mittlere Oxidationsstufe von  $0$  und in Verbindung **11** von  $-2$  aufweisen. Formal bleibt für die Unbekannte **X** in Schema 2.14 ein  $\text{LiNH}_2$ . Denkbare Neben- und Zwischenprodukte in dieser nicht stöchiometrischen Gleichung sind Lithiumhydrid, Ammoniak und Wasserstoff.

Bemerkenswert ist die erneute Bildung des Heteroallyl-Systems, welches bei der Thermolyse von Verbindung **7a** als thermodynamisch und hier auch als kinetisch kontrolliertes Produkt angesehen werden kann.



**Schema 2.13:** Unerwartete Bildung der Zink-heteroallyl-Verbindung **10**. Das homoleptische Zink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] **12** ist auf diesem Reaktionsweg nicht zugänglich. Die Nebenprodukte **X** konnten nicht isoliert werden.



**Schema 2.14:** Entstehung des Lithium-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenids **13** und 1,2-Di(2-pyridyl)ethans **11** bei der Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit Methylolithium. Die Nebenprodukte **X** konnten nicht isoliert werden.

Die Darstellung von Azaallyl-Anionen aus *N*-Benzyl substituierten Iminen durch Deprotonierung ist bekannt.<sup>[21,22]</sup> Diese entstehen ebenso bei der Zersetzung von  $MN(CH_2Ph)_2$  ( $M = Li, Na, K, Cs$ ) in Gegenwart von Donor-Molekülen wie THF, DME, Kronenethern, TMEDA oder PMDETA  $[(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe]$ .<sup>[23-28]</sup> Nähere Untersuchungen ergaben, dass das mehr oder weniger planare Azaallylanion für die intensiv violettrote Färbung während der Reaktionen verantwortlich ist. Als möglicher Mechanismus der Zersetzung des Amids zum Azaallylanion wird eine  $\beta$ -MH-Eliminierung im ersten Schritt und einem anschließenden Angriff des Metallhydrids auf die zweite Benzyl-Gruppe beschrieben, wodurch eine  $H_2$ -Entwicklung resultiert.<sup>[26,27]</sup> Dieser Mechanismus kann auch für die Bildung von Komplex **13** angenommen werden. Als Konkurrenzreaktion tritt eine Deaminierung auf, die zur Bildung von Verbindung **11** führt.

### 2.2.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 2.4 finden sich die NMR-Parameter des Zink-azapropenids **10** und des Lithium-azapropenids **13** (Zuordnung siehe Abb. 2.11). Auffällig ist die starke Tieffeld-Verschiebung sowohl der  $^1H$ -NMR- als auch der  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen des 2-Azaallyl-Fragments, in einem Bereich, der für aromatische Systeme charakteristisch ist. Für den an Zn(II) koordinierten Bis(2-pyridylmethyl)amin-Liganden **6** wird im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung der Methylen-Gruppe

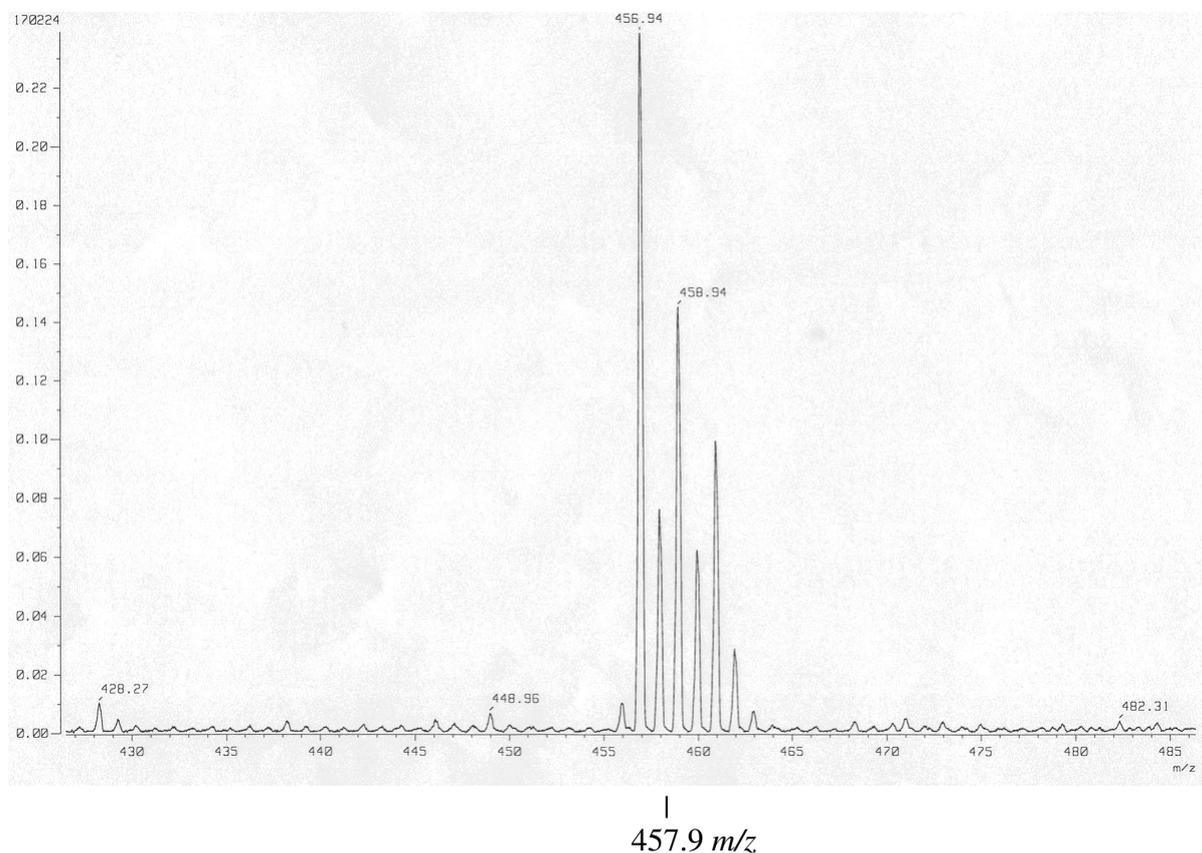
**Tabelle 2.4:** NMR-Parameter des Zink-azapropenids **10**. Verschiebungen [ppm] in  $[D_6]$ -Benzol.

	<b>10</b>	<b>13</b>
<b><math>^1H</math></b>		
$\delta$ (Pyr 1)	7.77	7.69
$\delta$ (Pyr 2)	5.84	6.11
$\delta$ (Pyr 3)	6.70	6.94
$\delta$ (Pyr 4)	6.43	6.58
$\delta$ (CH)	7.11	7.20
<b><math>^{13}C\{^1H\}</math></b>		
$\delta$ (Pyr 1)	146.5	148.8
$\delta$ (Pyr 2)	113.9	115.3
$\delta$ (Pyr 3)	136.3	135.3
$\delta$ (Pyr 4)	117.3	117.4
$\delta$ (Pyr 5)	155.6	160.0
$\delta$ (CH)	109.8	111.8

von etwa  $\delta = 40$  beobachtet.<sup>[29]</sup> Die Deprotonierung des Amins **6** führt zu einer Tieffeld-Verschiebung und einem Wert von  $\delta = 61$  für Komplex **7a** (siehe Tabelle 2.3). Durch die Bildung des Heteroallyl-Systems wird die Resonanz noch weiter zu tiefen Feldstärken verschoben und es wird eine chemische Verschiebung  $\delta = 110$  für Verbindung **10** und  $\delta = 112$  für Verbindung **13** beobachtet. Im Gegensatz dazu findet sich im  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Experiment des Dipyridylethans **11** eine chemische Verschiebung der Methylen-Gruppen von  $\delta = 38$ . Betrachtet man die  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Resonanzen der Pyridyl-Fragmente, so fällt auf, dass die Pyridyl-Kohlenstoffatome Pyr 2 und Pyr 4 durch die Bildung des Heteroallyl-Systems eine

chemische Verschiebung von 4 ppm (Pyr 4) bis 6 ppm (Pyr 2) zu höheren Feldstärken erfahren.

Im  $\text{Cl}^+$ -Massenspektrum ( $\text{NH}_3$ ) von Verbindung **10** ist das  $\text{M}^+$ -Signal sehr gut zu erkennen (Abbildung 2.17). Die gefundene Isotopenverteilung stimmt mit der berechneten überein.



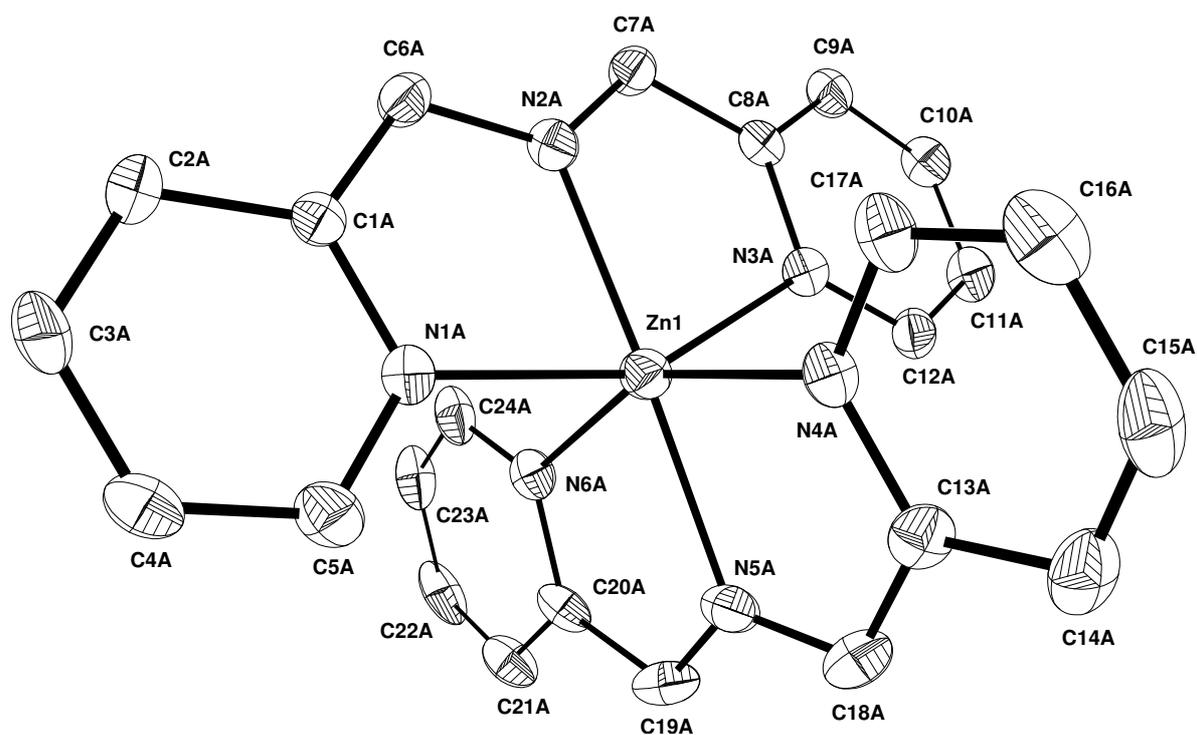
**Abbildung 2.17:** Massenspektrum ( $\text{Cl}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $m/z$ ) des  $\text{M}^+$ -Signals des Zink-azapropenids **10**.

### 2.2.3.3 Molekülstrukturen

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **10** sind Abbildung 2.18 zu entnehmen. In der asymmetrischen Einheit finden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren Nummerierung mit nachgestelltem A bzw. B gekennzeichnet ist. Abbildung 2.18 zeigt Molekül A und die Diskussion beschränkt sich aufgrund ähnlicher Strukturparameter auf dieses Molekül.

Das Zinkatom weist ein verzerrtes Koordinationsoktaeder auf, wobei sich die dreizähligen Liganden in einer meridionalen Anordnung befinden. Diese 1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid-Liganden haben eine fast planare Struktur im Gegensatz zu den gewinkelten Bis(2-pyridylmethyl)amin-Liganden **6**, die in einer facialen Anordnung an das Zinkion binden.

Diese Koordinationskomplexe weisen Zn-N-Bindungslängen von 215-216 pm (Gegenion  $\text{ClO}_4^-$ ) und 215-221 pm (Hexahydrat, Gegenion  $\text{Cl}^-$ ) auf.<sup>[29]</sup> Während sich die Abstände des Zinkatoms zu den Pyridyl-Stickstoffatomen in Komplex **10** mit 217-218 pm ebenfalls in diesem Bereich bewegen, zeigen die allylischen Stickstoffatome mit 208-210 pm kürzere Zn-N-Bindungslängen aufgrund eines höheren s-Orbital-Anteils und einer geringeren Koordinationszahl. Da die anionische Ladung innerhalb des 1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid-Fragments delokalisiert ist, weist das Stickstoffatom eine formal geringere Ladungsdichte auf als in Komplex **7a**. Infolgedessen finden sich bei **7a** auch etwas kürzere Zn-N-Bindungslängen von 205-210 pm aufgrund einer höheren elektrostatischen Anziehung. Dies erklärt auch die Ähnlichkeit der Zn-N-Bindungslängen von Komplex **10** und dem Komplex von 5,5''-Dimethyl-2,2':6'2''-terpyridin mit einem Zink-Kation, der ebenfalls ein hexakoordiniertes Zinkzentrum mit meridial bindenden dreizähligen Liganden besitzt.<sup>[30,31]</sup>



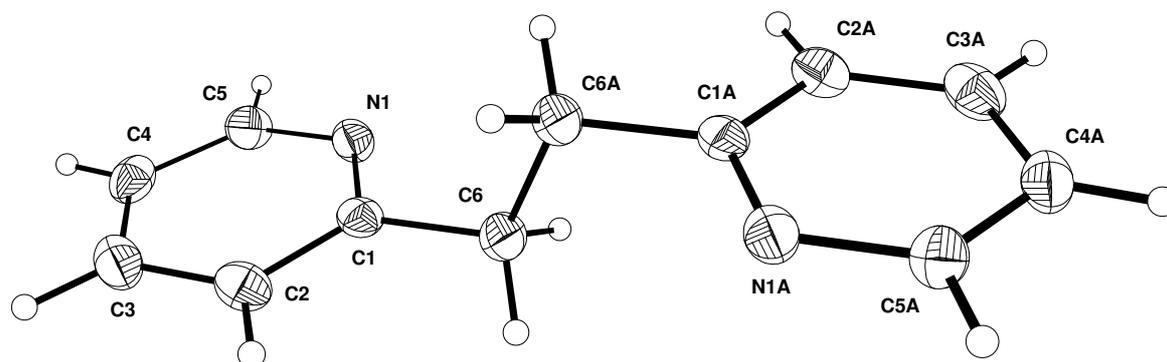
**Abbildung 2.18:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **10**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N1A 218.8(3), Zn1-N2A 209.5(3), Zn1-N3A 218.9(3), Zn1-N4A 216.5(4), Zn1-N5A 208.4(4), Zn1-N6A 217.4(4). Bindungswinkel [°]: N5A-Zn1-N2A 173.3(2), N5A-Zn1-N4A 76.8(2), N2A-Zn1-N4A 109.5(1), N5A-Zn1-N6A 77.2(2), N2A-Zn1-N6A 96.5(1), N4A-Zn1-N6A 154.0(2), N5A-Zn1-N1A 105.1(1), N2A-Zn1-N1A 77.1(1), N4A-Zn1-N1A 93.2(1), N6A-Zn1-N1A 91.9(1), N5A-Zn1-N3A 101.4(1), N2A-Zn1-N3A 76.6(1), N4A-Zn1-N3A 93.0(1), N6A-Zn1-N3A 93.8(1), N1A-Zn1-N3A 153.5(1).

In Tabelle 2.5 werden die Bindungslängen der Pyridyl-Fragmente von Komplex **10** und Verbindung **11** verglichen. Hier zeigt sich, dass die Bindungslängen innerhalb des Pyridyl-Rings kaum Unterschiede zwischen freiem und koordiniertem Pyridyl aufweisen. In Komplex **10** entsprechen die C-N-Bindungslängen zu N1 innerhalb des Pyridyl-Rings in etwa den Bindungslängen zu N2 des 2-Azaallyl-Fragments. Auch unterscheiden sich die endo- und exozyklischen C-C-Bindungslängen kaum. Dies zeigt deutlich die Delokalisierung der anionischen Ladung innerhalb des gesamten Liganden und erklärt, warum die NMR-Resonanzen des Heteroallyl-Systems und der Pyridyl-Gruppen in derselben Region beobachtet werden.

**Tabelle 2.5:** Bindungslängen in [pm] der Pyridyl-Fragmente von Komplex **10** und Verbindung **11**.

	<b>11</b>	<b>10A</b>	<b>10A</b>	<b>10A</b>	<b>10A</b>
Fragment		C1A-C6A	C7A-C12A	C13A-C18A	C19A-24A
N1-C1	133.5(2)	135.6(5)	135.6(4)	135.8(5)	134.1(5)
N1-C5	133.8(3)	134.6(5)	134.2(5)	133.9(5)	132.1(5)
C1-C2	138.3(3)	141.0(5)	141.3(5)	141.0(5)	140.8(5)
C2-C3	137.6(3)	136.0(5)	136.6(5)	136.7(5)	136.0(5)
C3-C4	137.5(3)	137.5(5)	137.5(5)	138.0(6)	137.8(6)
C4-C5	137.3(3)	136.6(5)	139.1(5)	137.3(5)	137.8(6)
C1-C6	150.7(3)	143.7(5)	143.6(5)	143.4(6)	141.3(6)
C6-C6'	152.1(5)	-	-	-	-
C6-N2	-	133.4(5)	133.7(5)	134.4(5)	133.9(5)

Abbildung 2.19 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11**. Atome, die durch Inversionssymmetrie ( $-x, -y+1, -z$ ) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

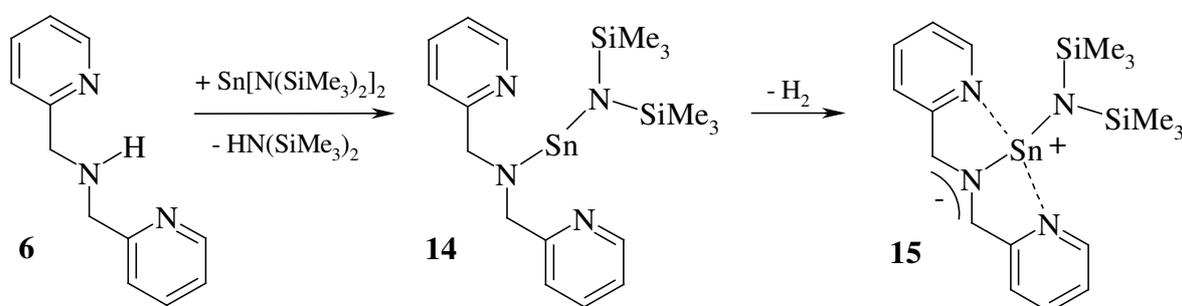


**Abbildung 2.19:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **11**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die durch Inversionssymmetrie ( $-x, -y+1, -z$ ) generierten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

## 2.2.4 Azaallyl-Zinn-Verbindungen

### 2.2.4.1 Synthese

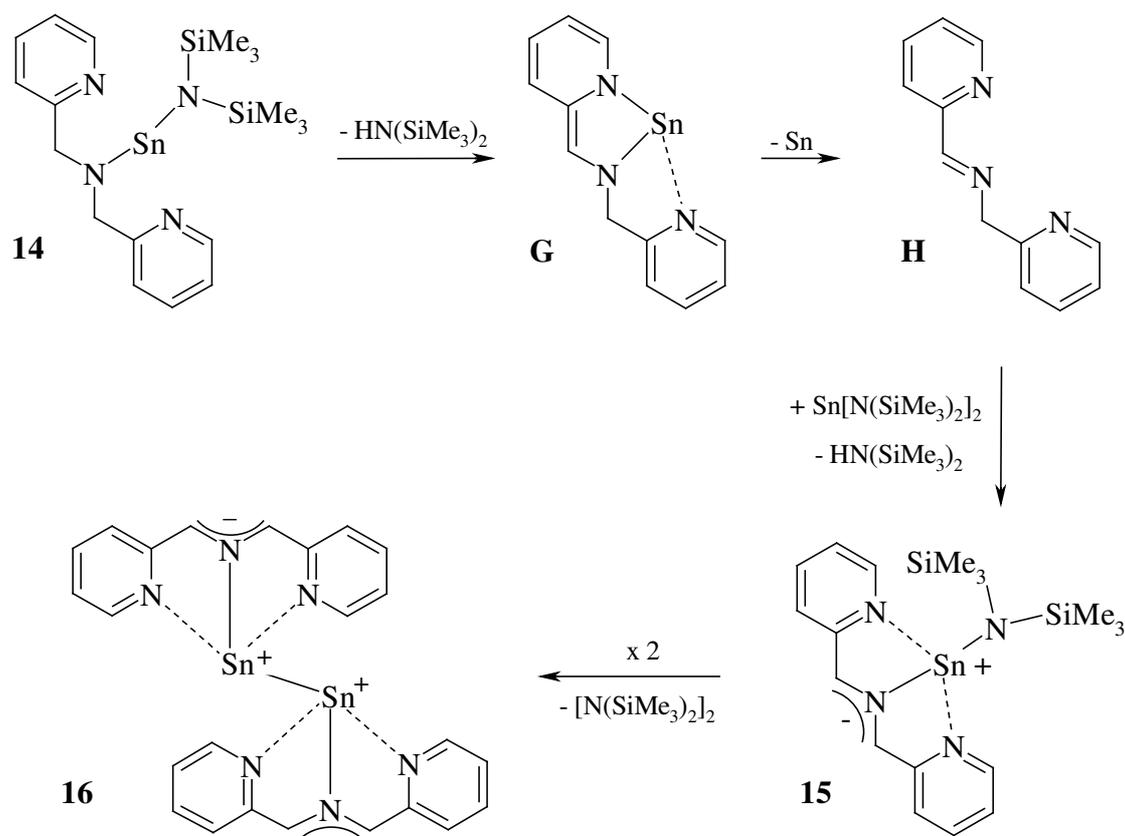
Setzt man Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit einem Äquivalent  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[32]</sup> um, so lässt sich das erwartete einfach metallierte Produkt Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid (**14**) isolieren. Bei der Reaktionsführung in THF bei  $-50^\circ\text{C}$  wird beim Zutropfen des Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylens zuerst eine Verfärbung von farblos nach rot beobachtet, die aus der Koordination des Liganden (siehe auch Kapitel 2.3.1) an das Zinnatom resultiert. Bei langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionslösung blauviolett durch die eintretende Metallierung (Schema 2.15). Wie auch bei der Lithiierung von Verbindung **6** und der Zersetzung der *N*-Benzyl substituierten Alkalimetallamide tritt auch hier  $\text{H}_2$ -Eliminierung auf. Das Folgeprodukt Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amido-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid (**15**) kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Außerdem gelang es, einen einzelnen goldglänzenden Kristall dieser Verbindung zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu vermessen. Wie bei den Azaallyl-Verbindungen **10** und **13** ist die negative Ladung über das gesamte Ligandengerüst delokalisiert, wobei beide Pyridyl-Stickstoffatome Träger einer Partialladung sind.



**Schema 2.15:** Synthese von Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid **14** und Entstehung von Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amido-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid **15** durch  $\text{H}_2$ -Eliminierung.

Bei der Reaktion von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit zwei Äquivalenten  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  wird eine weitere Azaallyl-Verbindung erhalten. In einer Ausbeute von etwa 50 % konnte Zinn(I)-1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid (**16**) isoliert werden. Neben der Abscheidung von elementarem Zinn konnten keine weitere Nebenprodukte dieser Reaktion aufgeklärt werden. In Schema 2.16 ist die Synthese von Verbindung **16** mit einem hypothetischen Reaktionsverlauf abgebildet, der bis zur Bildung von Komplex **15** einer Konkurrenzreaktion zur  $\text{H}_2$ -Eliminierung entspricht.

Ausgehend vom Zinn(II)-Komplex **14** bildet sich durch intramolekulare Metallierung einer Methylen-Gruppe das Bisamid **G**. In Schema 2.7 ist das analoge Zink-Bisamid als Zwischenstufe zur C-C-Kupplung beschrieben. Anhand der strukturell aufgeklärten Magnesium-Bisamid-Verbindung<sup>[8,14]</sup> erscheint die Bildung dieses Zinn(II)-Bisamids **G** plausibel. Schließt man an dieser Stelle der Reaktion eine C-C-Kupplung aus, so kann elementares Zinn eliminiert werden und es entsteht das freie Imin **H**. Hierbei ändert sich die Oxidationsstufe der metallierten Methylen-Gruppe von  $-1$  (vicinales Dianion) in der Zwischenstufe **G** auf  $+1$  in der Zwischenstufe **H**. Durch Metallierung der zweiten Methylen-Gruppe des Imins **H** durch das im Überschuss vorhandene Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene bildet sich Komplex **15**. Aus zwei Molekülen **15** kann dann durch erneute Redox-Reaktion unter Abspaltung eines Tetrakis-(trimethylsilyl)diamins die Zinn(I)-azaallyl-Verbindung **16** entstehen, in der die Zinnatome nunmehr die Oxidationsstufe  $+1$  besitzen. Die Stickstoffatome der (Trimethylsilyl)amid-Substituenten erfahren mit der Bildung des Tetrakis(trimethylsilyl)diamins eine Änderung ihrer Oxidationsstufe von  $-3$  auf  $-2$ .



**Schema 2.16:** Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des Zinn(I)-azapropenids **15**.

### 2.2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 2.6 finden sich ausgewählte NMR-Parameter der Zinn-Komplexe **14**, **15** und **16** (Zur Nummerierung siehe Abbildung 2.11).

Wie schon bei den Azaallyl-Verbindungen des Zinks **10** und des Lithiums **13** (Tabelle 2.4) wird auch bei den Zinn-Verbindungen **15** und **16** eine starke Tieffeld-Verschiebung sowohl der  $^1\text{H}$ -NMR- als auch der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen des 2-Azaallyl-Fragments, in einen Bereich, der für aromatische Systeme charakteristisch ist, beobachtet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment tritt wiederum eine Hochfeld-Verschiebung um 7 bis 8 ppm für die Pyridyl-Kohlenstoffatome Pyr 2 und Pyr 4 im

**Tabelle 2.6:** Ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **14**, **15** und **16**. Verschiebungen [ppm] in  $[D_6]$ -Benzol.

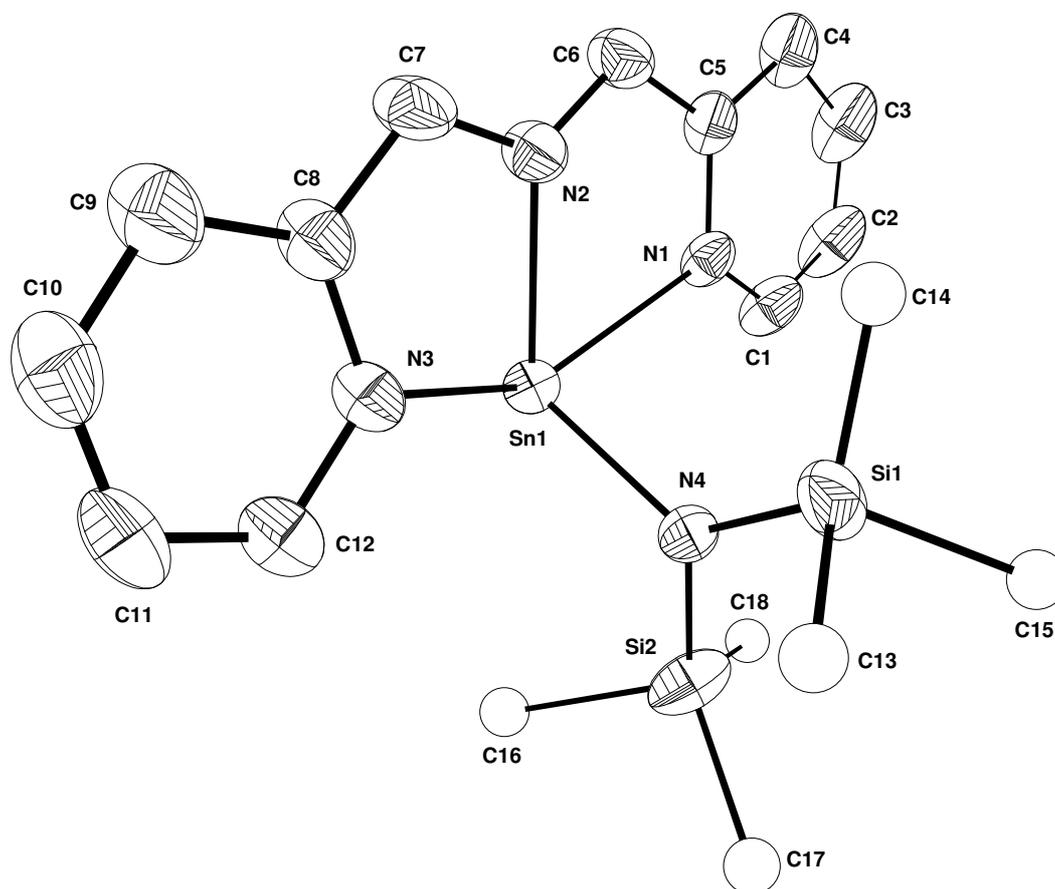
	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
$^1\text{H}$			
$\delta(\text{Pyr 1})$	7.90	7.52	7.75
$\delta(\text{Pyr 2})$	6.53	6.20	5.96
$\delta(\text{Pyr 3})$	7.05	6.77	6.76
$\delta(\text{Pyr 4})$	6.84	6.48	6.33
$\delta(\text{H6})$	3.32	6.73	6.72
$\delta(\text{SiMe}_3)$	-0.51	-0.54	-
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
$\delta(\text{Pyr 1})$	148.3	145.6	144.0
$\delta(\text{Pyr 2})$	120.7	113.2	112.5
$\delta(\text{Pyr 3})$	135.1	136.5	135.9
$\delta(\text{Pyr 4})$	120.9	113.5	112.8
$\delta(\text{Pyr 5})$	160.2	152.7	152.4
$\delta(\text{C6})$	54.2	117.9	118.8
$\delta(\text{SiMe}_3)$	2.4	1.5	-
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$			
$\delta(\text{Si})$	1.5	13.2	-

Vergleich mit Verbindung **14** auf. Dies spricht für eine vollständige Delokalisierung der negativen Ladung über den gesamten Liganden.

### 2.2.4.3 Molekülstrukturen

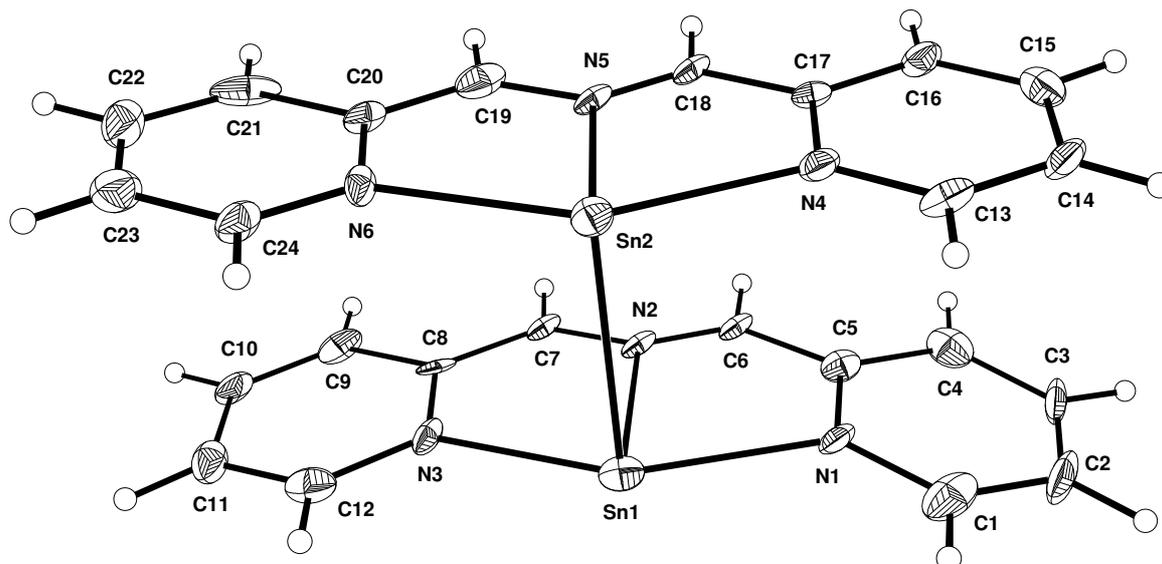
In Abbildung 2.20 ist die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **15** dargestellt. Die Methyl-Gruppen an den Siliziumatomen sind aufgrund von Fehlordnungen nicht anisotrop verfeinert. Es wird nur ein Satz der Methyl-Gruppen wiedergegeben. Das Zinnatom befindet sich in einer vierfachen Koordination von Stickstoffatomen. Die Pyridyl-Fragmente des fast planaren Azaallyl-Liganden sind minimal zueinander verdreht ( $3.6^\circ$ ). Aus dieser Koordinationsebene der zwei Pyridyl-Stickstoffatome und des Amid-Stickstoffatoms ist das Metallzentrum in einem Winkel von etwa  $15^\circ$  herausgedreht und befindet sich somit etwas oberhalb des Azaallyl-Liganden. Die Sn-N-Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen sind mit 238.9 und 238.3 pm um fast 20 pm länger als bei der Zink-Azaallylverbindung **10**. Die Sn-N-Bindung zum Bis(trimethylsilyl)amid-Fragment, welches abgewinkelt ( $\text{N2-Sn1-N4 } 110.7^\circ$ ) an das Metallzentrum koordiniert und unterhalb der Azaallyl-Ligandenebene liegt, ist mit 211.4 pm um etwa 18 pm kürzer als zum Azaallyl-Stickstoffatom N2. Die Azaallyl-N-C-Bindungen liegen mit N2-C6 132.8 pm und N2-C7 132.2 pm im Bindungslängenbereich von Doppelbindungen und sind um etwa 10 bis 16 pm im Vergleich zu einem koordinierten Bis(2-

pyridylmethyl)amid-Liganden (Verbindungen **7a**, **7b** und **8**) verkürzt. Ebenso weisen die C-C-Bindungen des Azaallyl-Fragments zu den Pyridyl-Gruppen mit C5-C6 140.0 und C7-C8 142.0 pm einen erhöhten Doppelbindungscharakter auf, was dafür spricht, dass die negative Ladung innerhalb des gesamten Liganden delokalisiert ist.



**Abbildung 2.20:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **15**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Methyl-Gruppen sind aufgrund von Fehlorderungen nicht anisotrop verfeinert.

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome von Komplex **15** sind Abbildung 2.21 zu entnehmen. Abbildung 2.20 zeigt ein Dimer aus der asymmetrischen Einheit, in der sich zwei kristallographisch unabhängige Dimere finden. In Tabelle 2.7 werden ausgewählte Bindungslängen der beiden Zinn-azaallyl-Verbindungen verglichen. Die Gütefaktoren der Molekülstruktur von Komplex **15** sind relativ schlecht und die Standardabweichungen hoch, was eine Diskussion der Bindungslängen erschwert. Außerdem fällt auf, dass sich die entsprechenden Strukturfragmente in Tabelle 2.7 sehr stark voneinander unterscheiden.



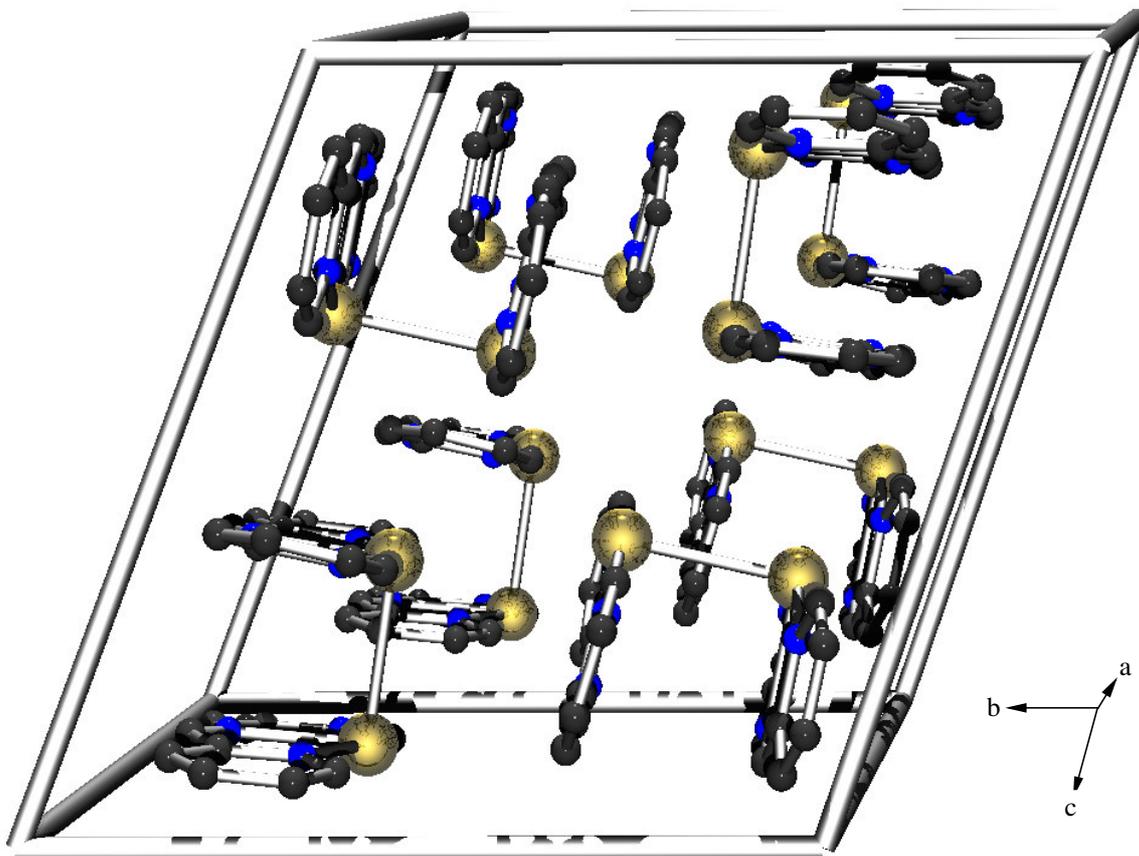
**Abbildung 2.21:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **16**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Die Zinnatome sind in Komplex **16** wie auch in Komplex **15** dreifach durch den planaren Azaallyl-Liganden koordiniert. In Komplex **16** liegt das Metallzentrum allerdings in der Ebene des Liganden und bildet als vierte Koordination eine Sn-Sn-Bindung (Sn1-Sn2 306.3 pm, Sn3-Sn4 304.2 pm) aus. Diese Sn-Sn-Bindung steht orthogonal zur Ligandenebene (N2-Sn1-Sn2 90.1°, N5-Sn2-Sn1 92.4°). Die Sn-N-Bindung zum Amid-Stickstoffatom ist mit durchschnittlich 241 pm bis 247 pm im Vergleich zur Azaallyl-Verbindung **15** mit 229.9 pm erheblich länger, wohingegen die Sn-N-Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen etwa in demselben Bereich liegen. Im Hexaaminodistannan  $[\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{N}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\}_3\text{Sn}]_2^{[33]}$  finden sich dagegen Sn-N-Bindungslängen von 205 pm bis 206 pm und eine Sn-Sn-Bindungslänge von 286 pm.

**Tabelle 2.7:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] von Komplex **15** und Verbindung **16**.

	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>16</b>	<b>16</b>
Fragment		C1-C12	C13-C24	C25-C36	C37-48
Sn1-N1	238.3(4)	238(1)	240(1)	238(1)	238(1)
Sn1-N3	239.0(4)	230(1)	240(1)	231(1)	237(1)
Sn1-N2	229.9(4)	247(1)	247(1)	242(1)	241(1)
Sn1-N4	211.4(4)	-	-	-	-
N2-C6	132.8(7)	122(2)	117(2)	129(2)	104(2)
N2-C7	132.2(7)	127(2)	129(2)	119(2)	133(2)
C5-C6	139.9(8)	140(2)	142(2)	142(2)	156(2)
C7-C8	142.0(8)	143(2)	139(2)	144(2)	136(3)
Sn1-Sn2	-	306.3(1)	306.3(1)	304.2(2)	304.2(2)

In Abbildung 2.22 findet sich ein Kugel-Stab-Modell der Elementarzelle von Komplex **16**. Es bilden sich Stränge aus, in denen die Moleküle jeweils um  $90^\circ$  zum Nachbarstrang verdreht sind. Die planaren Monomere stehen innerhalb eines Strangs auf Lücke zueinander.



**Abbildung 2.22:** Kugel-Stab-Modell der Elementarzelle von Komplex **16** (Zinn: gold; Stickstoff: blau; Kohlenstoff: schwarz)

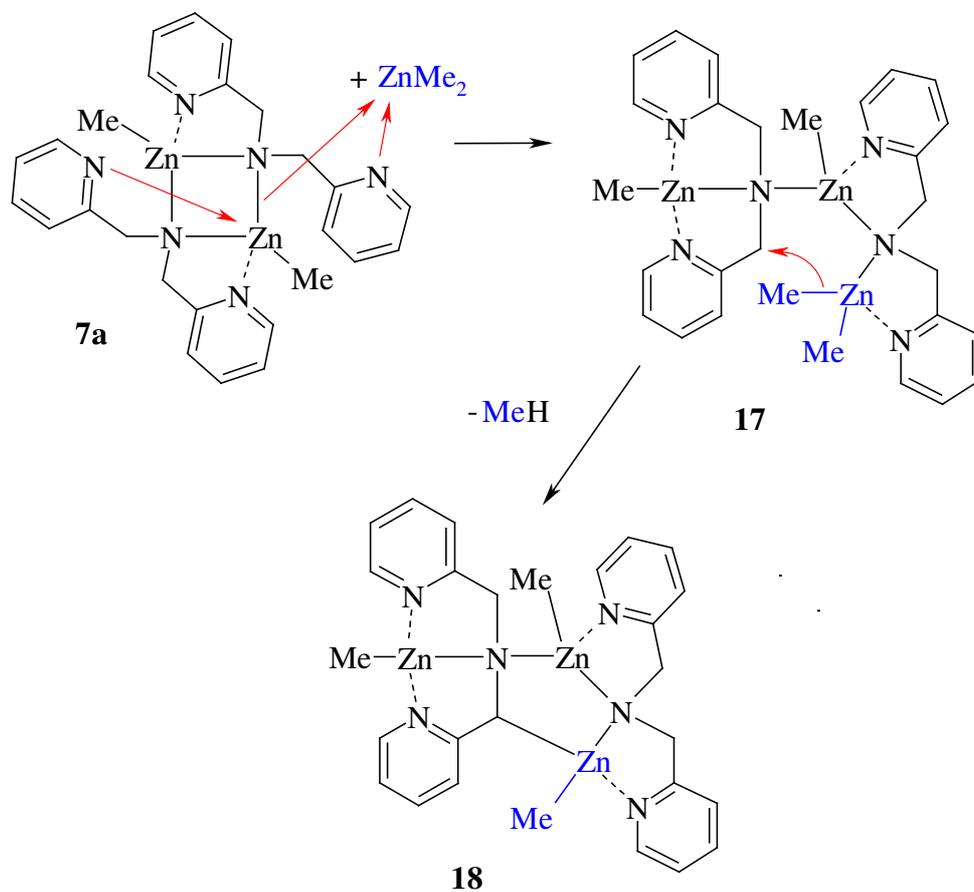
## 2.2.5 Reaktionen der dimeren Alkylzink-bis(2-pyridylmethyl)amide mit Zinkalkylen

### 2.2.5.1 Synthese

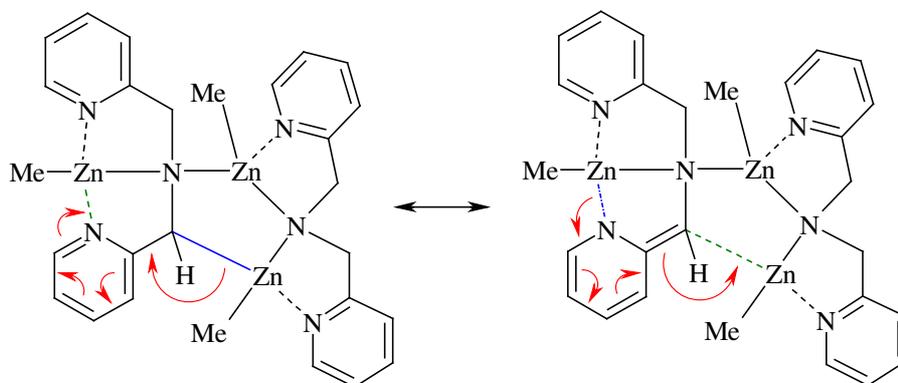
Die C-C-Kupplungsprodukte **F** der Alkylzink-(2-pyridylmethyl)trialkylsilylamide (Schema 2.7) werden bei der Umsetzung der Komplexe **E** mit einem Überschuss Dialkylzink erhalten.<sup>[8-10]</sup> Nach der Zinkierung der Amino-Gruppe wird durch den Überschuss an Zinkalkyl auch die Methylen-Gruppe metalliert, wodurch eine diionische Zwischenstufe entsteht. Diese kann man auch als Bisamid formulieren, wie anhand der analogen Magnesium-Verbindung<sup>[8,14]</sup> nachgewiesen wurde. Diese Magnesium-Verbindung konnte zwar strukturell aufgeklärt werden, nicht jedoch eingehend charakterisiert werden. Bislang war es also nicht möglich Zwischenstufen bei dieser C-C-Kupplungsreaktion wie beispielsweise Verbindungen mit einer deprotonierten Methylen-Gruppe oder einer neu geknüpften Metall-Kohlenstoff-Bindung darzustellen. Mit dem Ersatz der Silyl-Schutz-Gruppe am Amin-Stickstoffatom durch einen weiteren 2-Pyridylmethyl-Substituenten steht eine neue Koordinationsstelle innerhalb des Moleküls zur Verfügung. Dadurch sollten sich Koordinations- und Reaktionsmöglichkeiten ergeben, um neue Zwischenstufen zu beobachten. Daher werden die Alkylzink-bis(2-pyridylmethyl)amide **7a** und **7b** auf ihre Reaktivität gegenüber Alkylzink-Verbindungen untersucht.

Hierzu wird Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink umgesetzt. Durch Metallierung mit einem Äquivalent Dimethylzink bildet sich zuerst der dimere Komplex **7a**, der durch die zusätzlichen Koordinationsstellen der freien Pyridyl-Fragmente in der Lage ist, an ein weiteres Molekül Dimethylzink zu koordinieren. Hierbei findet eine Neuordnung des Moleküls statt. Ein freies Pyridyl-Fragment und das hierzu benachbarte Amid-Stickstoffatom stabilisieren das eintretende Zinkatom und erhöhen somit seine Koordinationszahl auf vier, während das verbleibende freie Pyridyl-Fragment die Koordinationslücke an einer Zinkmethyl-Gruppe besetzt. Das so gebildete Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] (**17**) kann nur durch sofortigen Reaktionsabbruch bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Geschieht dies nicht, tritt als Folgereaktion die Metallierung der zum koordinierten Dimethylzink benachbarten Methylen-Gruppe unter Methanabspaltung auf. Durch die Deprotonierung entsteht eine neue Zink-Kohlenstoff-Bindung und es bildet sich Tris(methylzink)bis(2-pyridylmethyl)amid-1,3-di-2-pyridyl-2-azapropan-1,2-diid (**18**) (Schema 2.17). Diese Verbindung kann als das fehlende Glied auf dem Reaktionsweg der 2-Pyridylmethylamide zu den C-C-Kupplungsprodukten angesehen werden. Formuliert man die mesomere Grenzstruktur (Abbildung 2.23), so gelangt man zum Bisamid, welches als

Zwischenstufe auf dem Reaktionsweg der oxidativen C-C-Kupplung postuliert wurde, aber bisher weder isoliert, noch charakterisiert werden konnte.

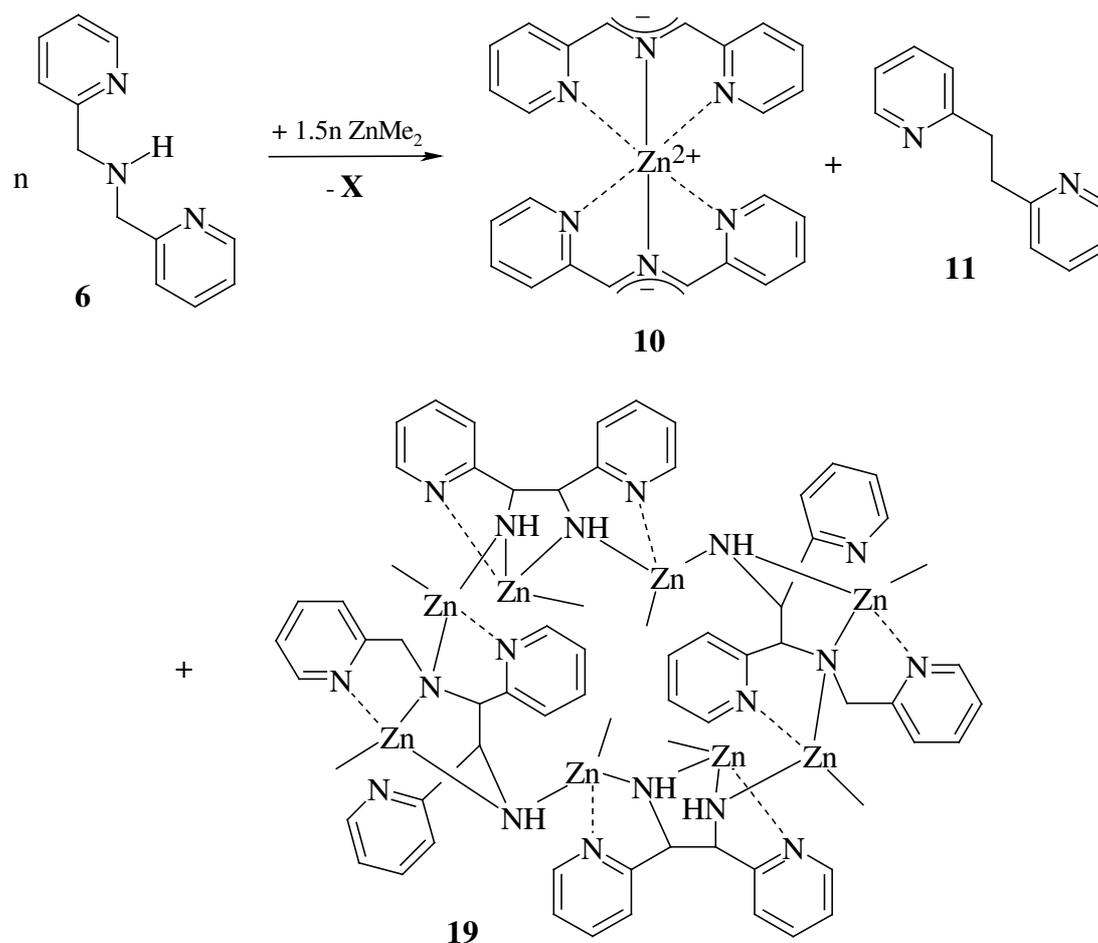


**Schema 2.17:** Komplex 7a kann ein Molekül Dimethylzink binden und bildet so den Komplex 17, der durch intramolekulare Metallierung der Methylen-Gruppe unter Ausbildung einer neuen Zn-C-Bindung zu Komplex 18 weiter reagiert.



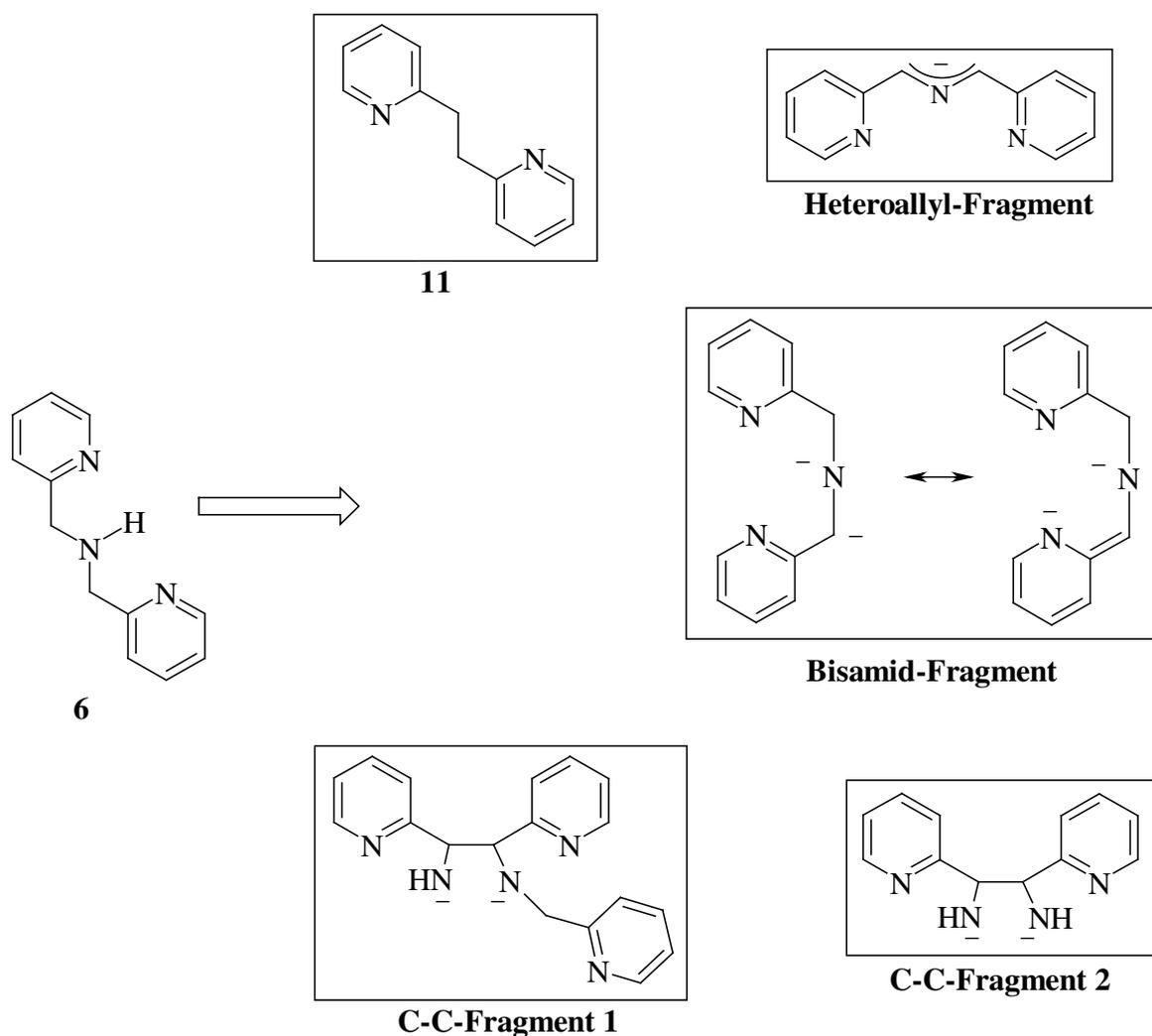
**Abbildung 2.23:** Mesomere Grenzstrukturen von Komplex 18. Die negative Ladung der Methylen-Gruppe wird über das Pyridyl-Fragment delokalisiert und kann so das Bisamid (rechts) ausbilden.

Wird die Reaktion des Bis(2-pyridylmethyl)amins **6** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink nicht durch Kühlen und fraktionierte Kristallisation der Zwischenstufen **17** und **18** unterbrochen, so können die thermodynamischen Produkte dieser Reaktion untersucht werden. Hierzu lässt man die Reaktionslösung für mehrere Wochen bei Raumtemperatur ungerührt ruhen. NMR-spektroskopisch lassen sich dann wiederum das 1,2-Dipyridylethan **11** und die Zinkheteroallyl-Verbindung **10** nachweisen. Komplex **10** scheidet sich außerdem in Form goldglänzender Nadeln in einer Ausbeute von etwa 20 % an der Gefäßwand ab. Daneben können im NMR-Experiment unübersichtliche Signal-Gruppen beobachtet werden, die auf eine C-C-Kopplungsreaktion hinweisen. Es gelang, einen farblosen Kristall aus dem Produktgemisch zu isolieren und die Kristallstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Hierbei handelt es sich um dimeres Tetramethyltetrazink-1,2-bis(2-pyridyl)-1,2-bis(amido)ethan-1,2-bis(2-pyridyl)-1-amido-2-(2-pyridylmethylamido)ethan (**19**), welches in seiner dimeren Form ein ringförmiges Molekül mit acht Zinkatomen ausbildet (Schema 2.18).



**Schema 2.18:** Produktgemisch bei der Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink. Neben der Zink-heteroallyl-Verbindung **10** und dem Dipyridylethan **11** bildet sich auch in geringen Ausbeuten der ringförmige Zinkkomplex **19** als C-C-Kupplungsprodukt.

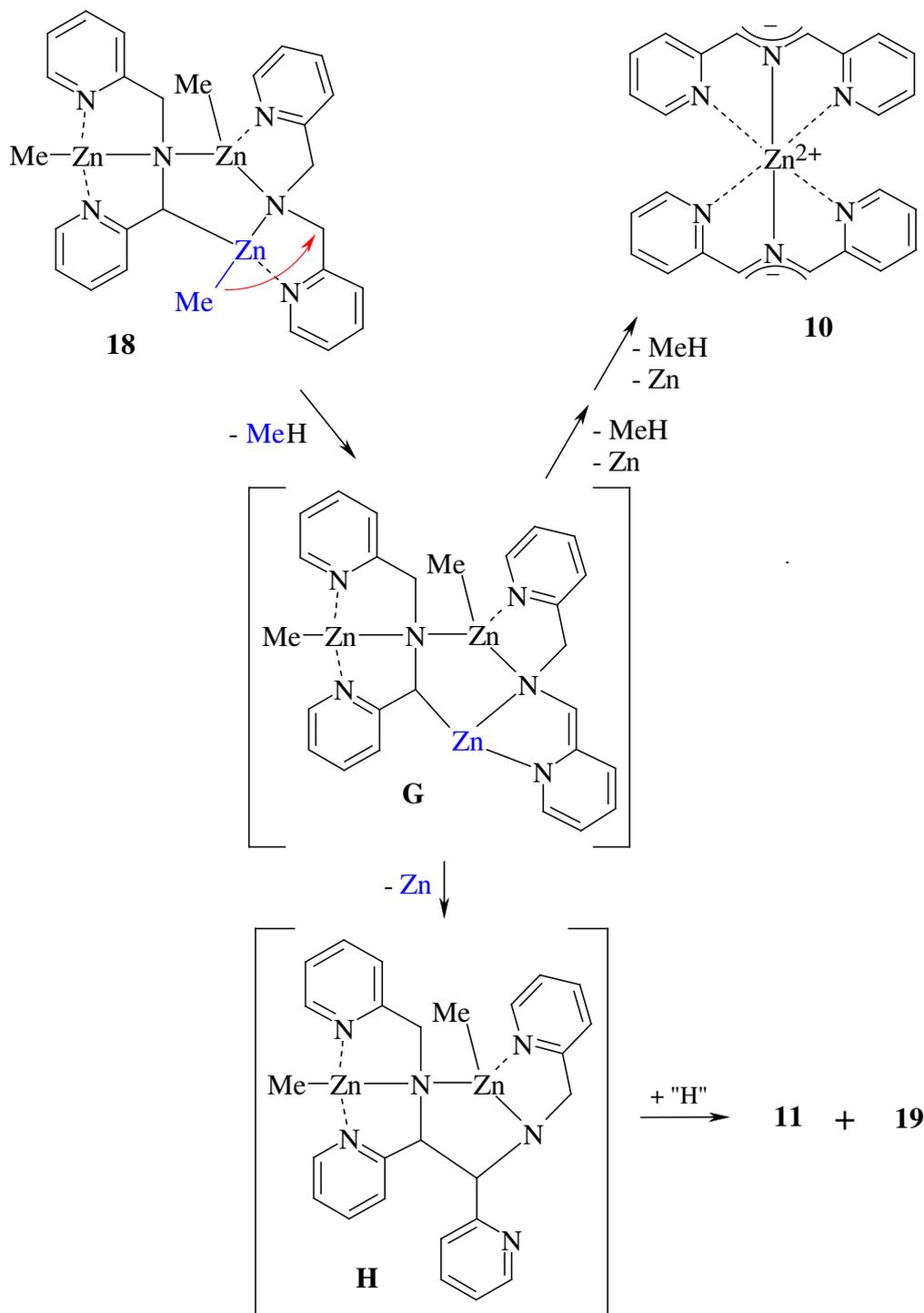
Die Protonierung der primären Amid-Gruppen von Verbindung **19** ist entweder auf Spuren von Verunreinigungen im Lösungsmittel oder auf Protonentransfer-Reaktionen zurückzuführen. Die Verbindung konnte nur in ihrer protonierten Form beobachtet werden. Bemerkenswert ist, dass Verbindung **19** zwei unterschiedliche C-C-Kupplungsfragmente enthält, die weiteren Aufschluss über mechanistische Abläufe liefern können. In Abbildung 2.24 sind die Produkt-Fragmente zusammengestellt, die bei der Reaktion von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink entstehen.



**Abbildung 2.24:** Produktfragmente bei der Reaktion von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink.

Wenn man in Komplex **18** eine intramolekulare Metallierung der drei verbleibenden Methylene-Gruppen durch die drei Alkylzink-Zentren annimmt, so kann sich schrittweise unter Bildung von Bisamid-Zwischenstufen und Abscheidung von elementarem Zink formal die Zink-heteroallyl-Verbindung **10** ausbilden. Als Konkurrenz-Reaktion kann von der ersten

Metallierungsstufe **G** eine intramolekulare C-C-Kupplung auftreten, die zur Zwischenstufe **H** führt (Schema 2.19). Unter Eliminierung von Dipyridylethan **11** gelangt man zu Komplex **19**. Dieser Reaktionsschritt benötigt formal Wasserstoff, dessen Ursprung noch ungeklärt ist.



**Schema 2.19:** Hypothetische Zwischenstufen **G** und **H** bei der Bildung der Verbindungen **10**, **11** und **19** aus dem Komplex **18**.

### 2.2.5.2 Spektroskopische Charakterisierung

Aus Tabelle 2.8 sind die NMR-Parameter der Verbindungen **17**, **18** und **19** zu entnehmen. Eine eindeutige Zuordnung der NMR-Resonanzen der Pyridyl-Gruppen ist aufgrund von gegenseitigen Überlagerungen und zusätzlichen Überlagerungen mit Signalen von Lösungsmitteln nur teilweise möglich.

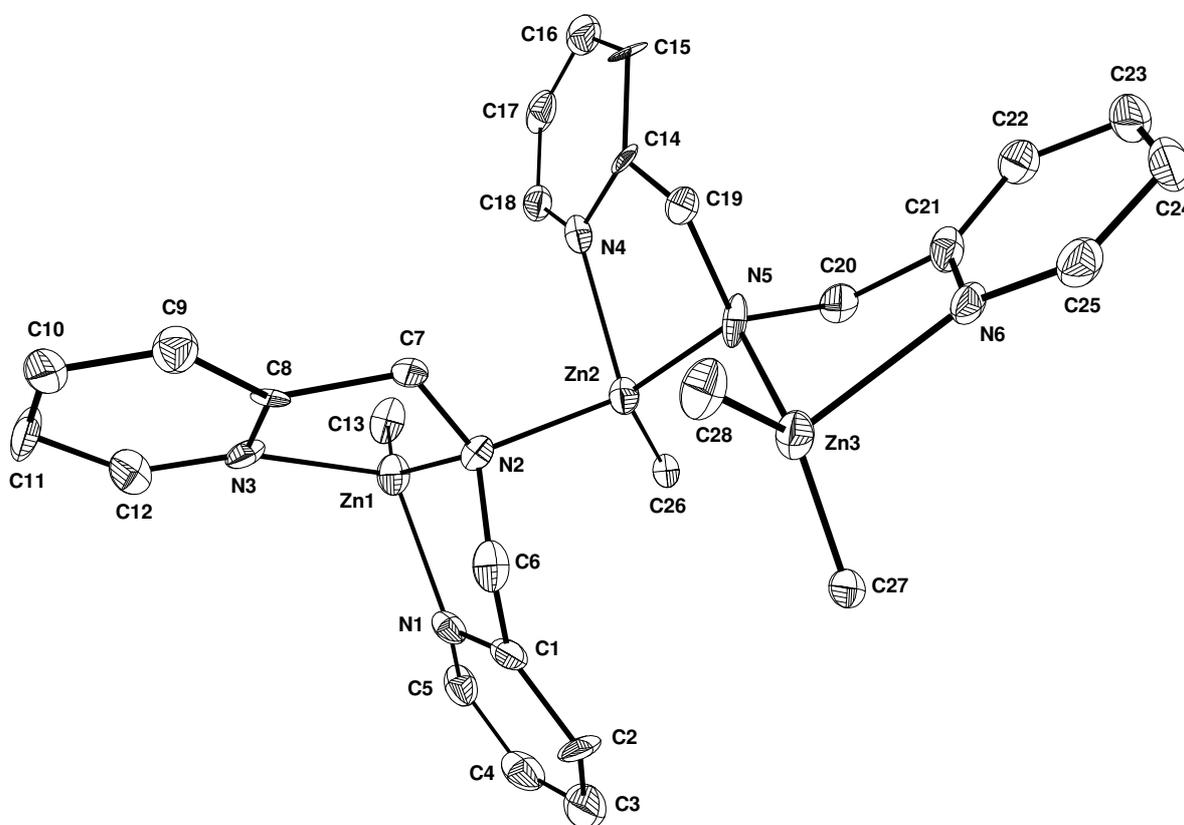
**Tabelle 2.8:** NMR-Parameter der Verbindungen **17**, **18** und **19**. Verschiebungen [ppm] in [ $D_6$ ]-Benzol.

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b><math>^1\text{H}</math></b>			
$\delta(\text{Pyr 1})$	8.14	8.47-5.84	8.18-6.56
$\delta(\text{Pyr 2})$	6.46	8.47-5.84	8.18-6.56
$\delta(\text{Pyr 3})$	7.45-7.28	8.47-5.84	8.18-6.56
$\delta(\text{Pyr 4})$	6.88-6.66	8.47-5.84	8.18-6.56
$\delta(\text{CH}_2)$	4.13	4.91-3.77	4.48
$\delta(\text{CH})$	-	3.98	4.34-4.27
$\delta(\text{ZnMe})$	-0.15	-0.45 bis -0.73	0.28 bis -1.24
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>			
$\delta(\text{Pyr 1})$	147.1	147.7-144.2	147.1-145.8
$\delta(\text{Pyr 2})$	122.6	122.2-121.6, (116.2, 108.2)	122.8-120.3
$\delta(\text{Pyr 3})$	137.6	137.5-133.3	137.6-135.5
$\delta(\text{Pyr 4})$	121.9	122.2-121.6, (116.2, 108.2)	122.8-120.3
$\delta(\text{Pyr 5})$	163.8	171.1-161.7	168.5-165.3
$\delta(\text{CH}_2)$	59.9	61.6, 60.5	51.8
$\delta(\text{CH})$	-	84.2	68.7, 65.3
$\delta(\text{ZnMe})$	-18.1	-18.0, -18.4	-14.3 bis -17.5

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment ist für die Methylen-Gruppen von Verbindung **17** ein breites Signal bei  $\delta = 4.1$  zu beobachten. Im weiteren Reaktionsverlauf differenziert sich dieses zu scharfen Signalen bei der Bildung von Verbindung **18**. Durch die Metallierung erfährt die Methylen-Gruppe eine starke Tieffeld-Verschiebung und ist im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bei  $\delta = 84$  zu beobachten. Die benachbarte Pyridyl-Gruppe erfährt gleichzeitig für Pyr 2 und Pyr 4 eine Hochfeld-Verschiebung und diese Signale finden sich bei etwa  $\delta = 116$  und  $\delta = 108$ , was für eine Delokalisierung der negativen Ladung und somit für eine Bisamid-Bildung spricht. Bei Verbindung **19** kann man schließlich die Resonanzen der C-C-geknüpften Fragmente mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 69$  und  $\delta = 65$  im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment beobachten. Diese Verschiebungen sind typisch und liegen im Bereich der C-C-geknüpften (2-Pyridylmethyl)trialkylsilylamide<sup>[8-10]</sup>.

### 2.2.5.3 Molekülstrukturen

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **17** sind Abbildung 2.25 zu entnehmen. Komplex **17** ist das Dimethylzink-Addukt des Dimers **7a** mit einer Neuordnung der Bis(2-pyridylmethyl)amid-Liganden. Durch die Koordination des Dimethylzink-Moleküls zwischen ein Amid- und ein Pyridyl-Stickstoffatom wird eine Öffnung des zentralen  $Zn_2N_2$ -Vierrings erzwungen und es bildet sich eine Zn-N-Zn-N-Zn-Kette aus. Infolgedessen koordinieren nun in Komplex **17** alle Pyridyl-Gruppen an Zinkatome. Alle Amid-Stickstoffatome und Zinkatome sind vierfach koordiniert.

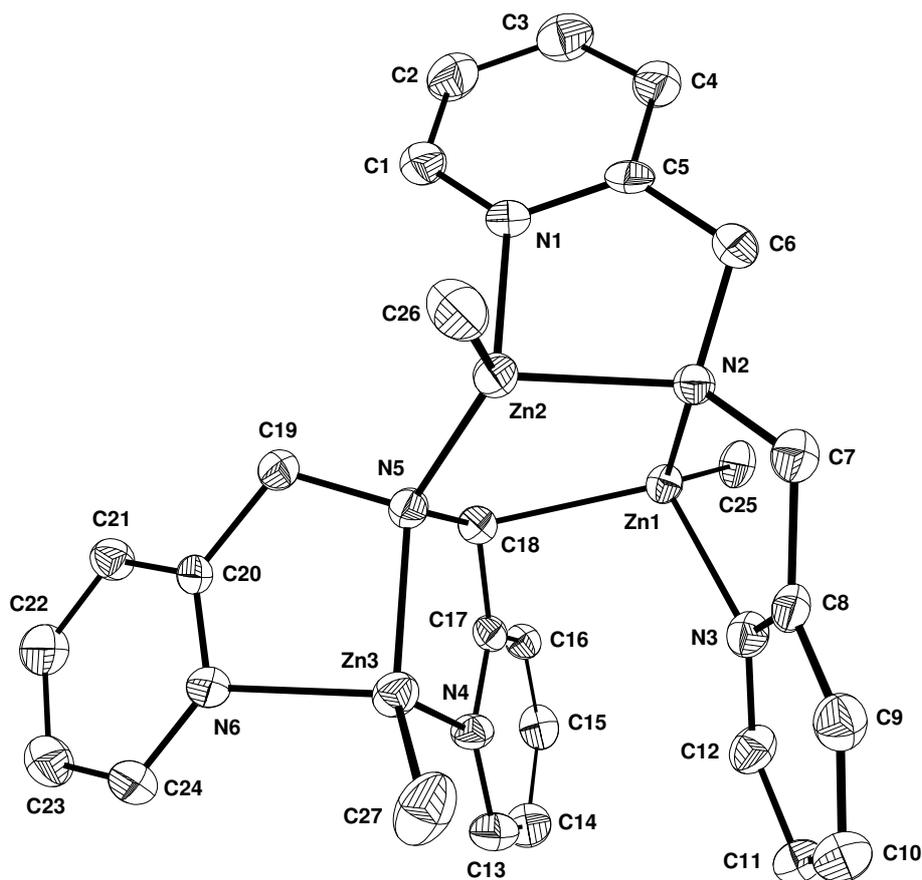


**Abbildung 2.25:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **17**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-N1 209.7(6), Zn1-N2 202.3(5), Zn1-N3 216.4(5), Zn1-C13 198.3(6), Zn2-N2 207.3(5), Zn2-N4 219.6(6), Zn2-N5 202.4(6), Zn2-C26 197.2(6), Zn3-N5 211.0(6), Zn3-N6 227.6(5), Zn2-C27 199.8(6), Zn3-C28 200.9(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C13-Zn1-N2 143.2(3), C13-Zn1-N1 117.3(3), N2-Zn1-N1 83.2(3), C13-Zn1-N3 115.5(2), N2-Zn1-N3 80.8(2), N1-Zn1-N3 109.9(2), C26-Zn2-N5 123.8(2), C26-Zn2-N2 115.3(2), N5-Zn2-N2 111.4(2), C26-Zn2-N4 118.6(2), N5-Zn2-N4 81.7(3), N2-Zn2-N4 98.9(2), C27-Zn3-C28.

Der Komplex **17** kann in zwei Hauptfragmente unterteilt werden. Dies ist zum einen ein monomeres Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid, in dem sich das Metallzentrum in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befindet. Zum anderen findet sich ein Bis(2-pyridylmethyl)amid, welches zweifach als zweizählige Chelat-Base fungiert und sowohl Zn2 mit einer Methyl-Gruppe als auch Zn3 mit zwei Methyl-Gruppen über das Amid-Stickstoffatom und jeweils eine Pyridyl-Gruppe koordiniert. Die Zn2-N2-Bindung zwischen diesen Fragmenten führt zu einer koordinativen Absättigung. Aufgrund elektrostatischer Anziehung sind die Zn-N-Bindungen zu den anionischen Amid-Stickstoffatomen kürzer als zu den Pyridyl-Stickstoffatomen. Innerhalb der Zn-N-Zn-N-Zn-Kette mit den Amid-Stickstoffatomen finden sich alternierend lange Zn-N-Bindungslängen von etwa 202 pm (Zn1-N2, Zn2-N5) und 207 pm (Zn2-N2) bzw. 211 pm (Zn3-N5).

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **18** finden sich in Abbildung 2.26. Alle Amid-Stickstoffatome und Zinkatome befinden sich in tetraedrischer Koordination. Die Strukturparameter sind ähnlich wie in Komplex **17**, wobei die Zn-N-Zn-N-Zn-Kette durch die neu gebildete Zn1-C18-Bindung gefaltet ist. Diese Zn-C-Bindung ist mit 219.7 pm extrem lang. Längere Zn-C-Bindungen wurden nur für die losen Dimere von Diphenylzink im kristallinen Zustand gefunden. Hierbei assoziieren diese Dimere an tetrameres Diphenylzink über Wechselwirkungen der Zinkatome mit dem Phenyl- $\pi$ -System eines benachbarten Dimers.<sup>[34]</sup>

Durch die Metallierung der Methylen-Gruppe und die Bildung der neuen Zn-C-Bindung entsteht ein vicinales Dianion, in dem die negativen Ladungen auf dem C18-Atom und dem N5-Atom lokalisiert sind. In Tabelle 2.9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Pyridylmethylanid-Fragments und des Pyridylmethanidylanid-Fragments zusammengefasst. Die C18-C17-Bindung ist mit einer Bindungslänge von 143.1 pm im Vergleich zu einer C-C-Einfachbindung verkürzt. Außerdem wird eine Aufweitung des N5-C18-C17-Bindungswinkels beobachtet. Diese Beobachtungen sprechen für eine  $sp^2$ -Hybridisierung des C18-Atoms und bedingen eine Bindungssituation wie in Abbildung 2.20 (rechts) beschrieben. Ebenso variieren die Bindungslängen innerhalb des benachbarten Pyridyl-Fragments, was ebenso dafür spricht, dass die negative Ladung nicht allein auf dem C18-Atom lokalisiert ist, sondern über den Pyridyl-Substituenten delokalisiert werden kann und sich so ein Bisamid ausbildet. Dies erklärt auch die lange Zn1-C18-Bindungslänge als Konsequenz einer verminderten elektrostatischen Anziehung des kationischen Metallatoms und dem Carbanion.



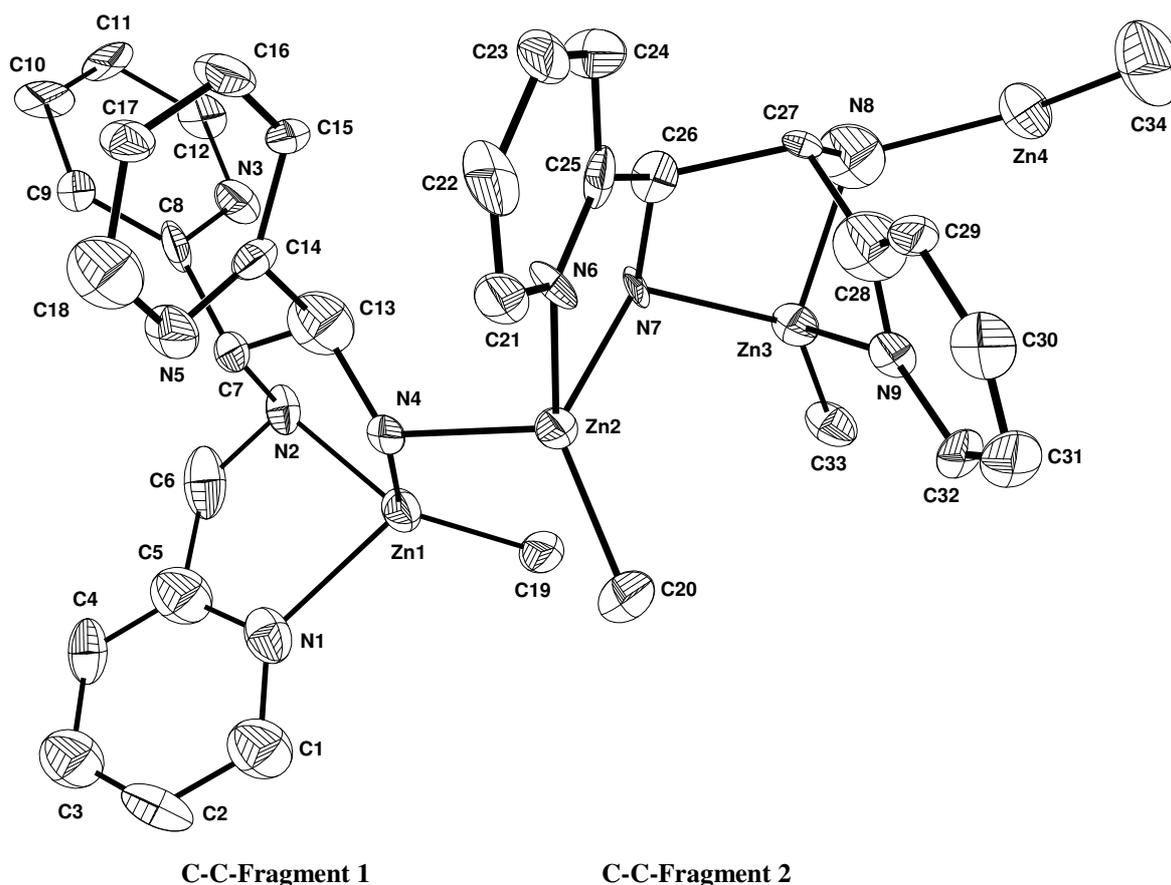
**Abbildung 2.26:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **18**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Zn1-C25 198.6(6), Zn1-N2 204.6(4), Zn1-N3 213.3(4), Zn1-C18 219.7(5), Zn2-C26 198.5(6), Zn2-N5 200.0(4), Zn2-N2 204.8(4), Zn2-N1 218.8(4), Zn3-C27 195.7(6), Zn3-N4 205.5(4), Zn3-N5 205.9(4), Zn3-N6 214.6(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C25-Zn1-N2 126.5(3), C25-Zn1-N3 110.4(2), N2-Zn1-N3 81.8(2), C25-Zn1-C18 124.3(2), N2-Zn1-C18 101.5(2), N3-Zn1-C18 102.0(2), C26-Zn2-N5 130.6(2), C26-Zn2-N2 113.8(2), N5-Zn2-N2 106.0(2), C26-Zn2-N1 113.5(2), N5-Zn2-N1 101.3(2), N2-Zn2-N1 79.3(1), C27-Zn3-N4 124.8(3), C27-Zn3-N5 138.6(3), N4-Zn3-N5 85.3(2), C27-Zn3-N6 118.9(3), N4-Zn3-N6 91.0(2), N5-Zn3-N6 84.0(2).

Die Bindungslängen der Zn-N-Zn-N-Zn-Kette alternieren nicht mehr und sind mit etwa 205 bis 206 pm relativ konstant. Einzige Ausnahme stellt die Zn2-N5-Bindungslänge mit 200.0 pm dar. Dies ist auf eine erhöhte Ladungsdichte am N5-Atom zurückzuführen, da weniger Ladungsdichte auf das Zn3-Atom übertragen wird. Für den Ladungsausgleich am Zn3-Atom steht nun zusätzlich die Pyridyl-Stickstoffbase des Bisamid-Fragments zur Verfügung, was sich in einer deutlichen Bindungslängenverkürzung für Zn3-N4 auf 205.5 pm und einer Erhöhung der Bindungslänge Zn3-N5 ausdrückt.

**Tabelle 2.9:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und-winkel [°] der Pyridylmethylamid- und der Pyridylmethanidylamid-Fragmente von Verbindung **18**.

Pyridylmethylamid-Fragment		Pyridylmethanidylamid-Fragment	
N5-C19	147.8(6)	N5-C18	146.6(6)
C19-C20	151.4(7)	C18-C17	143.1(7)
C20-C21	139.3(7)	C17-C16	140.6(7)
C21-C22	137.3(8)	C16-C15	135.8(8)
C22-C23	136.8(8)	C15-C14	141.2(9)
C23-C24	136.4(8)	C14-C13	135.1(9)
C24-N6	134.1(7)	C13-N4	134.8(7)
N6-C20	133.7(6)	N4-C17	135.9(6)
N5-C19-C20	114.9(4)	N5-C18-C17	118.8(4)
C19-C20-C21	123.2(5)	C18-C17-C16	123.5(5)
C19-C20-N6	116.2(4)	C18-C17-N4	117.2(4)
N6-C20-C21	120.6(5)	N4-C17-C16	119.1(5)
C20-C21-C22	118.9(5)	C17-C16-C15	119.8(5)
C21-C22-C23	120.0(6)	C16-C15-C14	120.5(6)
C22-C23-C24	118.5(6)	C15-C14-C13	117.1(7)
C23-C24-N6	122.5(6)	C14-C13-N4	123.5(6)
C24-N6-C20	119.4(4)	C13-N4-C17	120.0(5)

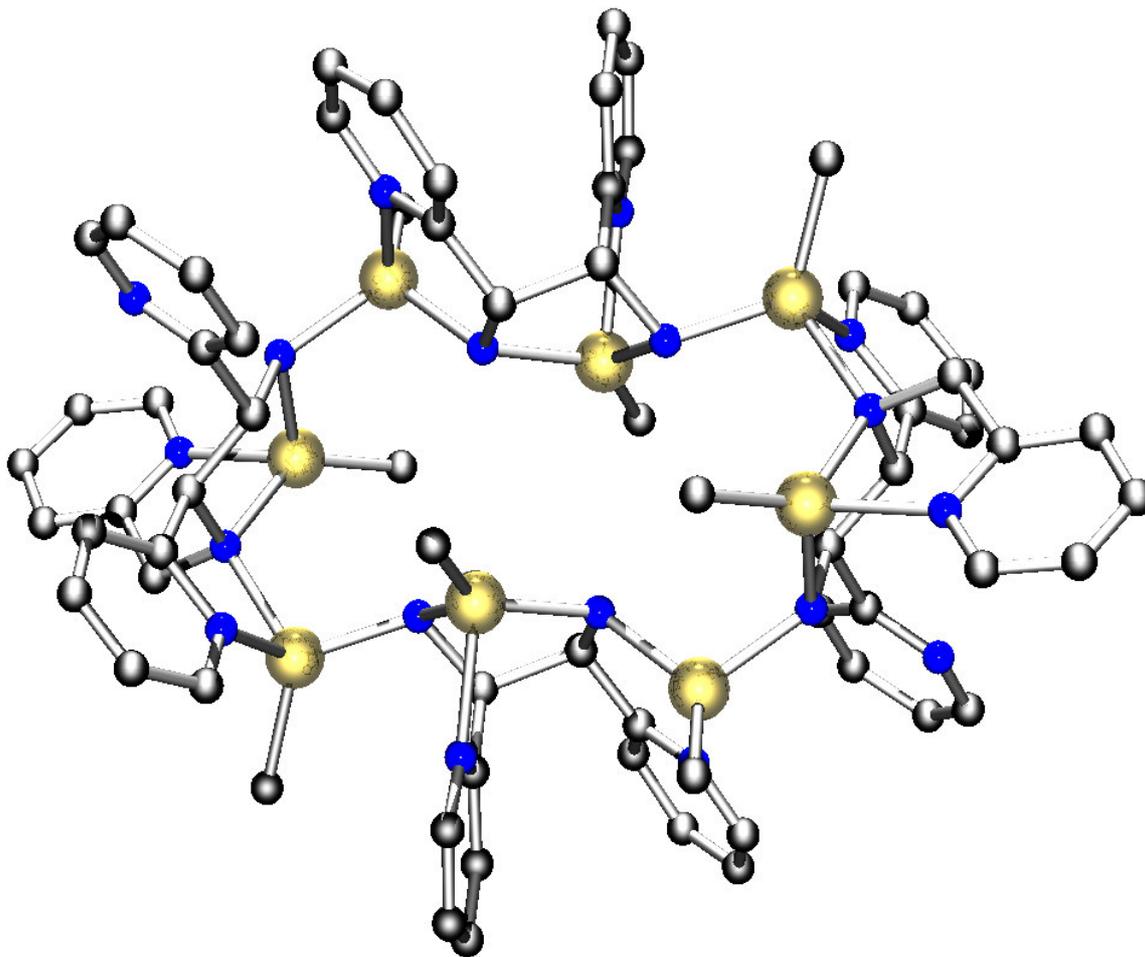
Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome von Komplex **19** sind Abbildung 2.27 zu entnehmen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die asymmetrische Einheit abgebildet. Abbildung 2.28 zeigt ein Kugelmodell der asymmetrischen Einheit und die durch Inversionssymmetrie ( $-x+2$ ,  $-y+1$ ,  $-z+1$ ) generierten Atome ohne Nummerierungsschema. Der Komplex besteht aus zwei Hauptfragmenten (Abbildung 2.24), die über eine C-C-Kupplungsreaktion entstanden sind (Schema 2.19). Das ist zum einen das C-C-Fragment 1, welches aus zwei C-C-gekuppelten Bis(2-pyridylmethyl)amin-Liganden unter Eliminierung eines 2-Pyridylmethyl-Substituenten entstanden ist und zum anderen das C-C-Fragment 2, bei dem zwei 2-Pyridylmethyl-Substituenten eliminiert wurden. Beide Fragmente weisen interessanterweise eine (R,S)-Konfiguration auf, die bei den C-C-Kupplungsprodukten der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine<sup>[8-10]</sup> nicht beobachtet werden konnten. Beide Fragmente koordinieren über beide Amid-Stickstoffatome ein Zinkatom und werden durch eine zweite Koordination der Amid-Stickstoffatome an jeweils ein weiteres Zinkatom miteinander verknüpft. Das Element der gefalteten Zn-N-Zn-N-Zn-Kette aus Verbindung **18** findet sich hier wieder, wobei sich die Kette hier zu einem Ringschluss erweitert. Beide C-C-Fragmente sind im Molekül je zweimal vorhanden, was zur Ausbildung eines Zn<sub>8</sub>N<sub>8</sub>-Sechzehnrings als zentralem Element führt. In Abbildung 2.29 wird ein Stabmodell dieses Rings gezeigt. Tabelle 2.10 gibt einen Überblick von ausgewählten Bindungslängen und -winkeln, wobei Symmetrie generierte Atome mit einem nachgestellten A gekennzeichnet sind.



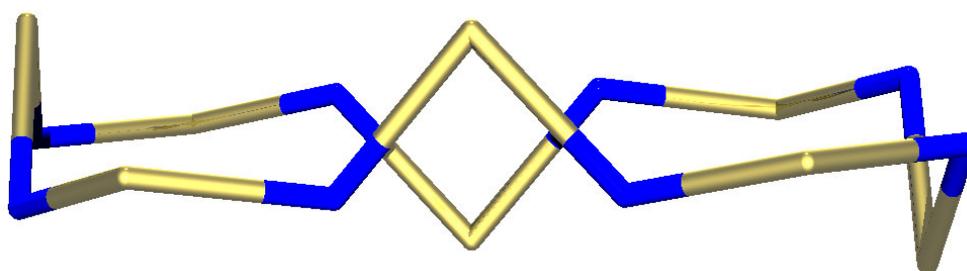
**Abbildung 2.27:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema der asymmetrischen Einheit von **19**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Das C-C-Fragment 1 (links) ist über die Zn2-N4-Bindung mit dem C-C-Fragment 2 (rechts) verbunden.

**Tabelle 2.10:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und-winkel [°] des C-C-Fragments 1 und des C-C-Fragments 2 von Verbindung **19**. Symmetrie generierte Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

C-C-Fragment 1		C-C-Fragment 2	
Zn1-N2	206(2)	Zn3-N7	209(1)
Zn1-N4	209(1)	Zn3-N8	208(2)
Zn2-N4	201(1)	Zn4-N8	199(2)
Zn1-N1	219(2)	Zn2-N7	207(1)
Zn4-N2A	205(2)	Zn2-N6	219(2)
Zn4-N3A	217(2)	Zn3-N9	219(2)
N2-C6	150(2)	-	-
N2-C7	145(2)	N7-C26	146(2)
N4-C13	153(3)	N8-C27	152(2)
C7-C8	154(3)	C25-C26	148(3)
C13-C14	158(3)	C27-C28	150(3)
C5-C6	153(3)	-	-
C7-C13	153(3)	C26-C27	162(2)
N2-C7-C13	111(2)	N7-C26-C27	111(2)
N4-C13-C7	112(2)	N8-C27-C26	109(2)
C6-N2-C7	109(2)	-	-



**Abbildung 2.28:** Kugel-Stab-Modell von Komplex **19** (Zink: gold; Stickstoff: blau; Kohlenstoff: schwarz).



**Abbildung 2.29:** Stabmodell des zentralen Zn<sub>8</sub>N<sub>8</sub>-Sechzehnrings von Komplex **19** (Zink: gold; Stickstoff: blau).

Sowohl die Zinkatome als auch die Amid-Stickstoffatome befinden sich in einer tetraedrischen Koordination. Außer dem verbleibenden Pyridylmethyl-Substituenten im C-C-Fragment 1 koordinieren alle Pyridyl-Stickstoffatome an die Zinkatome. Die Bindungslängen der neu geknüpften C-C-Bindungen unterscheiden sich stark. So beobachtet man im C-C-Fragment 1 mit einem erhöhten sterischen Druck eine Bindungslänge für C7-C13 von 153 pm

und im C-C-Fragment 2 für C26-C27 von 162 pm, allerdings ist die Aussagekraft aufgrund der großen Standardabweichungen begrenzt. Die Bindungswinkel zu den Amid-Stickstoffatomen unterscheiden sich dagegen nicht signifikant. Für die Zn-N-Bindungslängen innerhalb der Fragmente werden keine auffälligen Abweichungen beobachtet und Werte von 206 pm bis 209 pm für Zn1-N2, Zn1-N4, Zn3-N7 und Zn3-N8 gefunden. Alternierende Bindungslängen der Amid-Stickstoffatome treten zu den verbrückenden Zinkatomen Zn2 und Zn4 auf. So ergeben sich kürzere Bindungslängen Zn2-N4 (201 pm), Zn4-N8 (199 pm) und längere Bindungslängen zum nächsten Fragment Zn2-N7 (297 pm), Zn4-N2A (205 pm).

## 2.2.6 Intramolekulare Stabilisierung eines zweifach zinkierten primärenamins

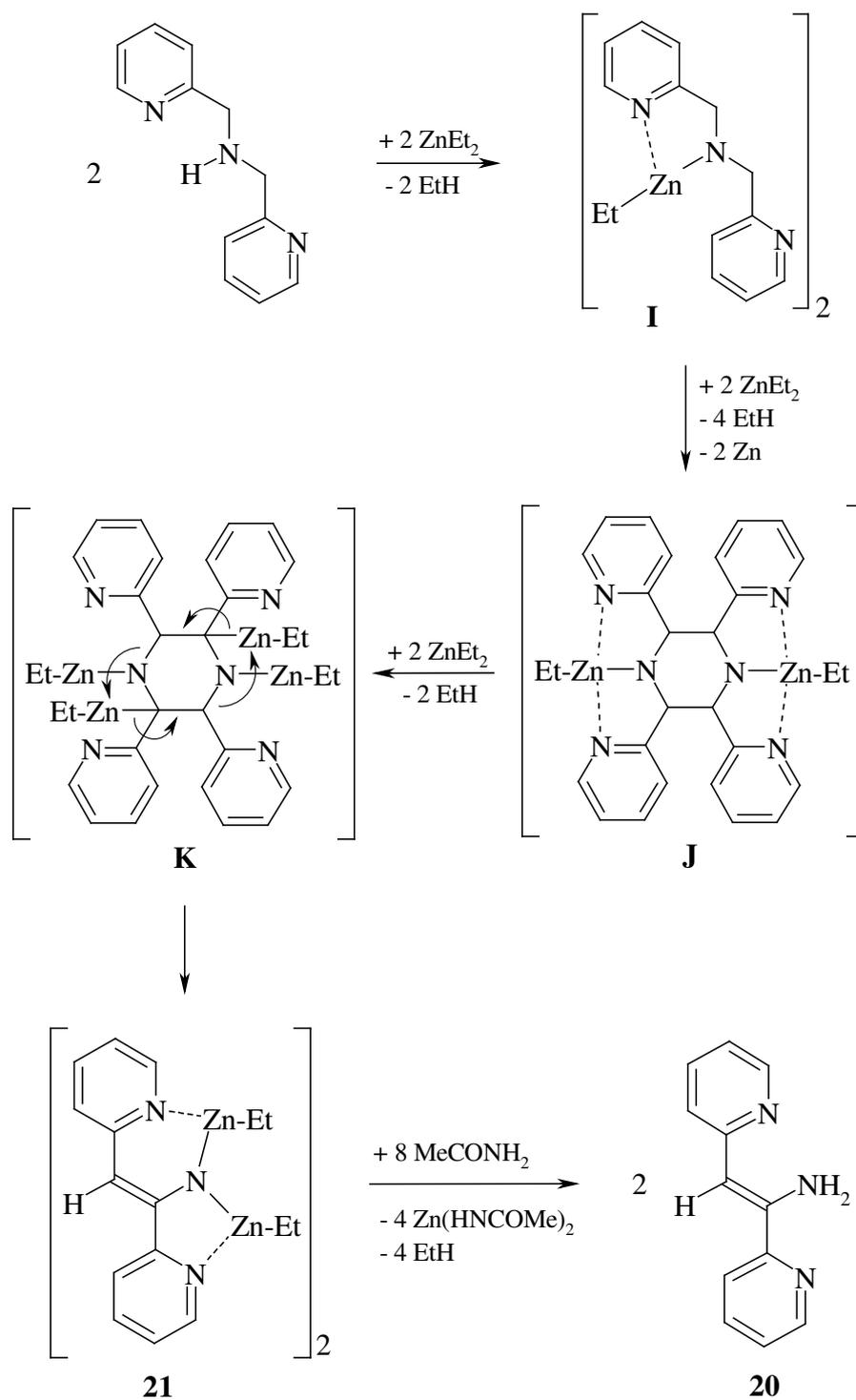
### 2.2.6.1 Einführung

Bei der Reaktion von 2-Pyridylmethylamin mit Dialkylzink werden einige Produkte erhalten, deren Bildung nur über kombinierte C-C-Kupplungs- und Transaminierungs-Reaktionen erklärt werden können. Nach Protolyse dieser Reaktionsmischung kann *cis*-1,2-Di(2-pyridyl)aminoethen **20** in geringer Ausbeute isoliert werden.<sup>[15]</sup> Bisher gelang es nicht, die zinkierte Verbindung im Reaktionsgemisch zu detektieren. Das freie Amin **20** kristallisiert als Enamin-Tautomer, ein Gleichgewicht mit dem Imin-Tautomer ließ sich nicht nachweisen.

Bereits vor 30 Jahren waren zweifach zinkierte, primäre Amine des Typs  $[RN(ZnR')_2]$  als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen von Interesse.<sup>[35]</sup> Diese Verbindungen konnten damals aber nur unzureichend charakterisiert werden und auch kürzliche Versuche Bis(alkylzink)alkyl- und -arylimide durch Zinkierung primärer Amine darzustellen gelangen nicht.<sup>[36,37]</sup> Die Polymerisationsreaktionen können auch unter der Annahme erklärt werden, dass monozinkierte Amine und Dialkylzink während der Polymerisationsreaktion nebeneinander existieren. Daten, die die Existenz eines biszinkierten Amins während der Polymerisation beweisen, wurden bislang nicht publiziert.<sup>[37]</sup> Mit stärkeren Metallierungsmitteln wurden Imide erfolgreich synthetisiert. So stellten *Power* und Mitarbeiter Magnesiumphenylimide und verwandte Verbindungen dar.<sup>[38]</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden auch für geminale Carbdianionen gemacht. Während doppelt metallierte Carbdianionen des Magnesiums und Lithiums mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert sind, tendieren entsprechende Zink-Derivate dazu, die Bildung zweier Zn-C-Bindungen an ein Kohlenstoffatom zu vermeiden.<sup>[39]</sup> Bis heute wurde nur ein solches Zink-Derivat veröffentlicht, welches über eine komplexe Reaktion erhalten wurde.<sup>[40]</sup>

### 2.2.6.2 Synthese

Bei der Reaktion von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit einem Überschuss Diethylzink erhält man (*Z*)-Bis(ethylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **21** in einer Ausbeute von 30 % (Schema 2.20). Im ersten Schritt, der Zinkierung des Amins **6**, bildet sich bei Raumtemperatur Verbindung **I** (Ethylderivat von Verbindung **7**), die NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Erhitzt man die Reaktionslösung unter Rückfluss, so bildet sich das C-C-Kupplungsprodukt **J** unter Eliminierung von elementarem Zink.

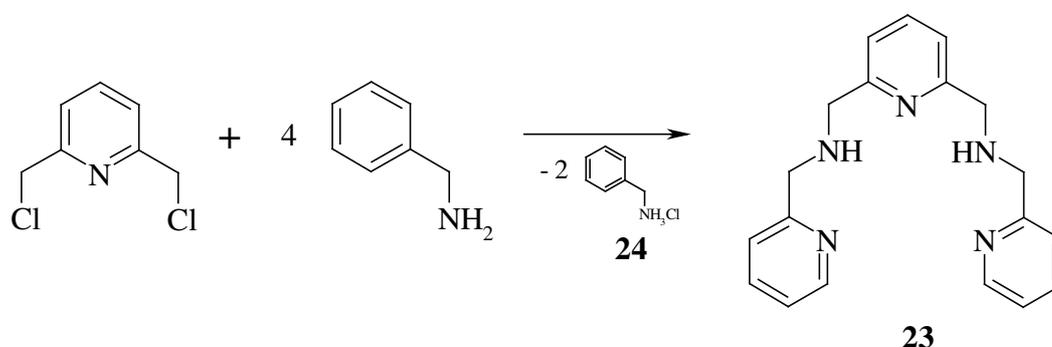


**Schema 2.20:** Synthese des Zink-imids **21** mit vermuteten Zwischenstufen und Protolyse zum Enamin **20**.

Der Überschuss an Dialkylzink metalliert das Intermediat **J** an den exozyklischen CH-Gruppen und bildet das Zwischenprodukt **K**. Schließlich bildet sich Komplex **21** durch eine Deaminierung, die einer Neuordnung des Moleküls entspricht. *Trepanier* und *Wang* <sup>[41]</sup> beobachten das Aluminium-Derivat der Zwischenstufe **J**. Dieser Komplex bildet sich bei der Reaktion des Amins **6** mit  $\text{AlMe}_3$  und besitzt  $\text{AlMe}_2$ -Fragmente anstatt der  $\text{ZnEt}$ -Gruppen.

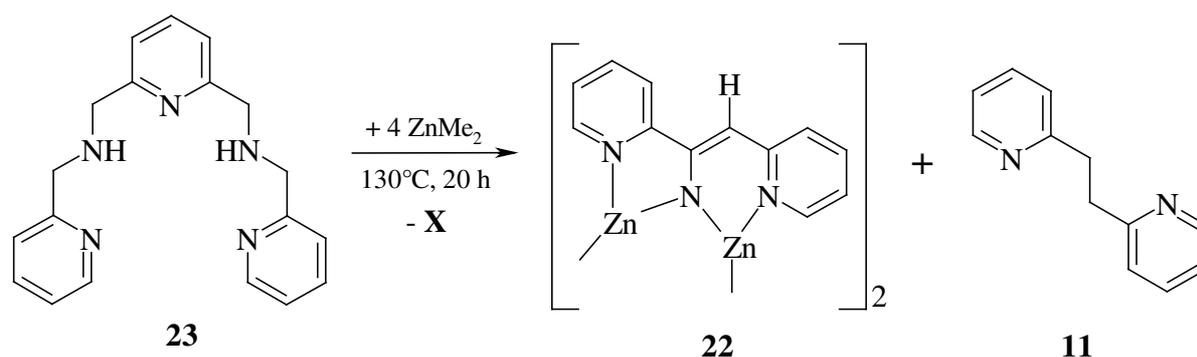
Ein Bildungsmechanismus für diesen Komplex wurde nicht publiziert. Die Protolyse des Imids **21** mit Acetamid oder wässrigem Aceton führt zu einer nahezu quantitativen Bildung von *cis*-1,2-Di(2-pyridyl)aminoethen **20**.

Die unerwartete Bildung des Zinkmethyl-Derivats von **20**, das (*Z*)-Bis(methylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **22** kann bei der Umsetzung eines anderen Liganden mit einem Überschuss an Dimethylzink beobachtet werden. Ziel war es über C-C-Kupplungsreaktionen makromolekulare, mehrkernige Zink-Komplexe darzustellen. Hierzu wurde aus 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin und 2-Pyridylmethylamin unter HCl-Eliminierung 2,6-Bis[(2-pyridylmethyl)aminomethyl]pyridin **23** synthetisiert (Schema 2.21). Als Nebenprodukt fällt das 2-Pyridylmethylammoniumchlorid **24** an, welches mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde.



**Schema 2.21:** *Synthese von Verbindung 23, als Nebenprodukt wird das Hydrochlorid 24 erhalten.*

Verbindung **23** besitzt vier Methylen-Gruppen, die für C-C-Kupplungsreaktionen zur Verfügung stehen. Außerdem sind fünf Koordinationsstellen vorhanden, was flexible Bindungsmöglichkeiten an Metallzentren erlauben sollte. Bei der Umsetzung mit einem Überschuss Dimethylzink und Erhitzen unter Rückfluss konnten allerdings keine längerkettigen C-C-Kupplungsprodukte erhalten werden. Stattdessen wurde die Bildung von Komplex **22** beobachtet (Schema 2.22), dessen Molekülstruktur als Koordinationsverbindung an Dipyridylethan **11** aufgeklärt werden konnte. Im Folgenden wird die Molekülstruktur dieser Koordinatsverbindung an **11** als Komplex **22'** benannt. Verbindung **23** erweist sich unter den drastischen Bedingungen, die für eine C-C-Kupplungsreaktion erforderlich sind, als instabil und somit als nicht geeignet, bei der Reaktionsführung bei hohen Temperaturen längerkettige Kupplungsprodukte aufzubauen. Der komplexe Bildungsmechanismus von Komplex **22** ist nur über Zersetzungsreaktionen aus Verbindung **23** zu erklären und bleibt unverstanden.



**Schema 2.22:** Zersetzung von Verbindung **23** unter drastischen C-C-Kupplungsbedingungen und Bildung des Imids **22** und Dipyridylethan **11**. Die weiteren Nebenprodukte **X** dieser Reaktion können nicht aufgeklärt werden.

### 2.2.6.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die beiden Pyridyl-Gruppen im freien (**20**) und metallierten (**21**, **22**) *cis*-1,2-Di(2-pyridyl)-aminoethen-Fragment sind chemisch verschieden. Die NMR-Parameter zu diesen Verbindungen finden sich in Tabelle 2.11. Abbildung 2.30 zeigt das zugehörige Nummerierungsschema.

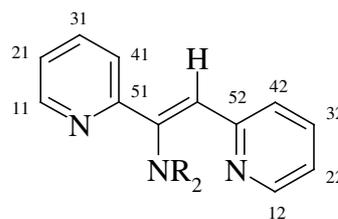
**Tabelle 2.11:** NMR-Parameter des freienamins **20** und der Zink-Imide **21** und **22**. Verschiebungen [ppm] in  $[D_6]$ -Benzol (**20**) und  $[D_8]$ -THF (**21**, **22**).

	<b>20</b> <sup>[15]</sup>		<b>21</b>		<b>22</b>	
NMR	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}
δ(11)	8.39	148.5	8.23	146.6	7.87	146.2
δ(21)	6.60	119.2	7.08-7.01	120.5	6.62	120.1
δ(31)	7.11	136.7	7.51	138.1	7.22	137.8
δ(41)	7.41	122.6	7.84-7.80	123.0	7.47	122.5
δ(51)	-	160.3	-	161.0	-	160.4
δ(CH)	5.94	93.9	5.84	91.0	5.38	89.9
δ(C <sub>q</sub> )	-	128.4	-	128.7	-	127.6
δ(NH <sub>2</sub> )	8.15	-	-	-	-	-
δ(12)	8.39	147.9	7.84-7.80	145.9	7.34	145.3
δ(22)	6.49	117.2	6.26	111.6	5.82	110.7
δ(32)	7.00	135.1	7.08-7.01	134.6	6.77	133.9
δ(42)	6.89	122.4	6.67	122.5	6.22	122.2
δ(52)	-	154.0	-	158.9	-	158.5
δ(ZnCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-	-	0.30	-1.9	-0.24 <sup>a</sup>	-2.4 <sup>a</sup>
δ(ZnCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-	-	1.25	12.9	-	-

<sup>a</sup> ZnCH<sub>3</sub>

In benzolischer Lösung kann NMR-spektroskopisch für das freie Amin **20** kein Enamin-Imin-Gleichgewicht beobachtet werden.<sup>[15]</sup> Die NMR-Parameter der zinkierten Verbindungen **21**

und **22** unterscheiden sich nicht wesentlich davon. In beiden Fällen wird das Enamin-Tautomer durch Brückenbindungen an die Pyridyl-Stickstoffatome stabilisiert. Bei Verbindung **20** sind dies Wasserstoffbrücken  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  und bei den Verbindungen **21** und **22** koordinative N-Zn-Bindungen. Die negative Ladung wird innerhalb des Liganden hauptsächlich über den *cis*-Pyridyl-Substituenten delokalisiert, was sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment in einer Hochfeld-Verschiebung für C22 um etwa 10 ppm ausdrückt. Diese Tendenz ist vergleichbar mit den Resonanzen der Azaallyl-Verbindung **10**. Das quartäre Kohlenstoffatom weist Resonanzen auf, die typisch sind für aromatische Verschiebungen.



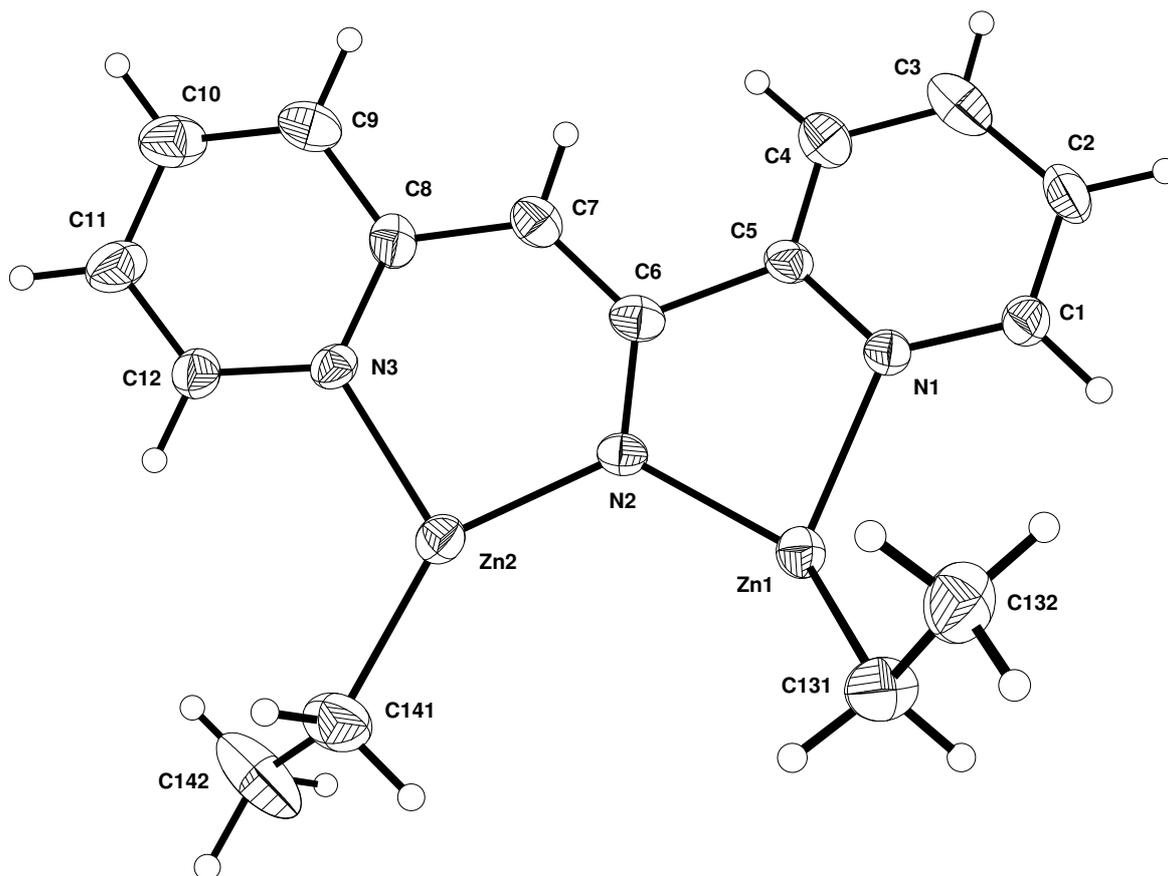
R = H (**20**), ZnEt (**21**), ZnMe (**22**)

**Abbildung 2.30:** Nummerierungsschema für die Zuordnung der NMR-Parameter aus Tabelle 2.11.

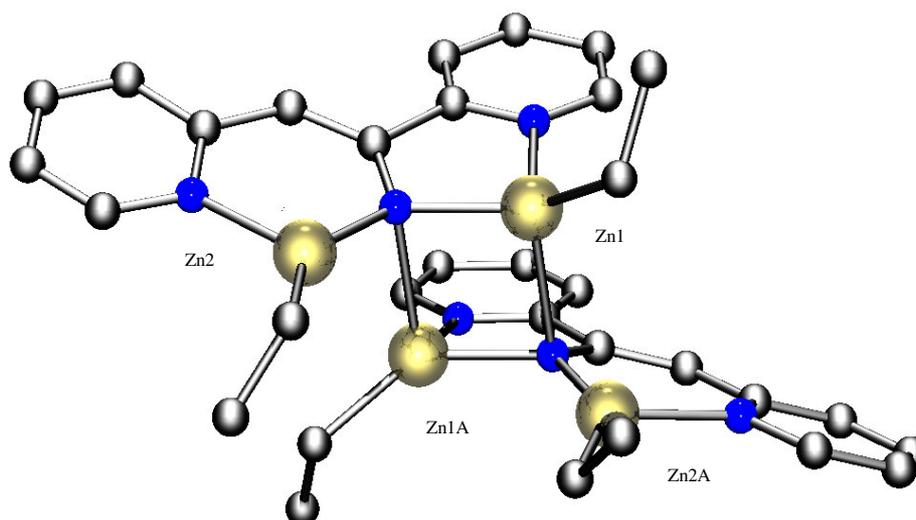
#### 2.2.6.4 Molekülstrukturen

Die asymmetrische Einheit und die Nummerierung der Atome von Komplex **21** sind Abbildung 2.31 zu entnehmen. Beide Zinkatome des Monomers binden an das Imid-Stickstoffatom N2 und werden über zusätzliche Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen fixiert, was zur Ausbildung eines fast planaren Moleküls führt. Im Festkörper liegt Verbindung **21** als Dimer mit einer kristallographischen  $C_2$ -Achse ( $-x, -y, z$ ) vor. In Abbildung 2.32 findet sich ein Kugel-Stab-Modell des Dimers. In Verbindung **20** wird ein isoliertes Enamin-Fragment mit charakteristischen C-C-Einfachbindungen zu den Pyridyl-Substituenten beobachtet.<sup>[15]</sup> In Komplex **21** hingegen ist die negative Ladung des Liganden teilweise über die benachbarten Pyridyl-Fragmente delokalisiert, was sich in einer Verkürzung der N2-C6-Bindungslänge des Imid-Fragments (**20**: 137.8 pm,<sup>[15]</sup> **21**: 134.2 pm) und einer Verlängerung der C6-C7-Doppelbindung (**20**: 129.5 pm,<sup>[15]</sup> **21**: 138.1 pm) ausdrückt. Die C7-C8-Bindungslänge von **21** weist mit 141.7 pm einen multiplen Bindungscharakter auf und legt die Delokalisierung der negativen Ladung in das Pyridyl-Fragment nahe. Dies schwächt die Aromatizität des Pyridyl-Substituenten und führt zu Vergrößerungen der Bindungslängen innerhalb des Heterozyklus.

Bei der Bildung des Dimers fungieren Zn1 und N2 als verbrückende Atome, wobei das verbrückende Zn1-Atom tetraedisch koordiniert ist und sich das Zn2-Atom in einer trigonal



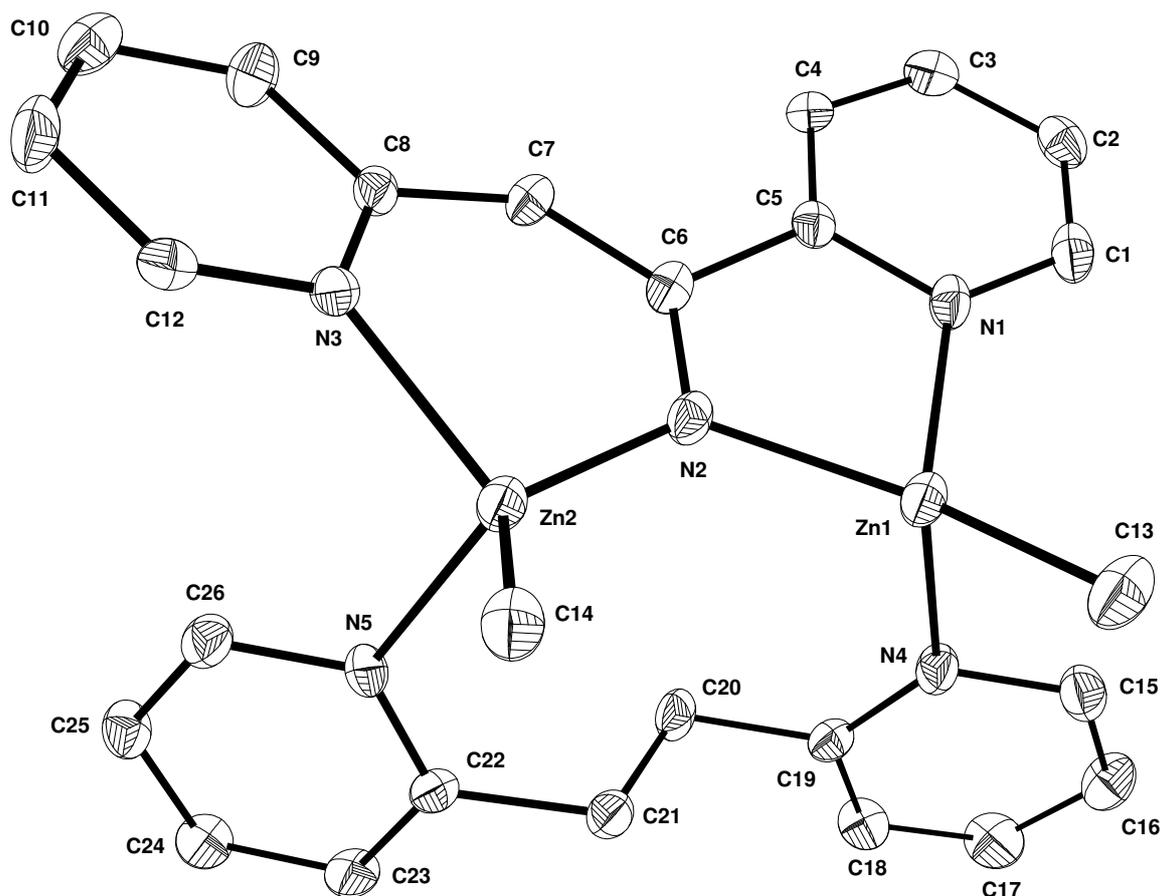
*Abbildung 2.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der asymmetrischen Einheit von 21. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.*



*Abbildung 2.32: Kugel-Stab-Modell des Dimers von Komplex 21 (Zink: gold; Stickstoff: blau; Kohlenstoff: schwarz).*

planaren Umgebung befindet. Aufgrund der erhöhten elektrostatischen Anziehung sind die Zn1-N2- und Zn2-N2-Bindungen (200.0 bzw. 192.5 pm) zum Imid-Stickstoffatom kürzer als die Zn1-N1- und Zn2-N3-Bindungen (209.0 bzw. 204.9 pm) zu den Pyridyl-Stickstoffatomen. Der intermolekulare Zn1-N2'-Abstand ist mit 225.4 pm relativ groß und kann als Wechselwirkung zwischen dem besetzten p-Orbital des Stickstoffatoms mit dem leeren p-Orbital des Zinkatoms interpretiert werden. Der nicht bindende trans-annulare Zn1 $\cdots$ Zn1'-Abstand ist mit 290.4 pm kleiner als der Zn1 $\cdots$ Zn2-Abstand mit 305.24 pm.

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome von Komplex **22'** sind Abbildung 2.33 zu entnehmen. In Tabelle 2.12 finden sich ausgewählte Bindungsparameter der Komplexe **21** und **22'**. Die einander entsprechenden Bindungen finden sich in derselben Zeile, die Parameter für das koordinierte 1,2-Dipyridylethan **11** treten nur bei Verbindung **22'** auf.



**Abbildung 2.33:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Komplex **22'**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

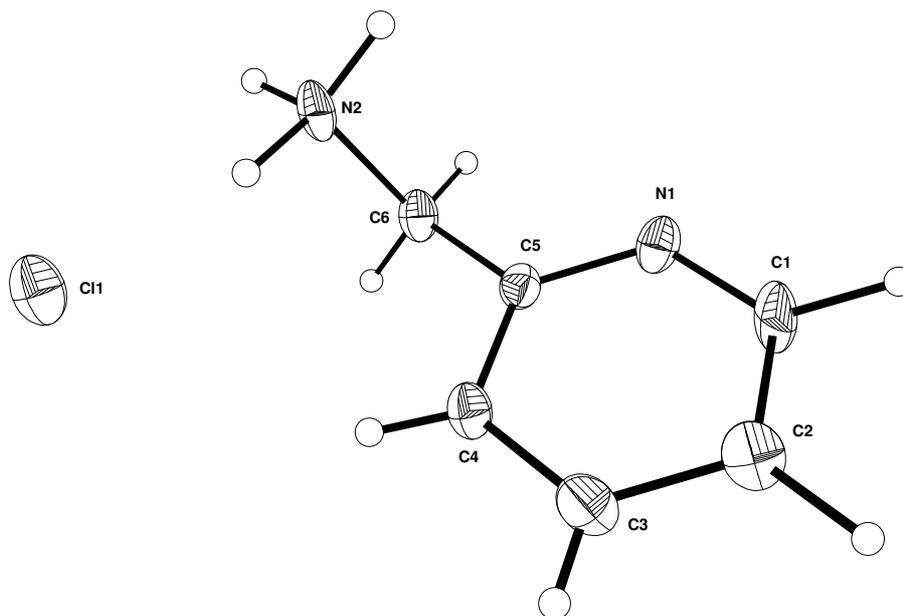
In Komplex **22'** treten die Effekte der Delokalisierung der negativen Ladung des Liganden über die benachbarten Pyridyl-Fragmente noch deutlicher hervor. So ist die Verkürzung der N2-C6-Bindungslänge des Imid-Fragments mit 130.4 pm sogar noch um etwa 4 pm kürzer als in Komplex **21** und die Verlängerung der C6-C7-Doppelbindung ist mit 141.4 pm um etwa 3 pm größer. Durch die Koordination von Verbindung **11** ändert sich die Bindungssituation für das Zn2-Atom, welches nun nicht mehr trigonal planar, sondern verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Das Liganden-Fragment weist wie auch bei Komplex **21** eine nahezu planare Struktur auf, wohingegen die koordinierte Verbindung **11** in einem Winkel von etwa 95° zu dieser Ebene steht. Die Zn-N-Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen (Zn1-N4 225.2 pm; Zn2-N5 224.4 pm) der koordinierten Verbindung **11** sind um 15 bis 20 pm länger als die intramole-

kularen Bindungen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen (Zn1-N1 209.9 pm; Zn2-N3 204.7 pm). Die Bindungsparameter des koordinierten 1,2-Dipyridylethans **11** unterscheiden sich nicht signifikant von der nicht koordinierten Verbindung.

Die Molekülstruktur und die Nummerierung der Atome sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **24** finden sich in Abbildung 2.34. Das Chlorid-Anion befindet sich in einem Abstand von 316.7 pm zum N2-Atom und 219.7 pm zum nächsten Proton der Ammonium-Gruppe. Im Festkörper werden jeweils zwei Liganden von einem Chloratom verbrückt.

**Tabelle 2.12:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] der Komplexe **21** und **22'**.

<b>21</b>		<b>22'</b>	
Zn1-N1	209.0(5)	Zn1-N1	209.9(5)
Zn1-N2	200.0(4)	Zn1-N2	195.5(4)
Zn1-N2'	225.4(4)	Zn1-N4	225.2(5)
Zn2-N2	192.5(5)	Zn2-N2	195.0(5)
Zn2-N3	204.9(4)	Zn2-N3	204.7(4)
Zn1-C131	198.1(6)	Zn1-C13	197.8(5)
Zn2-C141	197.4(8)	Zn2-C14	198.1(6)
		Zn2-N5	224.4(5)
N2-C6	134.2(7)	N2-C6	130.4(7)
N1-C1	132.4(7)	N1-C1	134.5(7)
N1-C5	133.3(7)	N1-C5	136.2(7)
C1-C2	138(1)	C1-C2	136.4(8)
C2-C3	140(1)	C2-C3	138.9(8)
C3-C4	136.3(9)	C3-C4	137.9(8)
C4-C5	134.9(8)	C4-C5	137.0(8)
C5-C6	156.6(8)	C5-C6	153.9(8)
C6-C7	138.1(8)	C6-C7	141.4(7)
C7-C8	141.7(8)	C7-C8	143.0(8)
C8-C9	141.5(8)	C8-C9	143.4(7)
C9-C10	136.4(9)	C9-C10	135.1(8)
C10-C11	136(1)	C10-C11	138.2(8)
C11-C12	133.7(8)	C11-C12	136.8(8)
N3-C8	136.9(7)	N3-C8	134.8(7)
N3-C12	135.9(7)	N3-C12	135.7(7)
		N4-C19	134.6(7)
		N4-C15	135.8(7)
		N5-C22	133.4(7)
		N5-C26	134.7(6)
		C15-C16	136.4(8)
		C16-C17	136.4(9)
		C17-C18	137.4(8)
		C18-C19	137.5(8)
		C19-C20	150.4(8)
		C20-C21	153.8(9)
		C21-C22	150.6(7)
		C22-C23	138.7(8)
		C23-C24	138.3(7)
		C24-C25	136.3(8)
		C25-C26	136.7(8)



**Abbildung 2.34:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **24**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: N1-C5 132.0(6), N1-C1 133.8(9), N2-C6 148.3(8), C1-C2 139(1), C2-C3 136.4(7), C3-C4 139(1), C4-C5 140(1), C5-C6 150.3(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C5-N1-C1 119.0(7), N1-C1-C2 123.1(7), C3-C2-C1 117.6(8), C2-C3-C4 120.3(9), C3-C4-C5 118.1(8), N1-C5-C4 121.8(8), N1-C5-C6 119.4(7), C4-C5-C6 118.8(6), N2-C6-C5 112.2(5).

## 2.3 Abhängigkeit der oxidativen C-C-Kupplung von Metallierungsreagenzien, aliphatischer Kettenlänge und Ankeratom

### 2.3.1 Triethylgallan als Metallierungsreagenz

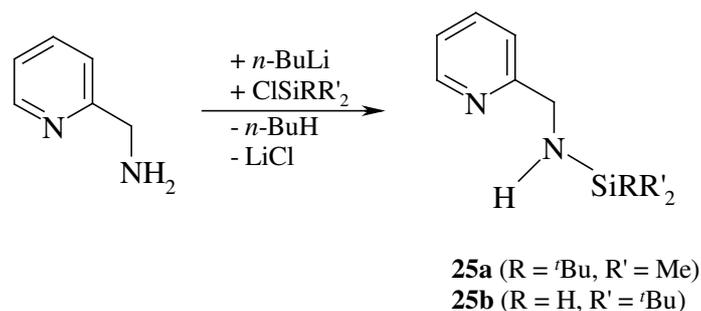
Oxidative C-C-Kupplungen von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen gelingen quantitativ mit Hilfe von metallorganischen Reagenzien wie beispielsweise Dimethylzink und Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannandiyl (siehe Schema 2.7).<sup>[1,2]</sup> Substituiert man 2-Pyridylmethyl durch Benzyl, so kann bei identischen Reaktionsbedingungen keine C-C-Kupplung beobachtet werden, wie auch bei der Umsetzung von 3-Pyridylmethylaminen.<sup>[2,3]</sup> Während die Größe des am Zinkatom gebundenen Restes die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, spielt der Substituent am Amid-Stickstoffatom nur die Rolle einer Schutz-Gruppe. Sein sterischer Anspruch hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Reaktion, aber sein Fehlen (Ersatz durch ein Wasserstoffatom) führt zu unübersichtlichen Produktgemischen.<sup>[4]</sup> Folgende Faktoren beeinflussen maßgeblich die oxidative C-C-Kupplungsreaktion:

- Normalpotential  $E_0(M/M^{n+})$  des Metalls
- Sterischer Anspruch des am Metall gebundenen Substituenten
- Reaktionstemperatur
- Vorhandensein des Pyridyl-Substituenten

So verlaufen die oxidativen C-C-Kupplungsreaktionen mit Zinn(II)-Verbindungen [ $E_0(\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}) = -0.137 \text{ V}$ ]<sup>[5]</sup> bereits bei Raumtemperatur, während man bei Verwendung von Dialkylzink [ $E_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.7626 \text{ V}$ ]<sup>[5]</sup> bei erhöhter Temperatur arbeiten muss. Bei der Magnesierung [ $E_0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2.356 \text{ V}$ ]<sup>[5]</sup> beobachtet man hingegen keine Metallabscheidung und die Bildung des Bisamids.<sup>[2]</sup> Zur weiteren Untersuchung dieser Reaktion wird als Metallierungsreagenz Triethylgallan [ $E_0(\text{Ga}/\text{Ga}^{3+}) = -0.529 \text{ V}$ ]<sup>[5]</sup> gewählt, das bezüglich seines edlen Charakters zwischen Zinn und Zink anzusiedeln ist.

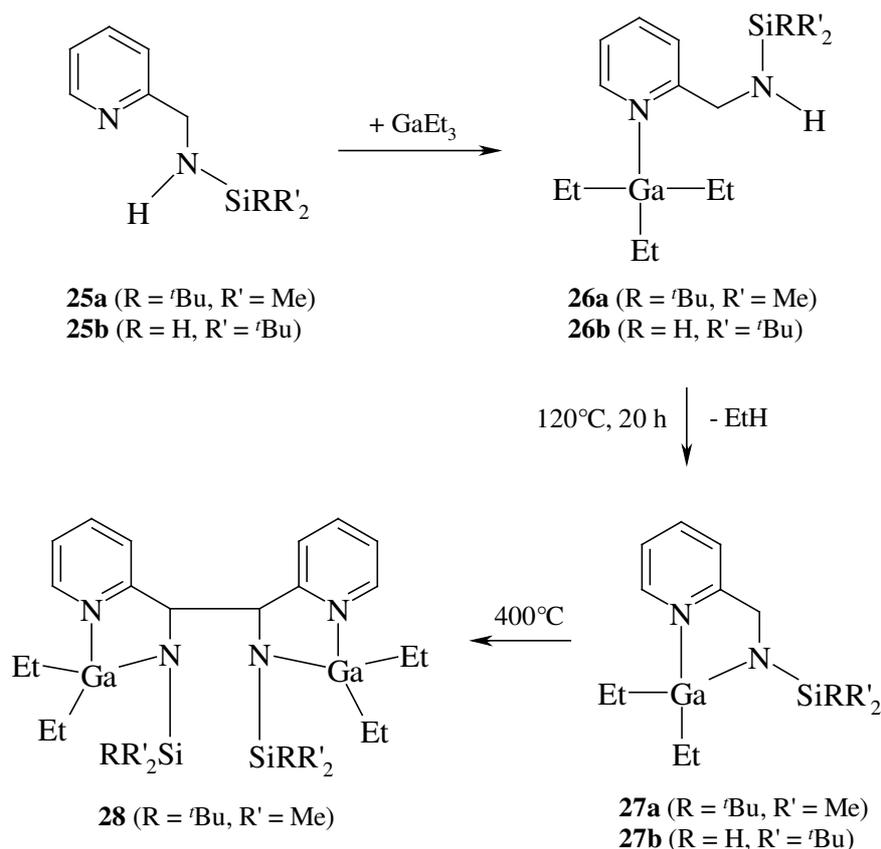
#### 2.3.1.1 Synthese

Für die Umsetzungen von Triethylgallan mit 2-Pyridylmethylamin wurden (2-Pyridylmethyl)-(tert-butyl)dimethylsilylamin **25a**<sup>[1]</sup> und (2-Pyridylmethyl)-di(tert-butyl)silylamin **25b**<sup>[6]</sup> gewählt. Die Synthese erfolgt durch Lithiierung des 2-Pyridylmethylamins und anschließender Metathesereaktion mit dem entsprechenden Chlorsilan (Schema 2.23).



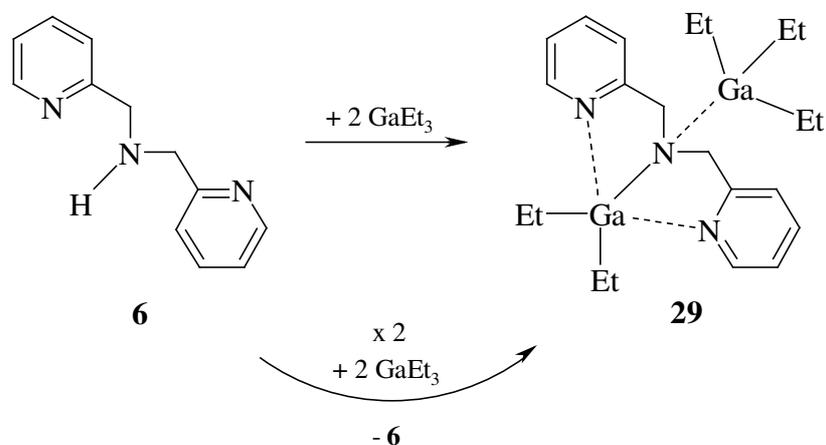
**Schema 2.23:** Synthese der Silyl geschützten 2-Pyridylmethanamine **25a** und **25b**.

Die Umsetzung von Triethylgallan<sup>[7]</sup> mit *N*-Silyl substituierten 2-Pyridylmethanaminen ergibt zunächst quantitativ das Additionsprodukt **26** entsprechend Schema 2.24. Sowohl [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino]triethylgallan (**26a**) als auch [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamino]triethylgallan (**26b**) fallen als rote Öle an. Beim Erhitzen dieser Koordinationsverbindungen in Toluol für zwanzig Stunden unter Rückfluss beobachtet man die Metallierung der Amin-Funktion und die Entwicklung von Ethan. Der vollständige Umsatz kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach dem Abdestillieren aller bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen Bestandteile bleibt ein rotes Öl der Verbindungen [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]diethylgallan (**27a**) als auch [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamido]diethylgallan (**27b**) zurück. Am Beispiel von **27a** wird die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen untersucht. Da selbst bei 120°C in Toluol keine C-C-Kupplungsreaktion zu beobachten ist, wird **3a** in Substanz auf etwa 400°C erhitzt. Dabei entweicht wieder Ethan, während im Rückstand neben dem Edukt (2-Pyridylmethyl)-(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **25a** auch das C-C-Kupplungsprodukt *N,N'*-Bis(diethylgallyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]ethan (**28**) nachgewiesen werden kann. Diese Experimente zeigen bereits eine im Vergleich zu den Zinn(II)- und Zink(II)-Verbindungen verminderte Reaktivität der Ga(III)-Verbindungen, die sich auf der Basis der kinetischen Kontrolle erklären lässt. Während bei den Zinn(II)- und Zink(II)-Verbindungen verfügbare Koordinationslücken vorhanden sind, ist das Galliumatom durch die Koordination der Aminobasen koordinativ abgesättigt und neigt deswegen erst bei erhöhter Temperatur zu Metallierungsreaktionen. Eine weitere Metallierungsreaktion an der Methylen-Gruppe, die für die C-C-Kupplung obligatorisch ist, tritt sogar erst bei noch drastischeren Reaktionsbedingungen auf.



**Schema 2.24:** Synthese der Koordinationsverbindungen **26a** und **26b**, die bei erhöhter Temperatur zu den metallierten Verbindungen **27a** und **27b** reagieren. Zur Bildung des C-C-Kupplungsproduktes **28** werden Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  benötigt.

Die Übertragung der bereits für die Metallierung von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit Dimethylzink untersuchten Reaktionen (siehe Kapitel 2.2) auf das hier untersuchte System führt zu einem unerwarteten Produkt.



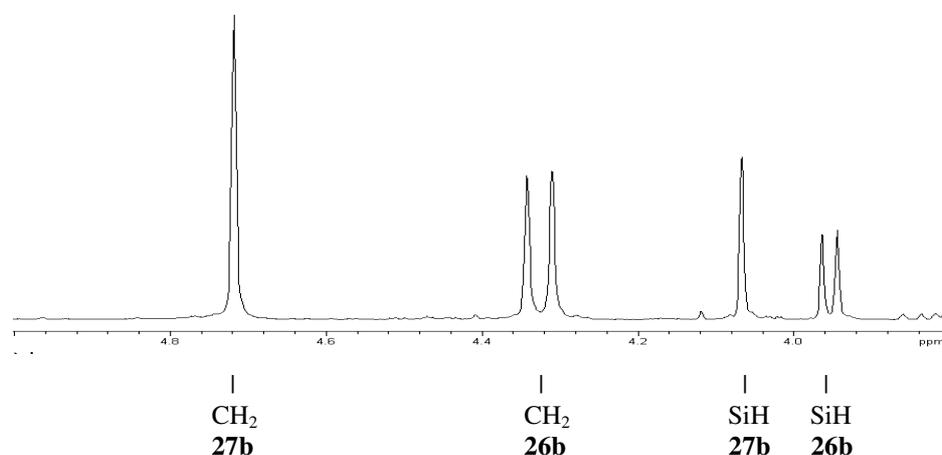
**Schema 2.25:** Bildung von Verbindung **29** bei der 1:1 und 1:2 Umsetzung von **6** mit Triethylgallan.

Bei der Umsetzung des Amins **6** mit Triethylgallan bildet sich bereits bei Raumtemperatur entsprechend Schema 2.25 sofort *N*-Triethylgallyl[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylgallan (**29**). Selbst bei einem äquimolaren Umsatz der beiden Edukte lässt sich nur dieses 1:2-Reaktionsprodukt nachweisen, nicht umgesetztes Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** bleibt dann in Lösung zurück.

### 2.3.1.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-spektroskopischen Parameter der Verbindungen **25** bis **28** sind in Tabelle 2.13 aufgelistet (zur Nummerierung der Atome siehe Abbildung 2.11). Die verschiedenen Silyl-Gruppen üben erwartungsgemäß einen nur geringen Einfluss auf den 2-Pyridylmethyl-Substituenten aus. Die Deprotonierung der Amino-Gruppe führt besonders für Pyr 1 und Pyr 4 zu einer Hochfeld-Verschiebung der Resonanzen. Die Koordination des Triethylgallans an die Amino-Gruppe führt zu einer beachtlichen Tieffeld-Verschiebung des Wasserstoffatoms Pyr 4. Am eindeutigsten lassen sich diese Verbindungen auf der Basis der Verschiebungen der H6-Protonen zuordnen. Auch bei den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen zeichnen sich ähnliche Trends ab, wobei eine deutliche Änderung nur bei dem Kohlenstoffatom C6 deutlich wird. Die Deprotonierung der Amino-Gruppe führt bei den Verbindungen **27a** und **27b** zu einer Hochfeld-Verschiebung von etwa 6 ppm im  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment.

Die Metallierungsreaktion, die beim Erhitzen von Verbindung **26** eintritt, lässt sich gut NMR-spektroskopisch verfolgen. Abbildung 2.35 zeigt den charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR-Bereich von  $\delta = 3.8$  bis  $\delta = 5.0$ , in dem die koordinierte Verbindung **26b** und die metallierte Verbindung **27b** nebeneinander beobachtet werden können.



**Abbildung 2.35:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der koordinierten Verbindung **26b** (Dubletts) und der metallierten Verbindung **27b** (Singulets) im charakteristischen Bereich von  $\delta = 3.8$  bis  $\delta = 5.0$ .

Die nicht metallierte Verbindung **26b** ist eindeutig anhand der Dubletts zu identifizieren. Bei  $\delta = 4.32$  beobachtet man das Dublett der Methylen-Gruppe, die mit dem Proton der Amin-Funktion koppelt ( $^3J = 8.6$  Hz). Das Dublett bei  $\delta = 3.95$  entsteht dagegen durch die Kopplung der SiH-Gruppe mit der Amin-Funktion ( $^3J = 4.9$  Hz). Nach der Metallierung und der Abstraktion des Protons der Amino-Gruppe sind für die Methylen-Gruppe bzw. die SiH-Funktion von Verbindung **27b** keine Kopplungen (Singuletts bei  $\delta = 4.72$  bzw. bei  $\delta = 4.07$ ) mehr zu beobachten.

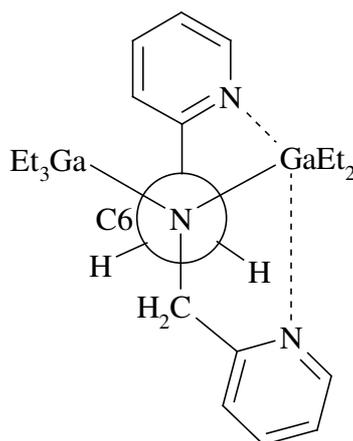
**Tabelle 2.13:** NMR-Parameter der Verbindungen mit dem (2-Pyridylmethyl)(tert-butyl dimethylsilyl)amino-Substituenten (**25a**, **26a**, **27a**, **28**) und dem (2-Pyridylmethyl)di(tert-butyl)silylamino-Substituenten (**25b**, **26b**, **27b**). Verschiebungen [ppm] in  $[D_6]$ -Benzol.

	<b>25a</b> <sup>[1]</sup>	<b>25b</b> <sup>[6]</sup>	<b>26a</b>	<b>26b</b>	<b>27a</b>	<b>27b</b>	<b>28</b>
<b><sup>1</sup>H</b>							
$\delta(\text{Pyr } 1)$	8.47	8.44	8.36	8.35	7.76	7.81	7.70
$\delta(\text{Pyr } 2)$	6.68	6.69	6.58	6.59	6.54	6.58	6.29
$\delta(\text{Pyr } 3)$	7.17	7.16	7.17	7.00	6.97	7.03	6.76
$\delta(\text{Pyr } 4)$	7.06	7.01	7.40	7.46	6.58	6.64	6.54
$\delta(\text{CH}_2)$	4.09	4.20	4.19	4.32	4.62	4.72	4.22
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	0.87	1.03	0.90	1.01	1.10	1.20	1.11
$\delta(\text{SiMe})$	0.01	-	-0.02	-	0.23	-	-0.31/-0.43
$\delta(\text{SiH})$	-	4.06 <sup>a</sup>	-	3.95 <sup>b</sup>	-	4.07	-
$\delta(\text{GaCH}_2\text{Me})$	-	-	0.68	0.66	0.60	0.62	0.58
$\delta(\text{GaCH}_2\text{Me})$	-	-	1.33	1.32	1.19	1.24	0.97
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>							
$\delta(\text{Pyr } 1)$	148.9	149.0	147.6	147.5	143.9	144.2	144.5
$\delta(\text{Pyr } 2)$	121.0	121.1	122.2	122.8	122.1	122.0	121.8
$\delta(\text{Pyr } 3)$	135.7	135.4	138.6	138.7	138.2	138.2	137.9
$\delta(\text{Pyr } 4)$	120.5	120.7	121.9	122.0	121.6	121.3	121.4
$\delta(\text{Pyr } 5)$	163.2	162.3	164.6	164.1	164.8	164.2	167.1
$\delta(\text{CH}_2)$	48.2	50.8	46.2	48.9	54.5	54.4	59.9
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	18.5	20.1	18.3	20.0	20.4	21.2	19.2
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	26.3	28.1	26.2	27.9	27.6	29.4	28.0
$\delta(\text{SiMe})$	-5.0	-	-5.3	-	-4.1	-	-1.4/-2.6
$\delta(\text{GaCH}_2\text{Me})$	-	-	4.5	4.5	5.5	4.7	4.0
$\delta(\text{GaCH}_2\text{Me})$	-	-	11.1	11.1	10.6	10.8	9.6
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}</b>							
$\delta(\text{Si})$	9.0	11.3	10.8	13.3	4.4	6.5	4.8
$^1J(\text{Si,H})$	-	188.2	-	190.5	-	191.0	-

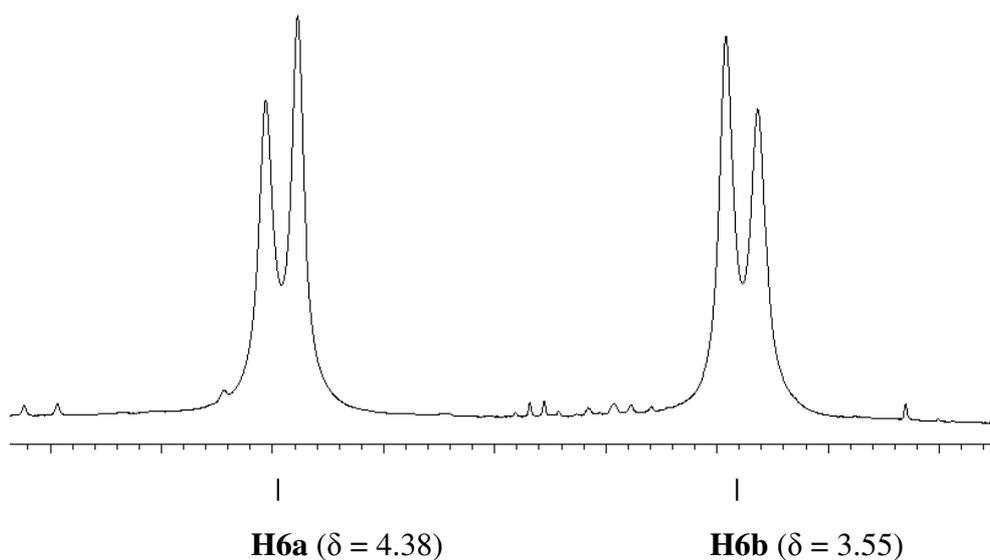
<sup>a)</sup> Amino-Gruppe:  $\delta(\text{NH}) = 1.53$ ,  $^3J(\text{HSiNH}) = 4.8$  Hz. <sup>b)</sup>  $^3J(\text{HSiNH}) = 4.9$  Hz, NH-Gruppe nicht beobachtbar.

In den NMR-Spektren von **29** beobachtet man drei chemisch verschiedene Ethyl-Gruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:3. Auch bei den beiden Protonen an C6 ist die chemische Äquivalenz aufgehoben, so dass ein Spektrum vom AB-Typ beobachtet wird. Diese Spektren belegen, dass Verbindung **29** auch in Lösung wie angegeben vorliegt; Dissoziationsprozesse und die Inversion des amidischen Stickstoffatoms mit einer GaEt<sub>3</sub>-Wanderung zur anderen

Molekülseite sind sehr langsam auf der NMR-Zeitskala. Dadurch weisen die beiden Ethyl-Gruppen der  $\text{GaEt}_2$ -Einheit und die beiden H-Kerne an C6 verschiedene chemische Umgebungen auf: Während der eine Substituent auf derselben Seite wie das  $\text{GaEt}_3$ -Fragment liegt, befinden sich die anderen Reste auf der Seite der Pyridyl-Gruppen. Die in Abbildung 2.36 gezeigte Newman-Projektion verdeutlicht diese Situation, während in Abbildung 2.37 das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der an C6 gebundenen Protonen wiedergegeben ist.



**Abbildung 2.36:** Die Newman-Projektion entlang der N2-C6-Bindung verdeutlicht die chemisch verschiedene Umgebung für die beiden Protonen am C6-Atom.



**Abbildung 2.37:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom AB-Typ der Protonen am C6-Atom. Eine eindeutige Zuordnung von H6a ( $\delta = 4.38$ ) und H6b ( $\delta = 3.55$ ) ist nicht möglich [ $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.1 \text{ Hz}$ ].

### 2.3.1.3 Molekülstrukturen

Den dargestellten Verbindungen **25** bis **28** ist das 2-Pyridylmethylamido-Fragment gemeinsam. In Tabelle 2 werden die Bindungsparameter dieser Substituenten der Verbindungen  $[(\mathbf{25b})_2\text{LiCl}]_2$ ,<sup>[6]</sup> **28** und **29** aufgelistet. Dabei wird unabhängig von der in den Abbildungen 2.38 und 2.39 gewählten Nummerierung das in Abbildung 2.11 vorgestellte Nummerierungsschema verwendet, das auch bei der Diskussion der NMR-Spektren verwendet wird. Die Pyridyl-Gruppen ähneln sich unabhängig vom koordinierten Lithium- oder Galliumatom. Überraschenderweise gleichen sich auch die N2-Si2-Bindungslängen von  $[(\mathbf{25b})_2\text{LiCl}]_2$ <sup>[6]</sup> und **28**, obwohl bei dem C-C-Kupplungsprodukt die anionische Ladung auf dem Atom N2 zu einer Bindungsverkürzung führen sollte.

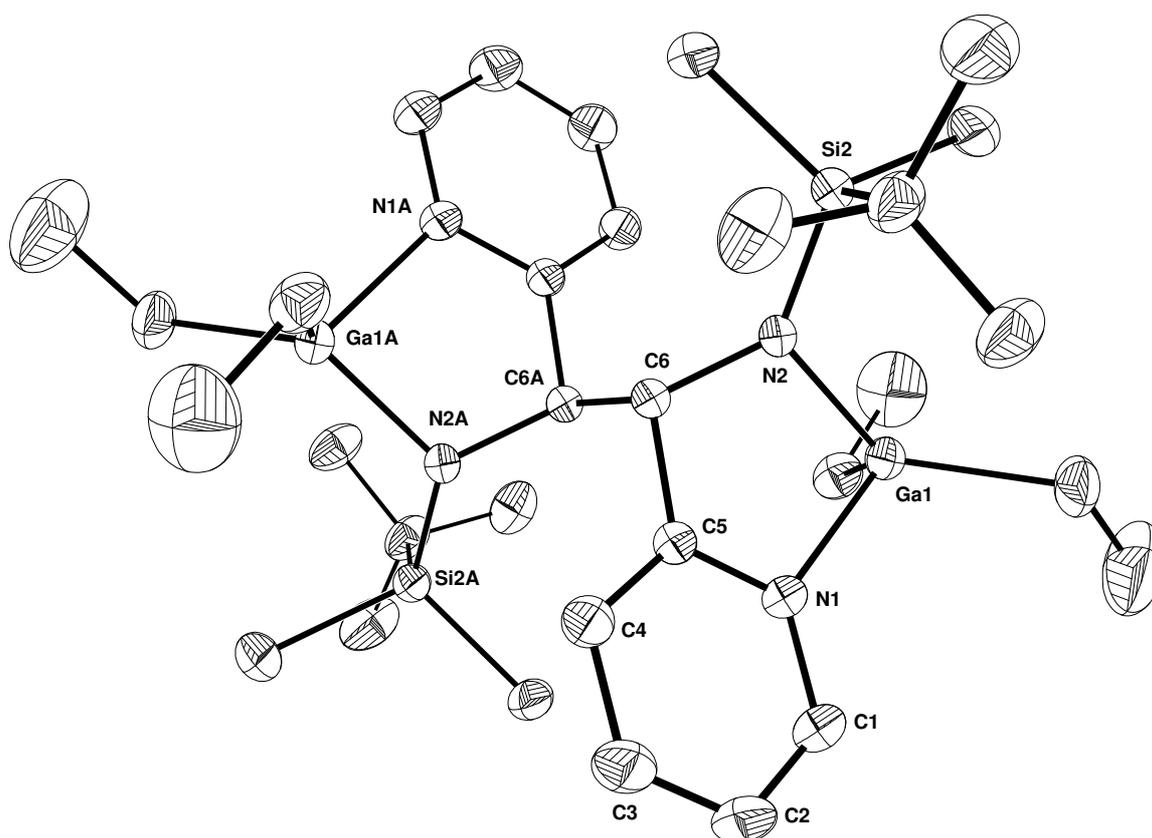
**Tabelle 2.14:** Mittelwerte der charakteristischen Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der 2-Py-CH<sub>2</sub>-N-Fragmente von  $[(\mathbf{25b})_2\text{LiCl}]_2$ ,<sup>[6]</sup> **28** und **29**; die Nummerierung der Atome ist in Abbildung 2.11 angegeben. Bei N1 handelt es sich um das Pyridylstickstoffatom, N2 ist das Amidstickstoffatom.

	$[(\mathbf{25b})_2\text{LiCl}]_2$ <sup>[6]</sup>	<b>28</b>	<b>29</b>
N1-C1	134.2	134.5	132
N1-C5	134.9	134.3	136
C1-C2	137.6	137.6	137
C2-C3	136.3	136.9	136
C3-C4	136.8	138.7	138
C4-C5	138.3	139.5	140
C5-C6	149.3	152.3	154
C6-N2	142.7	146.9	148
N2-Si	171.5	171.6	-
Ga1-N1	210.0 <sup>a</sup>	208.0	225
Ga1-N2	-	193.3	205
Si-N2-C6	124.4	120.2	107 <sup>b</sup>
N2-C6-C5	113.4	109.2	111
N1-C5-C6	117.1	114.6	116

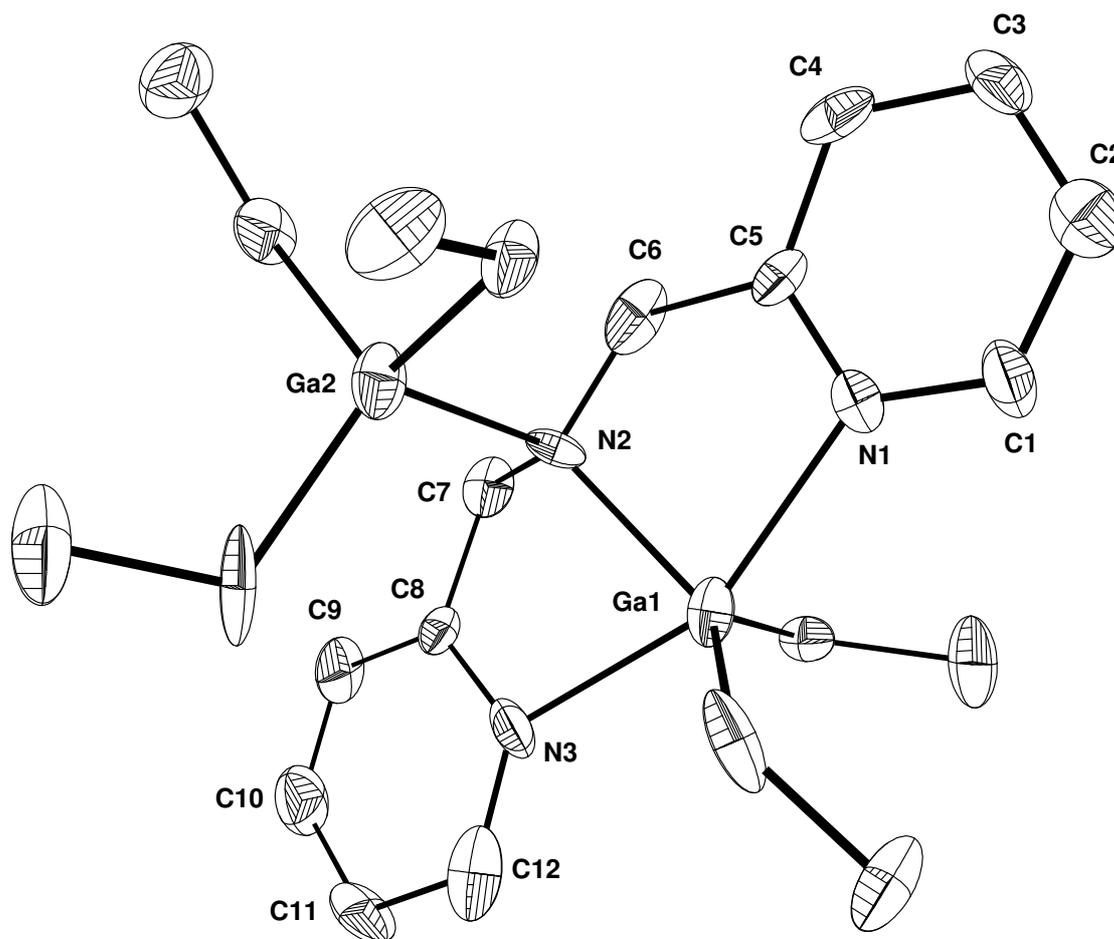
<sup>a)</sup> Li1-N1-Bindungslänge. <sup>b)</sup> C6-N2-C7-Bindungswinkel.

Das Amin **25b** kann als Ligand an Lithiumchlorid kristallisiert und isoliert werden. Dabei beobachtet man das zentrosymmetrische Dimer  $[(\mathbf{25b})_2\text{LiCl}]_2$ , wobei das Amin als einzähniger über die Pyridyl-Base gebundener Ligand auftritt. Die Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei Chlor- und zwei Stickstoffatomen mit Bindungslängen von 236 bzw. 210 pm umgeben.<sup>[6]</sup> Die Li-Cl-Abstände nehmen fast dieselben Werte an wie im  $[(\text{THF})_2\text{LiCl}]_2$ ,<sup>[8]</sup> was auf einen vergleichbaren sterischen Anspruch der koordinierten Amine **25b** und der THF-Moleküle schließen lässt. Im Vergleich zu der metallierten Verbindung **28** sind hier am freien Amin die C5-C6- und C6-N2-Bindungslängen verkürzt und die Si-N2-C6- und N2-C6-C5-Bindungswinkel aufgeweitet. Im 2-Pyridylmethylammoniumchlorid **24** (siehe

Kapitel 2.2.6) liegt die C5-C6-Bindung mit 150.3 pm in demselben Bereich, wohingegen die N2-C6-Bindungslänge mit 148.3 pm im amidischen Bereich von Verbindung **28** zu finden ist. Abbildung 2.38 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema des zentrosymmetrischen C-C-Kupplungsproduktes **28**. Das Galliumatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben. Dabei ist die Ga1-N2-Bindung mit einem Wert von 193.3 pm wegen der zusätzlichen elektrostatischen Anziehung deutlich kürzer als die Ga1-N1-Bindung zum Pyridyl-Rest (208.0 pm). Beide Stickstoffatome sind mit Winkelsummen von 359.4° für N1 und 355.4° für N2 verzerrt trigonal planar umgeben. Obwohl eine Amid-Gruppe vorliegt, bewegt sich der N2-Si2-Abstand hier mit einem Wert von 171.6 pm in derselben Größenordnung wie in dem Amin des Komplexes [(**25b**)<sub>2</sub>LiCl]<sub>2</sub> mit 171.5 pm. Auffallend groß ist der C6-C6'-Abstand von 157.0 pm, ein für diese C-C-Kupplungsprodukte charakteristischer Wert<sup>[1,2]</sup>.



**Abbildung 2.38:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **28**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome, die durch das kristallographische Inversionszentrum (1-x, -y, -z) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-N1 208.0(2), Ga1-N2 193.3(2), N2-Si2 171.6(2), N2-C6 146.9(3), C6-C6' 157.0(5); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Ga1-N2 82.96(9), Ga1-N2-Si2 125.6(1), Si2-N2-C6 120.2(2), N2-C6-C6' 113.0(2).



**Abbildung 2.39:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **29**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-N1 222(1), Ga1-N2 203(1), Ga1-N3 224(2), Ga2-N2 209(1), N2-C6 150(2), N2-C7 146(2), C5-C6 154(2), C7-C8 152(2); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Ga1-N3 156.7(6), N1-Ga1-N2 80.6(5), N3-Ga1-N2 76.1(6), C6-N2-C7 105(1), C6-N2-Ga2 107.2(9), C7-N2-Ga2 109(1), C6-N2-Ga1 108(1), C7-N2-Ga1 110(1), Ga1-N2-Ga2 116.6(6), N2-C6-C5 111(1).

Die Molekülstruktur des zweikernigen Komplexes **29** ist in Abbildung 2.39 dargestellt. Während sich das Atom Ga2 in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung befindet, weist das Galliumatom Ga1 eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationssphäre auf. Dabei befinden sich die Pyridyl-Gruppen mit einem N1-Ga1-N3-Bindungswinkel von  $156.7^\circ$  in den axialen Positionen. Wegen dieser erhöhten Koordinationszahl beobachtet man größere Ga-N-Abstände als in **28**. Die äquatoriale Ga1-N2-Bindung ist mit einem Wert von 203 pm nur geringfügig aufgeweitet, während die Abstände Ga1-N1 und Ga1-N3 mit 222 und 224 pm deutlich vergrößert sind. Diese Bindungsparameter lassen sich unter Annahme einer  $sp^2$ -Hybridisierung des Ga1-Atoms verstehen, wobei diese Orbitale die äquatorialen Bindungen ausbilden. Für die hierzu senkrecht angeordnete N1-Ga1-N3-Einheit steht am Galliumatom

nun ein  $p_z$ -Orbital zur Verfügung, das mit den Pyridyl-Basen eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung ausbildet, was sowohl die Geometrie als auch die großen Ga1-N1- und Ga1-N3-Abstände erklärt. Die Ga2-N2-Bindung ist mit 209 pm wegen der schwächeren elektrostatischen Anziehung abermals verlängert.

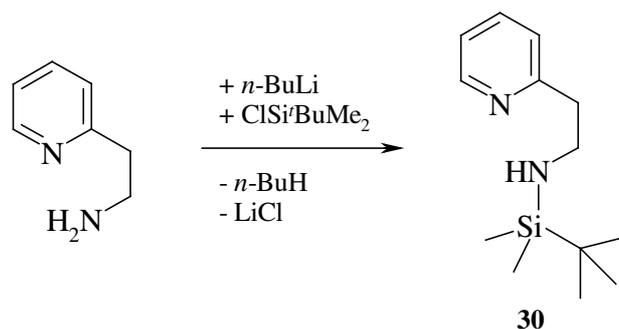
Das die zwei Galliumatome verbrückende Stickstoffatom N2 ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dieser Komplex bleibt auch in Lösung erhalten. Weder die Dissoziation in  $\text{GaEt}_3$  und  $\text{Et}_2\text{GaN}(\text{CH}_2\text{Py})_2$  noch eine Inversion von N2 mit einem damit verbundenen Seitenwechsel des Triethylgallan-Fragments ist beobachtbar. Dadurch werden die beiden an Ga1 gebundenen Ethyl-Gruppen chemisch und magnetisch unterschiedlich und führen im NMR-Spektrum zu drei verschiedenen Ethyl-Resten im Verhältnis 1:1:3.

### 2.3.2 Umsetzung von (Trialkylsilyl)(2-pyridylethyl)amin mit Dimethylzink

Durch die Substitution der Methylen-Gruppe im Liganden **6** durch eine Ethylen-Gruppe entsteht ein zweizähniger Ligand, der in der Lage ist mit einem Metallzentrum einen Sechsring zu bilden. Es soll untersucht werden, ob auch mit diesem System eine C-C-Kupplung zu verwirklichen ist. Aufgrund der Bisamid-Zwischenstufe (siehe Schema 2.7) sollte diese ebenfalls am C6-Atom erfolgen, da bei der Deprotonierung am C7-Atom die negative Ladung hier nicht delokalisiert und somit stabilisiert werden kann. Außerdem ist in einem derartigen C-C-Kupplungsprodukt die Bildung eines zentralen  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Vierrings aus sterischen Gründen nicht mehr zu erwarten.

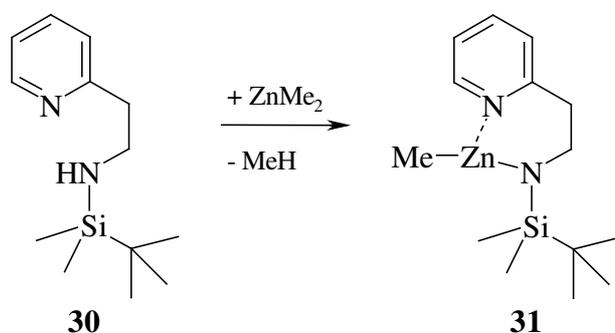
#### 2.3.2.1 Synthese

Im ersten Schritt wird eine Silyl-Schutz-Gruppe eingeführt, um unerwünschte Nebenreaktionen<sup>[4]</sup> zu vermeiden. Die Synthese erfolgt durch Lithiierung des 2-Pyridylethylamins und anschließender Metathesereaktion mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan (Schema 2.26). Man erhält das 2-Pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (**30**) in nahezu quantitativen Ausbeuten in Form eines orangegelben Öls. Im Gegensatz dazu sind die (2-Pyridylmethyl)-(trialkylsilyl)amine tief violette Öle.



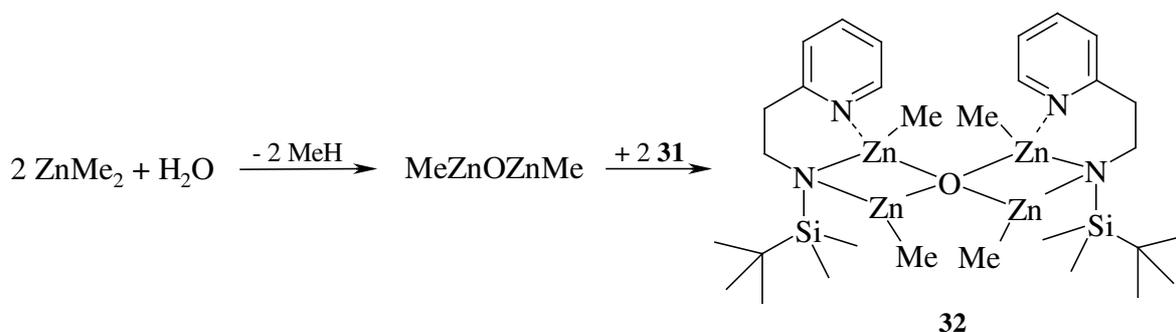
**Schema 2.26:** *Synthese des Silyl geschützten 2-Pyridylethylamins 30.*

Im nächsten Schritt setzt man Verbindung **30** äquimolar mit Dimethylzink um und erhält wie erwartet Methylzink-2-pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amid (**31**) (Schema 2.27).



**Schema 2.27:** *Darstellung von Methylzink-2-pyridylethyl(tert-butyldimethylsilyl)amid 31.*

Bei der Untersuchung der Verbindung **31** mittels Röntgenstrukturanalyse wurde ebenfalls ein Kristall einer vierkernigen Verbindung vermessen, der sich im Kristallgemisch fand. Bei dieser Verbindung Bis[methylzink-2-pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amid]bis(methylzink)oxid (**32**) handelt es sich um eine Koordinationsverbindung von zwei Molekülen **31** an ein Molekül  $\text{MeZnOZnMe}$ , welches durch Teilhydrolyse von Dimethylzink entsteht (Schema 2.28). NMR-spektroskopisch kann Verbindung **32** nicht beobachtet werden.



**Schema 2.28:** *Verbindung 32 bildet sich durch Koordination von zwei Molekülen 31 an teilhydrolysiertes  $\text{MeZnOZnMe}$ .*

Ein C-C-Kupplungsprodukt von Verbindung **31** zu isolieren bleibt erfolglos. So werden bei der Umsetzung von Verbindung **30** mit 1.5 Äquivalenten Dimethylzink und Erhitzen unter Rückfluss sowie bei Erhitzen von Verbindung **31** in Substanz nur Produktgemische beobachtet, die sich nicht isolieren lassen.

### 2.3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Aus Tabelle 2.15 können die NMR-Parameter von Verbindung **30** und **31** entnommen werden. Für die Resonanzen der Ethylen-Gruppe wird bei beiden Verbindungen im Vergleich mit den entsprechenden Methylen-Verbindungen<sup>[1]</sup> eine deutliche Hochfeld-Verschiebung beobachtet. So treten im <sup>1</sup>H-NMR-Experiment der Methylen-Verbindungen Resonanzen bei  $\delta = 4.09$  für den Liganden **25a** und  $\delta = 4.65$  für die zinkierte Verbindung auf.<sup>[1]</sup> Der Effekt der Tieffeld-Verschiebung der aliphatischen Resonanzen durch die Metallierung tritt bei Verbindung **31** nur für die Methylen-Gruppe in Nachbarschaft zur Amino-Gruppe auf. Diese Tieffeld-Verschiebung ist mit 0.37 ppm aber deutlich geringer als bei den Methylen-Verbindungen (0.56 ppm). Für die Methylen-Gruppe in Nachbarschaft zum Pyridyl-Substituenten kehrt sich der Effekt sogar ins Gegenteil um. Hier ist eine geringe Hochfeld-Verschiebung von 0.06 ppm der Resonanz nach der Metallierung zu beobachten.

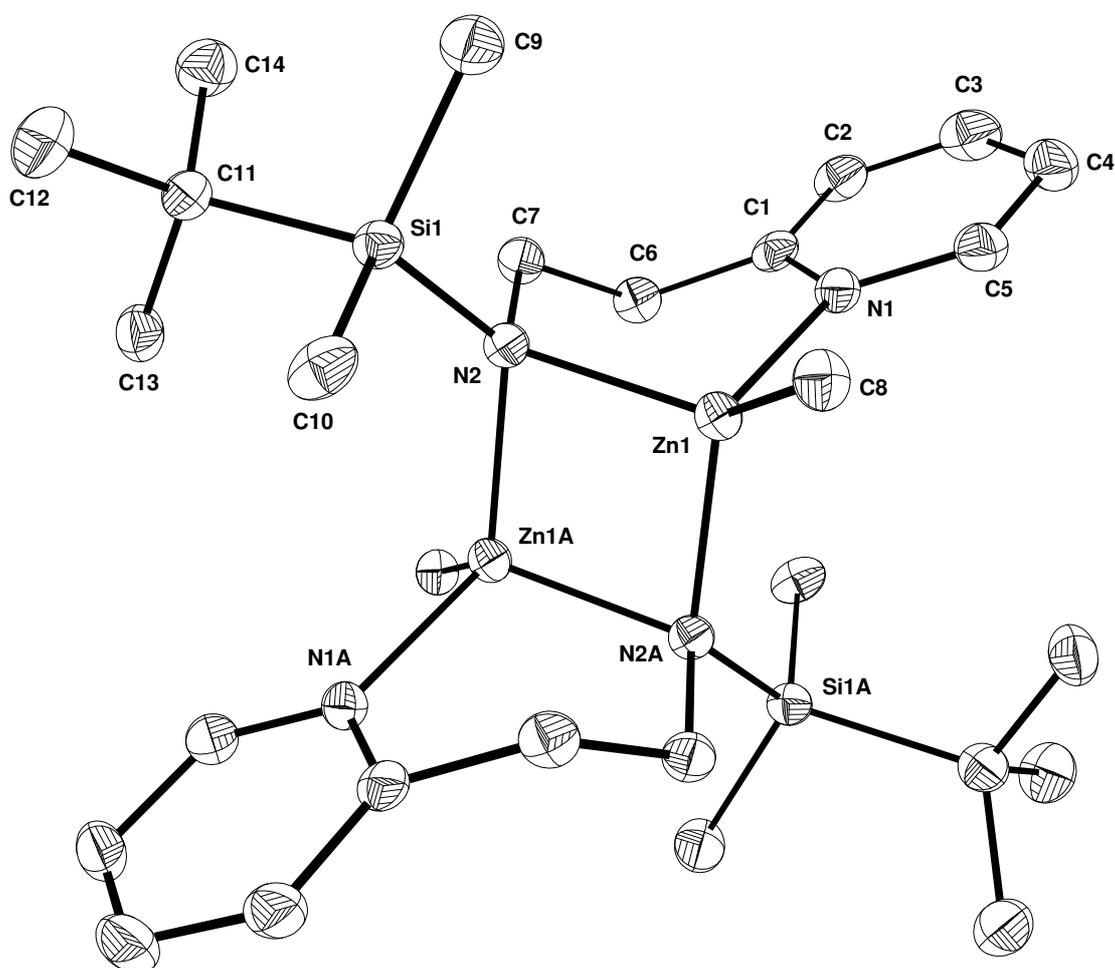
**Tabelle 2.15:** NMR-Parameter von Verbindung **30** und **31**. Verschiebungen [ppm] in [D<sub>6</sub>]-Benzol.

	<b>30</b>	<b>31</b>
<b><sup>1</sup>H</b>		
$\delta(\text{Pyr 1})$	8.43	8.13
$\delta(\text{Pyr 2})$	6.72	6.86
$\delta(\text{Pyr 3})$	7.17	7.11
$\delta(\text{Pyr 4})$	6.82	6.46
$\delta(\text{H6})$	2.75	2.69
$\delta(\text{H7})$	3.13	3.50
$\delta(\text{NH})$	0.58	-
$\delta(\text{ZnMe}_3)$	-	-0.15
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	0.84	1.15
$\delta(\text{SiMe})$	0.09	0.31
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>		
$\delta(\text{Pyr 1})$	149.4	147.8
$\delta(\text{Pyr 2})$	120.7	121.6
$\delta(\text{Pyr 3})$	135.3	138.3
$\delta(\text{Pyr 4})$	123.1	124.3
$\delta(\text{Pyr 5})$	160.8	162.8
$\delta(\text{C6})$	42.6	42.0
$\delta(\text{C7})$	43.5	46.8
$\delta(\text{ZnMe}_3)$	-	-12.0
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	18.3	20.4
$\delta(\text{SiCMe}_3)$	26.4	28.1
$\delta(\text{SiMe})$	-5.1	-2.65
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}</b>		
$\delta(\text{Si})$	7.6	7.2

### 2.3.2.3 Molekülstrukturen

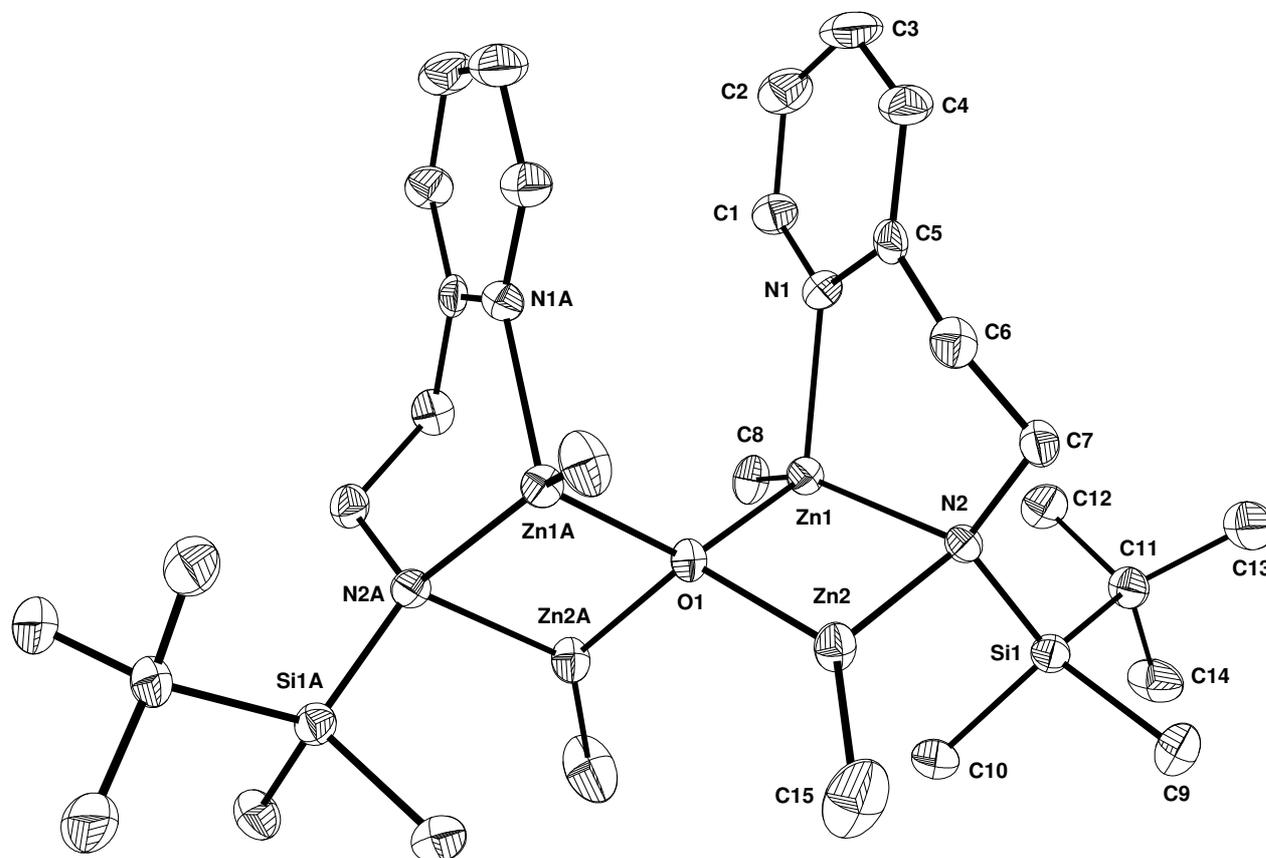
Abbildung 2.40 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **31**. Die durch Inversionssymmetrie ( $-x+1$ ,  $-y+2$ ,  $-z+1$ ) erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Wie auch bei Verbindung **7** und den Methylen-Derivaten<sup>[1]</sup>

beobachtet man einen zentralen  $Zn_2N_2$ -Vierring, dessen endozyklische Zn-N-Bindungslängen mit 209.9 pm und 212.4 pm um etwa 2.5 bis 5 pm länger sind als in Verbindung **7a**. Sowohl die Zink-Atome als auch die endozyklischen Stickstoff-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der zentrale  $Zn_2N_2$ -Vierring planar ist. Die exozyklische koordinative Bindung Zn1-N1 zum Pyridyl-Stickstoffatom liegt mit 213.1 pm in demselben Bereich wie bei Verbindung **7a**. Ebenso wie bei den entsprechenden Methylenzink- und Methylenmagnesium-Verbindungen wird hier der *trans*-Typ beobachtet, bei dem die Pyridyl-Substituenten in *trans*-Stellung zum Vierring stehen.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 2.40:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **31**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Durch Inversionssymmetrie ( $-x+1, -y+2, -z+1$ ) erzeugte Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

Aus Abbildung 2.41 ist die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **32** zu entnehmen. Atome die durch eine  $C_2$ -Achse ( $-x, y, -z+1/2$ ) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.



**Abbildung 2.41:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **32**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome die durch eine  $C_2$ -Achse ( $-x, y, -z+1/2$ ) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

Verbindung **32** entsteht aus Verbindung **31** durch den Einschub eines Moleküls Me-Zn-O-Zn-Me in den zentralen  $Zn_2N_2$ -Vierring, wobei sich zwei neue Zn-N-Zn-O-Vierringe bilden, die über das verzerrt tetraedrisch koordinierte Sauerstoff-Atom verbrückt werden. Die Zink-Sauerstoff-Bindungslängen sind mit Zn1-O1 203.9 pm und Zn2-O1 192.2 pm aufgrund der höheren elektrostatischen Anziehung kürzer als die Zink-Stickstoff-Bindungslängen Zn1-N2 207.8 pm und Zn2-N2 206.6 pm. Der transannuläre Zn1...Zn2-Abstand bleibt mit 284.97 pm fast identisch im Vergleich mit Verbindung **31** (284.63 pm). Die Zink-Atome Zn2 und Zn2A sind im Gegensatz zu den vierfach koordinierten Zink-Atomen Zn1 und Zn1A trigonal planar von einem Sauerstoff-Atom O1, einem Stickstoff-Atom N2 bzw. N2A und einem Kohlenstoff-Atom C15 bzw. C15A koordiniert. Dies hat Auswirkungen auf die

Koordinationswinkel am O1-Atom. So kommt es auf der Molekül-Seite der trigonal planar koordinierten Zink-Atome zu einer Verengung des Zn2-O1-Zn2A-Winkels auf 118.7° im Vergleich zu der Molekül-Seite mit den verzerrt tetraedrisch koordinierten Zink-Atomen mit einem Zn1-O1-Zn1A-Bindungswinkel von 131.9°.

Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindungen **31** und **32** können Tabelle 2.16 entnommen werden.

**Tabelle 2.16:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **31** und **32**.

	<b>31</b>		<b>32</b>
<i>Bindungslängen [pm]</i>		<i>Bindungslängen [pm]</i>	
Zn1-N1	213.1(2)	Zn1-N1	211.9(3)
Zn1-N2	209.9(3)	Zn1-N2	207.8(3)
Zn1-N2A	212.4(3)	Zn2-N2	206.6(3)
Zn1-Zn1A	284.63(7)	Zn1-Zn2	284.97(7)
Zn1-C8	201.3(3)	Zn1-C8	199.2(4)
Si1-N2	174.5(3)	Zn2-C15	193.4(4)
N2-C7	150.1(4)	Zn1-O1	203.9(2)
C6-C7	153.0(5)	Zn2-O1	192.2(2)
C1-C6	150.2(5)	O1-Zn2A	192.2(2)
		O1-Zn1A	203.9(2)
<i>Bindungswinkel [°]</i>		Si1-N2	173.3(3)
N2-Zn1-N2A	95.3(1)	N2-C7	146.7(5)
N2-Zn1-N1	95.93(9)	C6-C7	151.3(7)
N2A-Zn1-N1	111.86(9)	C5-C6	149.6(6)
N2-Zn1-Zn1A	48.00(7)		
N2A-Zn1-Zn1A	47.26(7)	<i>Bindungswinkel [°]</i>	
N1-Zn1-Zn1A	110.73(7)	O1-Zn1-N2	88.5(1)
C1-N1-Zn1	123.5(2)	O1-Zn1-N1	105.2(1)
C7-N2-Zn1	114.8(2)	N2-Zn1-N1	96.2(1)
C7-N2-Zn1A	107.2(2)	O1-Zn1-Zn2	42.38(5)
Si1-N2-Zn1	114.7(1)	N2-Zn1-Zn2	46.39(9)
Si1-N2-Zn1A	126.6(1)	N1-Zn1-Zn2	108.90(9)
Zn1-N2-Zn1A	84.7(1)	O1-Zn2-N2	92.1(1)
C1-C6-C7	115.8(3)	O1-Zn2-Zn1	45.64(4)
N2-C7-C6	116.0(3)	N2-Zn2-Zn1	46.74(9)
		Zn2A-O1-Zn2	118.7(2)
		Zn2A-O1-Zn1	112.37(2)
		Zn2-O1-Zn1	91.98(2)
		Zn1-O1-Zn1A	131.9(2)
		C7-N2-Si1	116.8(3)
		C7-N2-Zn2	110.0(3)
		C7-N2-Zn1	113.5(3)
		C5-C6-C7	115.4(4)
		N2-C7-C6	115.3(4)

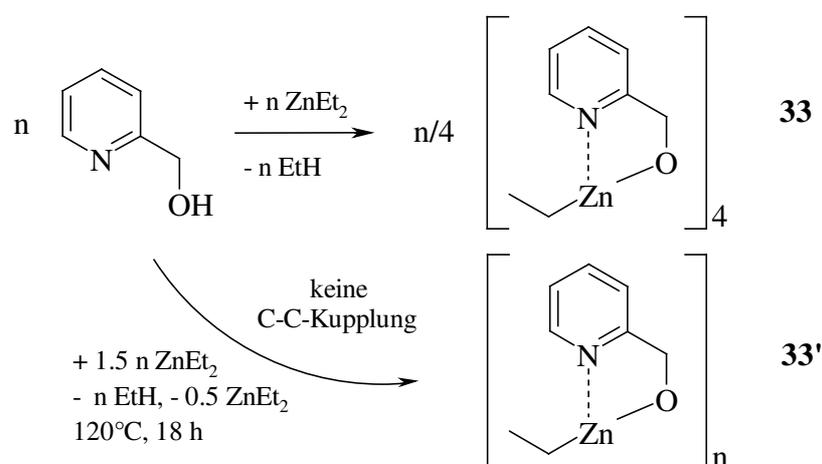
Das Struktur-Element eines Tetrazink koordinierten Sauerstoff-Atoms findet sich im Komplex  $[\text{Zn}_2(\text{thf})_2(\text{EtZn})_6\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{tBuPO}_3)_8]$ ,<sup>[9]</sup> in dem die Zn-O-Bindungslängen mit 194.8(4) pm, 195.8(4) pm, 207.2(4) pm und 207.3(4) pm durchschnittlich um 3 pm länger sind als in Verbindung **32** mit 192.2 pm und 203.9 pm. Auch der Komplex

$\text{Me}_4\text{Zn}_6\text{O}_2[\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{Me}]_4$ <sup>[10]</sup> enthält dieses Struktur-Element und bildete sich durch Hydrolyse. Auch hier findet sich ein metallorganischer Sechsring mit einer zweizähligen Distickstoff-Base, deren N-Zn-N-Bindungswinkel im Bereich von  $96.2(3)^\circ$  bis  $97.5(3)^\circ$  zu beobachten sind. Sowohl Verbindung **31**, als auch Verbindung **32** liegen mit Winkeln des Metallzentrums zum Chelat-Liganden von  $95.93^\circ$  bzw.  $96.2^\circ$  genau in diesem Bereich.

### 2.3.3 Sauerstoff als Ankeratom

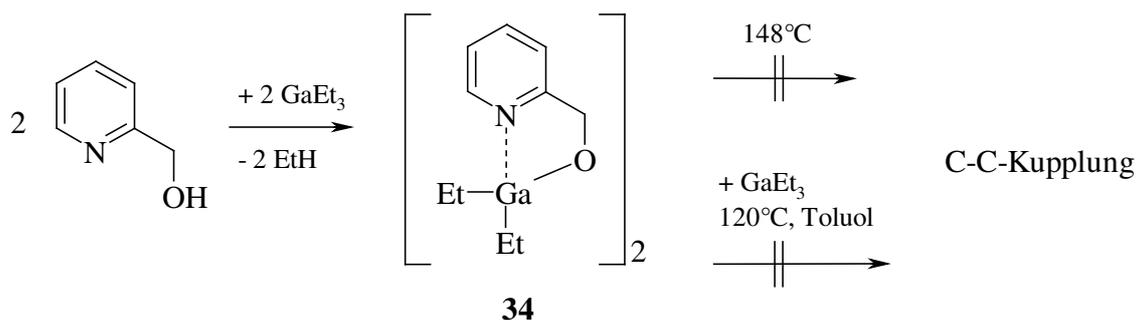
#### 2.3.3.1 Synthese

Die Reaktionen von Dialkylzink mit 2-Pyridylmethylamin ( $\text{Py-CH}_2\text{-NH}_2$ ) verlaufen unübersichtlich und ergeben eine Vielzahl von Produkten, die bisher erst teilweise aufgeklärt werden konnten.<sup>[4]</sup> Deshalb wird die Reaktion von 2-Pyridylmethanol mit Metallorganen untersucht. Bei der Umsetzung des Alkohols mit einem Äquivalent Diethylzink kann das tetramere Ethylzink-2-pyridylmethanolat (**33**) in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Koordinationschemie von Organozinkalkoxiden und -aryloxiden ist sehr vielseitig.<sup>[11]</sup> So wurde bei der Umsetzung des Alkohols mit 1.5 Äquivalenten Diethylzink und Erhitzen unter Rückfluss zwar keine C-C-Kupplungsreaktion beobachtet, es kann aber eine andere Modifikation von Verbindung **33** isoliert werden, in der sich die einzelnen Monomere zu langen Ketten zusammenfügen. Im Folgenden wird die polymere Festkörper-Modifikation als Verbindung (**33'**) abgekürzt. Die Darstellung von Verbindung **33** und **33'** ist Schema 2.29 zu entnehmen.



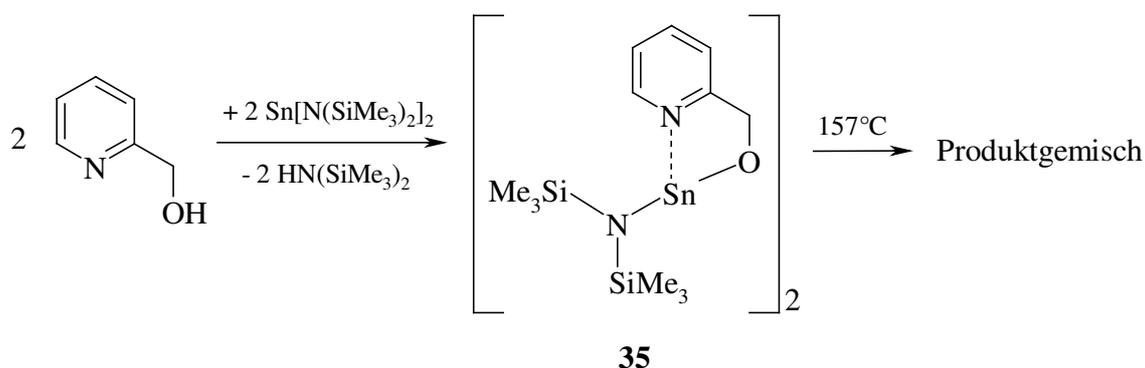
**Schema 2.29:** Darstellung von Verbindung **33** und Reaktion mit 0.5 Äquivalenten Diethylzink. Eine C-C-Kupplungsreaktion konnte nicht beobachtet werden, stattdessen wird eine polymere Modifikation **33'** beobachtet.

Bei der Zugabe von Triethylgallan zu dem in Toluol gelösten 2-Pyridylmethanol beobachtet man bei Zimmertemperatur eine Gasentwicklung und eine Erwärmung der Reaktionslösung. Nach dem Einengen des Ansatzes und Kühlen auf etwa 7°C lassen sich farblose Kristalle des dimeren 2-Pyridylmethanolato-diethylgallans (**34**) isolieren. Weder beim Erhitzen dieser Toluollösung unter Rückfluss noch beim Schmelzen der isolierten, kristallinen Verbindung bei 148°C lassen sich Folgereaktionen beobachten (Schema 2.30).



**Schema 2.30:** Darstellung von Verbindung **34**. Eine C-C-Kupplungsreaktion kann nicht beobachtet werden.

Auch bei der Reaktion des Alkohols mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>[12]</sup> lässt sich die einfach metallierte Verbindung, das dimere 2-Pyridylmethanolato[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen (**35**), in guten Ausbeuten isolieren (Schema 2.31). Die Aryloxide **33**, **34** und **35** sind im Gegensatz zu den Arylamiden (siehe Kapitel 2.2, 2.3.1 und 2.3.2) farblos. Verbindung **35** zersetzt sich beim Erhitzen ab 157°C unter Abscheidung von Zinn-Metall. Es verbleibt ein Produktgemisch als violettes Öl, welches nicht aufgetrennt werden kann.



**Schema 2.31:** Darstellung von Verbindung **35** und Zersetzung ab 157°C zu einem unübersichtlichen Produktgemisch.

### 2.3.3.2 Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 2.17 sind ausgewählte NMR-Parameter der Verbindungen **33**, **34** und **35** zusammengefasst. Es sind keine signifikanten Abweichungen der drei Verbindungen voneinander zu beobachten. Nur bei Verbindung **34** ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment eine Hochfeld-Verschiebung für das Pyr 1- und Pyr 4-Proton im Vergleich zu Verbindung **33** und **35** zu erkennen. Durch den Ersatz des NSiRR' $_2$ -Fragments von Verbindung **27** durch ein Sauerstoffatom gelangt man zu Verbindung **34** und beobachtet eine deutliche Entschirmung und damit verbundene Tieffeld-Verschiebung der benachbarten Methylen-Gruppe um etwa 0.3 ppm (**27a**) bzw. 0.2 ppm (**27b**). Die Resonanzen der Methylen-Gruppen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment liegen im Bereich der C-C-Kupplungsprodukte der Amine (etwa  $\delta = 67$ )<sup>[1,13]</sup>.

**Tabelle 2.17:** NMR-Parameter von Verbindung **33**, **34** und **35**. Verschiebungen [ppm] in  $[\text{D}_6]$ -Benzol.

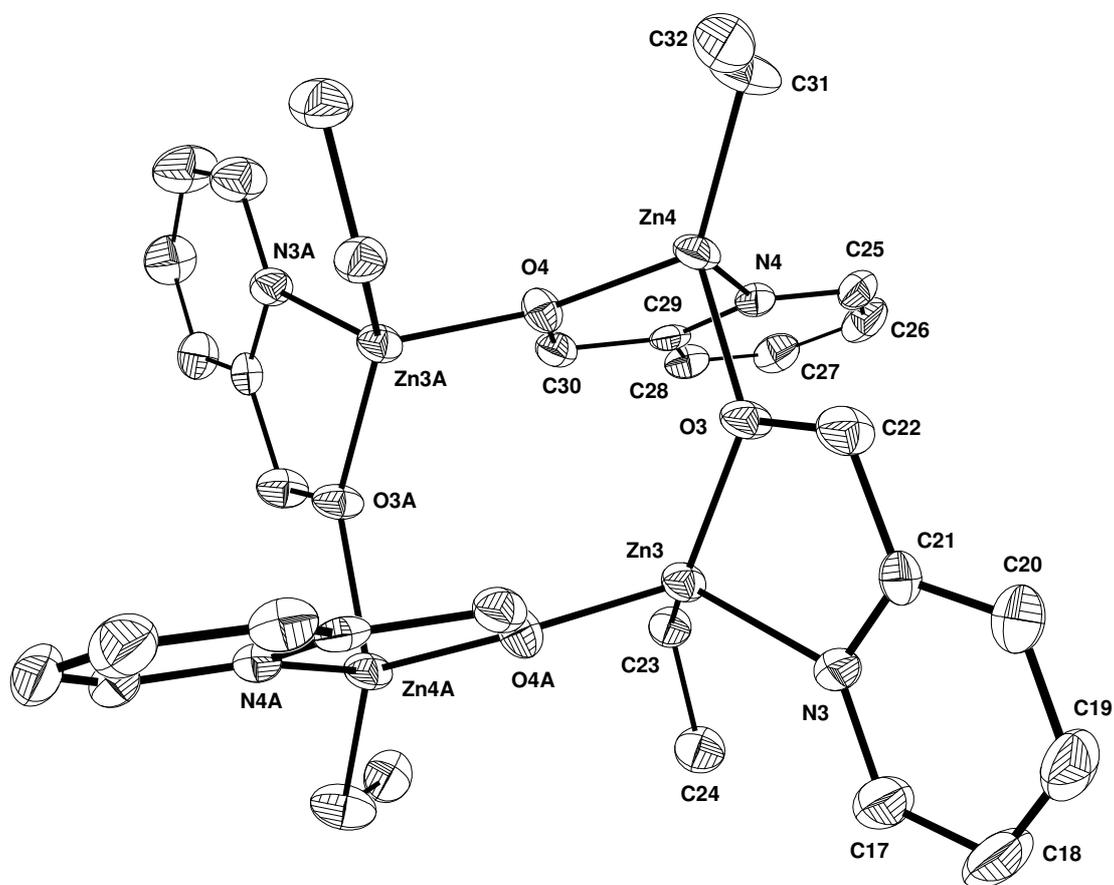
	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
$^1\text{H}$			
$\delta(\text{Pyr } 1)$	8.20	7.60	8.28
$\delta(\text{Pyr } 2)$	6.49	6.43	6.44
$\delta(\text{Pyr } 3)$	6.88	6.83	6.81
$\delta(\text{Pyr } 4)$	6.49	6.27	6.53
$\delta(\text{CH}_2)$	5.18	4.91	5.33
$\delta(\text{MCH}_2\text{Me}_3)$	1.69 <sup>a</sup>	1.59, 1.21 <sup>b</sup>	-
$\delta(\text{MCH}_2\text{Me}_3)$	0.59 <sup>a</sup>	0.75 <sup>b</sup>	-
$\delta(\text{SiMe}_3)$	-	-	0.43, 0.29
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
$\delta(\text{Pyr } 1)$	146.5	144.0	145.1
$\delta(\text{Pyr } 2)$	121.8	122.7	121.8
$\delta(\text{Pyr } 3)$	137.2	138.4	136.9
$\delta(\text{Pyr } 4)$	120.3	120.3	120.2
$\delta(\text{Pyr } 5)$	164.8	160.6	161.8
$\delta(\text{CH}_2)$	68.1	66.6	65.9
$\delta(\text{MCH}_2\text{Me}_3)$	14.2 <sup>a</sup>	11.5, 10.1 <sup>b</sup>	-
$\delta(\text{MCH}_2\text{Me}_3)$	-2.9 <sup>a</sup>	5.1, 3.7 <sup>b</sup>	-
$\delta(\text{SiMe}_3)$	-	-	6.6, 2.4

<sup>a)</sup> M = Zn; <sup>b)</sup> M = Ga

### 2.3.3.3 Molekülstrukturen

In Abbildung 2.42 findet sich die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von Verbindung **33**. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Dimeren, die durch Inversionssymmetrie ( $-x, -y, -z+2$  nachgestelltes A und  $-x+1, -y-1, -z+1$  nachgestelltes B) eine tetramere Struktur zeigen. Abbildung 2.42 zeigt eines dieser ringförmigen Tetramere. Aus Abbildung 2.43 ist ein Kugel-Stab-Modell der Ketten-Modifikation **33'** zu entnehmen. In der asymmetrischen Einheit dieser Molekülstruktur findet sich im Gegensatz zu **33** nur ein einzelnes Monomer. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich kaum voneinander. So besitzen beide dieselben Koordinationsgeometrien und bei einem Vergleich der Strukturparameter (Tabelle 2.18) fällt auf, dass sogar Bindungslängen und -winkel keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Lediglich die Zn-

O-Winkel erfahren in Verbindung **33'** durch die Ausbildung der Kettenstruktur eine durchschnittliche Winkelaufweitung von  $3^\circ$ .

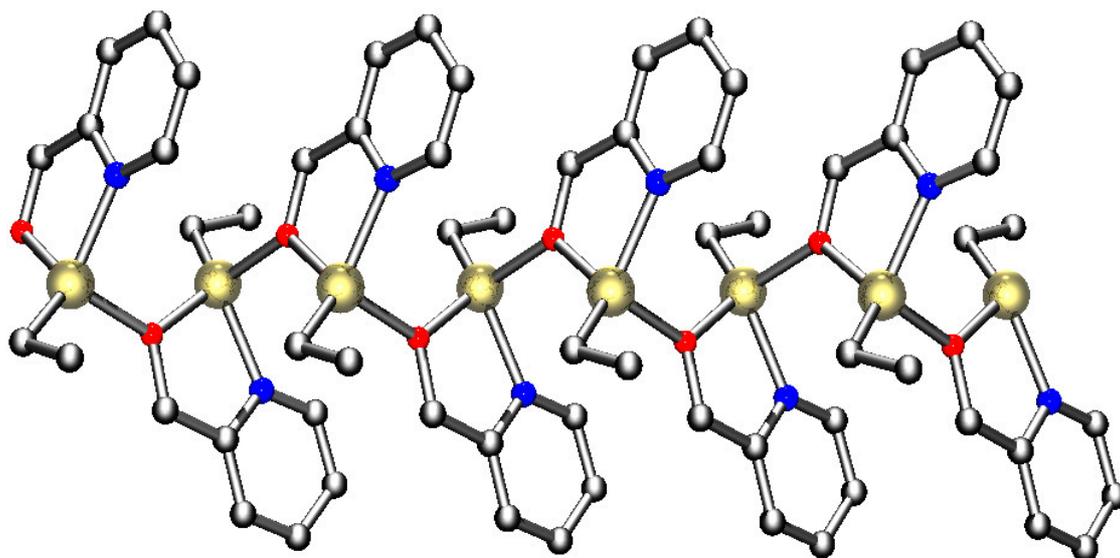


**Abbildung 2.42:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **33**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome, die durch ein Inversionszentrum  $(-x, -y, -z+2)$  erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

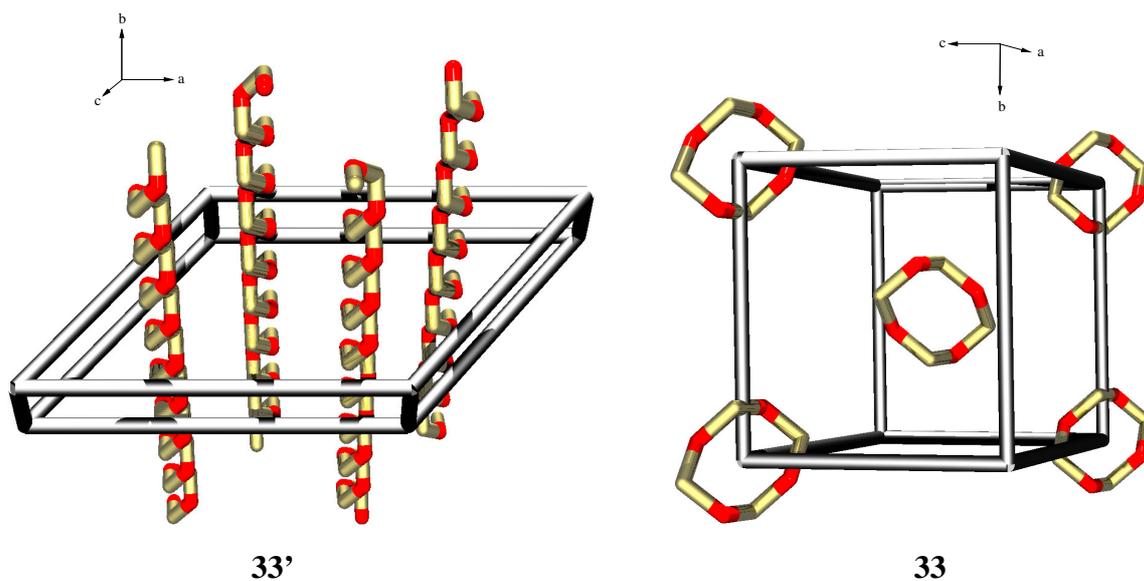
**Tabelle 2.18:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel  $[\circ]$  der Verbindungen **33** und **33'**.

	<b>33'</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>	<b>33</b>
Fragment		C1-C8	C9-C16	C17-C24	C25-C32
N1-C1	134.3(4)	135.2(6)	134.7(5)	134.9(5)	134.0(5)
N1-C5	134.3(3)	133.8(5)	132.5(5)	134.4(4)	134.2(4)
C1-C2	137.3(4)	135.5(7)	136.1(6)	137.4(6)	137.5(6)
C2-C3	139.3(4)	137.4(7)	137.6(7)	137.4(6)	136.6(6)
C3-C4	137.3(4)	137.0(7)	136.9(6)	135.5(6)	136.2(6)
C4-C5	138.6(4)	139.7(6)	139.1(5)	137.9(5)	137.9(6)
C5-C6	150.4(4)	149.5(6)	149.9(5)	148.1(5)	150.6(5)
C6-O1	139.5(3)	138.8(5)	139.2(4)	139.2(4)	138.7(4)
Zn1-N1	211.1(2)	210.1(4)	211.5(3)	211.2(3)	211.1(3)
Zn1-O1	198.6(2)	198.1(2)	199.1(2)	199.0(2)	197.7(2)
Zn1-O1A	199.3(2)	198.3(2) <sup>a</sup>	199.4(3) <sup>b</sup>	199.7(3) <sup>c</sup>	199.2(3) <sup>d</sup>
O1-Zn1-O1A	103.28(4)	99.4(1) <sup>e</sup>	101.5(1) <sup>f</sup>	102.2(1) <sup>g</sup>	98.4(1) <sup>h</sup>
Zn1-O1-Zn1A	124.12(8)	119.5(1) <sup>k</sup>	122.8(1) <sup>l</sup>	121.7(1) <sup>m</sup>	120.2(1) <sup>n</sup>

<sup>a)</sup> Zn1-O2B; <sup>b)</sup> Zn2-O1; <sup>c)</sup> Zn3-O4A; <sup>d)</sup> Zn4-O3; <sup>e)</sup> O1-Zn1-O2B; <sup>f)</sup> O2-Zn2-O1; <sup>g)</sup> O3-Zn3-O4A; <sup>h)</sup> O4-Zn4-O3; <sup>k)</sup> Zn1-O1-Zn2; <sup>l)</sup> Zn1B-O2-Zn2; <sup>m)</sup> Zn3-O3-Zn4; <sup>n)</sup> Zn4-O4-Zn3A.



**Abbildung 2.43:** Kugel-Stab-Modell der Ketten-Modifikation von Verbindung **33'** (Zink: gold; Stickstoff: blau; Sauerstoff: rot; Kohlenstoff: schwarz).



**Abbildung 2.44:** Stabmodelle der Struktur bestimmenden Zink-Sauerstoff-Geometrie der beiden Modifikationen von Ethylzink-2-pyridylmethanolat mit eingezeichneter Elementarzelle. Links: polymere Kettenstruktur **33'** mit links- und rechts-drehender Helix; rechts: tetramere Struktur **33** mit  $Zn_4O_4$ -Ringen (Zink: gold; Sauerstoff: rot).

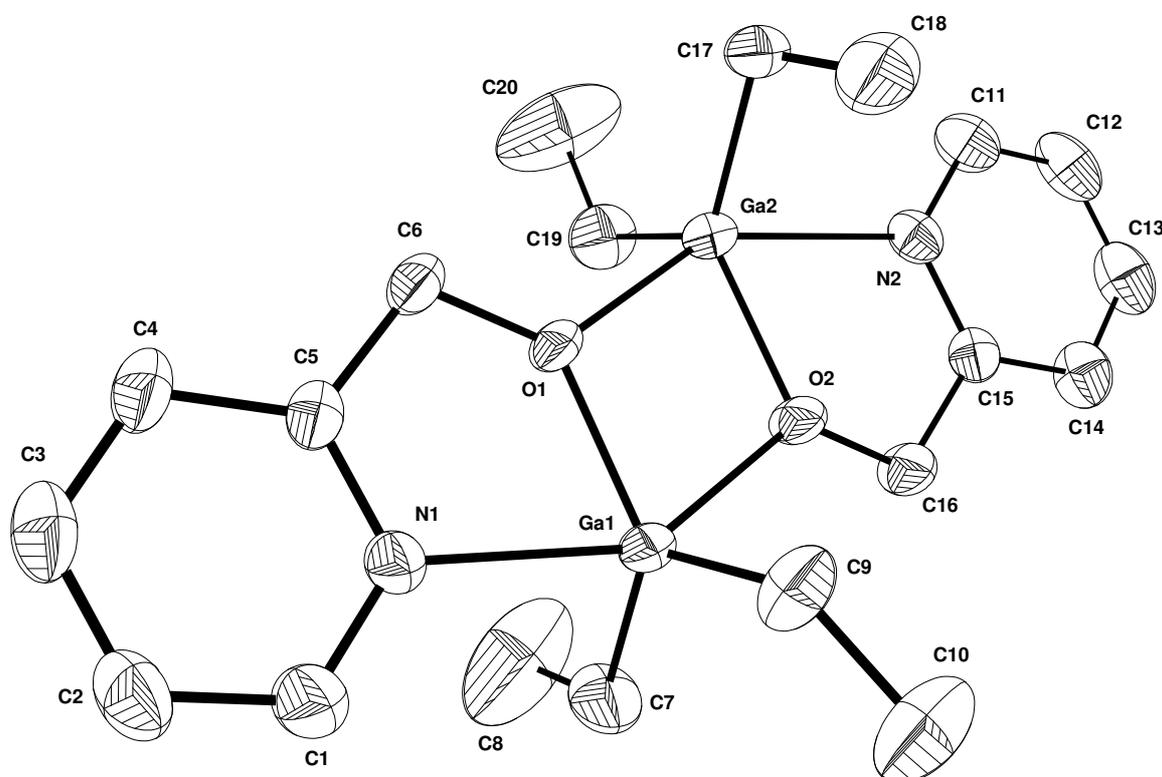
Abbildung 2.44 zeigt Stabmodelle der Struktur bestimmenden Zink-Sauerstoff-Geometrie der beiden Modifikationen **33** und **33'**. Während sich in **33** die Monomere zu zyklischen Tetrameren aggregieren, bilden sich in **33'** helikale Strukturen, die sich in ihrer Drehrichtung abwechseln und parallel zueinander ausgerichtet sind. Sowohl in Verbindung **33**, als auch in Verbindung **33'** sind die Zinkatome verzerrt tetraedrisch von einem Kohlenstoffatom, einem

Stickstoffatom der Pyridyl-Base und zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Betrachtet man die Trimere beider Modifikationen, so sind diese identisch. Erst die Anlagerung eines weiteren Monomers entscheidet über die Ausbildung der Modifikation. Erfolgt die Aggregation endozyklisch, so kommt es zu einem koordinativen Ringschluss und der Bildung des zyklischen Tetramers **33**. Bei der direkten Entstehung der Verbindung während der Metallierung scheint dies bevorzugt abzulaufen, wohingegen bei der Rekristallisation aus einer heißen Lösung der bereits bestehenden Verbindung die Anlagerung weiterer Monomere exozyklisch verläuft und somit die Bildung der kettenförmigen Struktur **33'** bevorzugt ist. Betrachtet man die Sauerstoffatome, so unterscheiden sie sich in Hinsicht auf die Koordination an ein Metallzentrum. Man beobachtet ein Sauerstoffatom als Bestandteil der Chelat-Base, die an das betrachtete Metallzentrum koordiniert, und ein weiteres Sauerstoffatom, welches verbrückend zum nächsten Monomer koordiniert. Räumt man unterschiedliche Prioritäten ein, so kann das Metallatom als *pseudo*-Chiralitätszentrum betrachtet werden. Modifikation **33** kann so als Tetramer mit R,R,S,S-Konfiguration beschrieben werden, wohingegen Modifikation **33'** ein Racemat der R- und S-Helices darstellt.

In beiden Modifikationen sind die Sauerstoffatome trigonal planar von einem Kohlenstoffatom und einem Zinkatom koordiniert. Die Chelat-Basen sind annähernd planar, so beobachtet man in Modifikation **33** Torsionswinkel von etwa N3-C21-C22-O3: 3.2° und N4-C29-C30-O4: 4.7° und in Modifikation **33'** von N1-C5-C6-O1: 7.3°. Die planaren Chelat-Basen stehen nicht ganz im rechten Winkel zueinander. Man findet für **33** einen Winkel von Zn-O3 auf die O4-N4-Zn4-Ebene von 97.2° und von Zn-O4 auf die O3-N3-Zn3-Ebene von 100.9°. **33'** weist hier einen Winkel von Zn-O1A auf die O1-N1-Zn1-Ebene von 102.1° auf. Sowohl die Zn-O-Bindungslängen als auch die O-Zn-O-Bindungswinkel liegen wie erwartet in demselben Bereich wie  $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\{\text{OCH}_2(2\text{-Py})\}]_4$ <sup>[11]</sup>. Die Zn-O-Bindungslängen vom Metallzentrum zum Sauerstoffatom der Chelat-Base, wie auch zum verbrückenden Sauerstoffatom variieren nicht signifikant voneinander, so dass es sich in beiden Fällen um kovalente Bindungen handelt. Dative Zn-O-Bindungen sind im Allgemeinen deutlich länger als kovalente Bindungen<sup>[14]</sup>. So sind die Zn-O(THF)-Bindungslängen im dimeren  $\text{Zn}(\text{OC}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3)_2(\text{THF})_2$  um etwa 20 pm länger als Zn-O(Aryl)-Bindungslängen.<sup>[15-17]</sup>

Abbildung 2.45 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **34**. Die Galliumatome weisen eine zu Ga1 von Verbindung **29** (Abb. 2.39) vergleichbare verzerrte trigonal bipyramidale Koordination auf. Die Bindungsverhältnisse

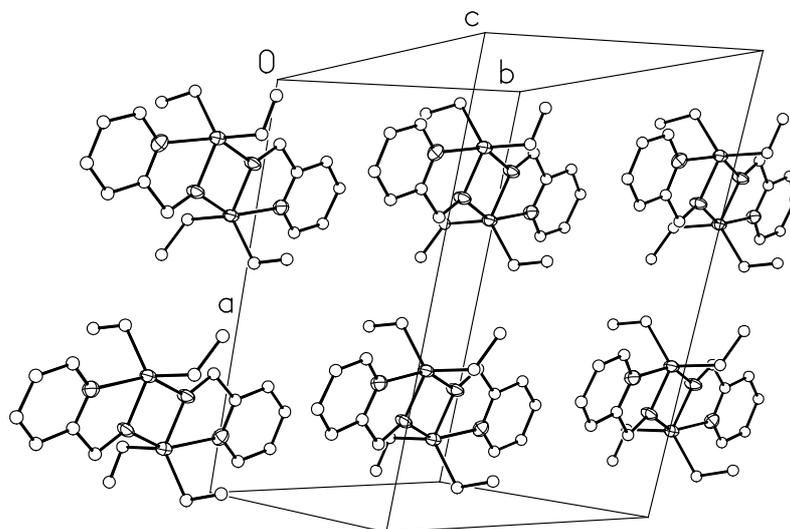
sind übertragbar und erklären auch hier den großen Bindungslängenunterschied von durchschnittlich 17.3 pm zwischen den äquatorialen Ga1-O1/Ga2-O2- (191.4/191.5 pm) und den axialen Ga1-O2/Ga2-O1-Bindungen (209.2/208.3 pm). Der Ga1-N1-Abstand von 226.9 pm ist vergleichbar mit den axialen Ga-N-Werten aus Verbindung **28** (Abb. 2.38). Die O1-C6-C5- (111.4°) und O2-C16-C15-Bindungswinkel (111.5°) sind hier sogar noch stärker aufgeweitet als in **28**. Bis auf die Ethyl-Gruppen ist das Molekül nahe zu planar, die Abweichungen von der aus allen Atomen mit Ausnahme der Ethyl-Gruppen berechneten Ebene schwanken zwischen +20.7 (C16) und -20.2 pm (Ga2)<sup>[18]</sup>.



**Abbildung 2.45:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **34**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ga1-N1 226.9(3), Ga1-O1 191.4(2), Ga1-O2 209.2(2), Ga2-N2 2.302(3), Ga2-O1 208.3(2), Ga2-O2 191.5(2), O1-C6 139.0(4), O2-C16 138.2(4); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Ga1-O1 75.1(1), N1-Ga1-O2 148.5(1), O1-Ga1-O2 73.37(9), N2-Ga2-O1 148.3(1), N2-Ga2-O2 74.9(1), Ga1-O1-Ga2 106.7(1), Ga1-O2-Ga2 106.4(1), Ga1-O1-C6 124.3(2), Ga2-O1-C6 127.7(2), Ga1-O2-C16 128.6(2), Ga2-O2-C16 123.6(2).

Wegen der planaren Molekülstruktur ordnen sich diese Moleküle im Festkörper parallel zueinander an, wobei die Ethyl-Gruppen zu einer leichten Verzahnung beitragen.

Elektronische Wechselwirkungen zwischen den koplanaren Pyridyl-Einheiten lassen sich jedoch nicht nachweisen. Die Elementarzelle von **34** ist in Abbildung 2.46 dargestellt.

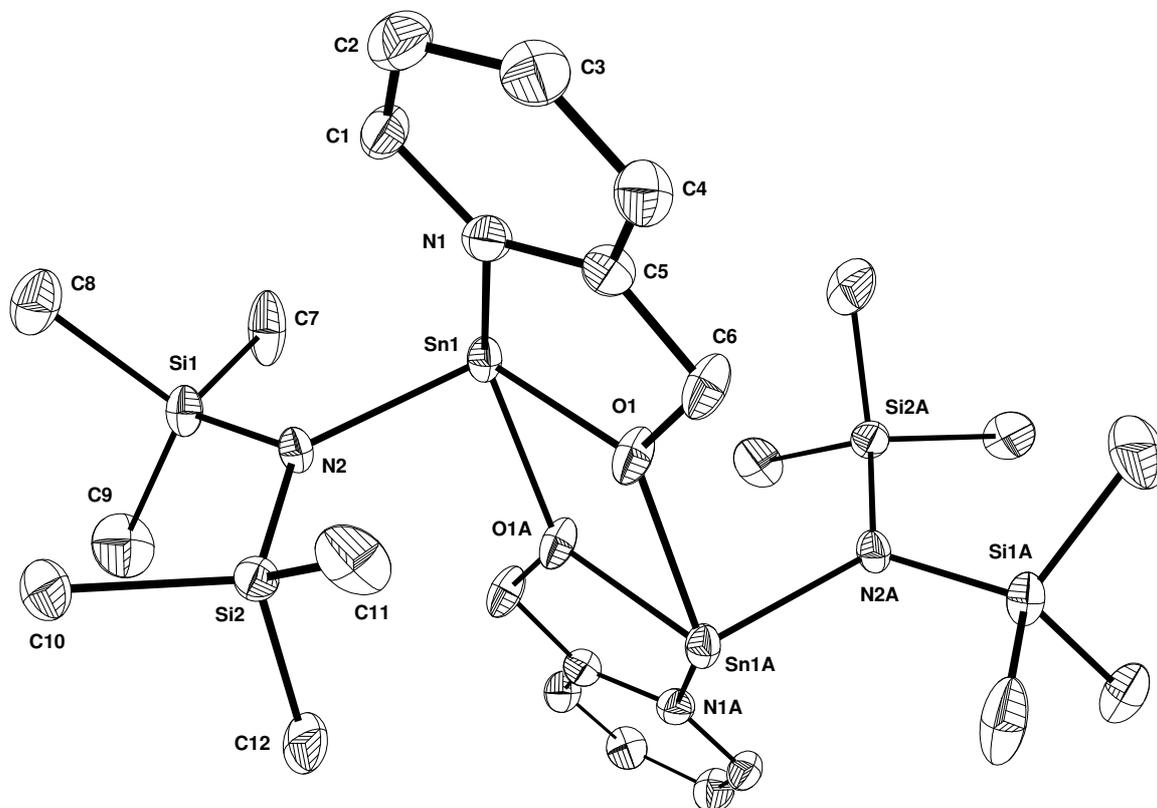


**Abbildung 2.46:** Koplanare Anordnung der Moleküle von **34** in der Elementarzelle. Die C-Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt.

Die Ga-O-Bindungslängen in **34** sind trotz einer kleineren Koordinationszahl des Galliumatoms größer als diejenigen im dimeren [Tris(2-pyridylmethyl)amino- $N,N',N'',N'''$ ]galliumdichloridhydroxid<sup>[19]</sup> und im monomeren  $N,N'$ -bis(5-chlor-2-phenolatomethyl)- $N,N'$ -bis(2-methylpyridyl)ethylendiamin-gallium-perchlorat<sup>[20]</sup> mit jeweils verzerrt oktaedrisch koordinierten Metallzentren. Durch die höhere effektive Ladung auf dem Galliumkation dieser Komplexe führt eine verstärkte elektrostatische Anziehung zwischen dem Kation und den Lewis-Basen zu einer zusätzlichen Bindungsverkürzung.

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der ebenfalls dimeren Zinn(II)-Verbindung **35** findet sich in Abbildung 2.47, wobei die asymmetrische Einheit nur das Monomere enthält. Die durch Inversionssymmetrie ( $-x+1, -y+1, -z+1$ ) generierten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Sowohl das Galliumalkoholat **34** als auch die entsprechende Zinn(II)-Verbindung **35** liegen im Festkörper im Vergleich zur tetrameren Zink-Verbindung **33** nur noch als Dimere vor. Das zentrale Strukturmerkmal ist der planare  $M_2O_2$ -Vierring, der durch eine Aufweitung des Sn1-O1-Sn1A-Bindungswinkels auf  $112.1^\circ$  im Vergleich zu Verbindung **34** mit Ga-O-Ga-Bindungswinkeln von  $106.7^\circ$  und  $106.4^\circ$  noch stärker verzerrt ist und Rautengeometrie annimmt. Die Koordinationsgeometrie des Zinnatoms ähnelt der in Komplex **15** (siehe Kapitel 2.2.4.3), wobei zwei Stickstoffatome

durch Sauerstoffatome ersetzt sind. Der N2-Sn1-O1-Bindungswinkel zum abgewinkelten Bis(trimethylsilyl)amid-Fragment ist mit  $104.2^\circ$  etwas kleiner als in Verbindung **15** (N2-Sn1-N4  $110.7^\circ$ ).



**Abbildung 2.46:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **35**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die durch Inversionssymmetrie ( $-x+1, -y+1, -z+1$ ) generierten Atome sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sn1-N2 213.3(8), Sn1-O1 213.8(7), Sn1-O1A 230.3(8), Sn1-N1 243.3(9), Si1-N2 172.4(9), Si2-N2 172.2(9), O1-C6 142(1), N1-C5 134(1), N1-C1 135(1), C1-C2 138(2), C2-C3 138(2), C3-C4 138(2), C4-C5 138(2), C5-C6 149(2); Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: N2-Sn1-O1  $104.2(3)$ , N2-Sn1-O1A  $91.1(3)$ , O1-Sn1-O1A  $67.9(3)$ , N2-Sn1-N1  $88.9(3)$ , O1-Sn1-N1  $69.3(3)$ , O1A-Sn1-N1  $135.8(3)$ , C6-O1-Sn1  $122.0(7)$ , C6-O1-Sn1A  $124.7(6)$ , Sn1-O1-Sn1A  $112.1(3)$ .

Der transannuläre Sn1 $\cdots$ Sn1A-Abstand ist mit 368.5 pm deutlich länger als im  $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2]^{[21]}$  mit 351.02 pm, was wiederum auf die Bindungswinkel-Aufweitung am Sauerstoffatom O1 zurückzuführen ist. Die Sn-N-Bindungslängen zu den Silylamid-Gruppen liegen mit 213.3 pm in **35** und 212.8 pm im  $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})_2]^{[21]}$  in demselben Bereich und sind damit um annähernd 9 pm länger als im  $[\{\text{Sn}(\text{NR}_2)(\mu\text{-}\eta^2\text{-OSO}_2\text{CF}_3)\}_2]^{[22]}$ . Die Sn-N-Bindungslänge zum Pyridyl-Stickstoffatom ist mit 243.3 pm dagegen nochmals um 30 pm größer.

## 2.4 Nachweis der Bisamid-Zwischenstufe bei der oxidativen C-C-Kupplung

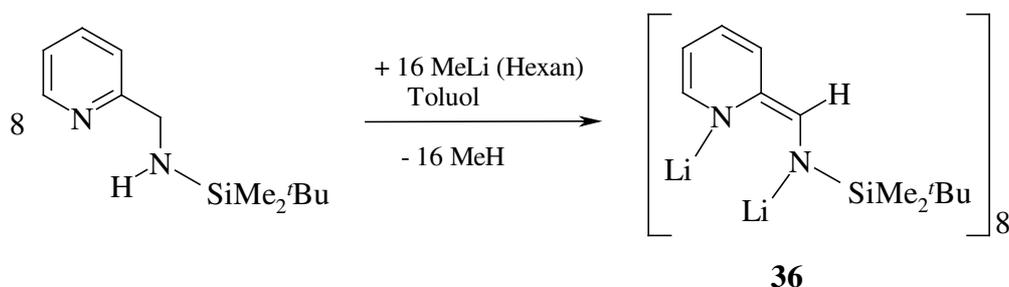
Die zweifach deprotonierte Zwischenstufe<sup>[1]</sup> (siehe Schema 2.7) bei der oxidativen C-C-Kupplung konnte bislang nur durch die Bestimmung der Molekülstruktur von (THF)magnesium(2-pyridylmethanidyl)(trialkylsilyl)amid<sup>[2]</sup> nachgewiesen werden. Aufgrund von Nebenreaktionen war keine vollständige Charakterisierung oder Isolation eines analysenreinen Produkts möglich. In Kapitel 2.2.5 wird bereits eine Zink-Bisamid-Verbindung **18** vorgestellt, deren Isolation durch die Einführung eines weiteren koordinativen Substituenten in das 2-Pyridylmethylamin-Ligandengerüst möglich wird. Was durch Zinkierung oder Magnesierung am (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin-Liganden nicht gelang, nämlich eine nahezu quantitative Synthese eines analysenreinen Bisamid-Produkts, kann auf dem Weg einer doppelten Lithiierung erreicht werden.

Dianionen sind eine wichtige Substanzklasse in der organischen Chemie<sup>[3]</sup>, auch wenn ihre Isolation und strukturelle Charakterisierung oftmals schwierig oder unmöglich ist. Deshalb werden diese Verbindungen im allgemeinen als Zwischenstufen formuliert um Reaktionsmechanismen aufzuklären. Dessen ungeachtet gibt es einige Beispiele solch reaktiver Moleküle, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert sind. Das geminale Dilithiumsalz  $\text{Li}_2\text{C}[\text{PPh}_2(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ , welches als Dimer kristallisiert, enthält ein  $\text{Li}_4\text{C}_2$ -Oktaeder als zentrales Element.<sup>[4,5]</sup> Beispiele für vicinale Dianionen sind Dilithium-1,1,2-tris(diphenylphosphinoyl)ethan-1,2-diid<sup>[6]</sup>, welches ebenfalls als zentrosymmetrisches Dimer kristallisiert, und die Cäsiumsalze von Tetraphenylethandiid und 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien-2,3-diid<sup>[7]</sup>. Zur Darstellung dieser Verbindungen haben sich Metallierungsreaktionen und Reaktionen von substituierten Alkenen als geeignete Syntheserouten für den Zugang zu vicinalen Dianionen erwiesen.<sup>[8]</sup>

### 2.4.1 Synthese und Reaktivität

Bei der Reaktion von (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin mit zwei Äquivalenten Methyllithium in Hexan kann das oktamere Dilithium(2-pyridylmethanidyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid (**36**) in Form violetter Kristalle in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 2.32). Handelsüblich erhält man Methyllithium in einer mit Lithiumiodid stabilisierten Lösung in Diethylether, die sich als Metallierungsreagenz in diesem Fall als nicht geeignet erwies. Als Nebenprodukt wurde ein Koordinat des Liganden an Lithiumiodid,

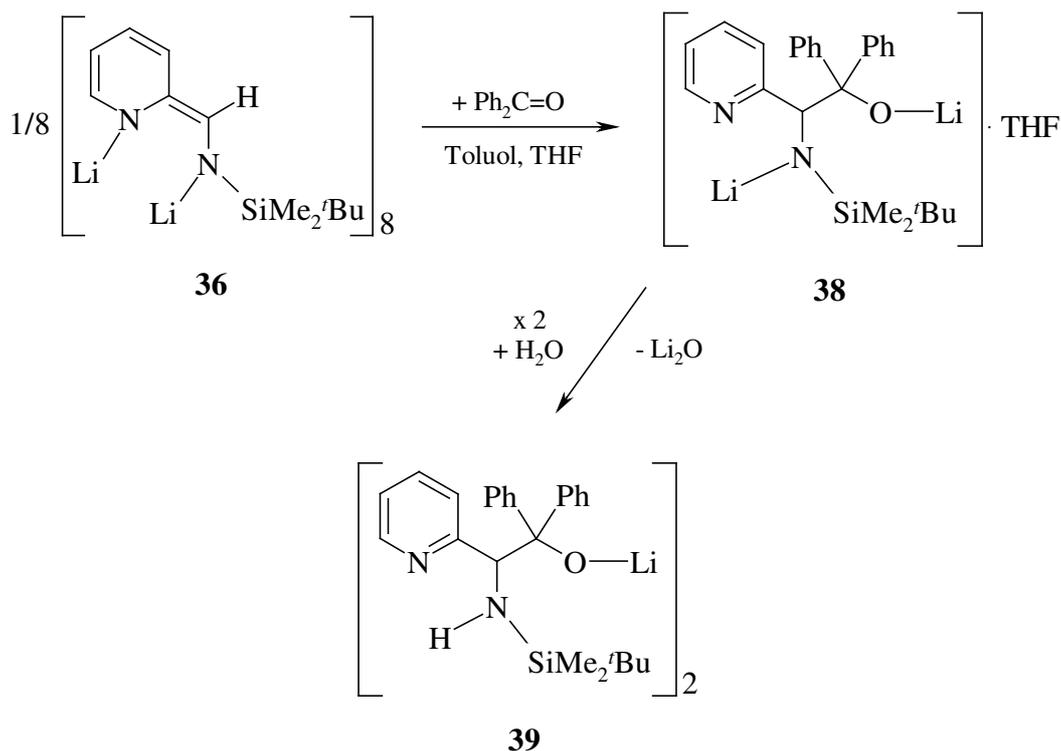
das Lithiumiodid(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (**37**), beobachtet. Erst mit einer Lösung von Methyllithium in Hexan gelingt die Isolation von **36**. Das Bisamid bildet sich durch die Delokalisierung der vicinalen negativen Ladungen, was zu einem Bruch der Aromatizität des Pyridyl-Substituenten führt.



**Schema 2.32:** Darstellung des oktameren Dilithiumsalzes **36** in unpolaren Lösungsmitteln.

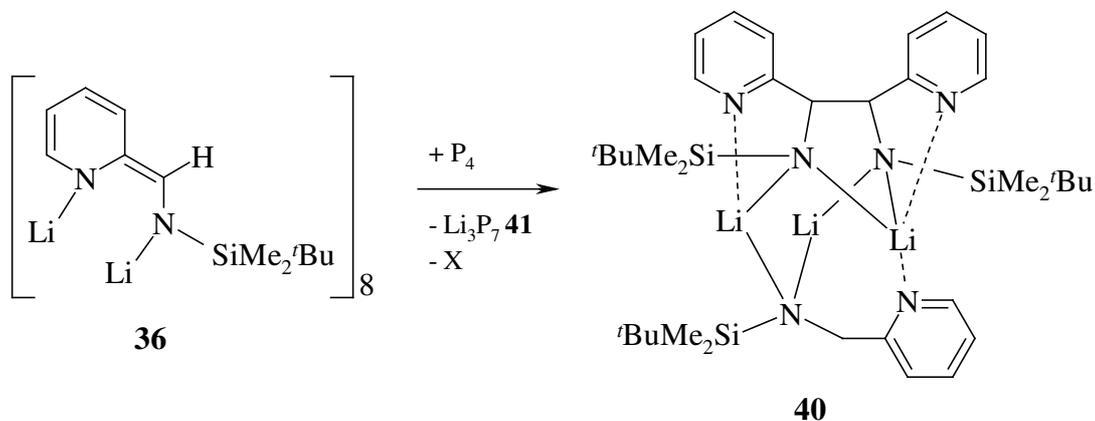
Bei der äquimolaren Umsetzung von **36** mit dem Keton Benzophenon ist das entsprechende Lithium-Alkoholat zugänglich. Nach Umkristallisation aus THF erhält man (Tetrahydrofuran-*O*)-dilithium-1-[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamido)]-2-(diphenyl)-ethan-2-olat (**38**). Es gelingt nicht von dieser schwerlöslichen Verbindung geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Erst nach langsamer Hydrolyse im nicht abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen können farblose Kristalle des protoniertenamins Lithium-1-[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamin)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat (**39**) isoliert werden. Bei der Umsetzung von **36** mit C-H-aciden Ketonen erfolgt sofort Hydrolyse des Dilithiumsalzes.

Schema 2.33 ist die Bildung von Verbindung **38** und **39** zu entnehmen. Das Carbanion **36** addiert in einem nukleophilen Angriff an das elektropositive Carbonyl-Kohlenstoffatom des Benzophenons. Dabei kommt es zur Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter Rearomatisierung des Pyridyl-Substituenten und Auflösung des Bisamid-Zustands. Die negative Ladung wird auf dem Carbonyl-Sauerstoffatom lokalisiert, was zur Wanderung eines Lithium-Kations führt und damit zur Bildung des Lithium-Alkoholats **38**. Durch langsame Hydrolyse im nicht abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen wird bevorzugt die Lithiumamid-Funktion protoniert, die Alkoholat-Funktion bleibt unter diesen Bedingungen erhalten. Verbindung **39** kristallisiert als zentrosymmetrisches Dimer mit einem Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Vierring als zentralem Element.



**Schema 2.33:** Darstellung des Alkoholats **38** und Hydrolyse zu Verbindung **39**.

Durch Oxidation des vicinalen Dianions **36** sollte es nun möglich sein, eine C-C-Kupplung zu initiieren. Hierzu wird die Verbindung bei Raumtemperatur äquimolar mit weißem Phosphor in Toluol umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren ungelöster Bestandteile, erhält man das C-C-Kupplungsprodukt Trilithium[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido][1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyl-dimethylsilyl)amido]ethan (**40**) in einer Ausbeute von 47 % (Schema 2.34). Ein Nebenprodukt, die reduzierte Phosphorspezies Trilithiumheptaphosphantriid **41**,<sup>[9,10]</sup> kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



**Schema 2.34:** Durch Oxidation von **36** mit weißem Phosphor erhält man das C-C-Kupplungsprodukt **40**. Als Nebenprodukt kann  $\text{Li}_3\text{P}_7$  **41** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Bei der Bildung von **40** wirkt der Phosphor rein als Oxidationsmittel, wodurch es zur oxidativen C-C-Kupplung der Methanidyl-Gruppen in **36** kommt. Bei dem nicht C-C-gekuppelten Fragment in **40** handelt es sich um ein teilhydrolysiertes Molekül **36**, in dem die Methanidyl-Funktion protoniert, die Lithiumamid-Funktion aber noch erhalten ist. Durch die Lagerung des weißen Phosphors in Wasser war es trotz vorheriger Reinigung nicht möglich, bei der Umsetzung absolut wasserfrei zu arbeiten. Dies erklärt die Teilhydrolyse von **36** und die folgende Koordination an das C-C-Kupplungsfragment im Festkörper.

## 2.4.2 Spektroskopische Charakterisierung

Aus Tabelle 2.19 können die NMR-Parameter der Verbindungen **36**, **38** und **40** entnommen werden. Aufgrund sehr geringer Ausbeuten wurde zur Charakterisierung der Verbindungen **37** und **39** der Röntgenstrukturanalyse der Vorzug gegeben. Für weitere Charakterisierungen war nicht ausreichend Material vorhanden.

**Tabelle 2.19:** NMR-Parameter der Verbindungen **36**, **38** und **40**. Verschiebungen [ppm] in  $[D_6]$ -Benzol.

	<b>36</b>	<b>38</b>	<b>40</b>
<b><sup>1</sup>H</b>			
δ(Pyr 1)	8.37	8.48-5.07 <sup>a,b</sup>	8.54, 7.99
δ(Pyr 2)	6.59	8.48-5.07 <sup>a,b</sup>	6.89, 6.61-6.56
δ(Pyr 3)	7.00	8.48-5.07 <sup>a,b</sup>	7.01, 6.92
δ(Pyr 4)	6.74	8.48-5.07 <sup>a,b</sup>	6.89, 6.61-6.56
δ( <u>CH</u> )	4.69	4.67	4.91-4.65, 4.37 <sup>c</sup>
δ(SiCMe <sub>3</sub> )	1.04	0.97	1.28, 0.82
δ(SiMe)	0.18	0.29	0.31, 0.30, -0.15, -0.47
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>			
δ(Pyr 1)	147.8	170.5-119.9 <sup>b</sup>	148.6, 147.2
δ(Pyr 2)	121.5	170.5-119.9 <sup>b</sup>	122.5, 121.8, 121.0, 120.6
δ(Pyr 3)	136.4	170.5-119.9 <sup>b</sup>	137.5, 136.5
δ(Pyr 4)	120.7	170.5-119.9 <sup>b</sup>	122.5, 121.8, 121.0, 120.6
δ(Pyr 5)	170.9	170.5-119.9 <sup>b</sup>	173.7, 170.3
δ( <u>CH</u> )	55.1	52.9, 84.1 <sup>a</sup>	73.3 <sup>c</sup> , 54.8
δ(SiCMe <sub>3</sub> )	20.7	21.2	21.3, 20.5
δ(SiCMe <sub>3</sub> )	28.2	28.6	28.5, 27.6
δ(SiMe)	-2.5	-1.6	4.0, 1.1, -2.3, -2.5
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}</b>			
δ(Si)	1.7	-3.4	0.5, -0.5
<b><sup>7</sup>Li</b>			
δ(Li)	6.4, 5.5, 4.6	5.5, 4.7	6.0, 4.6

<sup>a)</sup> δ(C<sub>q</sub>); <sup>b)</sup> durch gegenseitige Überlagerung der Pyridyl- und Phenyl-Gruppen ist eine Zuordnung der Signale nicht möglich; <sup>c)</sup> δ(CH<sub>2</sub>).

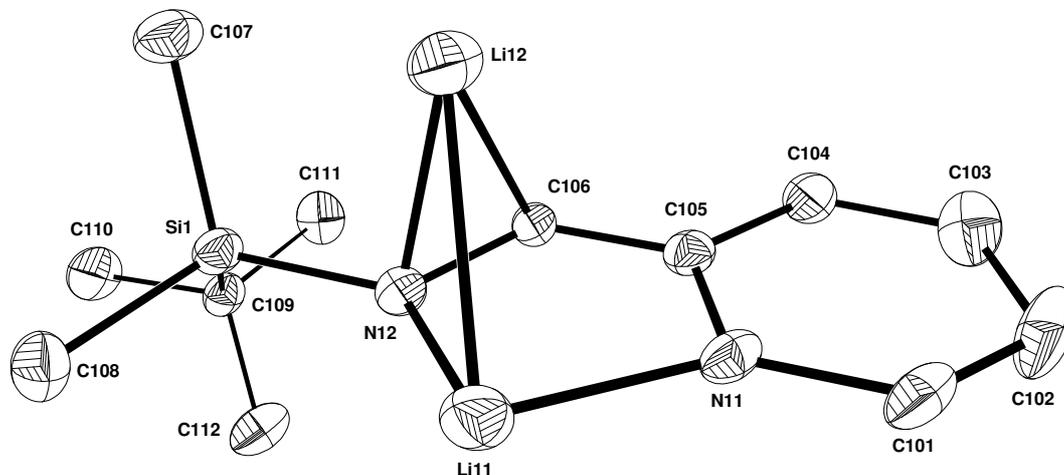
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment zeigt für die CH-Gruppe in **36** eine Resonanz bei  $\delta = 4.69$ , was in demselben Bereich liegt, wie bei den C-C-gekuppelten Verbindungen **38** und **40**. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment beobachtet man ebenfalls ähnliche chemische Verschiebungen von  $\delta = 55.1$  (**36**),  $52.9$  (**38**) und  $\delta = 54.8$  (**40**). Im Gegensatz dazu beobachtet man für das teilhydrolysierte Fragment in Verbindung **40**, das der einfach lithiierten Verbindung entspricht, eine starke Tieffeld-Verschiebung und eine Resonanz bei  $\delta = 73.3$ . Aufgrund von Signalüberlagerungen des Pyridyl- und der Phenyl-Substituenten können diese Resonanzen im aromatischen Bereich nicht zugeordnet werden. Auch im NMR-Experiment von Verbindung **40** überlagern sich teilweise die Resonanzen des C-C-Kupplungs-Fragments und des teilhydrolysierten Fragments, die infolge dessen als Bereiche angegeben werden. Die Verschiebungen der neu geknüpften C-C-Bindung treten hier in der lithiierten Form ( $\delta = 54.8$ ) im Vergleich zur zinkierten Verbindung<sup>[11,12]</sup> ( $\delta = 67.3$ ) deutlich hochfeldverschoben auf. Dagegen erfährt das quartäre Kohlenstoffatom im Alkoholat **38** aufgrund der Entschirmung durch den negativ geladenen Sauerstoff eine Tieffeld-Verschiebung auf  $\delta = 84.1$ . Für Verbindung **38** und **40** sind je zwei Signale im  $^7\text{Li}$ -NMR-Experiment zu beobachten, wohingegen für das oktamere Dilithiumsalz drei Signale auftreten, was die Komplexizität der Struktur zeigt, wobei in Lösung alle Dianionen magnetisch äquivalent auf der NMR-Zeit-Skala vorliegen.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment zeigt die Reaktionslösung der Umsetzung von **36** mit weißem Phosphor bei der Bildung von **40** die Entstehung von  $\text{Li}_3\text{P}_7$  als Nebenprodukt. Bei  $-60^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran sind drei Signal-Gruppen bei  $\delta = -57.8$ ,  $-101.6$  und  $\delta = -160.5$  im Verhältnis 1:3:3 zu beobachten, was gut mit den Literaturwerten<sup>[9]</sup> von  $\delta = -57$ ,  $-103$  und  $\delta = -162$  übereinstimmt. Die Resonanzen bei  $\delta = -160.5$  und  $\delta = -57.8$  werden von den Phosphor-Atomen im Dreiring und dem einzelnen Brückenkopfatom hervorgerufen, während bei  $\delta = -101.6$  die Resonanzen der lithiierten Phosphor-Atome zu beobachten sind. Bei  $+80^\circ\text{C}$  beobachtet *Baudler et al.*<sup>[9,10]</sup> nur noch ein Singulett bei  $\delta = -119$ , was das Resultat einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung<sup>[13]</sup> ist. Diese entartete *Cope-Umlagerung* ist in der organischen Chemie am Beispiel des Bullvalens eingehend untersucht worden.<sup>[14-16]</sup>

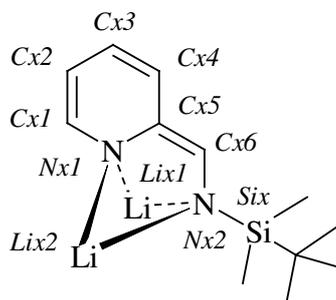
### 2.4.3 Molekülstrukturen

Abbildung 2.47 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema eines Monomers von **36**. Die asymmetrische Einheit enthält das Oktamer, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit als Kugel-Stab-Modell in Abbildung 2.49 dargestellt ist. Abbildung 2.50

zeigt die Geometrie der 16 Lithiumatome untereinander und die Koordination an die Stickstoffatome als Stab-Modell. Die Bindungslängen der einzelnen Monomere finden sich in Tabelle 2.19 mit zugehörigem Nummerierungsschema in Abbildung 2.48.



**Abbildung 2.47:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema eines Monomers von **36**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

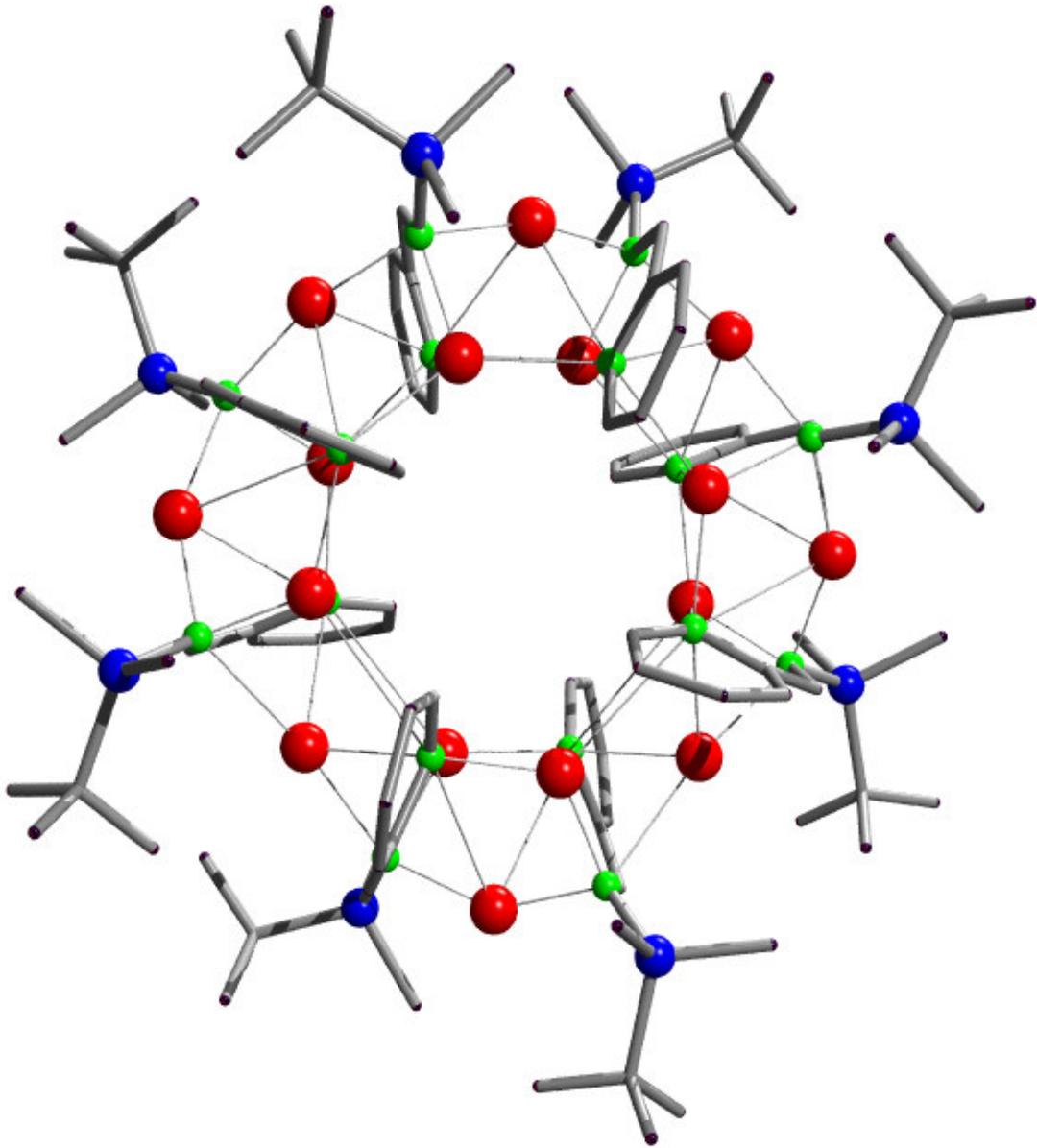


**Abbildung 2.48:** Nummerierungsschema der einzelnen Monomere von **36** mit  $x = 1-8$ .

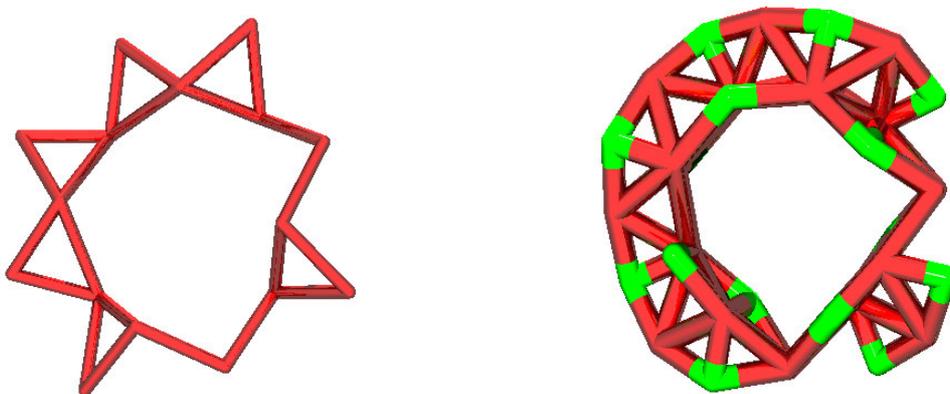
**Tabelle 2.19:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] der einzelnen Monomere 1 bis 8 von **36**.

x	1	2	3	4	5	6	7	8	Ø
Cx01-Cx02	134.0(5)	134.9(4)	132.6(5)	133.5(4)	133.5(5)	135.5(4)	134.8(6)	135.0(4)	134.2
Cx02-Cx03	142.0(5)	144.0(5)	143.0(5)	144.4(5)	143.3(6)	144.4(5)	140.9(6)	144.5(5)	143.3
Cx03-Cx04	133.7(5)	132.6(5)	133.3(5)	133.7(5)	133.1(5)	133.7(5)	133.5(5)	133.9(5)	133.4
Cx04-Cx05	144.0(5)	144.4(4)	143.3(4)	143.9(5)	142.5(5)	144.4(5)	144.3(5)	143.9(5)	143.8
Cx05-Nx1	142.3(4)	143.4(4)	143.2(4)	144.3(4)	144.4(4)	144.0(4)	142.1(5)	144.1(4)	143.5
Nx1-Cx01	139.2(4)	137.7(4)	138.2(4)	137.7(4)	138.0(4)	137.3(4)	136.2(5)	136.9(4)	137.7
Cx05-Cx06	139.1(4)	138.4(5)	136.9(5)	137.3(5)	136.3(5)	137.3(5)	137.4(5)	137.3(5)	137.5
Cx06-Nx2	144.7(4)	143.1(4)	142.1(4)	140.5(4)	142.6(4)	140.4(4)	142.1(4)	142.1(4)	142.2
Nx2-Six	172.5(3)	172.0(3)	172.7(3)	170.8(3)	171.8(3)	171.2(3)	172.3(3)	173.4(3)	172.1
Lix1-Nx1	206.9(7)	205.7(6)	210.4(6)	209.8(6)	206.9(7)	209.7(6)	206.3(7)	207.1(7)	207.9
Lix1-Nx2	200.0(7)	197.9(7)	199.8(6)	195.9(7)	198.1(7)	198.5(6)	197.6(8)	198.3(6)	198.3
Lix2-Nx1	308.1(2) <sup>a</sup>	295.7(3) <sup>a</sup>	261.6(7)	221.6(8)	281.2(3) <sup>a</sup>	302.1(4) <sup>a</sup>	260.4(8)	234.8(7)	270.1
Lix2-Nx2	206.7(7)	200.2(7)	209.2(7)	255(1) <sup>a</sup>	214.1(7)	201.1(7)	212.6(7)	232.6(8) <sup>a</sup>	216.5
Lix1 <sup>⋯</sup> Lix2	270.4(9)	266.9(8)	260.2(9)	267(1)	265(1)	265.6(9)	258(1)	265(1)	264.8

<sup>a</sup>) ermittelt über das Programmsystem Diamond<sup>[17]</sup>



**Abbildung 2.49:** Kugel-Stab-Modell des Oktamers 36 in der asymmetrischen Einheit (Lithium: rot, Stickstoff: grün; Silicium: blau; Kohlenstoff: schwarz).



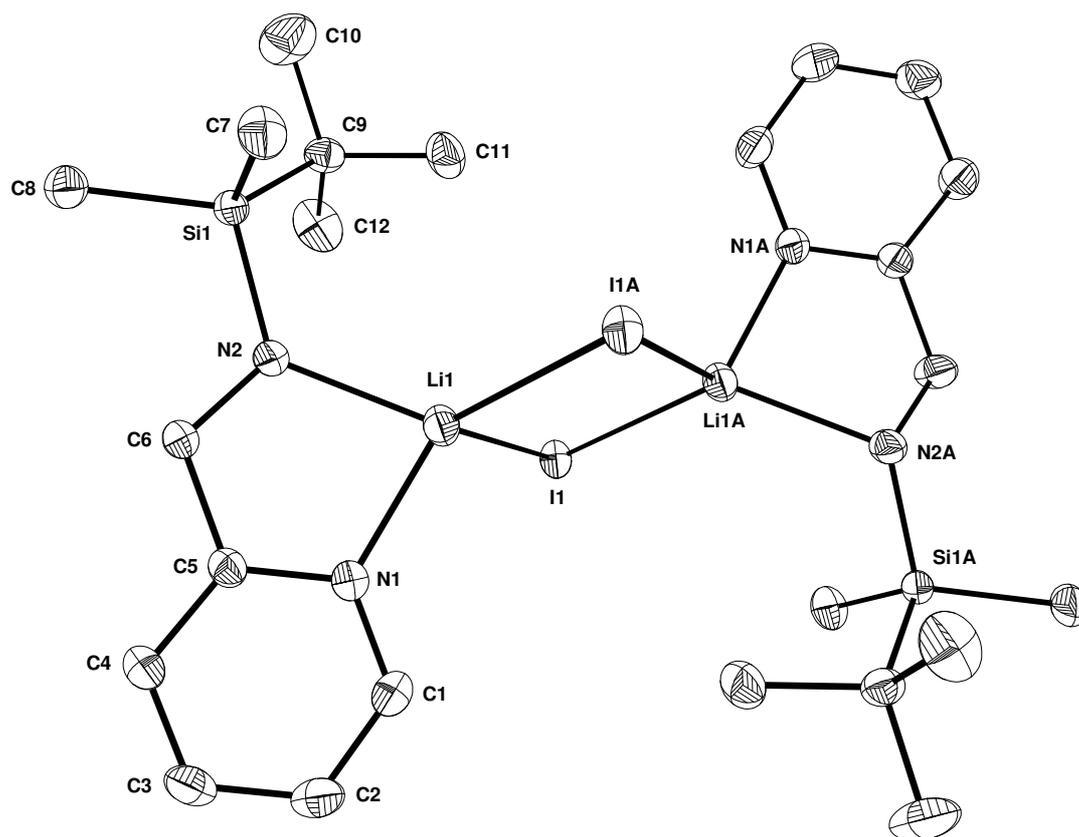
**Abbildung 2.50:** Stab-Modell der Geometrie der 16 Lithiumatome untereinander (links) und Koordination an die Stickstoffatome (rechts; Lithium: rot; Stickstoff: grün).

Die vierfach koordinierten Lithiumatome koordinieren an beide Stickstoffatome des Dianions, wodurch eine ringförmige Struktur mit einem Durchmesser von etwa 500 pm entsteht. Der räumliche Anspruch der *tert*-Butyldimethylsilyl-Substituenten führt zu einer Verzerrung des Rings, wodurch eine große Variation der Li-N-Bindungslängen resultiert.

Die Bindungslängen zeigen deutlich eine Delokalisation der negativen Ladung im Pyridyl-Fragment, was zu einem Bruch der Aromatizität führt. Es werden alternierende C-C-Einfach- (Cx02-Cx03, Cx04-Cx05, Cx06-Nx2) und -Doppelbindungen (Cx01-Cx02, Cx03-Cx04, Cx05-Cx06) innerhalb des Dianions beobachtet. Durch den Bruch der Aromatizität können die negativen Ladungen auf den elektonegativen Stickstoffatomen stabilisiert werden. Dennoch reagiert **36** als vicinales Dianion, wie die Reaktivitätsuntersuchungen und die Bildung von **38** und **40** zeigten.

Lix1 ist chelatförmig vom Pyridyl- (207.9 pm) und Amid-Stickstoffatom (198.3 pm) koordiniert und liegt mit dem planaren dianionischen Liganden und dem Silicium in der gleichen Ebene. Durch Koordination an die Pyridyl-Stickstoffatome der beiden benachbarten Monomere (etwa 250 pm) ergibt sich eine verzerrte tetraedrische Koordination (84.3° und 136.2°) für das Lix1. Die Abstände zum Lix2 und Li(x-1)2 ober- und unterhalb der Ligandenebene sind ähnlich und liegen im Durchschnitt bei 264.8 pm (Lix1-Lix2) und bei 269.5 pm (Lix1-Li(x-1)2). Zu den Li(x+1)1 und Li(x-1)1 in den benachbarten Monomeren beträgt der Abstand über 300 pm. Der Abstand der chelatförmig koordinierten Lithiumatome Lix1 zu den Methanidyl-Kohlenstoffatomen Cx6 beträgt durchschnittlich 281.4 pm. Die einzelnen Monomere werden über Lix2-Atome verbrückt, deren Abstand zu den Cx6-Atomen der beiden benachbarten Monomere in etwa identisch ist (Lix2-Cx6 226.9 pm, Lix2-C(x+1)6 228.7 pm im Durchschnitt). Durch die Verzerrung der radförmigen Struktur muss beachtet werden, dass die einzelnen Bindungslängen und Abstände von Monomer zu Monomer stark abweichen können. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 2.50, die eine Kette von fünf Monomeren mit denselben Abständen zeigt. Die folgenden drei Monomere weisen deutlich größere Abstände auf, was im Lix2-Li(x+1)2-Abstand von durchschnittlich 419.5 pm im Gegensatz zu der Fünferkette mit einem durchschnittlichen Abstand von 391.4 pm erkennbar wird. Nach außen hin wird das oktamere Dilithiumsalz durch die unpolaren *tert*-Butyldimethylsilyl-Substituenten abgeschirmt.

Abbildung 2.51 zeigt die dimere Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **37**, während sich in der asymmetrischen Einheit nur das Monomer findet. Atome, die durch ein kristallographisches Inversionszentrum (-x+1, -y+1, -z+2) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.

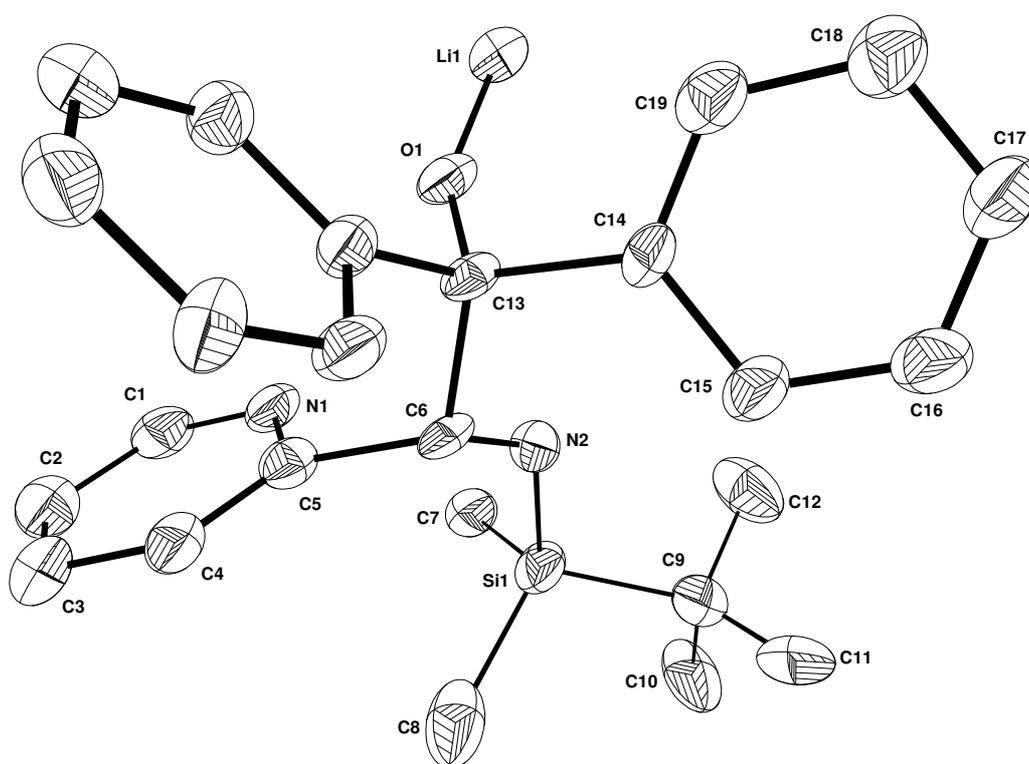


**Abbildung 2.51:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **37**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Atome, die durch ein kristallographisches Inversionszentrum  $(-x+1, -y+1, -z+2)$  erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Li1-I1 278.3(5), Li1-I1A 275.4(5), Li1-N1 202.4(5), Li1-N2 213.6(5), Li1 $\cdots$ Li1A 341.8(9), N2-C6 146.5(3), N1-C1 133.5(4), N1-C5 133.6(3), C1-C2 137.4(5), C2-C3 136.9(5), C3-C4 137.4(5), C4-C5 138.5(4), C5-C6 150.3(4); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Li1-I1-Li1A 76.2(2), I1A-Li1-I1 103.8(2), I1-Li1-Li1A 51.5(1), I1A-Li1-Li1A 52.3(1), N1-Li1-N2 83.6(2), N1-Li1-I1 105.4(2), N1-Li1-I1A 121.7(2), N2-Li1-I1A 126.5(2), N2-Li1-I1 114.0(2), N1-Li1-Li1A 129.8(3), N2-Li1-Li1A 144.1(3), N2-C6-C5 113.8(2).

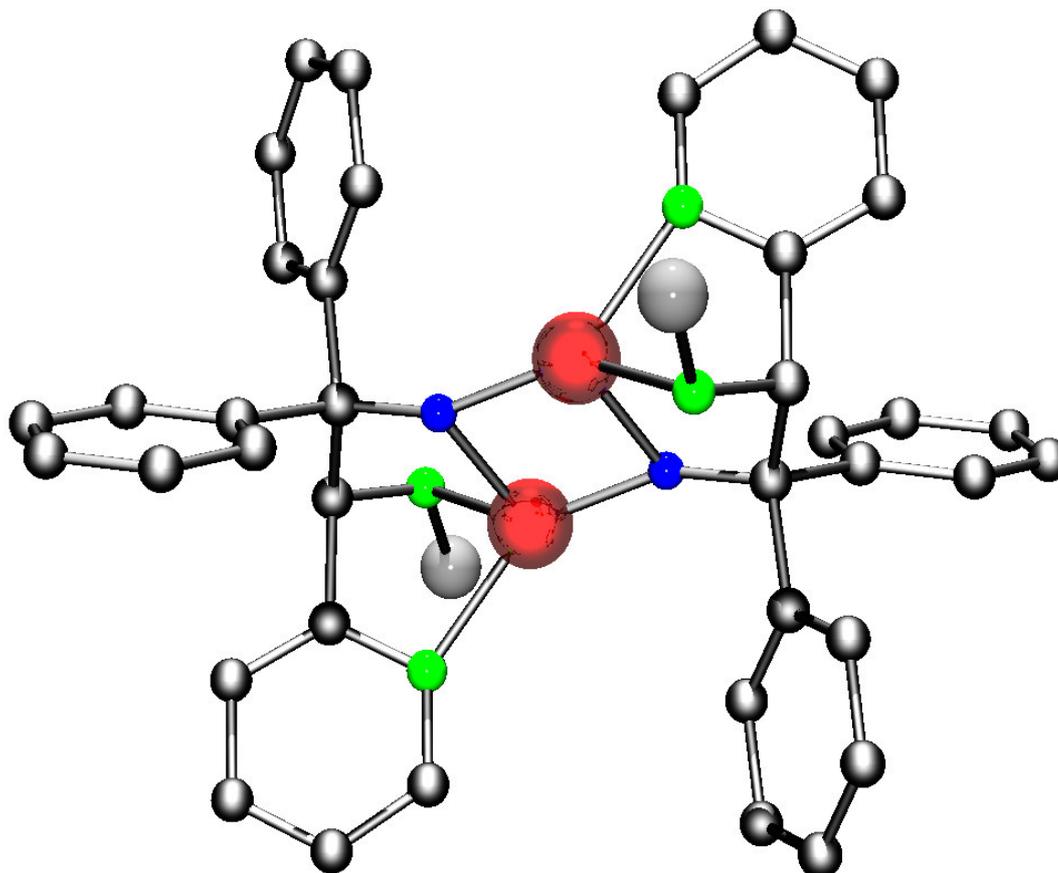
Die Lithiumatome sind von zwei Iodatomen und zwei Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert, während die Iodatome von zwei Lithiumatomen mit Bindungslängen von 278.3 und 275.4 pm gewinkelt ( $76.2^\circ$ ) koordiniert werden. Der transannulare Li1 $\cdots$ Li1A-Abstand beträgt 341.8 pm. Im planaren Li<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Vierring sind die Winkel an den Lithiumatomen im Vergleich zu den Iodatomen mit  $103.8(2)^\circ$  aufgeweitet, was zu einem rautenförmigen zentralen Fragment führt. Die annähernd planaren 2-Pyridylmethyl-Substituenten weisen zum Amin-Stickstoffatom einen Torsionswinkel von etwa  $29^\circ$  auf. Durch die Koordination beider Stickstoffatome an das Lithiumatom kristallisiert die Verbindung in einer 1:1 Stöchiometrie im Gegensatz zum Addukt von 2-Pyridylmethyl[di(*tert*-butyl)silyl]amin an Lithiumchlorid,<sup>[18]</sup> wodurch ausschließliche Koordination der Pyridyl-Stickstoffatome ein 2:1 Verhältnis des

Liganden zum Salz beobachtet wird. Aufgrund des kleineren Ionenradius des Chlorid-Ions findet man in dieser Verbindung einen verkürzten transannularen  $\text{Li}^{\cdots}\text{Li}$ -Abstand von nur mehr 294 pm.

In Abbildung 2.52 findet sich die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **39**. Im Festkörper liegt die Verbindung als Dimer (Abbildung 2.53) mit einem zentralen  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Viering vor, während die asymmetrische Einheit nur das Monomer enthält. Atome, die durch ein kristallographisches Inversionszentrum  $(-x+1, -y+2, -z)$  erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten A gekennzeichnet.



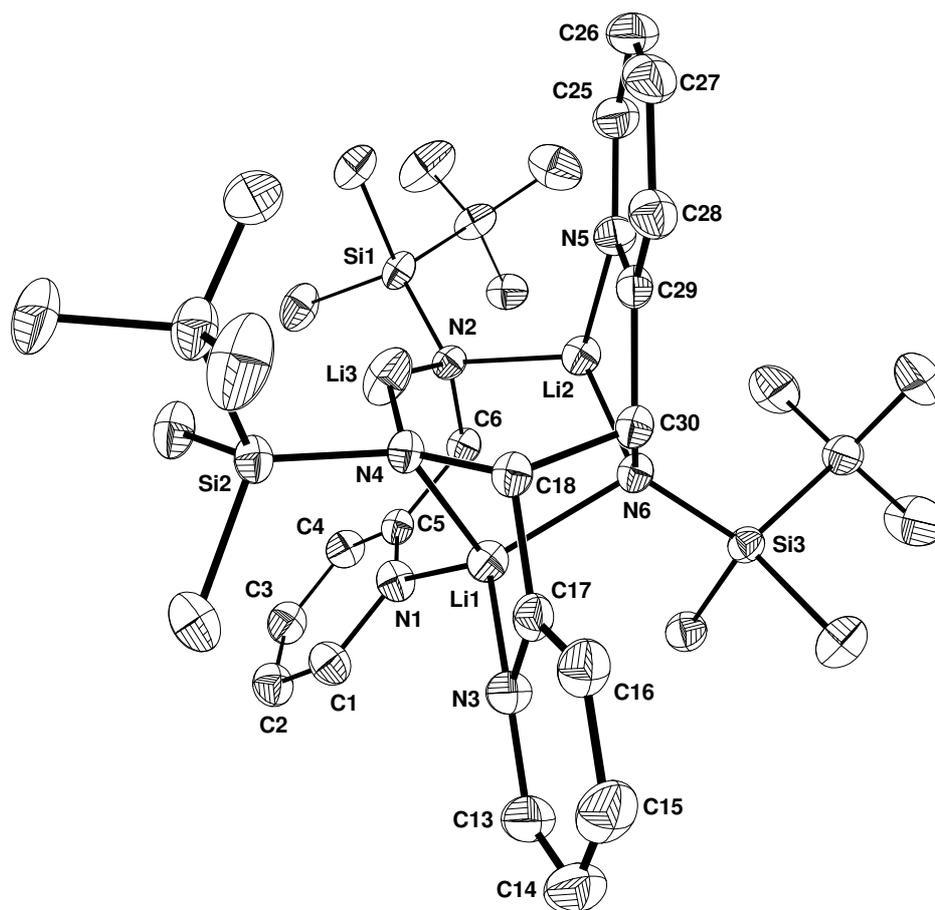
**Abbildung 2.52:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **39**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: O1-Li1 180(1), O1-Li1A 188(2), O1-C13 135.2(6), N1-Li1A 209(1), N2-Li1A 221(1),  $\text{Li1}^{\cdots}\text{Li1A}$  238(3), N2-C6 1.461(9), N1-C5 132.3(8), N1-C1 133.2(8), C1-C2 137.0(8), C2-C3 133.9(9), C3-C4 139.0(9), C4-C5 135.7(7), C5-C6 153(1), C6-C13 153(1); Ausgewählte Bindungswinkel [°]:  $\text{Li1-O1-Li1A}$  80.5(8),  $\text{O1-Li1-O1A}$  99.5(8),  $\text{O1-Li1-N1A}$  144.0(8),  $\text{O1A-Li1-N1A}$  101.3(5),  $\text{O1-Li1-N2A}$  133.4(6),  $\text{O1A-Li1-N2A}$  84.9(5),  $\text{N1A-Li1-N2A}$  77.7(5)  $\text{O1-C13-C6}$  109.4(6),  $\text{C6-C13-C20}$  109.0(5),  $\text{C6-C13-C14}$  111.5(6).



**Abbildung 2.53:** Kugel-Stab-Modell des Dimers **39** (Lithium: rot, Stickstoff: grün; Sauerstoff: blau; Silicium: grau; Kohlenstoff: schwarz). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Alkyl-Substituenten am Siliciumatom nicht abgebildet.

Die Lithiumatome werden vom Pyridyl- und dem Amin-Stickstoffatom des Liganden sowie von zwei Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen im zentralen  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Vierring betragen O1-Li1 180 und O1-Li1A 188 pm, wobei der Winkel an den Lithiumatomen O1-Li1-O1A ( $99.5^\circ$ ) im Vergleich zu den Sauerstoffatomen Li1-O1-Li1A ( $80.5^\circ$ ) aufgeweitet ist. Der transannulare  $\text{Li}^{\cdots}\text{Li}$ -Abstand ist mit 238 pm wesentlich kürzer als in Verbindung **36** (durchschnittlich 264.8 pm), in der die Koordination nur über Stickstoffatome erfolgt. Die neu geknüpfte C6-C13-Bindung liegt mit 153 pm im Bereich einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung, wobei C13 das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Benzophenons nun nach der nukleophilen Addition  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung aufweist. Durch die Einführung des Alkoxy-Fragments wird dem zweizähligen (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin-Liganden ein weiteres Donoratom hinzugefügt, wodurch ein dreizähliger Ligand entsteht, der in dieser Kristallstruktur eine planare Koordinationsebene aufweist. Dadurch wird auch der Torsionswinkel des planaren 2-Pyridylmethyl-Substituenten zum Amin-Stickstoffatom auf etwa  $39.5^\circ$  im Vergleich zu Verbindung **37** aufgeweitet.

Abbildung 2.54 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der oxidativ C-C-gekuppelten Verbindung **40**. Das Molekül lässt sich in das C-C-gekuppelte und das teilhydrolysierte Hauptfragment unterteilen, die über die Lithiumatome verbrückt werden. Hierbei weist das Li1 eine verzerrt tetraedrische Koordination durch je zwei Pyridyl- und Amid-Stickstoffatome auf, wohingegen Li2 trigonal durch ein Pyridyl-Stickstoffatom und zwei Amid-Stickstoffatome koordiniert wird und leicht aus dieser Koordinationsebene heraussteht. Li3 ist nur mehr gewinkelt ( $144.0^\circ$ ) von zwei Amid-Stickstoffatomen koordiniert. Somit ergibt sich ein  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Sechsring ( $\text{Li1-N6-Li2-N2-Li3-N4}$ ) in stark verzerrter Wannenkongformation als zentrales Element. Dabei nehmen die exozyklischen Pyridyl-Stickstoff-Substituenten an den Lithiumatomen ausgehend von Li1 mit zwei Substituenten in Einerschritten ab, bis für Li3 kein Substituent mehr beobachtet wird. Die Ring-Stickstoffatome sind ausschließlich Amid-Stickstoffatome, die durch eine vierfache Koordination die Verbrückung der Lithiumatome und somit die Ausbildung des Rings ermöglichen.



**Abbildung 2.54:** Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **40**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 2.20 gibt einen Überblick ausgewählter Bindungslängen der Pyridylmethyl-Substituenten der beiden Hauptfragmente. In Tabelle 2.21 finden sich ausgewählte Bindungslängen und –winkel des  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Sechsrings.

**Tabelle 2.20:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] der einzelnen Pyridylmethyl-Substituenten von **40**.

Fragment	C1-C6	C13-C18	C25-C30
C1-C2	136.9(4)	137.6(4)	136.7(4)
C2-C3	136.6(4)	136.5(4)	138.2(4)
C3-C4	138.4(4)	137.9(4)	136.8(3)
C4-C5	138.4(3)	139.3(3)	139.5(3)
C5-N1	134.5(3)	134.4(3)	134.2(3)
N1-C1	134.8(3)	134.6(3)	135.4(3)
C5-C6	151.2(3)	152.0(3)	152.2(3)
C6-N2	147.9(3)	145.7(3)	145.9(3)
C6-C6'	-	158.0(3)	158.0(3)

**Tabelle 2.21:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Lithium- und Stickstoffatome von **40**.

$\text{Li}_3\text{N}_3$ -Ring		Li-Pyridyl-N	
<i>Bindungslängen:</i>			
Li1-N4	2.062(4)	Li1-N1	203.2(4)
Li1-N6	2.028(4)	Li1-N3	204.5(4)
Li2-N6	1.983(4)	Li2-N5	203.3(4)
Li2-N2	1.997(5)		
Li3-N2	1.954(5)		
Li3-N4	1.903(5)		
<i>Bindungswinkel:</i>			
N4-Li1-N6	89.8(2)	N1-Li1-N3	122.2(2)
Li1-N6-Li2	96.4(2)	N1-Li1-N4	111.9(2)
N6-Li2-N2	123.3(2)	N1-Li1-N6	131.3(2)
Li2-N2-Li3	79.7(2)	N3-Li1-N4	88.0(2)
N2-Li3-N4	144.0(3)	N3-Li1-N6	100.6(2)
Li3-N4-Li1	79.8(2)	N5-Li2-N6	88.0(2)
		N5-Li2-N2	121.3(2)

Die Pyridylmethyl-Substituenten der beiden Hauptfragmente unterscheiden sich kaum in Ihren Bindungslängen. Es wird lediglich eine leichte Verkürzung der C6-N2-Bindungslängen im C-C-gekuppelten Fragment um etwa 2 pm beobachtet. Die neu ausgebildete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist mit 158.0 pm nur wenig länger als bei der entsprechenden C-C-gekuppelten Zink-Verbindung (157 pm).<sup>[11]</sup> Mit zunehmender Koordination der Lithiumatome durch Pyridyl-Substituenten lässt sich eine Verlängerung der Li-N-Bindungslängen innerhalb des  $\text{Li}_3\text{N}_3$ -Sechsrings beobachten. Bei dreifacher Koordination liegen die Bindungslängen im Bereich des Edukts **36**. Bei zweifacher Koordination verkürzen sich diese durchschnittlich um

etwa 6 pm und bei vierfacher Koordination vergrößern sich diese um 5.5 pm, wobei diese dann in demselben Bereich liegen wie die Bindungslängen zu den Pyridyl-Stickstoffatomen. Die transannularen Lithium-Lithium-Abstände Li1<sup>···</sup>Li2 (299.0 pm), Li1<sup>···</sup>Li3 (254.6 pm) und Li2<sup>···</sup>Li3 (253.1 pm) sind deutlich länger als in Verbindung **39** (238 pm). Die endozyklischen Bindungswinkel an den Lithiumatomen vergrößern sich mit der Abnahme der Koordinationszahl von 89.8° (KZ: 4) über 123.3° (KZ: 3) bis auf 144.0° (KZ: 2).

## 3. Experimenteller Teil

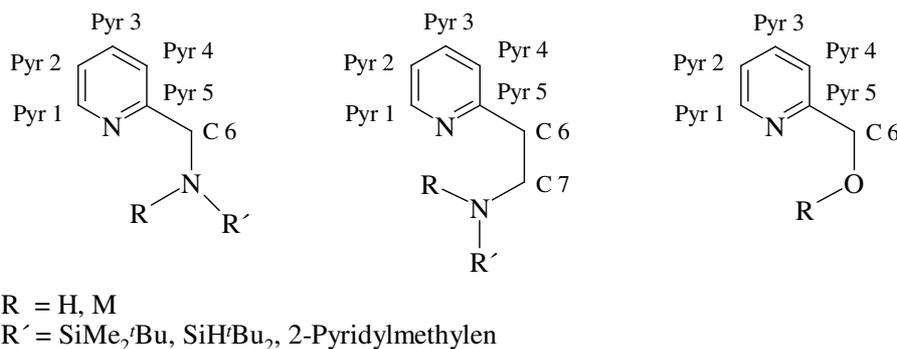
### 3.1 Analytik

#### 3.1.1 Allgemeine Arbeitsmethoden:

Alle Arbeiten wurden unter einer Inertgasatmosphäre von Argon (Fa. Linde AG, Reinheitsgrad 4.8) an einer Vakuumanlage durchgeführt. Die Reaktionen wurden in Schlenk-Rohren oder -Kolben<sup>[1]</sup> durchgeführt, die vorher im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt wurden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren<sup>[2,3]</sup> getrocknet und anschließend destilliert und mit Argon gesättigt. Deuterierte Lösungsmittel wurden entgast, mit Argon gesättigt und über 4 Å Molekularsieb gelagert. Die Trocknung der Produkte erfolgte im Ölpumpenvakuum bei mindestens  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr. Ausbeuten wurden nicht optimiert und beziehen sich auf die im Überschuss eingesetzte Komponente.

#### 3.1.2 NMR-Spektroskopie:

Proben für die Kernresonanzspektroskopie werden in 5-mm-Röhrchen, die im Ölpumpenvakuum ausgeheizt wurden, unter Argon abgefüllt oder unter Vakuum eingeschmolzen. Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren standen die Geräte GSX 270, EX 400 und 400e der Firma Jeol zur Verfügung. Als Standardsubstanzen für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente dienten die jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel, bezogen auf Tetramethylsilan. Für die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente wurde Tetramethylsilan, für die  $^7\text{Li}$ -NMR-Experimente Lithiumchlorid in Aceton, für die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Experimente Tetramethylstannan und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Experimente 85%ige Phosphorsäure als externer Standard verwendet. Wenn nichts anderes angegeben wurde, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, wobei positive  $\delta$ -Werte für eine Tieffeld-Verschiebung stehen. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hz angegeben; die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Die Multiplizität der Signale wird mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), ddd (Dublett vom Dublett vom Dublett), t (Triplet), dt (Dublett vom Triplet), q (Quartett), m (nicht aufgelöstes Multiplett), und br (breit) abgekürzt. Die Zuordnung der Kernresonanz-Signale der Pyridylalkylamine, -amide, -imide und -alkoholate erfolgt soweit nicht anders angegeben analog *Westerhausen et al.*<sup>[4]</sup> und findet sich ebenfalls in folgendem Schema:



**Schema 3.1:** Nummerierungsschema der Pyridylalkyl-Fragmente für die Zuordnung der Kernresonanz-Signale.

### 3.1.3 IR-Spektroskopie:

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte an den Fourier-Transform-Infrarotspektrometern Perkin Elmer 841 und Nicolet 520 FT-IR. Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung, Flüssigkeiten in Reinsubstanz zwischen CsBr-Scheiben vermessen. Von Nujol überlagerte Banden wurden nicht aufgeführt. Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  sind in cm<sup>-1</sup> angegeben. Die Bandenintensitäten werden mit vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark) und breite Banden mit br bzw. sh (Schulter) abgekürzt.

### 3.1.4 Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden an einem Analyser Elementar Vario EL der Firma Perkin Elmer und an dem Metrohm Titroprozessor 686 durchgeführt. Obwohl bei den Elementaranalysen meist V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator zugesetzt wurde, treten wegen Carbid- und Carbonatbildung sowie Ligandenverlust während der Handhabung oft zu kleine Kohlenstoffwerte auf.

### 3.1.5 Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden an den Massenspektrometern MAT 95 Q der Firma Finnigan und Mstadien JMS-700 der Firma Joel gemessen. Angegeben werden die Ionisierungsmethode, die Massenzahlen  $m/z$  mit den zugehörigen Fragmentierungen, soweit eine Zuordnung möglich war, und die relativen Intensitäten in %. Für CI-Messungen ist außerdem das Reaktandgas angeführt.

### 3.1.6 Schmelzpunktbestimmung:

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

### 3.1.7 Ausgangsverbindungen:

*Folgende Edukte wurden gemäß den Literaturvorschriften dargestellt:*

Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene<sup>[5]</sup>

Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink<sup>[6]</sup>

Bis(tetrahydrofuran-*O*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[7,8]</sup>

Bis(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[7]</sup>

(*tert*-Butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin<sup>[9]</sup>

Das verwendete Triethylgallan ist eine Spende von Prof. N. Mitzel (Universität Münster).

*Folgende Chemikalien wurden aus dem Handel bezogen:*

Acetamid

Benzophenon

2,6-Bis(chloromethyl)pyridin

(*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicyliden]-1,2-cyclohexandiimin

Bis(2-pyridylmethyl)amin

*tert*-Butyldimethylchlorosilan

*n*-Butyllithium (2.5 molar in Hexan)

Calcium

2,6-Di-*tert*-butylchlorosilan

Dibutylmagnesium (1 molar in Heptan)

Diethylzink (1 molar in Hexan)

Dimethylzink (2 molar in Toluol)

2-(Hydroxymethyl)pyridin

Iod

Kalium-bis(trimethylsilyl)amid

Methylolithium (1.6 molar in Diethylether)

Methylolithium (1.6 molar in Hexan)

Phosphor (weiß)

2-Pyridylethylamin

2-Pyridylmethylamin

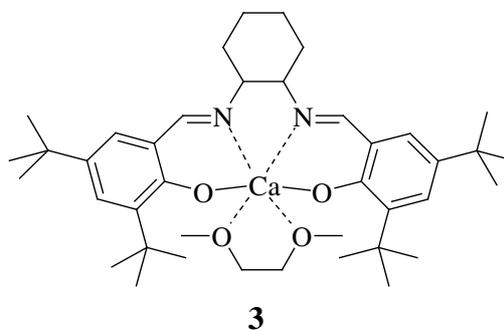
Schwefel

Zinn(II)chlorid

## 3.2 Darstellungen

### 3.2.1 (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **3**

Zu einer Lösung von 1.08 g (2.0 mmol) Bis(1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium-bis[bis(trimethylsilyl)amid] **2** in 10 mL Toluol wird eine Lösung von 1.08 g (2.0 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicyliden]-1,2-cyclohexandiimin **1** in 10 mL Toluol getropft. Man lässt die gelbe Lösung für 1 d rühren. Im HV werden das LM



und alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der gelbliche Rückstand wird aus wenig Toluol umkristallisiert. Bei 5°C erhält man (1,2-Dimethoxyethan-*O,O'*)calcium (*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **3** in Form farbloser Quader.

*Ausbeute:* 0.82 g (1.2 mmol; 61 %).

*Schmelzpunkt:* 255 - 257°C.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.04 (s, br, 2 H, CH=N); 7.71 (s, br, 2 H, Aryl); 7.24 (s, br, 2 H, Aryl); 3.05 (s, 6 H, DME); 2.96 - 2.78 (m, 4 H, DME, CH); 1.84, 1.49 (s, br, 36 H, *t*-Bu); 1.41 - 1.30, 1.24 - 1.12 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 168.1, 166.3 (CH=N); 139.9, 132.3, 129.9, 128.3, 122.0 (Aryl); 70.4 (DME); 69.5 (CH); 59.5 (DME); 35.8, 33.8 (CMe<sub>3</sub>); 31.9 (CMe<sub>3</sub>); 31.4, 30.9 (CH<sub>2</sub>); 29.9 (CMe<sub>3</sub>); 29.5, 25.4 (CH<sub>2</sub>).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1802 vw, 1778 vw, 1761 vw, 1633vs, 1615 vs, 1542 s, 1523 vs, 1479 vs, 1462 vs, 1439 vs, 1412 vs, 1398 vs, 1380 vs, 1361 vs, 1348 vs, 1334 vs, 1313 m, 1276 s, 1257 vs, 1230 s, 1199 s, 1158 vs, 1128 w, 1114 m, 1101 m, 1067 vs, 1030 m, 1023 m, 984 w, 974 w, 953 w, 927 w, 915 w, 882 s, 866 s, 857 m, 836 m, 810 w, 794 s, 743 m, 729 w,

716 vw, 637 w, 593 vw, 571 vw, 541 vw, 520 m, 489 vw, 475 w, 461 vw, 440 s, 421 w, 404 vw, 380 w, 336 w, 307 w.

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

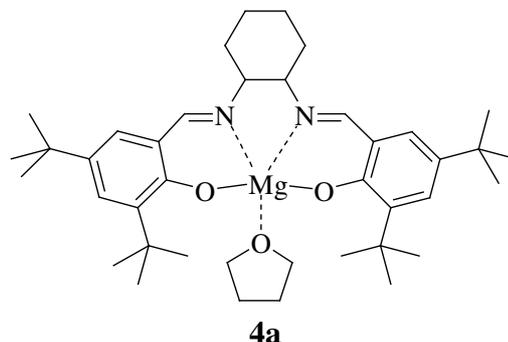
607 (39), 592 (18), 546 (100), 531 (12), 368 (10), 313 (100), 298 (17), 288 (12), 270 (8), 258 (41), 244 (8), 234 (17), 218 (14).

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $C_{40}H_{62}N_2O_4Ca$  in Klammern;  $675.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 70.53 % (71.17 %); H: 8.75 % (9.26 %); N: 4.15 % (4.15 %).

### 3.2.2 (Tetrahydrofuran-*O*)magnesium(II)-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **4a**

Zu einer Lösung von 2.58 g (4.7 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylid]-1,2-cyclohexandiimin **1** in 25 mL THF werden unter Rühren 4.7 mL (4.7 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan langsam zugetropft. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, erhitzt man die Lösung für 10 h unter Rückfluss. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen. Man erhält (Tetrahydrofuran-*O*)-magnesium(II)-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **4a** in Form eines gelblichen amorphen Feststoffs.



Ausbeute: 2.51 g (3.9 mmol; 83%).

Schmelzpunkt: 123°C unter Zersetzung.

NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 8.08$  (s, br, 2 H, CH=N); 7.76 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.8$  Hz, 2 H, Aryl); 7.25 (d,  $^4J(\text{H,H}) = 2.8$  Hz, 2 H, Aryl); 3.49 (m, 8 H, THF); 2.68 (m, 2 H, CH); 1.92, 1.47 (s, 18 H, *t*-Bu); 1.31 - 1.21 (m, br, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.26 (m, 8 H, THF); 0.90 - 0.84 (m, br, 4 H, CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta$  = 168.5, 165.2 ( $\text{CH}=\text{N}$ ); 141.3, 133.3, 129.0, 128.2, 120.1 (Aryl); 68.1 (THF); 65.8 ( $\text{CH}$ ); 35.9, 33.9 ( $\text{CMe}_3$ ); 31.8 ( $\text{CMe}_3$ ); 31.5, 30.1 ( $\text{CH}_2$ ); 29.9 ( $\text{CMe}_3$ ); 28.0 ( $\text{CH}_2$ ); 25.2 (THF); 24.6 ( $\text{CH}_2$ ).

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

$\tilde{\nu}$  = 1613 vs, sh, 1546 m, 1529 s, 1475 s, 1462 s, 1443 m, 1411 w, 1391 m, 1382 m, 1360 w, 1350 m, 1334 w, 1304 w, 1298 w, 1288 vw, 1274 w, 1256 m, 1243 w, 1231 m, 1212 w, 1200 w, 1163 s, 1137 vw, 1128 vw, 1092 w, 1075 vw, 1047 w, 1037 m, 983 vw, 960 vw, 916 w, 903 vw, 889 w, 875 w, 859 w, 839 w, 813 w, 794 m, 749 w, 733 vw, 722 vw, 637 vw, 593 vw, 562 w, 544 vw, 536 vw, 494 vw, 474 vw, 403 vw.

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

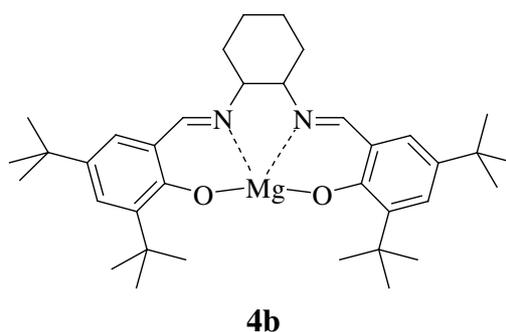
600 (2), 571 (2), 546 (14), 430 (3), 313 (12), 258 (5), 155 (4), 141 (4), 127 (7), 112 (10), 97 (19), 85 (22) 72 (100), 57 (63).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_3\text{Mg}$  in Klammern;  $641.22 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 71.18 % (74.92 %); H: 9.32 % (9.43 %); N: 3.90 % (4.37 %).

### 3.2.3 Magnesium(II)-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **4b**

Zu einer Lösung von 1.08 g (2.0 mmol) (*R,R*)-(-)-*N,N'*-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicyliden]-1,2-cyclohexandiimin **1** in 12 mL Toluol werden unter Rühren 2.0 mL (2.0 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan zugetropft. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, erhitzt man die Lösung für 6 h unter Rückfluss. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen. Man erhält Magnesium(II)-(*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **4b** in Form eines gelblichen Feststoffs.



*Ausbeute:* 1.01 g (1.8 mmol; 89 %).

*Schmelzpunkt:* 251°C unter Zersetzung.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 7.86 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 2 H, CH=N); 7.75 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.8 Hz, 2 H, Aryl); 7.62 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.8 Hz, 2 H, Aryl); 7.59 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.0 Hz, 2 H, CH=N); 7.22 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.8 Hz, 2 H, Aryl); 6.87 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.8 Hz, 2 H, Aryl); 2.34 (m, 2 H, CH); 1.83, 1.59, 1.45, 1.37 (s, 36 H, *t*-Bu); 1.43 - 1.33, 0.89 - 0.82 (m, br, 4 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 169.2, 167.7, 163.3, 162.3 (CH=N); 142.5, 141.5, 138.9, 133.9, 131.7, 129.4, 128.5, 124.3, 121.2 (Aryl); 68.3, 63.4 (CH); 36.4, 36.0, 33.9, 33.8 (CMe<sub>3</sub>); 33.2, 31.8, 31.5 (CMe<sub>3</sub>); 30.7 (CH<sub>2</sub>); 30.1 (CMe<sub>3</sub>); 26.8, 25.3, 24.7 (CH<sub>2</sub>).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1657 vw, 1630 vs, sh, 1545 w, 1530 m, 1501 vw, 1467 s, 1453 s, 1439 s, 1410 m, 1391 m, 1381 s, 1361 s, 1329 w, 1311 m, 1271 m, 1256 s, 1233 w, 1201 w, 1165 m, 1138 vw, 1088 vw, 1077 vw, 1047 vw, 1025 vw, 977 vw, 960 vw, 954 vw, 924 vw, 914 vw, 875 w, 858 w, 835 w, 812 w, 792 w, 745 w, 732 vw, 722 vw, 640 vw, 591 vw, 540 w, sh, 522 vw, 506 vw, 489 vw, 478 vw, 4383 vw.

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

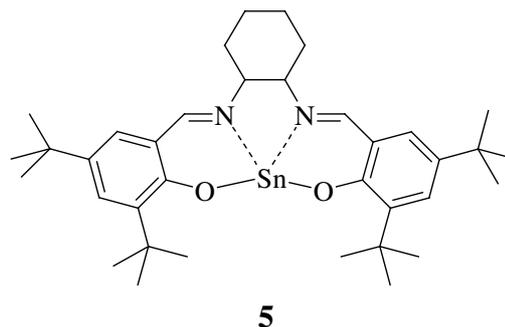
571 (12), 546 (6), 430 (6), 313 (6), 292 (5), 259 (5), 226 (9), 155 (6), 127 (13), 111 (5), 97 (16), 85 (18) 71 (27), 57 (72), 43 (100).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Mg in Klammern; 569.12 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 73.85 % (75.97 %); H: 9.45 % (9.21 %); N: 4.48 % (4.92 %).

### 3.2.4 Zinn(II)-(R,R)-(-)-N,N'-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **5**

Zu einer Lösung von 0.64 g (1.5 mmol) Bis[bis-(trimethylsilyl)amino]stannylene in 5 mL Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 0.80 g (1.5 mmol) (R,R)-(-)-N,N'-Bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicyliden]-1,2-cyclohexandiimin **1** in 5 mL Toluol langsam zugetropft. Die orangegelbe Lösung lässt man für 1 d rühren und destilliert



dann im HV das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile ab. Der orangegelbe Rückstand wird aus wenig heißem Toluol umkristallisiert. Zinn(II)-(R,R)-(-)-N,N'-bis[3,5-di(*tert*-butyl)salicylat]-1,2-cyclohexandiimin **5** kristallisiert bei RT in gelben Rauten.

*Ausbeute:* 0.76 g (1.1 mmol; 73 %).

*Schmelzpunkt:* 291 - 293°C.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 7.76, 7.75 (d, 2 H, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, Aryl); 7.63, 7.62 (d, 2 H, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.9 Hz, CH=N); 7.12 (d, 1 H, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, Aryl); 6.97 (d, 1 H, <sup>4</sup>J(H,H) = 2.7 Hz, Aryl); 2.92 - 2.81 (m, 2 H, CH); 1.87, 1.84, 1.42 (s, 27 H, *t*-Bu); 1.42 - 1.30 (m, br, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.39 (s, 9 H, *t*-Bu); 0.77 - 0.63 (m, br, 4 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 166.9, 164.4, 164.2, 160.3 (CH=N); 142.5, 142.4, 136.9, 136.5, 129.8, 129.1, 128.3, 119.7, 119.7 (Aryl); 65.9, 63.2 (CH); 35.8, 35.6, 33.9 (CMe<sub>3</sub>); 31.6, 31.5, 30.2, 30.0 (CMe<sub>3</sub>); 29.9, 26.2, 24.5, 23.8 (CH<sub>2</sub>).

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = -536.

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1639 vs, 1633 vs, 1617 vs, br, 1551 s, 1533 vs, 1483 s, 1428 vs, 1407 vs, 1393 s, 1373 m, 1360 s, 1352 vs, 1339 s, 1317 s, 1305 vs, sh, 1268 vs, 1250 vs, sh, 1200 vs, 1165 vs, sh, 1136 s, 1092 m, 1079 m, 1049 m, 1031 s, 989 w, 972 s, 959 m, 925 m, 915 m, 878 s, 861 m, 831 s, 808 s, 785 s, 739 s, 721 m, 641 m, 629 w, 596 w, 582 vw, 571 vw, 523 s, sh, 494 w, 483 w, 469 m, 445 s, sh, 406 vw, 381 w, 348 w, 316 m.

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

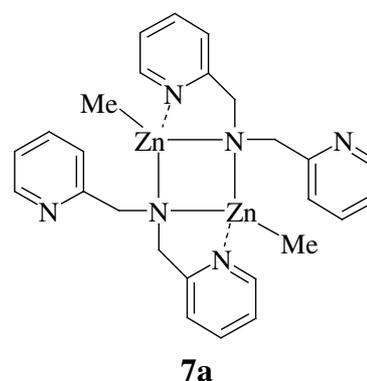
664 (100), 649 (35), 608 (17), 546 (68), 432 (25), 313 (75), 298 (14), 258 (30), 218 (11),  
155 (7), 127 (6), 81 (6), 57 (23), 44 (21).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{36}H_{52}N_2O_2Sn$  in Klammern;  $663.50 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 64.90 % (65.16 %); H: 8.01 % (7.90 %); N: 4.18 % (4.22 %).

### 3.2.5 Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7a**

3.60 mL (20.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** werden in 20 mL Toluol gelöst. Unter Rühren tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  10.00 mL (20.0 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Toluol zu, wobei sofort Gasentwicklung auftritt. Man lässt die violette Lösung auf RT erwärmen und rührt für weitere 12 h. Im HV wird die Lösung auf etwa die Hälfte des Ursprungsvolumens eingengt. Bei  $5^\circ\text{C}$  erhält man Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7a** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 4.62 g (8.3 mmol, 82 % bezogen auf das Dimer).

*Schmelzpunkt:*  $126^\circ\text{C}$ .

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 8.47$  (ddd, 2 H, Pyr 1);  $6.92$  (ddd, 2 H, Pyr 3);  $6.84$  (d, 2 H, Pyr 4);  $6.47$  (m, 2 H, Pyr 2);  $4.24$  (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ );  $-0.28$  (s, 3 H,  $\text{ZnMe}$ );  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5.0 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7.6 \text{ Hz}$ ;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.7 \text{ Hz}$ ;  $^5J(\text{H1},\text{H4}) = 0.9 \text{ Hz}$ ;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 164.0$  (Pyr 5);  $148.2$  (Pyr 1);  $136.1$  (Pyr 3);  $121.9$  (Pyr 4);  $121.1$  (Pyr 2);  $60.8$  ( $\text{CH}_2$ );  $-17.1$  ( $\text{ZnMe}$ ).

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

$\tilde{\nu} = 1645 \text{ w}$ ,  $1601 \text{ vs}$ ,  $1591 \text{ vs}$ ,  $1569 \text{ vs}$ ,  $1524 \text{ vw}$ ,  $1512 \text{ w}$ ,  $1478 \text{ vs}$ ,  $1433 \text{ vs}$ ,  $1411 \text{ s}$ ,  
 $1377 \text{ w}$ ,  $1356 \text{ m}$ ,  $1340 \text{ vs}$ ,  $1292 \text{ vs}$ ,  $1284 \text{ vs}$ ,  $1262 \text{ s}$ ,  $1229 \text{ vs}$ ,  $1208 \text{ s}$ ,  $1152 \text{ vs}$ ,  $1142 \text{ vs}$ ,

1125 vs, 1099 vs, 1092 vs, 1030 s, 1015 vs, 996 vs, 979 s, 963 m, 956 m, 947 m, 920 vs, 894 m, 882 m, 836 s, 813 s, 757 vs, 731 vs, 701 w, 636 vs, 626 vs, 518 s, 508 vs, 498 vs, 476 vs, 464 s, 434 m, 405 vs, 384 s, 371 m, 289 w, 281 m, 267 w.

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

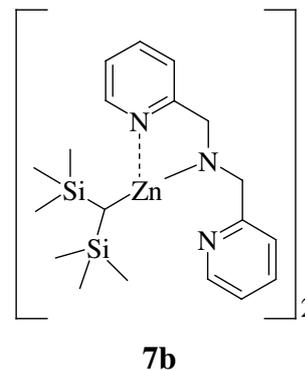
278 ( $M^+$ , 2), 200 (51), 184 (9), 121 (6), 107 (38), 93 (100), 78 (9), 65 (8), 39 (6).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $[C_{13}H_{15}N_3Zn]_2$  in Klammern;  $557.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 54.52 % (56.03 %); H: 5.26 % (5.43 %); N: 14.56 % (15.08 %).

### 3.2.6 Bis(trimethylsilyl)methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7b**

0.12 mL (0.7 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 3 mL Toluol werden unter Rühren zu einer Lösung von 0.22 g (0.7 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink in 3 mL Toluol getropft. Die Lösung färbt sich violett und wird über Nacht gerührt. Nach dem Einengen der Lösung im HV auf etwa die Hälfte des Ursprungsvolumens erhält man bei  $5^\circ\text{C}$  Bis(trimethylsilyl)methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7b** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 0.09 g (0.1 mmol; 30 %; als Dimeres bestimmt).

*Schmelzpunkt:*  $149^\circ\text{C}$ .

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 8.17$  (m, 2 H, Pyr 1); 6.95 (ddd, 2 H, Pyr 3); 6.75 (d, 2 H, Pyr 4); 6.54 (m, 2 H, Pyr 2); 4.25 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 0.10 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ); -0.03 (s, 1 H,  $\text{ZnCHSi}$ );  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5.6$  Hz;  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.6$  Hz;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 8.0$  Hz;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.9$  Hz;  $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.2$  Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 160.6$  (Pyr 5); 147.0 (Pyr 1); 138.1 (Pyr 3); 122.8 (Pyr 2); 122.6 (Pyr 4); 59.6 ( $\text{CH}_2$ ); 4.4 ( $\text{SiMe}_3$ ); -2.5 ( $\text{ZnCHSi}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.4 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -1.3$ .

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

$\tilde{\nu} = 3678$  vw, 3641 vw, 3319 w, 3063 m, 3011 m, 2945 vs, 2894 s, 2821 m, 1654 vw, 1605 s, 1592 vs, 1570 vs, 1474 s, 1457 s, 1434 vs, 1356 w, 1344 w, 1285 m, sh, 1240 vs, sh, 1148 m, 1127 m, 1101 m, 1048 s, 1028 s, 1023 s, 995 s, 966 w, 852 vs, 836 vs, sh, 756 vs, 679 m, 668 m, 642 w, 627 w, 614 w, 609 w, 592 vw, 490 w, 404 m.

*MS* (CI+, *iso*-Butan,  $m/z$ ):

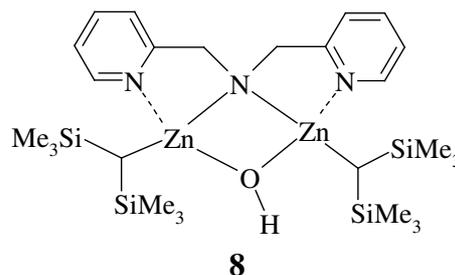
422 ( $M_{\text{Monomer}}^+ - \text{H}$ ), 399, 344, 328, 291, 264, 242, 200, 171, 107, 93, 80.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Zn}]_2$  in Klammern;  $846.06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 52.50 % (53.94 %); H: 6.99 % (7.39 %); N: 9.30 % (9.93 %).

### 3.2.7 Bis[bis(trimethylsilyl)methylzink]hydroxy-bis(2-pyridylmethyl)amid **8**

Aus der Mutterlauge des Bis(trimethylsilyl)methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amids **7b** in Toluol werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile vollständig im HV abdestilliert. Die Schutzgasatmosphäre wird entfernt und man lässt das rötliche Öl langsam in Kontakt mit Luft treten. Das Hydrolyseprodukt Bis[bis(trimethylsilyl)methylzink]hydroxy-bis(2-pyridylmethyl)amid **8** wird in Form farbloser Kristalle erhalten.



*Ausbeute:* n. b.

*Schmelzpunkt:* n. b.

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 8.46$  (m, 2 H, Pyr 1); 7.08 (m, br, 4 H, Pyr 3/Pyr 4); 6.62 (m, br, 2 H, Pyr 2); 3.91 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 0.29, 0.10 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ); -1.28 (s, 1 H,  $\text{ZnCHSi}$ );  $^3J(\text{H1}, \text{H2}) = 4.3$  Hz;  $^3J(\text{H2}, \text{H3}) = \text{n.b.}$ ;  $^3J(\text{H3}, \text{H4}) = \text{n.b.}$ ;  $^4J(\text{H1}, \text{H3}) = \text{n.b.}$ ;  $^4J(\text{H2}, \text{H4}) = \text{n.b.}$ .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 160.6$  (Pyr 5); 149.2 (Pyr 1); 135.7 (Pyr 3); 121.7 (Pyr 2); 121.4 (Pyr 4); 54.9 ( $\text{CH}_2$ ); 4.4 ( $\text{SiMe}_3$ ); 1.1 ( $\text{ZnCHSi}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.7 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = -1.3$ .

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

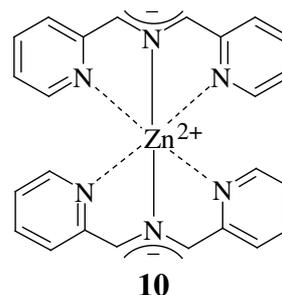
$\tilde{\nu} = 3312 \text{ m, br, } 3063 \text{ m, br, } 3011 \text{ s, } 2845 \text{ s, } 2916 \text{ s, br, } 2828 \text{ s, br, } 1652 \text{ w, } 1591 \text{ vs, } 1590 \text{ vs, } 1474 \text{ vs, sh, } 1434 \text{ vs, } 1358 \text{ m, br, } 1291 \text{ m, } 1256 \text{ m, } 1240 \text{ m, } 1149 \text{ s, } 1124 \text{ s, } 1101 \text{ m, } 1048 \text{ s, } 1021 \text{ m, } 995 \text{ s, } 944 \text{ vw, } 852 \text{ s, } 839 \text{ s, } 824 \text{ s, } 760 \text{ vs, br, } 732 \text{ m, } 705 \text{ w, } 682 \text{ w, } 665 \text{ w, } 642 \text{ w, } 627 \text{ w, } 614 \text{ w, } 591 \text{ vw, } 494 \text{ w, br, } 404 \text{ m.}$

$\text{M}(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{OSi}_4\text{Zn}_2) 664.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.8 Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] **10**

*Synthese 1:*

1,37 g (2.5 mmol) Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7a** werden auf etwa  $300^\circ\text{C}$  im Hochvakuum erhitzt. Neben farblosen Kristallen von 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** scheiden sich auch goldglänzende Nadeln von Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] **10** ab.



*Synthese 2:*

0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** werden in 3 mL Toluol vorgelegt und unter Rühren mit 3.75 mL einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink (7.5 mmol) in Toluol versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort kirschrot und es tritt Gasentwicklung auf. Man lässt für 1 h rühren und dann die Lösung bei RT für etwa 8 Wochen ungerührt ruhen, bis sich goldglänzende Nadeln von Zink-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] **10** an der Gefäßwand abscheiden.

*Ausbeute:* *Synthese 1:* ca. 10 %, *Synthese 2:* ca. 20 %.

*Schmelzpunkt:*  $259^\circ\text{C}$ .

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 7.77 (d, 4 H, Pyr 1); 7.11 (s, 4 H, CH); 6.70 (ddd, 4 H, Pyr 3); 6.43 (m, 4 H, Pyr 4); 5.84 (ddd, 4 H, Pyr 2); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 5.0 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 7.0 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 8.6 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.6 Hz; <sup>4</sup>J(H2,H4) = 1.1 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 155.6 (Pyr 5); 146.5 (Pyr 1); 136.3 (Pyr 3); 117.3 (Pyr 4); 113.9 (Pyr 2); 109.8 (CH).

*IR-Daten* (KBr [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 3047 vw, 3002 vw, 2921 vw, 2886 vw, 2814 vw, 1591 s, 1551 w, 1568 w, 1495 m, 1434 s, 1395 s, 1306 m, 1318 w, 1290 m, 1267 m, 1195 s, 1135 s, 1101 w, 1032 w, 985 s, 893 w, 855 vw, 791 w, 756 m, 733 w, 669 w, 663 w, 637 vw, 626 vw, 527 vw, 510 w, 492 w, 410 w.

*MS* (CI<sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>, *m/z*):

457 (M<sup>+</sup>), 198 (Dipicolylamin<sup>+</sup>-H), 185, 123, 109 (2-Methylpyridyl<sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>), 94 (Pyridyl<sup>+</sup>-H+NH<sub>3</sub>).

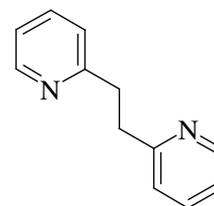
*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>Zn in Klammern; 457.84 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 62.95 % (62.96%); H: 4.20 % (4.40 %); N: 18.30 % (18.36 %).

### 3.2.9 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11**

*Synthese 1:*

1,37 g (2.5 mmol) Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid **7a** werden auf etwa 300°C im Hochvakuum erhitzt. Neben goldglänzenden Nadeln des Zink-bis[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid]s **10** scheiden sich auch farblose Kristalle von 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** ab.

**11***Synthese 2:*

0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** werden in 10 mL THF vorgelegt. Unter Rühren bei -78°C tropft man langsam 2.00 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Buthyllithium (5.0 mmol) in Hexan zu. Die Reaktionslösung färbt sich sofort violett und es tritt

Gasentwicklung auf. Man lässt für 24 h rühren und destilliert dann im HV das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Nachdem das LM vollständig im HV abdestilliert ist, kann 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** NMR-spektroskopisch im verbleibenden violetten Öl nachgewiesen werden.

*Ausbeute:* *Synthese 1:* ca. 10 %; *Synthese 2:* ca. 20 %

*Schmelzpunkt:* n. b.

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 8.50$  (ddd, 2 H, Pyr 1); 6.98 (m, 2 H, Pyr 3); 6.74 (d, br, 2 H, Pyr 4); 6.59 (m, 2 H, Pyr 2); 3.37 (d,  $^2J(\text{H6},\text{H6}) = 5.0$  Hz; br, 4 H,  $\text{CH}_2$ );  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4.6$  Hz;  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.8$  Hz;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7.6$  Hz;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.9$  Hz;  $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.4$  Hz;  $^5J(\text{H1},\text{H4}) = 1.1$  Hz.

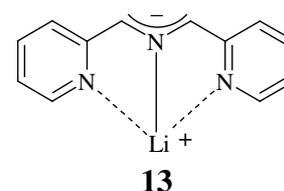
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 161.7$  (Pyr 5); 149.4 (Pyr 1); 135.4 (Pyr 3); 122.7 (Pyr 4); 120.5 (Pyr 2); 37.9 ( $\text{CH}_2$ ).

$M(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2) = 184.24 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.2.10 Lithium-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid **13**

0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** werden in 10 mL THF vorgelegt. Unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropft man langsam 2.0 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium (5.0 mmol) in Hexan zu. Die Reaktionslösung färbt sich sofort violett und es tritt Gasentwicklung auf. Man lässt für 24 h rühren



und destilliert dann im HV das LM und alle flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Das Lithium-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid **13** wird als goldviolett Öl erhalten, nachdem das LM vollständig im HV abdestilliert ist.

*Ausbeute:* 0.29 g (1.4 mmol, 28 %)

*Schmelzpunkt:* n. b.; Öl bei RT.

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 7.69 (s, br, 2 H, Pyr 1); 7.20 (s, 2 H, CH); 6.94 (m, 2 H, Pyr 3); 6.58 (d, 2 H, Pyr 4);  
6.11 (m, 2 H, Pyr 2); <sup>3</sup>*J*(H1,H2) = n.b.; <sup>3</sup>*J*(H2,H3) = n.b.; <sup>3</sup>*J*(H3,H4) = 8.1 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 160.0 (Pyr 5); 148.8 (Pyr 1); 135.3 (Pyr 3); 117.4 (Pyr 4); 115.3 (Pyr 2); 111.8 (CH).

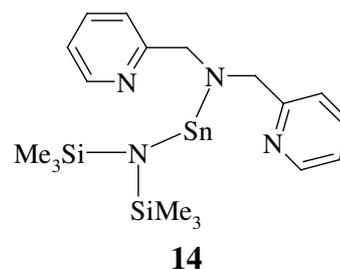
<sup>7</sup>Li-NMR (105.0 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 5.9.

$M(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Li}) = 203.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**3.2.11 Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid **14****

Zu 0.83 mL (4.6 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 15 mL THF werden 2.02 g (4.6 mmol) Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gelöst in 10 mL THF bei -50°C langsam zuge tropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Man lässt langsam auf 5°C erwärmen, wobei eine blauviolette Färbung auftritt und ein farbloser Feststoff neben wenig elementarem Zinn ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisieren aus THF erhält man Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid **14** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 0.61 g (1.3 mmol, 28 %).

*Schmelzpunkt:* 189°C unter Zersetzung.

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, THF):

$\delta$  = 7.90 (d, 2 H, Pyr 1); 7.05 (dd, 2 H, Pyr 3); 6.84 (d, 2 H, Pyr 4); 6.53 (m, 2 H, Pyr 2); 3.32 (d, <sup>2</sup>*J*(H,H) = 6.5 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>); -0.51 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>3</sup>*J*(H1,H2) = 5.0 Hz;  
<sup>3</sup>*J*(H2,H3) = 6.9 Hz; <sup>3</sup>*J*(H3,H4) = 7.7 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, THF):

$\delta$  = 160.2 (Pyr 5); 148.3 (Pyr 1); 135.1 (Pyr 3); 120.9 (Pyr 4); 120.7 (Pyr 2); 54.2 (CH<sub>2</sub>);  
2.4 (SiMe<sub>3</sub>).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.7 MHz, THF):

$$\delta = 1.5.$$

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, THF):

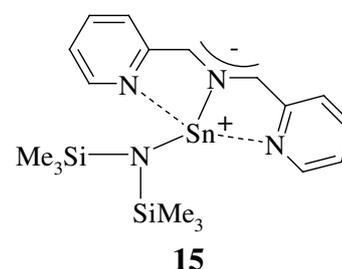
$$\delta = -137.6.$$

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$  in Klammern;  $477.34 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 44.89 % (45.29 %); H: 4.48 % (6.33 %); N: 11.74 % (11.74 %).

### 3.2.12 Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amido-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid **15**

Zu 0.83 mL (4.6 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 15 mL THF werden 2.02 g (4.6 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylene gelöst in 10 mL THF bei  $-50^\circ\text{C}$  langsam zutropft. Die Lösung färbt sich sofort rot. Man lässt auf  $5^\circ\text{C}$  erwärmen, wobei eine blauviolette Färbung auftritt und farbloses Bis(trimethylsilyl)amino-zinn(II)-bis(2-pyridylmethyl)amid **14** neben wenig elementarem Zinn ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und für etwa vier Wochen bei RT ruhen gelassen. Zinn(II)-bis(trimethylsilyl)amido-1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid **15** kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Außerdem gelang es einen goldglänzenden Kristall zu isolieren und diesen mittels Röntgenstrukturanalyse zu vermessen.



*Ausbeute:* n.b.

*Schmelzpunkt:* n.b.

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>

$^1\text{H}$ -NMR (270.2 MHz, THF):

$\delta = 7.52$  (m, 2 H, Pyr 1);  $6.77$  (m, 2 H, Pyr 3);  $6.73$  (s, 2 H, CH);  $6.48$  (m, 2 H, Pyr 4);  $6.20$  (m, 2 H, Pyr 2);  $-0.54$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, THF):

$\delta = 152.7$  (Pyr 5);  $145.6$  (Pyr 1);  $136.5$  (Pyr 3);  $117.9$  (CH);  $113.5$  (Pyr 4);  $113.2$  (Pyr 2);  $1.5$  (SiMe<sub>3</sub>).

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Kopplungskonstanten war aufgrund von Signalüberlagerungen nicht möglich.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.7 MHz, THF):

$$\delta = 13.2.$$

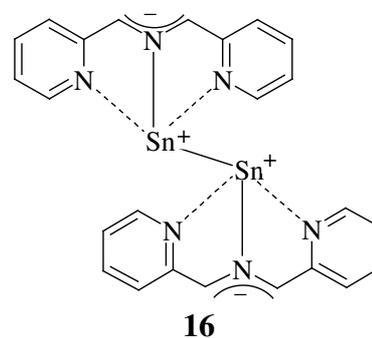
$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, THF):

$$\delta = -138.2.$$

$M(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}) 475.32 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.2.13 Zinn(I)-1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid **16**

Zu 0.72 mL (4.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 15 mL THF werden 3.84 g (8.0 mmol) Zinn-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gelöst in 10 mL THF bei  $-50^\circ\text{C}$  langsam zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort rot. Man lässt auf  $5^\circ\text{C}$  erwärmen, wobei eine blauviolette Färbung auftritt. Es wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel im HV abdestilliert. Nach Umkristallisieren aus THF erhält man Zinn(I)-1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid **16** in Form metallisch glänzender Kristalle.



*Ausbeute:* 0.62 g (1.0 mmol, 50 % bezogen auf das Dimer).

*Schmelzpunkt:*  $229^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

$^1\text{H}$ -NMR (270.2 MHz, THF):

$\delta = 7.75$  (d, 2 H, Pyr 1);  $6.76$  (ddd, 2 H, Pyr 3);  $6.72$  (s, 2 H,  $\underline{\text{CH}}$ );  $6.33$  (d, 2 H, Pyr 4);  $5.96$  (dd, 2 H, Pyr 2);  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5.1 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.9 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, THF):

$\delta = 152.4$  (Pyr 5);  $144.0$  (Pyr 1);  $135.9$  (Pyr 3);  $118.8$  ( $\underline{\text{CH}}$ );  $112.8$  (Pyr 4);  $112.5$  (Pyr 2).

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.7 MHz, THF):

$$\delta = -297.4.$$

*IR-Daten* (Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1591 s, 1567 s, 1470 s, sh, 1439 s, 1428 s, 1376 m, 1306 vw, 1259 m, 1250 s, 1202 vw, 1187 vw, 1148 w, 1099 vw, 1088 m, 1069 vw, 1048 w, 1021 w, 999 m, 959 w, 940 w, 872 vs, 838 vs, 807 w, 795 m, 769 m, 753 m, 722 vw, 681 vw, 635 vw, 623 vw, 568 s, 544 m, 524 w, 506 m, 441 vw, 402 w.

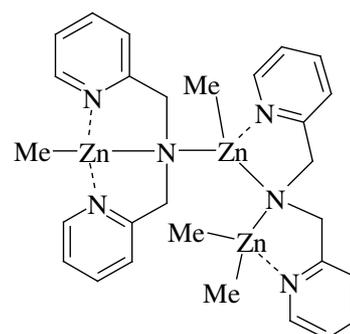
*MS* (EI, *m/z*, relative Intensitäten in Klammern [%]):

314 (M<sup>+</sup><sub>Monomer</sub>, 10), 196 (314-Sn, 100).

M([C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>) = 629.88 g mol<sup>-1</sup>.

### 3.2.14 Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] **17**

Zu einer Lösung von 0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 10 mL Toluol tropft man bei 0°C 3.75 mL (7.5 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Toluol. Unter Gasentwicklung färbt sich die gelbe Lösung blauviolett. Man lässt auf RT erwärmen und rührt für 1 h. Bei -18°C erhält man Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] **17** in Form farbloser Kristalle.



**17**

*Ausbeute:* 0.50 g (0.8 mmol, 32 %).

*Schmelzpunkt:* 254°C (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 8.14 (s, br, 4 H, Pyr 1); 7.45 - 7.28 (m, br, 4 H, Pyr 3); 6.88 - 6.66 (m, br, 4 H, Pyr 4); 6.46 (m, br, 4 H, Pyr 2); 4.13 (s, br, 8 H, CH<sub>2</sub>); -0.15 (s, br, 12 H, ZnMe).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 163.8 (br, Pyr 5); 147.1 (br, Pyr 1); 137.6 (br, Pyr 3); 122.6 (br, Pyr 2); 121.9 (br, Pyr 4); 59.9 (br, CH<sub>2</sub>); -18.1 (br, ZnMe).

*IR-Daten* (Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

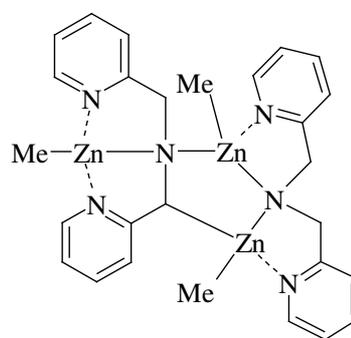
$\tilde{\nu}$  = 1591 vs, 1569 s, 1474 s, 1434 vs, 1411 m, 1356 w, 1291 w, 1261 vw, 1199 vw, 1148 w, 1117 w, 1094 w, 1048 m, 1017 w, 994 m, 889 w, 849 w, 759 vs, 700 w, 628 w, 482 s, 404 s.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> in Klammern; 652.77 g mol<sup>-1</sup>):

C: 47.14 % (51.52 %); H: 4.76 % (5.56 %); N: 12.70 % (12.88 %).

### 3.2.15 Tris(methylzink)bis(2-pyridylmethyl)amid-1,3-di-2-pyridyl-2-azapropan-1,2-diid **18**

Zu einer Lösung von 0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 10 mL Toluol tropft man bei 0°C 3.75 mL (7.5 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Toluol. Unter Gasentwicklung färbt sich die gelbe Lösung blauviolett. Man lässt die Lösung auf RT erwärmen und rührt für 1 h. Bei -18°C erhält man Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] **17** in Form farbloser Kristalle. Die Mutterlauge wird abfiltriert und nach 2 d bei RT erhält man Tris(methylzink)bis(2-pyridylmethyl)amid-1,3-di-2-pyridyl-2-azapropan-1,2-diid **18** in Form rotvioletter Kristalle.



**18**

*Ausbeute:* 0.8 g (1.3 mmol, 52 %).

*Schmelzpunkt:* 55 - 56°C.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 8.47, 8.34, 7.95, 7.49, 7.35, 7.32, 6.91, 6.83, 6.80, 6.78, 6.68, 6.57, 6.55, 6.35, 5.84 (m, 16 H, Pyr); 4.88, 4.58, 4.00, 3.79 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 16 Hz, CH<sub>2</sub>, 4 H); 4.25 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>, 2 H); 3.98 (s, 1 H, CH); -0.45, -0.63, -0.73 (s, ZnMe, 9 H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 171.1, 164.7, 162.6, 161.7 (Pyr 5); 147.7, 147.1, 146.3, 144.2 (Pyr 1); 137.5, 137.3, 136.8, 133.3 (Pyr 3); 122.2, 122.1, 121.9, 121.7, 121.7, 121.6 (Pyr 2/Pyr 4); 116.2, 108.2, 84.2 (Pyr, CH); 61.6, 60.5 (CH<sub>2</sub>), -18.0 (br), -18.4 (ZnMe).

*IR-Daten* (Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

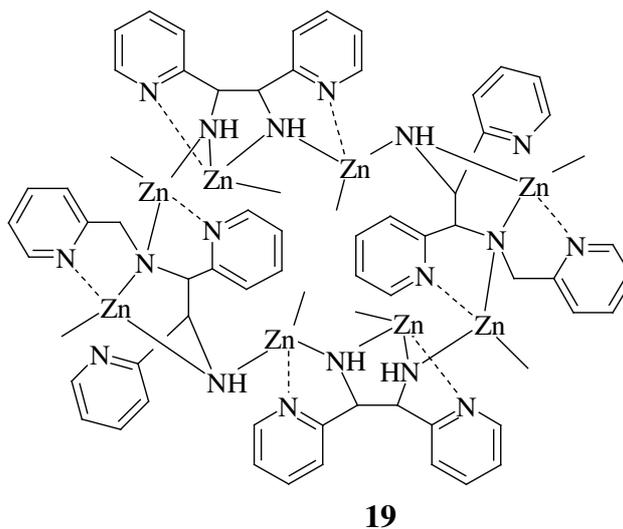
$\tilde{\nu}$  = 1651 w, 1634 w, 1603 vs, 1592 vs, 1524 w, 1508 w, 1495 m, 1480 s, 1433 vs, 1404 s, 1387 m, 1363 m, 1342 s, 1296 m, 1285 s, 1259 m, 1241 m, 1231 m, 1213 w, 1152 s, 1138 s, 1091 s, 1049 s, 1015 s, 995 m, 985 w, 963 w, 938 w, 926 w, 894 vw, 837 vw, 818 vw, 757 vs, 729 s, 695 m, 667 m, 639 s, 630 s, 523 m, 499 m, 480 m, 465m, 456 m, 445 m, 431 m, 409 s.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub> in Klammern; 636.73 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 49.30 % (50.93 %);      H: 4.99 % (5.07 %);      N: 12.70 % (13.20 %).

### 3.2.16 Dimeres Tetramethyltetrazink-1,2-bis(2-pyridyl)-1,2-bis(amido)ethan-1,2-bis(2-pyridyl)-1-amido-2-(2-pyridylmethylamido)ethan **19**

Zu einer Lösung von 0.90 mL (5.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** in 3 mL Toluol werden unter Rühren 3.75 mL einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink (7.5 mmol) in Toluol getropft. Die Reaktionslösung färbt sich sofort kirschrot und es tritt Gasentwicklung auf. Man lässt für 1 h rühren und lässt die Lösung bei RT für einige Wochen ruhen. Neben goldglänzenden Nadeln des Zink-bis[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid] **10** scheiden sich auch farblose Kristalle des dimeren Tetramethyltetrazink-1,2-bis(2-pyridyl)-1,2-bis(amido)ethan-1,2-bis(2-pyridyl)-1-amido-2-(2-pyridylmethylamido)ethans **19** in geringer Ausbeute an der Gefäßwand ab. Als Nebenprodukt konnte ebenfalls 1,2-Di(2-pyridyl)ethan **11** im NMR-Experiment nachgewiesen werden.



*Ausbeute:*                    n. b.

*Schmelzpunkt:*            n. b.

*NMR-Daten:*<sup>1</sup><sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

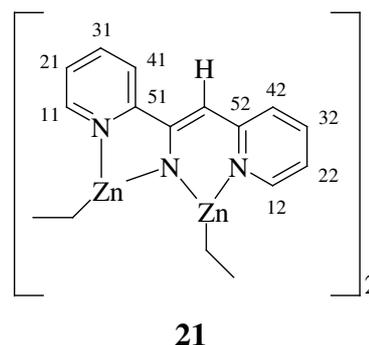
$\delta$  = 8.18, 8.13, 8.05, 7.97, 7.90 (m, 5 H, Pyr 1); 7.34 - 6.56 (m, 15 H, Pyr 3, Pyr 4, Pyr 2); 4.48 (s, br, 2 H, CH<sub>2</sub>); 4.34, 4.31, 4.29, 4.27 (s, 4 H, CH); 0.28, -0.06, -0.48, -1.24 (s, 12 H, ZnMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 168.5, 166.5, 166.0, 165.7, 165.3 (Pyr 5); 147.1, 146.8, 146.1, 145.9, 145.8 (Pyr 1); 137.6, 137.3, 136.9, 136.8, 135.5 (Pyr 3); 122.8 - 120.4 (Pyr 2, Pyr 4); 68.7, 65.3 (CH); 51.8 (CH<sub>2</sub>); -14.3, -15.7, -16.5, -17.5 (ZnMe<sub>3</sub>).

M([C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>]<sub>2</sub>): 1668.58 g·mol<sup>-1</sup>.**3.2.17 (Z)-Bis(ethylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen 21**

1.80 mL (10.0 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** werden in 20 mL Toluol vorgelegt. Unter Rühren gibt man langsam 20 mL (20.0 mmol) einer 1.0 molaren Diethylzink-Lösung in Hexan zu, wobei sofort Gasentwicklung auftritt und sich die Lösung rotbraun verfärbt. Es wird 1 d gerührt und dann für 22 h unter Rückfluss auf 120°C erhitzt, wobei sich langsam elementares Zink abscheidet. Die Lösung wird noch heiß filtriert und nach dem Abkühlen auf RT etwas eingeeengt. Man erhält (Z)-Bis(ethylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **21** bei RT in Form roter Prismen, deren Flächen grün reflektieren.

*Ausbeute:* 1.24 g (1.6 mmol; 32 %).*Schmelzpunkt:* 264°C.*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, THF):

$\delta$  = 8.23 (d, 1 H, Pyr 11); 7.84 - 7.80 (m, br, 2 H, Pyr 41/Pyr 12); 7.51 (m, 1 H, Pyr 31); 7.08 - 7.01 (m, br, 2 H, Pyr 32/Pyr 21); 6.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.9 Hz, 1 H, Pyr 42),

<sup>1</sup> Genaue Zuordnung der Signale aufgrund von gegenseitigen Überlagerungen und Überlagerungen mit LM-Signalen nicht möglich.

6.26 (m, 1 H, Pyr 22); 5.84 (s, 1 H, CH); 1.25 (m, br, 6 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.30 (m, br, 4 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H11,H21) = 4.9 Hz; <sup>3</sup>J(H21,H31) = 8.1 Hz; <sup>3</sup>J(H31,H41) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H12,H22) = 5.7 Hz; <sup>3</sup>J(H22,H32) = 5.9 Hz; <sup>3</sup>J(H32,H42) = 8.6 Hz; <sup>4</sup>J(H11,H31) = 1.7 Hz; <sup>4</sup>J(H22,H42) = 1.4 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, THF):

δ = 161.0, 158.9 (Pyr 51/Pyr 52); 146.6, 145.9 (Pyr 11/Pyr 12); 138.1, 134.6 (Pyr 31/Pyr 32); 128.7 (C<sub>q</sub>); 123.0, 122.5 (Pyr 41/Pyr 42); 120.5, 111.6 (Pyr 21/Pyr 22); 91.0 (CH); 12.9 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, br); -1.9 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, br).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1603 vs, 1594 s, 1561 s, 1517 m, 1496 vs, 1478 s, 1466 s, 1440 vs, 1414 vs, 1382 vs, sh, 1368 s, 1328 m, 1287 s, 1260 m, 1230 s, 1215 m, 1193 w, 1154 vs, 1123 s, 1107 m, 1089 m, 1063 vw, 1054 w, 1042 w, 1021 w, 1015 vw, 997 s, sh, 958 w, 945 vw, 913 vw, 888 m, 868 w, 853 w, 807 vw, 784 s, 755 m, 743 w, 729 m, 673 w, 662 vw, 646 w, 607 vw, 594 w, 583 m, 531 w, 510 m, 498 w, 481 w, 457 vw, 413 w, 298 vw, 274 vw.

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

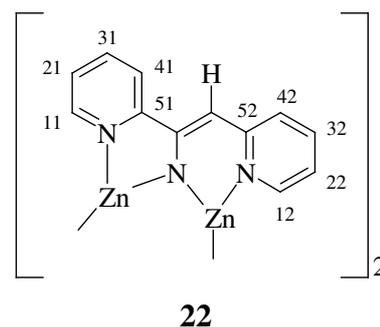
472 (11), 430 (38), 383 (M<sup>+</sup><sub>Monomer</sub>-H, 2), 355 (383-Et, 14), 341 (355-CH<sub>2</sub>, 6), 327 (341-CH<sub>2</sub>, 17), 313 (6), 242 (7), 229 (9), 207 (5), 201 (10), 196 (1-Amino-1,2-di(2-pyridyl)ethen<sup>+</sup>-H, 39), 184 (1,2-Dipyridylethan<sup>+</sup>, 14), 178 (19), 169 (6), 161 (14), 155 (22), 149 (16), 137 (10), 127 (56), 119 (8), 111(16), 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 17), 97 (26), 91 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>, 100), 83 (29), 77 (9), 69 (53), 65 (14), 60 (6), 57 (71), 51 (8), 43 (41), 32 (48).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für [C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Klammern; 768.24 g mol<sup>-1</sup>):

C: 50.16 % (50.03 %);      H: 4.99 % (4.99 %);      N: 10.74 % (10.94 %).

### 3.2.18 (Z)-Bis(methylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **22**

Zu einer Lösung von 0.65 g (2.1 mmol) 2,6-Bis[(2-pyridylmethyl)aminomethyl]pyridin **23** in 10 mL Toluol werden unter Rühren bei 0°C 4.1 mL (8.2 mmol) einer 2.0 molaren Dimethylzink-Lösung in Toluol zugetropft, wobei sofort Gasentwicklung auftritt und sich die Lösung rotviolett verfärbt. Es wird über Nacht gerührt, wobei man auf RT erwärmen lässt. Dann wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt,



wobei sich die Lösung rotbraun verfärbt. Bei -30°C erhält man (Z)-Bis(methylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **22** in geringer Ausbeute in Form roter Kristalle im Gemisch mit Dipyridyl-ethan-*N,N'*-(Z)-Bis(methylzink)imino-1,2-di(2-pyridyl)ethen **22'**.

*Ausbeute:* n. b.

*Schmelzpunkt:* 207°C.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, THF):

$\delta$  = 7.87 (d, br, 1 H, Pyr 11); 7.47 (d, br, 1 H, Pyr 41); 7.34 (d, br, 1 H, Pyr 12); 7.22 (dd, br, 1 H, Pyr 31); 6.77 (dd, br, 1 H, Pyr 32); 6.62 (m, 1 H, Pyr 21); 6.22 (d, br, 1 H, Pyr 42); 5.82 (dd, br, 1 H, Pyr 22); 5.38 (s, 1 H, CH); -0.24 (s, br, 6 H, ZnCH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H11,H21) = 5.2 Hz; <sup>3</sup>J(H21,H31) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H31,H41) = 8.4 Hz; <sup>3</sup>J(H12,H22) = 4.8 Hz; <sup>3</sup>J(H22,H32) = 6.8 Hz; <sup>3</sup>J(H32,H42) = 7.2 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, THF):

$\delta$  = 160.4 (Pyr 51); 158.5 (Pyr 52); 146.2 (Pyr 11); 145.3 (Pyr 12); 137.8 (Pyr 31); 133.9 (Pyr 32); 127.6 (C<sub>q</sub>); 122.5 (Pyr 41); 122.2 (Pyr 42); 120.1 (Pyr 21); 110.7 (Pyr 22); 89.9 (CH); -2.4 (ZnCH<sub>3</sub>, br).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1603 s, 1594 m, 1561 s, 1496 vs, 1478 s, 1466 s, 1440 vs, 1414 vs, 1381 vs, sh, 1368 s, 1328 m, 1287 s, 1260 m, 1230 s, 1215 m, 1193 w, 1154 vs, 1135 w, 1123 s, 1107 m, 1089 m, 1053 w, 1040 w, 1021 m, 997 s, sh, 958 w, 944 w, 912 w, 887 m, 868 w, 853 w, 808 w, 783 s, 755 m, 743 w, 728 m, 673 w, 660 vw, 646 w, 608 vw, 594 w, 582 m, 531 w, 509 m, 497 m, 480 w, 455 vw, 412 w, 299 vw, 275 w.

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

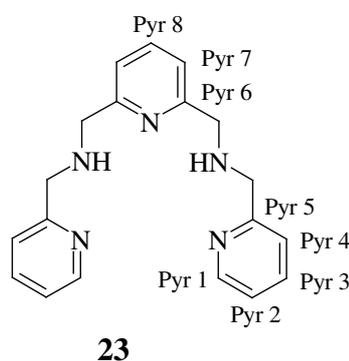
712 ( $M^+$ , 0.01), 356 ( $M^+_{\text{Monomer}}$ , 0.1), 289 (4), 260 (5), 196 (11), 184, (24), 122 (99), 106 (28), 93 (100), 82 (5), 78 (12), 64 (88), 57 (6).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $[C_{14}H_{15}N_3Zn_2]_2$  in Klammern;  $712.14 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 49.43 % (47.22 %); H: 4.18 % (4.25 %); N: 11.39 % (11.80 %).

### 3.2.19 2,6-Bis[(2-pyridylmethyl)aminomethyl]pyridin **23**

Zu einer Lösung von 2.51 g (23.2 mmol) 2-Pyridylmethylamin in 10 mL Toluol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (5.7 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin gelöst in 10 mL Toluol. Man lässt die Reaktionslösung 3 d bei Raumtemperatur rühren und filtriert dann den ausgefallenen farblosen Niederschlag, das 2-Pyridylmethylammoniumchlorid **24**, ab. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abdestilliert. Man erhält das 2,6-Bis[(2-pyridylmethyl)aminomethyl]pyridin **23** als orangefarbiges, nicht destillierbares Öl.



*Ausbeute:* 1.43 g (4.5 mmol; 79 %).

*Sdp.:* Zersetzung bei Destillation.

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):

$\delta = 8.50, 8.46$  (s, 2 H, Pyr 1); 7.74 (s, 1 H, Pyr 8); 7.76-7.67 (m, 2 H, Pyr 3); 7.48-7.42 (m, 2 H, Pyr 4); 7.30-7.18 (m, 4 H, Pyr 2/Pyr 7); 3.97, 3.82, 3.79 (s, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):

$\delta = 160.6$  (Pyr 6); 159.9, 159.1 (Pyr 5); 149.3, 149.2 (Pyr 1); 137.2 (Pyr 3); 137.0 (Pyr 8); 122.9, 122.4, 122.3 (Pyr 2/Pyr 4/Pyr 7); 54.6 ( $\text{CH}_2$ ).

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

$\tilde{\nu} = 3312$  w, br, 3092 w, 3063 m, 3019 m, 2916 m, 2835 w, br, 1950 vw, 1867 vw, 1692 w, 1673 vw, 1593 vs, 1570 vs, 1523 w, 1496 s, 1473 s, 1455 s, 1434 vs, 1379 w, 1358

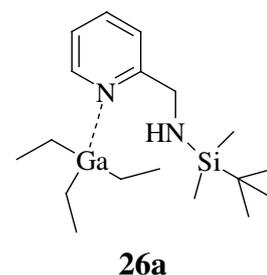
w, 1296 w, 1251 vw, 1224 vw, 1179 vw, 1149 m, 1126 w, 1083 w, 1048 m, 1030 w, 995 m, 896 w, 875 w, 845 w, 756 s, br, 732 vs, 696 s, 627 w, 600 w, 466 m, 404 w.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub> in Klammern; 319.40 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 71.29 % (71.45 %); H: 6.60 % (6.63 %); N: 20.05 % (21.93 %).

### 3.2.20 [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino]triethylgallan **26a**

Zu einer Lösung von 3.05 g (13.7 mmol) 2-Pyridylmethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **25a** in 10 mL THF werden bei 0°C unter Rühren 2.15 g (13.7 mmol) Triethylgallan zugetropft. Die Lösung färbt sich langsam tiefrot. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 12 h. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und man erhält [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino]triethylgallan **26a** als Analysen reines rotes Öl.



*Ausbeute:* 4.90 g (12.9 mmol; 94 %).

*Siedepunkt:* n. b.; flüssig bei RT.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.36 (d, 1 H, Pyr 1); 7.40 (m, 1 H, Pyr 4); 7.17 (m, 1 H, Pyr 3); 6.58 (m, 1 H, Pyr 2); 4.19 (d, <sup>3</sup>J(H6,NH) = 8.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1.33 (t, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 9 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.90 (s, 9 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.68 (q, 6 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -0.02 (s, 6 H, SiMe); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4.8 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 6.8 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 7.8 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.7 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 164.6 (Pyr 5); 147.6 (Pyr 1); 138.6 (Pyr 3); 122.2 (Pyr 2); 121.9 (Pyr 4); 46.2 (CH<sub>2</sub>); 26.2 (SiCMe<sub>3</sub>); 18.3 (SiCMe<sub>3</sub>); 11.1 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.5 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -5.3 (SiMe).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79.4 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 10.8.

*IR-Daten* (in Substanz [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 3410 w, 3085 w, 2955 vs, 2930 vs, 2895 vs, 2881 vs, 2867 vs, 2835 m, 2718 vw, 1608 s, 1571 m, 1480 s, 1471 s, 1464 s, 1443 s, 1419 s, 1404 s, 1389 m, 1373 w, 1361

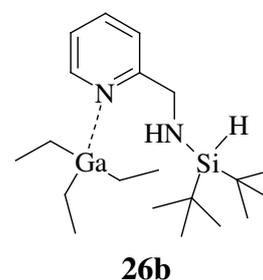
m, 1315 vw, 1281 vw, 1255 vs, 1232 m, 1218 w, 1187 vw, 1154 m, 1132 s, 1091 s, 1060 m, 1017 m, 1006 m, 994 m, 988 m, 955 w, 937 w, 890 w, 842 vs, 831 vs, 812 s, 778 vs, 764 vs, 720 vw, 681 w, 662 s, 641 s, 601 w, 552 w, 528 s, 470 vw, 423 w, 405 vw, 375 w, 359 vw.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>SiGa in Klammern; 379.31 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 55.87 % (56.99 %);      H: 9.68 % (9.83 %);      N: 7.76 % (7.39 %).

### 3.2.21 [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamino]triethylgallan **26b**

Man tropft 2.4 g (15.3 mmol) 2-Pyridylmethyl-di(*tert*-butyl)silylamin **25b** in 2 mL Toluol bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 3.83 g (15.3 mmol) Triethylgallan in 5 mL Toluol. Die Lösung färbt sich langsam rot. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 12 h. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert und man erhält [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamino]triethylgallan **26b** als Analysen reines rotes Öl.



*Ausbeute:*                      6.11 g (15.0 mmol; 98 %).

*Siedepunkt:*                    n. b.; flüssig bei RT.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.35 (ddd, 1 H, Pyr 1); 7.46 (m, 1 H, Pyr 4); 7.00 (m, 1 H, Pyr 3); 6.59 (m, 1 H, Pyr 2); 4.32 (d, <sup>3</sup>J(H6,NH) = 8.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>); 3.95 (d, <sup>3</sup>J(SiH,NH) = 4.9 Hz, 1 H, SiH); 1.32 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.2 Hz, 9 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.01 (s, 18 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.66 (q, 6 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 5.4 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 5.9 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 8.1 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.7; <sup>4</sup>J(H2,H4) = 1.6 Hz.; <sup>5</sup>J(H1,H4) = 0.7 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 164.1 (Pyr 5); 147.5 (Pyr 1); 138.7 (Pyr 3); 122.8 (Pyr 2); 122.0 (Pyr 4); 48.9 (CH<sub>2</sub>); 27.9 (SiCMe<sub>3</sub>); 20.0 (SiCMe<sub>3</sub>); 11.1 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.5 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 13.3 (d, <sup>1</sup>J(Si,H) = 190.5 Hz, 1 H, SiH).

$^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (28.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = -103.4$  (Pyr);  $-349.3$  (NHSi).

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

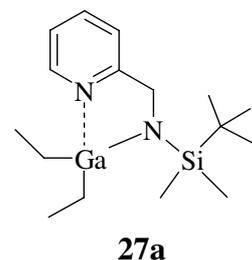
$\tilde{\nu} = 3411$  vw, 3083 vw, 2931 vs, 2894 vs, 2858 vs, 2813 m, 2740 vw, 2723 vw, 2706 vw, 2100 m, 1608 s, 1571 m, 1471 vs, 1442 s, 1420 m, 1402 s, 1393 s, 1363 m, 1316 vw, 1278 vw, 1231 w, 1219 w, 1187 w, 1154 m, 1127 s, 1090 s, 1061 m, 1015 s, 1002 m, 986 m, 955 w, 936 w, 890 vw, 846 s, 823 vs, 796 vs, 762 s, 719 w, 657 m, 641 s, 622 m, 604 m, 574 vw, 528 s, 494 w, 460 vw, 423 m, 376 vw.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{SiGa}$  in Klammern;  $407.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 57.53 % (58.97 %); H: 9.92 % (10.15 %); N: 6.90 % (6.88 %).

### 3.2.22 [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]diethylgallan **27a**

Zu einer Lösung von 1.65 g (7.4 mmol) 2-Pyridylmethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **25a** in 6 mL Toluol werden 1.16 g (7.4 mmol) Triethylgallan in 2 mL Toluol getropft. Man erhitzt die rote Lösung 20 h unter Rückfluss. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und aller bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile im HV erhält man [(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]diethylgallan **27a** in Form eines tiefroten Öls.



*Ausbeute:* 2.42 g (6.9 mmol; 93 %).

*Siedepunkt:* n. b.; flüssig bei RT.

*NMR-Daten:*

$^1\text{H}$ -NMR (399.8 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 7.76$  (d, 1 H, Pyr 1); 6.97 (m, 1 H, Pyr 3); 6.58 (d, 1 H, Pyr 4); 6.54 (m, 1 H, Pyr 2); 4.62 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.19 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$  Hz, 6 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.10 (s, 9 H,  $\text{SiCMe}_3$ ); 0.60 (q, 4 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 0.23 (s, 6 H, SiMe);  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5.6$  Hz;  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.6$  Hz;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 8.0$  Hz;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.6$  Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 164.8$  (Pyr 5); 143.9 (Pyr 1); 138.2 (Pyr 3); 122.1 (Pyr 2); 121.6 (Pyr 4); 54.5 ( $\text{CH}_2$ );  
27.6 ( $\text{SiCMe}_3$ ); 20.4 ( $\text{SiCMe}_3$ ); 10.6 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.5 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); - 4.1 ( $\text{SiMe}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.7 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 4.4$ .

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

$\tilde{\nu} = 3408$  vw, 3066 vw, 3011 vw, 2950 vs, 2931 vs, 2896 vs, 2859 vs, 2810 w, 2769 vw,  
1611 s, 1593 w, 1571 m, 1563 w, 1495 m, 1486 m, 1471 s, 1463 s, 1447 vs, 1431 s,  
1418 m, 1406 m, 1388 w, 1374 w, 1360 w, 1353 w, 128 w, 1252 s, 1218 vw, 1192 vw,  
1157 m, 1116 s, 1105 s, 1052 m, 1029 w, 1021 vw, 1006 w, 995 m, 955 w, 924 s, 828  
vs, 812 m, 765 vs, 721 w, 662 s, 652 m, 641 s, 601w, 592 vw, 540 m, 521 m, 470 vw,  
419 vw, 402 vw, 380 vw, 354 vw, 315 w, 313 w, 304 w.

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

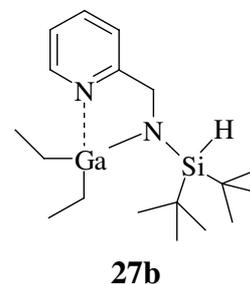
422 (100), 394 (14), 375 (5), 364 (25), 336 (6), 304 (6), 294 (68), 264 (9), 256 (16), 196  
(22), 165 (29), 127 (30), 99 (5), 75 (5), 69 (Ga, 24), 57 (5).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{SiGa}$  in Klammern;  $349.24 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 52.78 % (55.02 %); H: 8.18 % (8.95 %); N: 8.29 % (8.02 %).

### 3.2.23 [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamido]diethylgallan **27b**

3.13 g (7.7 mmol) [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)silylamino]-triethylgallan **26b** werden in Substanz ohne Lösungsmittel für 20 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man [(2-Pyridylmethyl)-di(*tert*-butyl)-silylamido]diethylgallan **27b** in Form eines tiefroten Öls.



*Ausbeute:* 2.73 g (7.2 mmol; 94 %).

*Siedepunkt:* n. b.; flüssig bei RT.

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 7.81 (ddd, 1 H, Pyr 1); 7.03 (ddd, 1 H, Pyr 3); 6.64 (d, 1 H, Pyr 4); 6.58 (m, 1 H, Pyr 2); 4.72 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>); 4.07 (s, 1 H, SiH); 1.24 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 6 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.20 (s, 18 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.62 (q, 4 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 5.4 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 6.5 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 8.1 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.5 Hz; <sup>5</sup>J(H1,H4) = 0.9 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 164.2 (Pyr 5); 144.2 (Pyr 1); 138.2 (Pyr 3); 122.0 (Pyr 2); 121.3 (Pyr 4); 54.4 (CH<sub>2</sub>); 29.4 (SiCMe<sub>3</sub>); 21.2 (SiCMe<sub>3</sub>); 10.8 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.7 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (53.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 6.5.

*IR-Daten* (in Substanz [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 2931 vs, 2894 vs, 2857 vs, 2814 m, 2762 w, 2075 m, 1611 s, 1593 m, 1571 s, 1485 s, 1471 vs, 1445 vs, 1418 s, 1406 m, 1392 m, 1386 m, 1374 w, 1362 m, 1350 m, 1321 vw, 1284 m, 1261 w, 1231 w, 1219 w, 1205 w, 1190 w, 1156 m, 1131 vs, 1107 s, 1084 s, 1051 s, 1029 s, 1010 s, 1002 s, 957 m, 934 s, 910 vs, 877 m, 854 s, 759 vs, 722 m, 652 s, 641 s, 616 s, 554 s, 541 s, 471 w, 450 w, 419 m, 380 vw, 309 w, 304 w, 279 w.

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

449 (6), 425 (9), 379 (7), 363 (15), 351 (59), 347 (65), 335 (13), 327 (8), 319 (7), 299 (35), 291 (5), 277 (33), 249 (91), 235 (10), 221 (21), 207 (27), 205 (31), 193 (100), 184 (11), 177 (10), 161 (9), 151 (17), 135 (58), 131 (21), 127 (17), 117 (5), 107 (22), 103 (42), 97 (6), 93 (18), 83 (7), 80 (23), 74 (48), 68 (11), 60 (22), 57 (27), 52 (6).

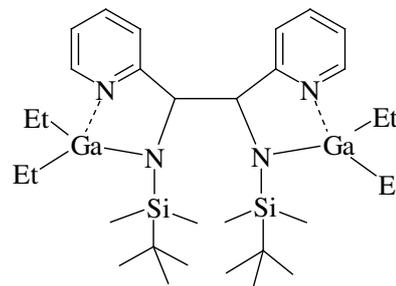
*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>SiGa in Klammern; 377.29 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 55.52 % (57.30 %);            H: 9.27 % (9.35 %);            N: 7.78 % (7.43 %).

### 3.2.24 *N,N'*-Bis(diethylgallyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]ethan **28**

[(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]diethylgallan **27a** wird einer Thermolyse bei 400°C unterworfen und im HV sublimiert. Im tiefroten Sublimat finden sich farblose Kristalle von *N,N'*-Bis(diethylgallyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]ethan **28** in geringer Ausbeute. Der Nachweis erfolgte mit Hilfe von NMR-Experimenten und einer Einkristallstrukturanalyse.

Die Isolierung einer Analysen reinen Substanz gelang wegen der Bildung zahlreicher Nebenprodukte nicht. Deswegen wurde auf die Aufnahme eines IR-Spektrums und die Durchführung der Elementaranalyse verzichtet.



**28**

*Ausbeute:* n. b.

*Siedepunkt:* n. b.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (400.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 7.70 (d, 1 H, Pyr 1); 6.76 (m, 1 H, Pyr 3); 6.54 (d, 1 H, Pyr 4); 6.29 (m, 1 H, Pyr 2); 4.22 (s, 2 H, CH); 3.81 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.0 Hz, 6 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.60 (q, 4 H, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.11 (s, 9 H, SiCMe<sub>3</sub>); -0.31 (s, 6 H, SiMe); -0.43 (s, 6 H, SiMe); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 5.2 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = n. b.; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 8.0 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 167.1 (Pyr 5); 144.5 (Pyr 1); 137.9 (Pyr 3); 121.8 (Pyr 2); 121.4 (Pyr 4); 59.9 (CH<sub>2</sub>); 28.0 (SiCMe<sub>3</sub>); 19.2 (SiCMe<sub>3</sub>); 9.6 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.0 (GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -1.4, -2.6 (SiMe).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (79.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 4.8.

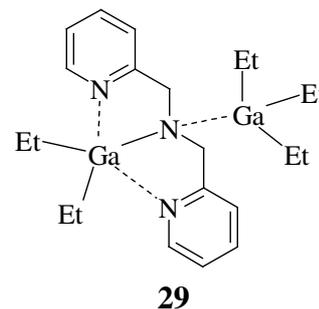
*MS* (EI, *m/z*, relative Intensitäten in Klammern [%]):

696 (M<sup>+</sup>, 1).

M(C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>): 696.46 g·mol<sup>-1</sup>.

### 3.2.25 *N*-Triethylgallyl[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylgallan **29**

Man tropft 1.26 g Triethylgallan (8.0 mmol) zu einer Lösung von 0.72 g Bis(2-pyridylmethyl)amin (4.0 mmol) in 10 mL Toluol. Die Reaktionslösung färbt sich unter Gasentwicklung hellrot. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Ansatz auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingengt. Bei  $-18^{\circ}\text{C}$  erhält man 1.72 g *N*-Triethylgallyl[bis(2-pyridylmethyl)amido]diethylgallan **29** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 1.72 g (3.6 mmol; 90 %).

*Schmelzpunkt:*  $106^{\circ}\text{C}$ .

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta$  = 8.15 (d, 2 H, Pyr 1); 7.00 (m, 2 H, Pyr 3); 6.69 (d, 2 H, Pyr 4); 6.57 (m, 2 H, Pyr 2); 4.38 (d,  $^2J(\text{H6a},\text{H6b}) = 15.1$  Hz, 2 H, H6a); 3.55 (d, 2 H, H6b); 1.67 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.6$  Hz, 3 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.23 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.0$  Hz, 9 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.07 (q, 2 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 0.95 (t, 3 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 0.30 (q, 2 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); -0.05 (q, 6 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ );  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5.4$  Hz;  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.3$  Hz;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7.6$  Hz;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.6$  Hz;  $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.1$  Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta$  = 157.4 (Pyr 5); 145.2 (Pyr 1); 137.9 (Pyr 3); 122.6 (Pyr 2); 121.7 (Pyr 4); 59.1 ( $\text{CH}_2$ ); 12.6, 12.1, 11.9 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 7.3, 2.6, 1.9 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ).

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

$\tilde{\nu}$  = 1649 vw, 1605 vs, 1575 s, 1544 vw, 1541 vw, 1527 vw, 1484 vs, 1463 m, 1454 m, 1444 s, 1418 s, 1382 w, 1367 m, 1343 m, 1296 m, 1285 vs, 1251 w, 1231 m, 1195 vw, 1180 w, 1150 m, 1105 vw, 1081 vs, 1049 vs, 1033 m, 1017 vs, 997 vs, 979 s, 961 s, 933 s, 889 vw, 865 w, 821 w, 764 vs, 758 vs, 737 vs, 658 vs, 637 vs, 605 w, 547 vs, 518 vs, 504 vs, 481 s, 420 w, 409 s, 315 m, 291 s, 264 w.

*MS* (CI,  $m/z$ , relative Intensitäten in Klammern [%]):

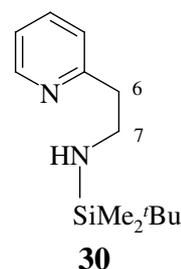
454 ( $M^+$ -Et, 0.2), 326 ( $M^+$ -GaEt<sub>3</sub>, 16), 296 (59), 268 (296-Et, 36), 200 (51), 127 (90), 107 (50), 93 (100), 69 (20).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> in Klammern; 482.99 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 54.52 % (54.71 %); H: 7.96 % (7.72 %); N: 8.57 % (8.70 %).

### 3.2.26 2-Pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **30**

Zu einer Lösung von 4.59 g (37.6 mmol) 2-Pyridylethylamin in 25 mL THF werden 15.05 mL (37.6 mmol) einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan bei -78°C zugetropft. Es tritt Gasentwicklung auf und die Lösung färbt sich orange. Anschließend werden 15.95 mL (37.6 mmol) einer 2.36 molaren Lösung von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid in Toluol zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 20 h. Das Lösemittel wird im HV entfernt und der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen. Die Lösung wird von allen ungelösten Bestandteilen abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile im HV erhält man 2-Pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **30** als hellgelbes Öl.



*Ausbeute:* 8.06 g (34.2 mmol; 91 %).

*Siedepunkt:* n. b.; flüssig bei RT.

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.43 (ddd, 1 H, Pyr 1); 7.17 (ddd, 1 H, Pyr 3); 6.82 (d, 1 H, Pyr 4); 6.72 (ddd, 1 H, Pyr 2); 3.13 (dt, 2 H, C7H<sub>2</sub>); 2.75 (t, 2 H, C6H<sub>2</sub>); 0.84 (s, 9 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.58 (t, 1 H, NH); 0.09 (s, 6 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4.9 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H6,H7) = 6.8 Hz; <sup>3</sup>J(NH,H7) = 8.0 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.8 Hz; <sup>4</sup>J(H2,H4) = 1.2 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 160.8 (Pyr 5); 149.4 (Pyr 1); 135.3 (Pyr 3); 123.1 (Pyr 4); 120.7 (Pyr 2); 43.5 (C7); 42.6 (C6); 26.4 (SiCMe<sub>3</sub>); 18.3 (SiMe<sub>3</sub>); - 5.1 (SiMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (53.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 7.6.

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

$\tilde{\nu}$  = 3406 vw, 3084 vw, 3068 vw, 3009 w, 2952 vs, 2927 vs, 2898 m, 2883 m, 2854 vs, 1595 m, 1570 w, 1473 s, 1464 m, 1436 m, 1402 m, 1388 w, 1300 vw, 1253 s, 1221 vw, 1171 vw, 1164 vw, 1110 s, 1051 w, 1023 vw, 1006 w, 993 vw, 956 vw, 938 vw, 916 w, 867 w, 830 vs, 809 m, 788 w, 769 s, 748 m, 679 vw, 660 w, 628 vw, 600 vw, 584 vw, 565 vw, 509 vs, 404 vw, 378 vw, 370 vw, 357 vw, 331 vw.

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

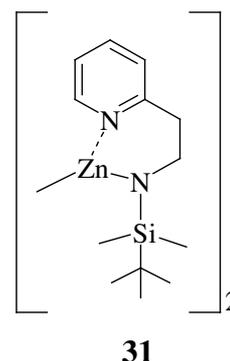
221 (6), 179 (100), 150 (14), 144 (6), 86 (6), 73 (7).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$  in Klammern;  $236.43 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 64.88 % (66.11 %); H: 10.42 % (10.20 %); N: 11.58 % (11.81 %).

### 3.2.27 Methylzink-2-pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amid **31**

Zu einer Lösung von 1.91 g (8.1 mmol) 2-Pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **30** in 20 mL Toluol werden 4.05 mL (8.1 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft, wobei Gasentwicklung und eine gelbe Färbung zu beobachten ist. Man lässt auf RT erwärmen und rührt für 12 h. Im HV wird die Lösung stark eingeeengt und bei  $5^\circ\text{C}$  erhält man Methylzink-2-pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amid **31** in Form farbloser Kristalle im Gemisch mit ein paar wenigen Kristallen Bis[methylzink-2-pyridylethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amid]bis(methyl-zink)oxid **32**.



*Ausbeute:* 2.20 g (3.5 mmol; 86 %, als Dimer bestimmt).

*Schmelzpunkt:* 80 -  $82^\circ\text{C}$ .

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta$  = 8.13 (d, 1 H, Pyr 1); 7.11 (m, 1 H, Pyr 3); 6.86 (ddd, 1 H, Pyr 2); 6.46 (m, 1 H, Pyr 4); 3.50 (m, 2 H,  $\text{C7H}_2$ ); 2.69 (m, 2 H,  $\text{C6H}_2$ ); 1.15 (s, 9 H,  $\text{SiCMe}_3$ ); 0.31 (s, 6 H,  $\text{SiMe}$ ); -0.15 (s, 3H,  $\text{ZnMe}$ );  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4.6 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.8 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 5.4 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H6},\text{H7}) = \text{n.b.}$ ;  $^4J(\text{H1},\text{H3}) = 1.6 \text{ Hz}$ ;  $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.9 \text{ Hz}$ .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 162.8$  (Pyr 5);  $147.8$  (Pyr 1);  $138.3$  (Pyr 3);  $124.3$  (Pyr 4);  $121.6$  (Pyr 2);  $46.8$  (C7);  $42.0$  (C6);  $28.1$  ( $\text{SiCMe}_3$ );  $20.4$  ( $\text{SiCMe}_3$ );  $-2.7$  ( $\text{SiMe}$ );  $-12.0$  ( $\text{ZnMe}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.7 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta = 7.2$ .

MS (CI, Ammoniak,  $m/z$ ):

577, 535, 519, 493, 477, 464, 420, 386, 342, 315 ( $\text{M}^+_{\text{Monomer}}$ ), 293, 279, 237, 221, 179, 150.

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

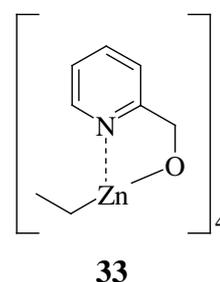
$\tilde{\nu} = 3402$  vw,  $3070$  w,  $3012$  w,  $2954$  vs,  $2927$  vs,  $2891$  vs,  $2855$  vs,  $2828$  vw,  $2739$  vw,  $2708$  vw,  $1605$  s,  $1594$  s,  $1571$  s,  $1484$  s,  $1472$  vs,  $1464$  s,  $1442$  vs,  $1404$  m,  $1389$  m,  $1372$  w,  $1360$  s,  $1343$  w,  $1312$  m,  $1254$  vs,  $1226$  w,  $1186$  vw,  $1159$  m,  $1106$  vs,  $1071$  vs,  $1052$  w,  $1032$  m,  $1021$  m,  $1007$  m,  $972$  w,  $937$  w,  $905$  vs,  $889$  m,  $867$  m,  $828$  vs,  $813$  vs,  $789$  s,  $763$  vs,  $731$  w,  $661$  s,  $637$  s,  $600$  w,  $582$  m,  $567$  w,  $545$  w,  $529$  m,  $508$  m,  $492$  m,  $464$  s,  $437$  m,  $406$  m,  $366$  m,  $316$  vw.

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SiZn}]_2$  in Klammern;  $631.68 \text{ g mol}^{-1}$ ):

C: 52.13 % (53.07 %); H: 8.20 % (8.59 %); N: 8.63 % (8.84 %).

### 3.2.28 Ethylzink-2-pyridylmethanolat **33**

0.97 mL (10.0 mmol) 2-Pyridylmethanol werden in 10 mL Toluol vorgelegt und langsam unter Rühren mit 10.0 mL (10.0 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Diethylzink in Hexan versetzt. Während der Zugabe des Diethylzinks ist Gasentwicklung und Erwärmung zu beobachten, eine Farbänderung der leicht gelblichen Lösung tritt jedoch nicht auf. Man lässt über Nacht rühren, engt dann im HV auf etwa ein Drittel des Ursprungsvolumens ein und erhält bei  $7^\circ\text{C}$  Ethylzink-2-pyridylmethanolat **33** in Form farbloser Kristalle.



Ausbeute: 1.73 g (8.5 mmol; 85 %).

Schmelzpunkt:  $156^\circ\text{C}$  (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 8.20 (d, 1 H, Pyr 1); 6.88 (m, 1 H, Pyr 3); 6.49 (m, 2 H, Pyr 2, Pyr 4); 5.18 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1.69 (s, 3 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.59 (s, 2 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4.8 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 8.0 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

$\delta$  = 164.8 (Pyr 5); 146.5 (Pyr 1); 137.2 (Pyr 3); 121.8 (Pyr 2); 120.3 (Pyr 4); 68.1 (CH<sub>2</sub>); 14.2 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -2.9 (ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1604 vs, 1572 m, 1484 s, 1446 m, 1435 s, 1421 vw, 1364 m, 1287 m, 1256 vw, 1228 vw, 1216 w, 1152 m, 1107 vs, 1095 vs, 1048 s, 1019 m, 1007 w, 976 w, 944 w, 914 w, 882 vw, 833 vw, 817 vw, 755 vs, 722 m, 667 m, 642 m, 605 m, 594 m, 524 s, 504 s, 466 w, 412 m, 404 m, 278 m.

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

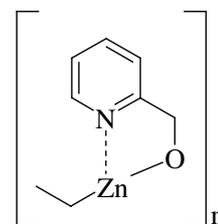
577 ([M]<sub>3</sub><sup>+</sup>-Et, 1), 454 (0.6), 375 ([M]<sub>2</sub><sup>+</sup>-Et, 30), 268 (11), 202 (M<sup>+</sup>, 12), 173 (M<sup>+</sup>-Et, 52), 143 (6), 122 (78), 108 (173-Zn, 48), 93 (108-O, 100), 78 (93-CH<sub>2</sub>, 38), 64 (Zn<sup>+</sup>, 27), 51 (10).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für [C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NOZn]<sub>4</sub> in Klammern; 810.28 g mol<sup>-1</sup>):

C: 47.42 % (47.43 %); H: 5.57 % (5.47 %); N: 6.93 % (6.91 %).

**3.2.29 Polymeres Ethylzink-2-pyridylmethanolat 33'**

Zu einer Lösung von 0.97 mL (10.0 mmol) 2-Pyridylmethanol in 10 mL Toluol werden 15.0 mL (15.0 mmol) einer 1.0 molaren Lösung von Diethylzink in Hexan versetzt. Während der Zugabe des Diethylzinks ist Gasentwicklung und Erwärmung zu beobachten, eine Farbänderung der leicht gelblichen Lösung jedoch nicht. Man lässt über Nacht rühren und erhitzt dann für 18 h unter Rückfluss. Im HV

**33'**

wird die nun leicht bräunliche Lösung auf etwa die Hälfte des Ursprungsvolumens eingengt. Das polymere Ethylzink-2-pyridylmethanolat **33'** wird bei -20°C in Form farbloser Kristalle erhalten.

*Ausbeute:* 1.33 g (6.6 mmol; 66 %).

*Schmelzpunkt:* 174°C (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, THF):

$\delta$  = 7.85 (s, br, 1 H, Pyr 1); 7.09 (s, br, 1 H, Pyr 3); 6.57 (s, br, 2 H, Pyr 2/Pyr 4); 4.93 (s, br, 2 H, CH<sub>2</sub>); 0.71 - 0.56 (s, br, 3 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.27 (s, br, 2 H, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, THF):

$\delta$  = 164.4 (br, Pyr 5); 146.1 (Pyr 1, br); 136.5 (Pyr 3, br); 121.4 - 119.9 (br, Pyr 2/Pyr 4); 68.0 (CH<sub>2</sub>/THF); 12.7 (br, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); -4.3 (br, ZnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1636 vw, 1604 vs, 1571 vs, 1482 s, 1445 s, 1435 vs, 1414 m, 1381 vw, 1363 vs, 1287 s, 1254 w, 1233 w, 1226 w, 1216 m, 1148 s, 1111 vs, 1097 vs, sh, 1046 vs, 1019 s, 1008 w, 981 m, 950 m, 913 w, 879 vw, 828 w, 817 w, 758 vs, 719 s, 668 s, 643 s, 597 s, 534 m, 516 s, 501 vs, 462 m, 412 vs, 402 m, 281 s, 272 m.

*MS* (DEI, *m/z*):

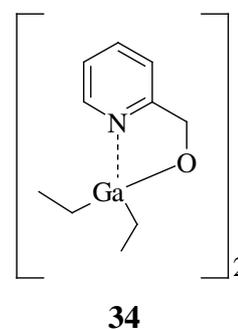
577 ([M]<sub>3</sub><sup>+</sup>-Et), 501, 454, 375 ([M]<sub>2</sub><sup>+</sup>-Et), 268, 202 (M<sup>+</sup>), 173 (M<sup>+</sup>-Et), 122.

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für [C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NOZn]<sub>n</sub> in Klammern; [202.57]<sub>n</sub> g mol<sup>-1</sup>):

C: 47.29 % (47.43 %); H: 5.32 % (5.47 %); N: 6.86 % (6.91 %).

### 3.2.30 2-Pyridylmethanolato-diethylgallan **34**

0.97 mL (10.0 mmol) 2-Pyridylmethanol werden in 10 mL Toluol vorgelegt und unter Rühren langsam mit 1.57 g (10.0 mmol) Triethylgallium versetzt. Während der Zugabe des Triethylgalliums ist Gasentwicklung und Erwärmung zu beobachten, eine Farbänderung der leicht gelblichen Lösung tritt jedoch nicht auf. Man lässt über Nacht rühren, engt dann im HV auf etwa ein Drittel des Ursprungsvolumens ein und erhält bei 7°C 2-Pyridylmethanolato-diethylgallan **34** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 1.89 g (4.0 mmol; 80 %; als Dimeres bestimmt).

*Schmelzpunkt:* 148°C (Zersetzung > 200°C).

*NMR-Daten:*

$^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta$  = 7.60 (s, br, 1 H, Pyr 1); 6.83 (dd, br, 1 H, Pyr 3); 6.43 (dd, br, 1 H, Pyr 2); 6.27 (d, br, 1 H, Pyr 4); 4.91 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.59 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz; 6 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 0.75 (m, 4 H,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ );  $^3J(\text{H1,H2}) = 6.2$  Hz;  $^3J(\text{H2,H3}) = 7.6$  Hz;  $^3J(\text{H3,H4}) = 7.6$  Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):

$\delta$  = 160.6 (Pyr 5); 144.0 (Pyr 1); 138.4 (Pyr 3); 122.7 (Pyr 2); 120.3 (Pyr 4); 66.6 ( $\text{CH}_2$ ); 11.5, 10.1 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ); 5.1, 3.7 ( $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ).

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

$\tilde{\nu}$  = 1649 vw, 1635 vw, 1604 vs, 1574 s, 1516 vw, 1483 vs, 1449 s, 1438 s, 1419 s, 1381 w, 1368 vs, 1286 vs, 1255 w, 1234 m, 1223 s, 1192 m, 1169 w, 1152 s, 1108 vs, 1091 vs, 1046 vs, 1011 vs, 1003 vs, 958 s, 931 s, 881 w, 835 w, 820 w, 758 vs, 724 s, 658 vs, br, 635 vs, 553 vs, 517 vs, 508 vs, 465 m, 436 s, 412 s, 304 s, 278 s, 257 m.

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

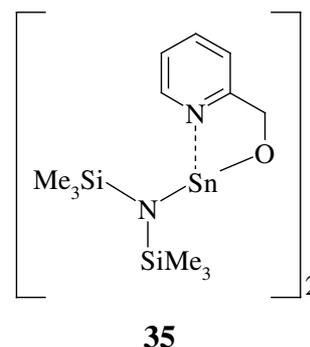
206 ( $\text{M}^+$ -Et, 100), 178 (206-Et, 18), 127 (18), 108 (178-Ga, 51), 99 (12), 92 (108-O, 11), 69 (Ga, 75).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOGa}]_2$  in Klammern;  $471.93 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 50.42 % (50.90 %); H: 7.29 % (6.83 %); N: 5.69 % (5.94 %).

### 3.2.31 2-Pyridylmethanolato[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen 35

Zu einer Lösung von 0.97 mL (10.0 mmol) 2-Pyridylmethanol in 10 mL Toluol werden unter Rühren 4.39 g (10.0 mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen gelöst in 10 mL Toluol zugetropft. Man lässt über Nacht rühren, wobei ein farbloser Niederschlag entsteht. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und der verbleibende Feststoff aus heißem Toluol umkristallisiert. Man erhält 2-Pyridylmethanolato[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen **35** in Form farbloser Kristalle.



*Ausbeute:* 3.24 g (4.2 mmol; 84 % berechnet als Dimer).

*Schmelzpunkt:* 157°C (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.28 (d, 1 H, Pyr 1); 6.81 (ddd, 1 H, Pyr 3); 6.53 (m, 1 H, Pyr 4); 6.44 (m, 1 H, Pyr 2); 5.33 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>); 0.43, 0.29 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4.9 Hz; <sup>3</sup>J(H2,H3) = 7.6 Hz; <sup>3</sup>J(H3,H4) = 7.8 Hz; <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.5 Hz; <sup>4</sup>J(H2,H4) = 1.1 Hz.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 161.8 (Pyr 5); 145.1 (Pyr 1); 136.9 (Pyr 3); 121.8 (Pyr 2); 120.2 (Pyr 4); 65.9 (CH<sub>2</sub>); 6.6, 2.4 (SiMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (53.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = -2.7.

<sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (100.7 MHz, THF):

δ = -174.0.

*IR-Daten* (in Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1653 vw, 1637 vw, 1602 vs, sh, 1573 w, 1484 m, 1448 m, 1437 s, 1402 vw, 1360 m, 1284 s, 1258 s, 1244 vs, br, 1217 w, 1180 vw, 1152 w, 1102 w, 1077 vs, br, 1043 vs, 1013 vs, 994 w, 947 vs, br, 873 vs, sh, 849 vs, 836 vs, 826 vs, 784 s, 756 vs, 723 m, 710 s, 673 s, 653 m, 636 s, 624 m, 615 m, 570 w, br, 484 s, 459 m, 404 s, 380 vw, 365 s, 324 vw, 307 vw.

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

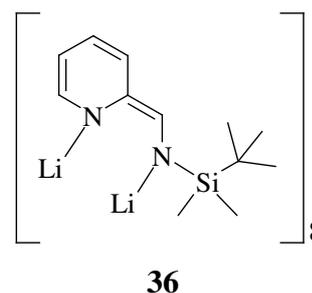
373 (M<sub>Monomer</sub><sup>+</sup>-Me, 10), 226 (373-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 13), 166 (21), 146 (SiMe<sub>3</sub>NHSiMe<sub>2</sub>, 100), 130 (27), 100 (5), 73 (6), 66 (6).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub>Sn]<sub>2</sub> in Klammern; 774.42 g·mol<sup>-1</sup>):

C: 36.06 % (37.22 %); H: 6.00 % (6.25 %); N: 7.05 % (7.23 %).

**3.2.32 Dilithium(2-pyridylmethanidyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid **36****

2.03 g (9.1 mmol) 2-Pyridylmethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)-amin **25a** werden in 10 mL Toluol gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann werden 11.4 mL (18.3 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von Methylolithium in Hexan langsam zutropft. Man lässt unter Rühren langsam auf RT erwärmen und engt die Lösung im HV auf etwa die Hälfte des Ursprungsvolumens ein. Dilithium(2-pyridylmethanidyl)-(*tert*-butyldimethylsilyl)-amid **36** kristallisiert bei RT in Form tiefvioletter Nadeln.



*Ausbeute:* 1.69 g (7.2 mmol; 79 %).

*Schmelzpunkt:*  $235^{\circ}\text{C}$  (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

$^1\text{H}$ -NMR (270.2 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 8.37$  (s, br, 1 H, Pyr 1); 7.00 (m, br, 1 H, Pyr 3); 6.74 (s, br, 1 H, Pyr 4); 6.59 (s, br, 1 H, Pyr 2); 4.69 (s, 1 H, CH); 1.04 (s, 9 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.18 (s, 6 H, SiMe).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 170.9$  (Pyr 5); 147.8 (Pyr 1); 136.4 (Pyr 3); 121.5 (Pyr 2); 120.7 (Pyr 4); 55.1 (CH); 28.2 (SiCMe<sub>3</sub>); 20.7 (SiCMe<sub>3</sub>); -2.5 (SiMe).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79.4 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 1.7$ .

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR (105.0 MHz,  $[\text{D}_6]$ Benzol):

$\delta = 6.4, 5.5, 4.6$ .

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

$\tilde{\nu} = 1741$  vw, 1601 m, 1567 vw, 1526 m, 1509 m, 1496 w, 1469 s, 1463 s, 1436 m, 1408 vw, 1386 w, 1370 w, 1359 w, 1318 vs, 1248 vs, 1205 m, 1150 s, 1112 vs, br, 1050 m, 1033 vw, 1005 w, 965 s, 937 m, 876 vs, 824 vs, 810 s, 793 m, 764 vs, 742 s, 728 vs, 694 w, 675 vw, 656 s, 631 vw, 590 m, 566 w, 525 m, sh, 646 m, 428 w, 410 w, 396 vw, 380 w, 333 vw.

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

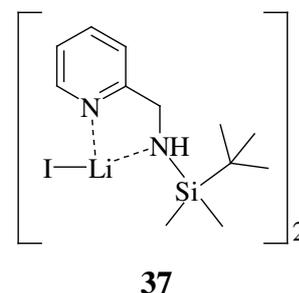
221 (76), 165 (100), 149 (5), 136 (8), 91 (11), 80 (5), 73 (34), 69 (5), 59 (12).

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{SiLi}_2]_8$  in Klammern;  $1874.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):

C: 59.78 % (61.52 %); H: 8.26 % (8.61 %); N: 9.97 % (11.96 %).

### 3.2.33 Lithiumiodid(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **37**

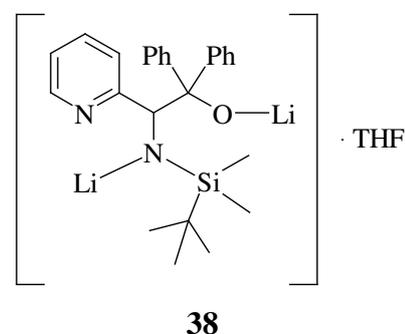
2-Pyridylmethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **25a** wurde in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer 1.6 molaren Lösung von Methyl-lithium in Diethylether stabilisiert mit Lithiumiodid umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf RT und dem Abpipettieren der Reaktionslösung wurden farblose Kristalle in sehr geringer Ausbeute isoliert. Hierbei handelt es sich um das Addukt von nicht umgesetztem 2-Pyridylmethyl(*tert*-butyldimethylsilyl)-amin an Lithiumiodid. Das dimere Lithiumiodid(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)-amin **37** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (siehe Kapitel 2.4.3 und 4.4), für weitere Charakterisierungen reichte das Material nicht aus.



$M([\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ILiN}_2\text{Si}]_2)$ :  $712.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.34 (Tetrahydrofuran-*O*)-dilithium-1-[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamido)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat **38**

Zu einer Lösung von 1.85 g (6.0 mmol) Dilithium-(2-pyridylmethanidyl)-(*tert*-butyldimethylsilyl)amid **36** gelöst in 10 mL Toluol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.10 g (6.0 mmol) Benzophenon gelöst in 6 mL Toluol. Die rotbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und man beobachtet Wärmeentwicklung. Man lässt die Lösung für 50 h bei RT rühren, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und aus THF umkristallisiert. Man erhält (Tetrahydrofuran-*O*)-dilithium-1-



[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamido)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat **38** in Form eines farblosen, amorphen Feststoffs.

*Ausbeute:* 2.31 g (4.7 mmol, 77 %).

*Schmelzpunkt:* 225°C (unter Zersetzung).

*NMR-Daten:*

<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 8.48-5.07 (Pyridyl/Phenyl); 4.67 (s, br, 1 H, CH); 3.49 (m, br, 4 H, THF); 1.37 (m, br, 4 H, THF); 0.97 (s, 9 H, SiCMe<sub>3</sub>); 0.29 (s, 6 H, SiMe<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 170.5-119.9 (Pyridyl/Phenyl); 84.1 (C<sub>q</sub>); 71.2 (Et<sub>2</sub>O); 52.9 (CH); 28.6 (SiCMe<sub>3</sub>); 26.3 (Et<sub>2</sub>O); 21.2 (SiCMe<sub>3</sub>); -1.6 (SiMe<sub>3</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (53.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = -3.4.

<sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR (105.0 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):

δ = 5.5, 4.7.

*IR-Daten* (Nujol [cm<sup>-1</sup>]):

$\tilde{\nu}$  = 1595 vs, 1574 vw, 1561 m, 1487 s, 1473 vs, 1442 s, 1431 s, 1384 vw, 1353 vw, 1312 vw, 1293 w, 1279 w, 1271 w, 1257 m, 1248 m, 1235 s, 1187 m, 1171 m, 1151 s, 1118 m, 1108 m, 1101 m, 1085 vs, 1072 vs, 1051 s, 1043 s, 1003 m, 961 m, 943 s, 906 vs, 874 vs, 840 s, 829 s, 818 vs, 808 vs, 789 m, 773 m, 750 vs, 736 s, 707 vs, 699 vs, 677 s, 654 s, 640 s, 619 vs, 602 m, 562 w, 534 m, 518 m, 497 s, 462 vs, 448 s, 419 m, 398 w, 372 vw, 324 vw.

*MS* (CI, Ammoniak, *m/z*):

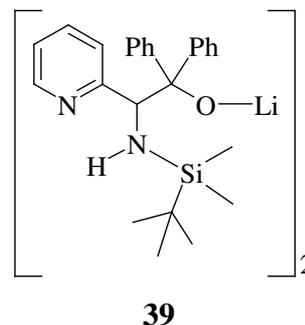
405 (M<sup>+</sup>-THF-2Li+2H).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>SiLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Klammern; 488.59 g mol<sup>-1</sup>):

C: 69.56 % (71.29 %); H: 7.99 % (7.84 %); N: 5.56 % (5.73 %).

### 3.2.35 Lithium-1-[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamin)]-2-(diphenyl)-ethan-2-olat **39**

Durch langsame Hydrolyse des (Tetrahydrofuran-*O*-dilithium-1-[(2-pyridyl)(*tert*-butyldimethylsilylamido)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat **38** im nicht abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen wurden für die Röntgenstrukturanalyse (siehe Kapitel 2.4.3 und 4.4) geeignete, farblose Kristalle der protonierten dimeren Verbindung Lithium-1-[(2-pyridyl)-(*tert*-butyldimethylsilylamin)]-2-(diphenyl)ethan-2-olat **39**

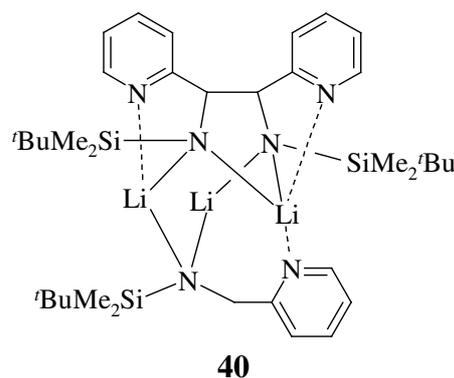


erhalten. Für weitere Charakterisierungen reichte das vorhandene Material nicht aus.

$M([\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{LiN}_2\text{OSi}]_2)$ :  $821.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 3.2.36 Trilithium[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido][1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]ethan **40**

Zu einer Suspension von 0.77 g (6.2 mmol) weißem Phosphor in 10 mL Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 1.91 g (6.2 mmol) Dilithium(2-pyridylmethanidyl)-(*tert*-butyldimethylsilyl)amid **36** gelöst in 20 mL Toluol zugetropft. Man lässt für 12 h rühren und filtriert anschließend von ungelösten Bestandteile ab. Im HV wird die Lösung auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt.



Man erhält Trilithium[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido][1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-amido]ethan **40** bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form farbloser Quader.

*Ausbeute:* 1.21 g (1.8 mmol, 43 % bezogen auf das Dilithiumsalz **36**).

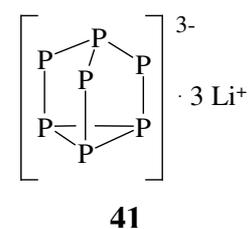
*Schmelzpunkt:*  $222^\circ\text{C}$ .

*NMR-Daten:*<sup>1</sup>H-NMR (270.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): $\delta = 8.54, 7.99$  (m, br, 3 H, Pyr 1);  $7.01, 6.92$  (m, br, 3 H, Pyr 3);  $6.89, 6.61-6.56$  (m, br 6 H, Pyr 4/Pyr 2);  $4.91-4.65, 4.37$  (m, br, 4 H, CH, CH<sub>2</sub>);  $1.28, 0.82$  (s, br, 27 H, SiCMe<sub>3</sub>);  $0.31, 0.30, -0.15, -0.47$  (s, br, 18 H, SiMe<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): $\delta = 173.7, 170.3$  (Pyr 5);  $148.6, 147.2$  (Pyr 1);  $137.5, 136.5$  (Pyr 3);  $122.5, 121.8, 121.0, 120.6$  (Pyr 2/Pyr 4);  $73.3$  (CH);  $54.8$  (CH<sub>2</sub>);  $28.5, 27.6$  (SiCMe<sub>3</sub>);  $21.3, 20.5$  (SiMe<sub>3</sub>);  $4.0, 1.1, -2.3, -2.5$  (SiMe<sub>3</sub>).<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (53.7 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): $\delta = 0.5, -0.5$ .<sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR (105.0 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): $\delta = 6.0, 4.6$ .*IR-Daten* (Nujol [cm<sup>-1</sup>]): $\tilde{\nu} = 1597$  vs,  $1567$  s,  $1473$  m,  $1431$  s,  $1412$  sh,  $1385$  vw,  $1346$  w,  $1298$  w,  $1288$  vw,  $1279$  vw,  $1251$  s,  $1240$  vs,  $1199$  vw,  $1150$  m,  $1106$  vs,  $1091$  vs,  $1063$  s,  $1049$  s,  $1007$  m,  $995$  vw,  $977$  vw,  $962$  vw,  $936$  vs,  $911$  m,  $896$  m,  $888$  w,  $852$  s,  $820$  vs,  $810$  s,  $786$  s,  $775$  s,  $757$  s,  $750$  vs,  $737$  w,  $695$  vw,  $685$  vw,  $645$  s,  $622$  m,  $615$  m,  $597$  w,  $555$  w,  $522$  m,  $491$  w,  $444$  m,  $411$  m,  $396$  vw,  $385$  vw,  $374$  vw,  $322$  vw,  $297$  vw.*MS* (CI, Isobutan, *m/z*):682 (M<sup>+</sup>-H), 443, 385, 364, 320, 254, 221, 165, 73.(CI, Ammoniak, *m/z*):454 (M<sup>+</sup>-LiAMP-H), 449, 279, 227 (LiAMP-H), 163, 136, 73.*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>36</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>Li<sub>3</sub> in Klammern; 682.99 g mol<sup>-1</sup>):

C: 61.64 % (63.31 %);      H: 8.70 % (9.00 %);      N: 11.98 % (12.30 %).

### 3.2.37 Nachweis von Trilithium-heptaphosphantriid **41**

Bei der Synthese von Trilithium[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido][1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]ethan **40** bildet sich als Nebenprodukt unter anderem Trilithium-heptaphosphantriid **41**, welches im NMR-Experiment nachgewiesen werden kann.



*NMR-Daten:*

$^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran,  $-60^\circ\text{C}$ ):

$\delta = -57.8, -101.6, -160.5$ .

$M(\text{Li}_3\text{P}_7)$ :  $237.64 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 4. Kristallographische Untersuchungen

Die Verbindungen **3**, **5**, **7a**, **7a'**, **7b**, **10**, **11**, **16**, **17**, **18**, **19**, **21**, **22'**, **24**, **29**, **31**, **32**, **36** und **39** wurden am Department Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München an einem mit CCD-Flächendetektor ausgerüsteten Vierkreisdiffraktometer P4 der Firma Siemens bei  $-80^{\circ}\text{C}$  gemessen. Verbindungen **4a**, **8**, **15**, **28**, **33**, **33'**, **34**, **35**, **37** und **40** wurden von Herrn Dr. Peter Mayer ebenfalls am Department Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München an einem STOE-IPDS Diffraktometer mit Flächendetektion und einem NONIUS Kappa Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor vermessen. Die Kristalle wurden zuvor mit polyfluoriertem Polyetheröl ummantelt, auf eine Glaskapillare montiert und im Stickstoffstrom auf dem Goniometer zentriert.<sup>[1]</sup> Alle Diffraktometer wurden mit graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ) betrieben.

Die Auswertung der gesammelten Datensätze erfolgte mit dem Programmpaket SMART<sup>[2]</sup> mittels direkten oder Schweratom-Methoden. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch oder mittels SADABS<sup>[3]</sup> durchgeführt. Das Lösen der Strukturen und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß gelang mit den Programmsystemen SHELXTL-PLUS<sup>[4]</sup>, SIR-97<sup>[5]</sup>, SHELXL-93<sup>[6]</sup> und SHELXL-97<sup>[7]</sup>. Dabei wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer* und *Mann*<sup>[8]</sup> und für Wasserstoffatome nach *Stewart et al.*<sup>[9]</sup> verwendet. Die schweren Atome konnten anisotrop verfeinert werden, die meisten H-Atome wurden reitend mit der 1,2-fachen (Methylen- und Aryl-Gruppen) oder 1,5-fachen Größe (Methyl-Gruppen) des dazugehörigen Kohlenstoffatoms mitgeführt, nur ausgewählte H-Atome wurden isotrop verfeinert. Die Raumgruppennummern wurden der Literatur<sup>[10]</sup> entnommen. Die Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert: Linearer Absorptionskoeffizient:  $\mu = \Sigma\sigma_1/V_z$ ; R-Werte ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R_1 = (\Sigma ||F_o| - |F_c||) / \Sigma |F_o|$ ;  $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$ ; Gütefaktor  $s$  an  $F^2$ :  $s = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$ .

Die Molekülbilder wurden mit den Zeichenprogrammen *Resview*<sup>[11]</sup>, *Diamond*<sup>[12]</sup>, *Ortep*<sup>[13]</sup> und *Pov-Ray*<sup>[14]</sup> erstellt. Bindungslängen und -winkel sind den Strukturdiskussionen und den Erläuterungen der Abbildungen zu entnehmen. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter sind im kristallographischen Anhang aufgeführt, wobei  $U_{(eq)}$  als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert ist. Für publizierte Verbindungen können diese Daten unter Angabe der entsprechenden CCDC-Nummer beim Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden.<sup>[15]</sup>

## 4.1 Zu Kapitel 2.1:

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten der Verbindungen 3, 4a und 5.

	3	4a	5
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>62</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>116</sub> H <sub>156</sub> Mg <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	675.00	1751.07	663.485
Meßtemperatur [K]	193(2)	200(2)	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29)	P1 (Nr. 1)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 29)
a [pm]	1353.97(9)	1056.1(2)	1080.78(5)
b [pm]	1568.33(9)	1648.3(3)	2347.7(1)
c [pm]	1944.9(1)	1701.3(3)	2676.3(2)
α [°]	90	98.82(3)	90
β [°]	90	104.85(3)	90
γ [°]	90	106.80(3)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	4.1299(4)	2.6564(9)	6.7907(7)
Z	4	1	8
d <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.086	1.095	1.298
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.190	0.077	0.785
Diffraktometer	Siemens P4	Stoe IPDS	Siemens P4
F(000)	1472	952	2784
Meßbereich [°]	3.3 < 2θ < 46.5	3.2 < 2θ < 50.3	2.3 < 2θ < 46.6
Gemessene Reflexe	18551	12556	30937
Sym.-unabh. Reflexe N <sub>o</sub>	5850	11016	8668
R <sub>int</sub>	0.0316	0.2071	0.0483
Absorptionskorrektur	SADABS	-	SADABS
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0.6746/1.0000	-	0.8355/1.0000
Restraints	0	3	0
Zahl der Parameter N <sub>p</sub>	518	1237	497
N <sub>o</sub> /N <sub>p</sub>	11.3	8.9	10.9
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , alle Daten)	0.1071	0.1782	0.0970
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0534	0.1041	0.0507
Daten mit I > 2σ(I)	4910	6789	7123
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , I > 2σ(I))	0.1010	0.1597	0.0907
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0.0416	0.0688	0.0376
Gütefaktor s an F <sup>2</sup>	1.046	0.929	1.035
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	342/-328	237/-349	712/-490
CCDC-Nummer	210030	-	210031

Tabelle 4.2: Atomkoordinaten (x 10<sup>4</sup>) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) für 4a.

	x	y	z	U(eq)
Mg(1)	9527(3)	808.6(14)	1416.0(16)	34.2(7)
Mg(2)	13766(3)	1980.2(14)	5088.4(16)	35.4(7)
O(1)	9859(6)	-158(3)	879(4)	42.9(16)
O(2)	10437(7)	1609(3)	906(4)	45.7(16)
O(3)	7470(7)	601(3)	746(4)	49.4(17)
O(4)	12947(7)	1179(3)	5629(4)	45.3(16)
O(5)	13322(7)	2914(3)	5586(4)	45.6(17)
O(6)	15809(6)	2131(3)	5732(4)	49.8(18)
N(1)	9368(7)	228(4)	2433(4)	36.0(17)
N(2)	9811(7)	1807(4)	2424(4)	38.4(18)
N(3)	13146(7)	1001(4)	3946(4)	35.8(17)
N(4)	14207(7)	2640(4)	4163(4)	36.3(17)
C(1)	9414(10)	-951(6)	903(6)	43(2)
C(2)	9312(10)	-1583(5)	179(5)	36(2)
C(3)	8843(10)	-2417(5)	248(6)	43(2)
C(4)	8471(9)	-2662(5)	918(6)	39(2)

C(5)	8584(9)	-2039(5)	1609(5)	34(2)
C(6)	9081(10)	-1167(5)	1615(6)	37(2)
C(7)	9112(9)	-601(4)	2342(5)	31.6(19)
C(8)	9531(8)	769(4)	3265(4)	36.0(18)
C(9)	8728(10)	391(5)	3846(6)	43(2)
C(10)	9014(9)	1030(5)	4651(5)	48(2)
C(11)	8599(11)	1801(4)	4434(5)	58(2)
C(12)	9436(11)	2194(5)	3877(6)	43(2)
C(13)	9130(8)	1542(3)	3055(4)	34.5(16)
C(14)	10524(9)	2568(5)	2549(5)	37(2)
C(15)	11153(9)	2930(5)	1953(5)	32(2)
C(16)	11794(9)	3785(5)	2185(6)	42(2)
C(17)	12286(8)	4188(5)	1598(6)	35(2)
C(18)	12101(9)	3722(5)	804(6)	34(2)
C(19)	11453(9)	2835(5)	521(5)	34(2)
C(20)	11001(9)	2426(4)	1113(5)	29.9(19)
C(21)	9692(11)	-1350(6)	-586(6)	49(3)
C(22)	9389(13)	-2126(6)	-1304(7)	63(3)
C(23)	11265(10)	-886(6)	-285(6)	53(2)
C(24)	8876(13)	-831(7)	-1016(7)	65(3)
C(25)	7964(11)	-3604(5)	902(6)	55(3)
C(26)	9185(13)	-3940(7)	915(10)	87(4)
C(27)	7559(16)	-3744(6)	1690(9)	90(4)
C(28)	6746(15)	-4056(7)	70(9)	98(5)
C(29)	13052(9)	5160(5)	1900(6)	46(3)
C(30)	14561(11)	5288(6)	2396(7)	68(3)
C(31)	12980(18)	5513(7)	1105(9)	125(7)
C(32)	12417(15)	5591(7)	2476(11)	107(5)
C(33)	11204(10)	2358(6)	-391(6)	44(2)
C(34)	9658(11)	1880(6)	-866(6)	55(3)
C(35)	12010(13)	1716(6)	-336(7)	57(3)
C(36)	11680(13)	2923(7)	-945(7)	66(3)
C(37)	6407(12)	-160(7)	334(11)	105(6)
C(38)	5311(16)	-30(10)	-294(15)	157(10)
C(39)	5692(17)	856(10)	-225(10)	136(8)
C(40)	6923(12)	1272(6)	516(8)	70(4)
C(41)	12359(9)	334(5)	5373(6)	41(2)
C(42)	11965(10)	-70(5)	6016(5)	37(2)
C(43)	11303(10)	-921(5)	5746(6)	43(2)
C(44)	11049(10)	-1405(5)	4906(5)	41(2)
C(45)	11458(9)	-1013(5)	4354(6)	37(2)
C(46)	12168(9)	-99(5)	4586(5)	31(2)
C(47)	12489(9)	193(5)	3887(6)	38(2)
C(48)	13302(8)	1264(3)	3171(4)	32.6(16)
C(49)	13582(12)	653(5)	2521(6)	55(3)
C(50)	13779(10)	1002(4)	1771(5)	55(2)
C(51)	14939(9)	1843(5)	2074(5)	46(2)
C(52)	14656(10)	2473(5)	2734(5)	40(2)
C(53)	14483(8)	2119(4)	3484(4)	34.2(17)
C(54)	14304(11)	3405(6)	4190(6)	45(2)
C(55)	14190(9)	3975(5)	4923(5)	34(2)
C(56)	14618(9)	4857(5)	4928(6)	41(2)
C(57)	14647(9)	5433(4)	5586(6)	40(2)
C(58)	14270(9)	5175(5)	6277(6)	39(2)
C(59)	13806(10)	4332(5)	6289(5)	39(2)
C(60)	13795(9)	3720(5)	5589(5)	33(2)
C(61)	12239(10)	440(5)	6942(5)	41(2)
C(62)	13777(11)	891(6)	7415(7)	62(3)
C(63)	11384(12)	1059(6)	6911(7)	56(3)
C(64)	11762(12)	-134(6)	7526(7)	58(3)

---

C(65)	10220(10)	-2358(5)	4650(6)	52(3)
C(66)	10418(14)	-2761(6)	5400(7)	74(4)
C(67)	8703(10)	-2492(7)	4174(8)	71(3)
C(68)	10782(14)	-2796(6)	3992(8)	73(3)
C(69)	15150(11)	6391(5)	5648(7)	50(3)
C(70)	15610(17)	6563(6)	4878(8)	88(4)
C(71)	16337(12)	6837(5)	6460(7)	70(3)
C(72)	13929(13)	6720(6)	5637(9)	86(4)
C(73)	13380(10)	4083(6)	7046(6)	43(2)
C(74)	13582(15)	4833(7)	7767(8)	77(3)
C(75)	11842(10)	3541(6)	6709(7)	63(3)
C(76)	14233(10)	3526(6)	7456(6)	53(3)
C(77)	16351(11)	1496(6)	6002(8)	69(3)
C(78)	17702(15)	1887(8)	6703(8)	96(5)
C(79)	17842(16)	2779(8)	6930(11)	135(8)
C(80)	16870(11)	2948(6)	6218(8)	74(4)
C(81)	12650(02)	-2315(11)	-1875(13)	119(6)
C(82)	13590(02)	-2081(8)	-2252(11)	101(5)
C(83)	14856(18)	-2136(10)	-1861(12)	109(6)
C(84)	15260(02)	-2382(10)	-1105(14)	128(8)
C(85)	14220(03)	-2690(12)	-700(15)	139(7)
C(86)	12880(02)	-2630(12)	-1140(18)	149(8)
C(87)	13942(15)	-1624(10)	1384(12)	107(6)
C(88)	12846(15)	-1776(9)	1709(11)	98(5)
C(89)	13047(19)	-1993(8)	2445(10)	99(5)
C(90)	14210(03)	-2114(9)	2898(12)	121(9)
C(91)	15220(02)	-1957(11)	2653(15)	149(12)
C(92)	15144(17)	-1720(11)	1844(12)	120(6)
C(93)	10213(16)	-5208(7)	4007(9)	84(4)
C(94)	8940(02)	-5100(7)	3577(8)	100(6)
C(95)	7885(13)	-5197(8)	3992(10)	82(4)
C(96)	8152(14)	-5399(9)	4705(12)	102(5)
C(97)	9315(16)	-5525(10)	5102(11)	100(5)
C(98)	10336(15)	-5451(7)	4778(11)	85(4)
C(99)	15207(14)	-883(7)	5221(14)	102(6)
C(100)	15088(16)	-746(8)	5970(12)	84(4)
C(101)	16220(02)	-572(8)	6716(11)	110(6)
C(102)	17522(14)	-519(8)	6635(9)	72(3)
C(103)	17627(13)	-637(8)	5846(9)	83(4)
C(104)	16480(15)	-835(7)	5096(9)	82(4)
C(105)	18830(02)	5406(10)	7273(13)	114(5)
C(106)	17902(14)	5168(8)	7675(12)	91(5)
C(107)	18276(15)	4910(8)	8411(10)	90(4)
C(108)	19603(18)	4920(11)	8762(11)	113(6)
C(109)	20530(02)	5160(15)	8382(16)	149(8)
C(110)	20130(02)	5386(12)	7634(16)	132(7)
C(111)	16820(13)	3682(6)	1337(9)	72(4)
C(112)	15740(13)	3473(7)	639(9)	72(3)
C(113)	15843(16)	3205(10)	-200(11)	99(5)
C(114)	17118(17)	3286(8)	-219(11)	92(5)
C(115)	18262(13)	3514(7)	519(12)	90(5)
C(116)	18066(15)	3703(6)	1331(9)	71(3)

---

## 4.2 Zu Kapitel 2.2:

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten der Verbindungen 7a und 7a'.

	7a	7a'
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OZn
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	557.30	350.75
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [pm]	964.50(9)	1240.2(2)
b [pm]	1065.24(9)	740.16(8)
c [pm]	1295.4(1)	1842.1(2)
$\alpha$ [°]	91.590(2)	90
$\beta$ [°]	102.446(2)	97.315(4)
$\gamma$ [°]	98.037(2)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.2845(2)	1.6771(3)
Z	2	4
$d_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.441	1.389
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.893	1.469
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
F(000)	576	736
Meßbereich [°]	$3.8 < 2\theta < 46.5$	$3.7 < 2\theta < 46.5$
Gemessene Reflexe	1911	5730
Sym.-unabh. Reflexe $N_o$	1828	2405
$R_{\text{int}}$	0.0750	0.0804
Absorptionskorrektur	-	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	-	0.7118/1.0000
Restraints	0	0
Zahl der Parameter $N_p$	309	275
$N_o/N_p$	5.9	8.7
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten)	0.0801	0.1332
$R_1$ (alle Daten)	0.0392	0.1119
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	1529	1608
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0747	0.1166
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0299	0.0634
Gütefaktor $s$ an $F^2$	1.008	1.066
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	294/-224	416/-731
CCDC-Nummer	225323	-

Tabelle 4.4: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 7a'.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	1005.8(6)	1005.2(12)	-59.1(4)	28.6(3)
O(1)	5065(5)	2243(9)	1734(3)	62.6(17)
N(1)	1073(5)	1962(8)	1063(3)	29.9(14)
N(2)	-634(4)	1701(7)	-37(3)	25.0(14)
N(3)	-2919(5)	967(9)	-605(3)	34.3(14)
C(1)	1924(6)	1919(11)	1597(4)	31.1(18)
C(2)	1905(6)	2677(11)	2267(4)	38(2)
C(3)	946(6)	3517(11)	2406(4)	39(2)
C(4)	75(6)	3544(10)	1875(4)	37(2)
C(5)	147(5)	2743(9)	1204(4)	26.2(17)
C(6)	-780(6)	2830(12)	584(4)	30.7(19)
C(7)	-1224(6)	2498(13)	-705(4)	33.0(19)
C(8)	-2430(6)	2593(10)	-668(4)	29.8(18)
C(9)	-3017(7)	4186(13)	-693(5)	43(2)
C(10)	-4130(7)	4169(14)	-660(4)	45(2)

C(11)	-4605(7)	2508(14)	-587(4)	48(2)
C(12)	-4000(6)	970(14)	-561(4)	41.7(19)
C(13)	1935(7)	2112(14)	-744(5)	43(2)
C(14)	6139(8)	1966(14)	1628(5)	69(3)
C(15)	6830(8)	3438(15)	2026(6)	81(3)
C(16)	6029(8)	4675(14)	2310(6)	54(3)
C(17)	5041(7)	3504(13)	2301(6)	51(3)

**Tabelle 4.5:** Kristallographische Daten der Verbindungen **7b** und **8**.

	<b>7b</b>	<b>8</b>
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>62</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> OSi <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	846.04	664.80
Meßtemperatur [K]	193(2)	200(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [pm]	1150.2(3)	859.84(2)
<i>b</i> [pm]	1178.7(3)	1120.89(2)
<i>c</i> [pm]	1493.4(4)	1976.79(4)
$\alpha$ [°]	90.249(5)	86.832(1)
$\beta$ [°]	100.666(4)	78.102(1)
$\gamma$ [°]	90.198(5)	71.1091(9)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.9895(8)	1.76372(6)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.412	1.252
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.362	1.517
Diffraktometer	Siemens P4	NONIUS Kappa CCD
F(000)	896	704
Meßbereich [°]	2.8 < 2 $\theta$ < 46.8	7.3 < 2 $\theta$ < 50.1
Gemessene Reflexe	8728	17255
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	4455	6123
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1452	0.0333
Absorptionskorrektur	-	numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	-	0.7600/0.9280
Restraints	0	1
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	471	329
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	9.5	18.6
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.1980	0.0725
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0804	0.0347
Daten mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3456	5362
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1877	0.0682
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0635	0.0278
Gütefaktor <i>s</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.218	1.030
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	580/-1109	373/-317
CCDC-Nummer	-	-

**Tabelle 4.6:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **7b**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	3740.4(6)	47.0(7)	9761.3(5)	37.2(4)
Zn(2)	3739.8(6)	4951.2(7)	4760.3(5)	37.1(4)
Si(1)	2133(2)	157(2)	7786.4(15)	50.1(8)
Si(2)	1376.1(19)	1526(2)	9279.0(18)	55.8(8)
Si(3)	1375(2)	3473(2)	4280.9(17)	55.0(8)
Si(4)	2132(2)	4840(2)	2783.2(15)	48.6(7)

N(1)	3711(5)	24(5)	11148(4)	37.3(18)
N(2)	5045(5)	1202(5)	10204(4)	36.3(18)
N(3)	7196(7)	2393(8)	10233(6)	73(3)
N(4)	2801(7)	7419(8)	4780(6)	78(3)
N(5)	4968(5)	6184(5)	4802(4)	39.0(18)
N(6)	6286(6)	5036(7)	3852(5)	36(2)
C(1)	3170(6)	-668(7)	11604(5)	43(2)
C(2)	3197(7)	-575(7)	12497(5)	53(3)
C(3)	3840(8)	289(8)	12940(5)	56(3)
C(4)	4385(7)	996(7)	12478(5)	48(2)
C(5)	4324(6)	860(6)	11591(5)	39(2)
C(6)	4845(6)	1661(7)	11038(5)	44(2)
C(7)	5134(6)	2111(7)	9603(5)	35(2)
C(8)	6164(7)	2862(8)	9874(5)	35(2)
C(9)	6024(8)	3963(7)	9725(5)	40(2)
C(10)	6983(14)	4607(10)	9934(8)	85(4)
C(11)	8004(13)	4216(15)	10255(8)	92(6)
C(12)	8102(8)	3142(14)	10416(7)	83(4)
C(13)	2171(6)	320(7)	8970(5)	42(2)
C(14)	2288(8)	-1303(7)	7452(6)	60(3)
C(15)	762(8)	602(9)	7036(6)	69(3)
C(16)	3271(8)	998(7)	7414(5)	55(3)
C(17)	-223(7)	1306(8)	8990(7)	70(3)
C(18)	1695(8)	2812(8)	8706(8)	79(4)
C(19)	1630(8)	1874(9)	10487(7)	78(4)
C(20)	1889(8)	8174(15)	4579(7)	85(5)
C(21)	2027(15)	9240(15)	4740(9)	96(5)
C(22)	3103(16)	9602(10)	5101(8)	84(4)
C(23)	3995(8)	8949(8)	5278(5)	39(3)
C(24)	3859(6)	7870(7)	5137(5)	38(2)
C(25)	4869(6)	7123(7)	5404(5)	39(2)
C(26)	5149(7)	6663(7)	3971(5)	42(2)
C(27)	5690(8)	5848(9)	3419(6)	40(3)
C(28)	5604(7)	6005(7)	2523(5)	46(2)
C(29)	6177(10)	5285(10)	2061(6)	60(3)
C(30)	6801(9)	4445(10)	2503(7)	59(3)
C(31)	6836(6)	4320(7)	3406(5)	38(2)
C(32)	2180(7)	4674(8)	3987(6)	44(3)
C(33)	1631(8)	3130(9)	5485(7)	78(3)
C(34)	1691(8)	2193(7)	3694(7)	69(3)
C(35)	-211(7)	3701(9)	3997(7)	72(3)
C(36)	3276(8)	4006(8)	2413(6)	58(3)
C(37)	745(8)	4421(9)	2034(6)	70(3)
C(38)	2283(9)	6306(8)	2464(6)	64(3)

**Tabelle 4.7:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 8.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	4941.5(3)	3911.9(2)	2992.2(1)	30.1(1)
Zn(2)	4970.3(3)	5409.8(2)	1760.3(1)	33.1(1)
Si(1)	6598.9(9)	2334.0(6)	4194.6(3)	40.0(1)
Si(2)	5615.9(9)	990.0(6)	3035.6(3)	40.3(1)
Si(3)	2113.3(8)	7734.4(7)	1348.5(3)	40.8(1)
Si(4)	5816.5(9)	7072.4(7)	439.3(3)	41.2(1)
O	3912(2)	4102.6(16)	2152.8(8)	38.9(4)
N(1)	2799(2)	5228.1(18)	3591.1(9)	35.3(4)
N(2)	5535(2)	5547.1(17)	2720.3(9)	31.8(4)
N(3)	7546(2)	4145.1(19)	1636.9(9)	37.0(4)

C(1)	1350(3)	5041(3)	3901.5(12)	43.3(6)
C(2)	-47(3)	6001(3)	4193.2(13)	50.3(6)
C(3)	37(3)	7208(3)	4163.6(13)	52.5(7)
C(4)	1505(3)	7421(2)	3839.4(12)	45.4(6)
C(5)	2879(3)	6406(2)	3554.9(11)	34.5(5)
C(6)	4541(3)	6555(2)	3219.1(12)	38.4(5)
C(7)	7303(3)	5476(2)	2591.3(12)	38.9(5)
C(8)	8330(3)	4395(2)	2106.0(11)	36.3(5)
C(9)	9947(3)	3673(3)	2148.3(14)	48.3(6)
C(10)	10763(3)	2647(3)	1711.1(15)	56.4(7)
C(11)	9951(3)	2375(3)	1236.3(14)	52.6(7)
C(12)	8359(3)	3149(2)	1210.4(13)	45.0(6)
C(13)	6329(3)	2248(2)	3305.1(11)	31.4(5)
C(14)	7131(5)	3781(3)	4342.7(15)	65.0(9)
C(15)	4633(5)	2413(4)	4829.4(14)	78.6(10)
C(16)	8347(5)	976(3)	4420(2)	91.1(13)
C(17)	3286(4)	1373(3)	3291.2(17)	67.6(9)
C(18)	6582(5)	-609(3)	3393.6(17)	67.2(9)
C(19)	6220(5)	780(3)	2076.7(15)	70.4(9)
C(20)	4168(3)	6550(2)	1003.8(11)	35.4(5)
C(21)	691(3)	6969(3)	1917.4(15)	58.2(7)
C(22)	2307(4)	9004(3)	1877.1(18)	71.8(9)
C(23)	966(4)	8558(3)	658.3(15)	63.6(8)
C(24)	6690(7)	7957(6)	923(2)	146(3)
C(25)	5105(5)	8037(7)	-293(3)	183(3)
C(26)	7611(5)	5727(4)	19(2)	111.7(17)

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten der Verbindungen 10 und 11.

	10	11
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> N <sub>12</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	963.70	92.12
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
<i>a</i> [pm]	900.26(9)	613.54(9)
<i>b</i> [pm]	1444.6(1)	1208.6(2)
<i>c</i> [pm]	1751.7(2)	717.09(9)
$\alpha$ [°]	94.237(2)	90
$\beta$ [°]	98.237(2)	107.657(2)
$\gamma$ [°]	96.297(2)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.2317(4)	506.7(1)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.434	1.208
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.127	0.073
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
F(000)	992	196
Meßbereich [°]	2.4 < 2 $\theta$ < 46.5	6.7 < 2 $\theta$ < 46.5
Gemessene Reflexe	10122	2249
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	5199	636
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0354	0.0298
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.9211/1.0000	0.6847/1.0000
Restraints	0	0
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	627	88
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	8.3	7.2
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.0564	0.1035

$R_1$ (alle Daten)	0.0651	0.0523
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	3012	521
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0510	0.0981
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0311	0.0421
Gütefaktor $s$ an $F^2$	0.788	1.088
Restelektronendichte [ $e \text{ nm}^{-3}$ ]	204/-250	112/-151
CCDC-Nummer	233563	233564

**Tabelle 4.9:** Kristallographische Daten der Verbindungen **15** und **16**.

	<b>15</b>	<b>16</b>
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{Sn}_4$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	475.31	1259.68
Meßtemperatur [K]	200(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$ [pm]	852.69(2)	1284.7(1)
$b$ [pm]	817.52(3)	1367.3(1)
$c$ [pm]	1808.20(4)	1400.5(1)
$\alpha$ [°]	112.7903(9)	69.593(1)
$\beta$ [°]	103.0283(8)	72.365(2)
$\gamma$ [°]	93.3706(7)	81.283(1)
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	1.11708(6)	2.1943(3)
$Z$	2	2
$d_{\text{ber}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.413	1.907
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.259	2.302
Diffraktometer	Stoe IPDS	Siemens P4
F(000)	484	1224
Meßbereich [°]	$6.8 < 2\theta < 48.0$	$3.2 < 2\theta < 46.6$
Gemessene Reflexe	13427	9782
Sym.-unabh. Reflexe $N_o$	3473	5089
$R_{\text{int}}$	0.0375	0.0265
Absorptionskorrektur	numerisch	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.8369/0.9739	0.7720/1.0000
Restraints	0	0
Zahl der Parameter $N_p$	222	523
$N_o/N_p$	15.6	9.7
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten)	0.1130	0.2028
$R_1$ (alle Daten)	0.0553	0.0831
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	2942	4432
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.1058	0.1958
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0429	0.0740
Gütefaktor $s$ an $F^2$	1.044	1.134
Restelektronendichte [ $e \text{ nm}^{-3}$ ]	97/-68	4607/-1054
CCDC-Nummer	-	-

**Tabelle 4.10:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **15**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Sn(1)	1321.8(4)	1858.6(5)	1983.0(2)	46.0(1)
Si(1)	3142(3)	-597(2)	2972.2(12)	75.7(6)
Si(2)	1348(3)	2303(3)	3838.4(13)	84.6(6)
N(1)	-481(5)	-936(6)	1210(3)	54.1(12)
N(2)	2201(5)	69(6)	869(3)	53.9(12)
N(3)	4121(5)	2894(6)	2168(3)	53.4(12)
N(4)	2033(6)	1112(6)	2991(3)	52.2(11)
C(1)	-1807(8)	-1417(11)	1399(4)	80(2)

C(2)	-2926(9)	-2942(13)	867(6)	97(3)
C(3)	-2681(10)	-3989(12)	123(5)	99(3)
C(4)	-1348(8)	-3522(9)	-102(4)	75(2)
C(5)	-235(7)	-1954(8)	459(4)	55.6(15)
C(6)	1170(7)	-1373(8)	292(4)	59.3(15)
C(7)	3538(8)	777(8)	776(4)	69.7(18)
C(8)	4569(7)	2290(8)	1453(4)	64.8(17)
C(9)	6004(9)	3142(10)	1412(5)	93(2)
C(10)	6959(9)	4535(10)	2105(6)	90(2)
C(11)	6507(8)	5122(9)	2819(5)	78(2)
C(12)	5077(7)	4280(8)	2832(4)	64.8(17)
C(13)	4310(02)	-550(02)	3925(10)	93(5)
C(14)	4550(03)	-960(03)	2236(14)	143(8)
C(15)	1860(03)	-2820(03)	2355(14)	138(8)
C(13)	5080(02)	310(03)	3744(12)	113(7)
C(14)	3130(03)	-2180(03)	2023(12)	119(7)
C(15)	2100(03)	-1980(03)	3492(15)	145(9)
C(16)	1190(02)	4830(02)	3920(12)	87(6)
C(17)	2410(02)	2690(02)	4865(10)	71(5)
C(18)	-950(04)	1740(04)	3750(02)	165(12)
C(16)	-149(17)	3526(18)	3609(9)	90(4)
C(17)	3150(02)	3710(03)	4760(11)	126(6)
C(18)	390(03)	570(03)	4117(15)	175(10)

**Tabelle 4.11:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **16**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Sn(1)	9699.4(10)	8552.5(8)	3364.5(8)	30.6(4)
Sn(2)	9725.6(9)	6186.1(7)	3848.7(8)	27.4(3)
Sn(3)	9815.7(9)	3406.4(8)	3590.9(9)	28.9(3)
Sn(4)	10380.6(9)	3837.4(8)	1213.8(8)	29.5(3)
N(1)	8016(11)	8911(9)	2894(11)	29(3)
N(2)	10061(10)	8813(8)	1460(9)	23.7(10)
N(3)	11565(10)	8495(8)	2648(10)	25(3)
N(4)	8145(11)	6478(9)	3191(10)	27(3)
N(5)	10263(11)	6352(8)	1950(10)	23.7(10)
N(6)	11683(10)	5986(8)	3290(10)	25(3)
N(7)	7975(10)	3069(10)	3843(9)	23(3)
N(8)	9744(10)	1559(9)	3890(9)	23.7(10)
N(9)	11540(11)	2608(10)	3565(10)	32(3)
N(10)	8615(11)	3338(10)	1398(9)	28(3)
N(11)	10440(11)	2021(9)	1363(9)	23.7(10)
N(12)	12216(11)	3173(11)	1034(10)	36(3)
C(1)	7001(17)	9084(12)	3499(16)	48(5)
C(2)	6099(15)	9355(14)	3151(17)	49(5)
C(3)	6178(14)	9497(12)	2105(16)	38(5)
C(4)	7166(16)	9332(12)	1447(15)	42(5)
C(5)	8136(14)	9060(10)	1828(12)	27(4)
C(6)	9208(13)	8971(10)	1207(12)	23.7(10)
C(7)	11087(12)	8786(10)	1037(12)	23.7(10)
C(8)	11906(13)	8624(10)	1584(12)	25(4)
C(9)	13054(14)	8632(12)	1058(13)	36(4)
C(10)	13795(14)	8502(12)	1600(13)	34(4)
C(11)	13434(14)	8371(12)	2700(15)	37(5)
C(12)	12337(15)	8361(11)	3185(14)	37(4)
C(13)	7083(15)	6559(11)	3734(13)	33(4)
C(14)	6232(14)	6683(12)	3302(14)	35(4)
C(15)	6479(15)	6708(12)	2258(14)	36(5)
C(16)	7538(14)	6629(12)	1682(13)	30(4)
C(17)	8389(12)	6505(10)	2162(10)	19(3)

C(18)	9510(12)	6415(10)	1627(12)	23.7(10)
C(19)	11309(15)	6184(11)	1668(15)	40(4)
C(20)	12061(13)	6023(11)	2250(13)	29(4)
C(21)	13229(17)	5841(13)	1856(15)	48(5)
C(22)	13890(15)	5597(13)	2549(19)	50(6)
C(23)	13432(16)	5565(13)	3561(16)	41(5)
C(24)	12352(13)	5748(12)	3912(14)	33(4)
C(25)	7105(16)	3730(13)	3886(14)	41(5)
C(26)	6082(15)	3461(14)	4150(14)	40(4)
C(27)	5854(15)	2425(15)	4428(13)	45(5)
C(28)	6710(15)	1676(14)	4374(13)	41(5)
C(29)	7812(13)	2008(11)	4084(11)	24(4)
C(30)	8752(14)	1310(11)	4081(12)	32(4)
C(31)	10606(12)	1098(11)	3871(11)	23.7(10)
C(32)	11617(13)	1550(10)	3707(12)	23.7(10)
C(33)	12635(12)	1009(11)	3665(12)	26(4)
C(34)	13554(14)	1501(13)	3504(13)	35(4)
C(35)	13438(15)	2593(15)	3389(14)	47(5)
C(36)	12461(14)	3073(12)	3426(13)	34(4)
C(37)	7721(17)	3942(14)	1378(14)	44(5)
C(38)	6739(16)	3635(16)	1450(13)	46(5)
C(39)	6685(17)	2549(16)	1572(13)	49(5)
C(40)	7607(16)	1901(14)	1594(12)	39(5)
C(41)	8592(15)	2294(11)	1485(11)	29(4)
C(42)	9723(13)	1679(11)	1472(11)	23.7(10)
C(43)	11470(15)	1628(11)	1245(12)	33(4)
C(44)	12377(18)	2140(14)	1068(13)	47(5)
C(45)	13496(17)	1716(17)	832(15)	50(5)
C(46)	14330(02)	2350(02)	565(17)	73(8)
C(47)	14152(18)	3400(02)	527(18)	65(6)
C(48)	13098(18)	3742(18)	774(14)	55(6)

Tabelle 4.12: Kristallographische Daten der Verbindungen 17, 18 und 19.

	17	18	19
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>49</sub> N <sub>9</sub> Zn <sub>4</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	652.74	636.70	1013.44
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [pm]	1040.5(2)	1102.61(8)	1207.1(5)
<i>b</i> [pm]	1107.8(2)	1949.0(2)	1244.9(4)
<i>c</i> [pm]	1385.7(2)	1368.1(1)	1829.4(8)
$\alpha$ [°]	86.141(3)	90	109.888(7)
$\beta$ [°]	77.558(4)	109.293(2)	98.312(4)
$\gamma$ [°]	71.160(2)	90	105.366(7)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.4760(4)	2.7749(4)	2.408(2)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.469	1.524	1.398
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.445	2.599	2.010
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
F(000)	672	1304	1040
Meßbereich [°]	3.0 < 2 $\theta$ < 46.5	3.8 < 2 $\theta$ < 46.6	2.5 < 2 $\theta$ < 46.7
Gemessene Reflexe	6638	12322	10943
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>0</sub>	3425	3598	5657
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0482	0.0394	0.2097
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.8165/1.0000	0.7952/1.0000	0.7970/1.0000
Restraints	0	0	0

Zahl der Parameter $N_p$	370	453	489
$N_o/N_p$	9.3	7.9	11.6
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten)	0.0640	0.0870	0.2346
$R_1$ (alle Daten)	0.0881	0.0500	0.2746
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	1649	2934	1574
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0598	0.0801	0.1638
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0361	0.0359	0.0822
Gütefaktor $s$ an $F^2$	0.686	1.067	0.811
Restelektronendichte [ $e \text{ nm}^{-3}$ ]	324/-298	442/-446	887/-826
CCDC-Nummer	225324	225325	-

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

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	8428(2)	2023(2)	2369.6(14)	50.0(9)
Zn(2)	7676(2)	1656(2)	3961.8(14)	41.7(8)
Zn(3)	10358(2)	3543(2)	5435.6(14)	45.1(8)
Zn(4)	10981(2)	5060(2)	7549.8(15)	57.0(9)
N(1)	7568(15)	740(02)	1122(10)	64(6)
N(2)	7847(14)	3195(15)	1979(10)	47(5)
N(3)	7405(19)	5370(02)	2561(11)	62(6)
N(4)	7065(12)	1854(14)	2949(8)	36(5)
N(5)	4601(16)	1776(17)	2585(11)	56(6)
N(6)	6417(17)	1970(02)	4688(10)	37(5)
N(7)	8684(13)	3372(13)	4808(8)	33(4)
N(8)	10080(18)	4724(18)	6452(11)	91(3)
N(9)	9490(14)	2289(17)	5941(9)	38(5)
C(1)	7350(02)	-460(03)	752(18)	91(3)
C(2)	6710(02)	-1050(02)	-37(16)	95(10)
C(3)	6320(03)	-520(03)	-475(18)	91(3)
C(4)	6635(18)	690(03)	-150(15)	64(7)
C(5)	7210(03)	1250(03)	650(02)	91(3)
C(6)	7630(02)	2640(03)	1081(14)	85(9)
C(7)	6727(19)	3140(02)	2186(13)	49(7)
C(8)	6400(02)	4280(03)	2238(12)	56(7)
C(9)	5230(02)	4320(02)	2073(12)	52(7)
C(10)	5120(03)	5410(03)	2172(14)	60(8)
C(11)	6030(03)	6460(03)	2488(15)	68(9)
C(12)	7200(02)	6420(02)	2673(13)	61(8)
C(13)	6740(02)	2970(02)	2975(17)	91(3)
C(14)	5460(02)	2800(02)	3118(14)	41(6)
C(15)	5340(02)	3647(19)	3796(12)	47(7)
C(16)	4210(02)	3420(02)	3896(13)	59(7)
C(17)	3251(19)	2400(02)	3348(12)	44(6)
C(18)	3500(03)	1620(02)	2712(16)	91(3)
C(19)	9986(17)	2025(18)	2854(12)	73(8)
C(20)	7920(02)	79(19)	3760(13)	83(9)
C(21)	5330(03)	1210(02)	4559(13)	57(7)
C(22)	4560(02)	1580(03)	5032(14)	72(9)
C(23)	4960(02)	2690(03)	5624(14)	68(9)
C(24)	6090(02)	3500(02)	5746(14)	57(7)
C(25)	6820(02)	3040(03)	5254(16)	48(7)
C(26)	8062(17)	3827(18)	5410(12)	40(6)
C(27)	8770(19)	4017(19)	6292(11)	44(6)
C(28)	8730(03)	2790(03)	6275(17)	91(3)
C(29)	7935(19)	2120(02)	6585(11)	44(6)
C(30)	7967(18)	1000(02)	6553(13)	57(7)
C(31)	8820(02)	560(02)	6241(14)	65(8)
C(32)	9549(19)	1230(02)	5936(12)	41(6)
C(33)	11776(16)	3330(18)	5128(11)	58(7)

C(34)	10170(02)	4350(02)	8288(13)	107(10)
C(35)	3510(05)	5250(04)	-160(03)	280(03)
C(36)	3480(07)	6390(05)	500(04)	260(06)
C(37)	2370(07)	6370(06)	740(03)	320(05)
C(38)	2920(03)	7470(03)	1420(02)	91(3)
C(39)	4030(04)	8450(02)	1898(15)	102(11)
C(40)	4980(03)	8120(05)	1530(03)	160(02)
C(41)	4650(05)	7020(04)	840(02)	140(02)
C(42)	340(02)	1940(03)	309(18)	91(3)
C(43)	300(02)	1990(03)	-493(18)	91(3)
C(44)	-160(04)	1230(04)	-1304(19)	240(03)
C(45)	-330(02)	840(02)	-521(17)	91(3)
C(46)	900(07)	2250(08)	1090(04)	430(06)
C(47)	1450(04)	3250(03)	970(03)	220(03)
C(48)	1430(02)	3010(02)	-31(17)	91(3)

Tabelle 4.14: Kristallographische Daten der Verbindungen 21, 22' und 24.

	21	22'	24
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> Zn <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	384.08	540.27	144.60
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	Fdd2 (Nr. 43)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [pm]	1339.73(7)	937.86(8)	460.82(9)
b [pm]	4211.6(2)	1071.7(1)	901.6(2)
c [pm]	1150.00(5)	1241.0(1)	884.0(2)
$\alpha$ [°]	90	95.921(3)	90
$\beta$ [°]	90	97.635(2)	99.699(7)
$\gamma$ [°]	90	102.420(2)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	6.4888(5)	1.1961(2)	0.3620(1)
Z	16	2	2
$d_{\text{ber}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.573	1.500	1.326
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.953	2.029	0.437
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
F(000)	3136	556	152
Meßbereich [°]	3.9 < 2 $\theta$ < 46.6	3.3 < 2 $\theta$ < 46.5	4.7 < 2 $\theta$ < 46.5
Gemessene Reflexe	5736	4318	1140
Sym.-unabh. Reflexe $N_o$	1797	3003	838
$R_{\text{int}}$	0.0490	0.0324	0.0234
Absorptionskorrektur	-	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	-	0.7148/1.0000	0.7409/1.0000
Restraints	1	0	1
Zahl der Parameter $N_p$	196	320	118
$N_o/N_p$	9.2	9.4	7.1
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten)	0.0743	0.0936	0.0925
$R_1$ (alle Daten)	0.0304	0.0681	0.0530
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	1748	1980	727
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0734	0.0872	0.0859
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0293	0.0370	0.0407
Gütefaktor $s$ an $F^2$	1.079	0.948	1.140
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	426/-332	465/-468	226/-237
CCDC-Nummer	244839	-	-

**Tabelle 4.15:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 22'.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	2452.4(7)	-153.5(6)	2939.0(6)	30.5(2)
Zn(2)	4335.0(7)	2781.3(6)	2469.9(6)	29.3(2)
N(1)	3907(5)	-1203(4)	3627(4)	29.8(12)
N(2)	4295(5)	1032(4)	2792(4)	29.4(12)
N(3)	6522(5)	3558(4)	3074(4)	25.3(12)
N(4)	1575(5)	-1527(4)	1377(4)	34.6(13)
N(5)	4586(5)	2729(4)	694(4)	29.4(13)
C(1)	3640(7)	-2310(6)	4065(5)	38.1(17)
C(2)	4718(7)	-2852(5)	4531(5)	35.7(16)
C(3)	6178(7)	-2193(6)	4579(5)	36.2(16)
C(4)	6471(6)	-1061(6)	4126(5)	31.9(15)
C(5)	5340(6)	-563(5)	3671(5)	26.6(14)
C(6)	5508(6)	718(5)	3190(5)	26.8(15)
C(7)	6985(6)	1431(6)	3285(5)	31.2(15)
C(8)	7464(6)	2790(5)	3275(5)	27.0(15)
C(9)	9017(6)	3373(6)	3530(5)	38.0(17)
C(10)	9515(6)	4666(6)	3628(5)	38.9(17)
C(11)	8525(7)	5448(6)	3503(6)	42.7(18)
C(12)	7058(6)	4856(5)	3221(5)	32.3(15)
C(13)	570(6)	-64(6)	3461(5)	45.8(18)
C(14)	2934(6)	3854(6)	2808(5)	37.6(16)
C(15)	515(7)	-2544(6)	1535(6)	44.3(19)
C(16)	-311(7)	-3454(6)	707(6)	45.2(19)
C(17)	-58(7)	-3334(6)	-339(6)	50(2)
C(18)	1000(7)	-2313(6)	-529(5)	40.0(17)
C(19)	1821(6)	-1441(5)	340(5)	31.7(16)
C(20)	2999(7)	-312(6)	175(6)	35.9(17)
C(21)	2437(7)	931(6)	130(6)	31.6(16)
C(22)	3624(6)	1990(5)	-136(5)	28.1(15)
C(23)	3767(6)	2108(6)	-1222(5)	35.2(16)
C(24)	4945(7)	3001(6)	-1457(5)	37.4(17)
C(25)	5930(7)	3754(6)	-609(5)	36.1(16)
C(26)	5725(6)	3588(5)	441(5)	37.4(17)

**Tabelle 4.16:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 24.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Cl(1)	4666(2)	9298(2)	3244.2(12)	37.9(4)
N(1)	833(14)	14920(6)	2842(6)	34.7(15)
N(2)	1540(12)	11772(5)	4939(5)	33.9(11)
C(1)	2030(02)	15702(8)	1816(8)	44(2)
C(2)	3065(16)	15057(9)	579(8)	40(2)
C(3)	2889(17)	13552(10)	441(9)	42(2)
C(4)	1696(16)	12714(8)	1506(7)	31.9(17)
C(5)	654(16)	13464(7)	2698(7)	28.6(15)
C(6)	-701(14)	12578(7)	3839(7)	34.1(15)

## 4.3 Zu Kapitel 2.3:

Tabelle 4.17: Kristallographische Daten der Verbindungen 28 und 29.

	28	29
Summenformel	$C_{32}H_{60}Ga_2N_4Si_2$	$C_{44}H_{74}Ga_4N_6$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	696.46	965.97
Meßtemperatur [K]	200(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
<i>a</i> [pm]	893.20(3)	782.4(3)
<i>b</i> [pm]	988.93(3)	3507(1)
<i>c</i> [pm]	1225.49(4)	940.1(3)
$\alpha$ [°]	104.611(1)	89.907(9)
$\beta$ [°]	102.796(1)	113.794(6)
$\gamma$ [°]	111.038(1)	90.073(5)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	0.91746(5)	2.360(2)
<i>Z</i>	1	2
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.261	1.359
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.559	2.294
Diffraktometer	NONIUS Kappa CCD	Siemens P4
F(000)	370	1008
Meßbereich [°]	$6.4 < 2\theta < 55.0$	$2.3 < 2\theta < 46.4$
Gemessene Reflexe	17276	10226
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	4181	5156
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.042	0.1583
Absorptionskorrektur	numerisch	SADABS
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.5972/0.8841	0.4598/1.0000
Restraints	0	0
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	181	497
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	23.1	10.4
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.1154	0.2163
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0509	0.1810
Daten mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3544	2294
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1085	0.1745
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0403	0.0824
Gütefaktor <i>s</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	1.060	0.902
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	539/-607	819/-847
CCDC-Nummer	237460	241788

Tabelle 4.18: Kristallographische Daten der Verbindungen 31 und 32.

	31	32
Summenformel	$C_{17}H_{29}N_2SiZn$	$C_{30}H_{58}N_4OSi_2Zn_4$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	354.88	808.46
Meßtemperatur [K]	193(2)	193(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
<i>a</i> [pm]	1000.7(1)	2442.6(2)
<i>b</i> [pm]	1019.2(1)	1136.40(8)
<i>c</i> [pm]	1064.5(1)	1515.9(1)
$\alpha$ [°]	70.593(2)	90
$\beta$ [°]	74.605(2)	112.5490(1)
$\gamma$ [°]	65.662(1)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	0.9225(2)	3.8860(5)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.278	1.382

$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.393	2.527
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
F(000)	378	1688
Meßbereich [°]	4.1 < 2 $\theta$ < 46.6	3.6 < 2 $\theta$ < 46.6
Gemessene Reflexe	4175	5101
Sym.-unabh. Reflexe $N_o$	2168	2699
$R_{\text{int}}$	0.0246	0.0327
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.6223/1.0000	0.8251/1.0000
Restraints	0	0
Zahl der Parameter $N_p$	212	209
$N_o/N_p$	10.2	12.9
$wR_2$ (an $F^2$ , alle Daten)	0.0930	0.0599
$R_1$ (alle Daten)	0.0343	0.0559
Daten mit $I > 2\sigma(I)$	2006	2699
$wR_2$ (an $F^2$ , $I > 2\sigma(I)$ )	0.0924	0.0582
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0326	0.0302
Gütefaktor $s$ an $F^2$	1.091	0.810
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	570/-336	289/-307
CCDC-Nummer	-	-

**Tabelle 4.19:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 31.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	6391.0(3)	9184.4(3)	5475.5(4)	29.5(1)
Si(1)	6815.7(9)	11020.3(9)	2351.7(10)	30.0(3)
N(1)	7068(3)	6882(3)	5573(3)	32.3(6)
N(2)	5811(3)	9976(3)	3533(3)	28.2(6)
C(1)	6638(3)	6373(3)	4794(4)	33.2(8)
C(2)	7228(4)	4872(4)	4812(4)	44.8(9)
C(3)	8255(4)	3890(4)	5630(4)	54.7(11)
C(4)	8696(4)	4397(4)	6436(4)	49.5(10)
C(5)	8086(4)	5896(4)	6379(4)	40.6(9)
C(6)	5480(4)	7489(4)	3936(4)	36.6(8)
C(7)	5879(4)	8800(3)	2940(4)	34.3(8)
C(8)	8003(3)	9463(3)	6041(4)	35.2(8)
C(9)	8847(4)	9861(4)	2117(4)	47.6(9)
C(10)	6687(4)	12624(4)	2918(4)	43.8(9)
C(11)	6197(4)	11834(4)	613(4)	36.6(8)
C(12)	6816(4)	13080(4)	-201(4)	54.2(10)
C(13)	4489(4)	12514(4)	753(4)	45.0(9)
C(14)	6773(4)	10704(4)	-245(4)	49.6(10)
C(15)	-636(7)	6477(5)	9712(12)	98(3)
C(16)	256(7)	5810(11)	8751(6)	92(2)
C(17)	895(5)	4345(12)	9040(9)	99(2)

**Tabelle 4.20:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 32.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	584.9(2)	3126.2(5)	1995.0(3)	28.9(1)
Zn(2)	618.9(2)	1533.7(5)	3467.3(3)	33.9(1)
Si(1)	1669.4(6)	1230.1(11)	2865.8(8)	30.6(4)
O(1)	0	2395(3)	2500	28.2(11)
N(1)	731.8(15)	4857(3)	2559(2)	29.7(10)
N(2)	1268.7(15)	2343(3)	3124(2)	27.5(10)
C(1)	551(2)	5763(4)	1950(3)	40.9(13)
C(2)	649(2)	6918(5)	2224(4)	53.1(15)
C(3)	955(2)	7167(5)	3172(4)	59.8(17)
C(4)	1140(2)	6254(4)	3812(3)	42.8(14)

C(5)	1032.0(19)	5099(4)	3489(3)	31.1(12)
C(6)	1234(3)	4066(5)	4146(3)	37.2(14)
C(7)	1604(2)	3172(5)	3880(4)	37.0(13)
C(8)	327.7(19)	3186(4)	579(3)	44.5(13)
C(9)	2102(2)	368(4)	3970(3)	44.6(14)
C(10)	1111(2)	228(4)	2016(3)	40.9(13)
C(11)	2209(2)	1736(4)	2307(3)	37.4(12)
C(12)	1912(2)	2632(4)	1515(3)	51.5(15)
C(13)	2766(2)	2283(4)	3055(3)	52.1(15)
C(14)	2395(2)	679(4)	1874(3)	55.4(16)
C(15)	631(2)	331(5)	4378(3)	75.6(19)

**Tabelle 4.21:** Kristallographische Daten der Verbindungen **33** und **33'**.

	<b>33</b>	<b>33'</b>
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NOZn
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	810.19	202.55
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	C2/c (Nr. 15)
<i>a</i> [pm]	1044.1(1)	2478.42(6)
<i>b</i> [pm]	1120.8(1)	503.96(2)
<i>c</i> [pm]	1506.6(2)	1801.47(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	131.0668(1)
$\gamma$ [°]	90.98(1)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.7399(3)	1.69643(9)
<i>Z</i>	2	8
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.547	1.586
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.764	2.835
Diffraktometer	Stoe IPDS	NONIUS Kappa CCD
F(000)	832	832
Meßbereich [°]	4.4 < 2 $\theta$ < 55.9	6.6 < 2 $\theta$ < 50.0
Gemessene Reflexe	15876	10314
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	7673	1483
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0549	0.0545
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.6294/0.7430	0.7067/0.7885
Restraints	0	0
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	396	144
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	19.4	10.3
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.0745	0.0617
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0951	0.0365
Daten mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	4019	1241
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0646	0.0571
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0367	0.0264
Gütefaktor <i>s</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.790	1.083
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	629/-440	276/-398
CCDC-Nummer	-	-

**Tabelle 4.22:** Atomkoordinaten (*x 10<sup>4</sup>*) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **33**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn(1)	1495.4(5)	647.8(4)	8702.6(3)	43.1(1)
Zn(2)	58.5(5)	-1754.8(4)	9598.3(3)	35.5(1)
Zn(3)	5083.0(5)	-3254.5(4)	4643.2(3)	34.2(1)
Zn(4)	3347.5(5)	-4459.8(4)	6230.8(3)	36.6(1)
O(1)	1558(3)	-622(2)	9629.3(16)	39.7(7)
O(2)	-231(3)	-1719(2)	10872.3(15)	42.5(7)

O(3)	4700(3)	-3347(2)	5893.9(15)	39.0(7)
O(4)	3391(3)	-5679(2)	5295.5(15)	37.8(7)
N(1)	3158(4)	1209(3)	9586(2)	44.1(9)
N(2)	1033(3)	-3324(3)	10087(2)	36.5(8)
N(3)	6050(3)	-1686(3)	5179(2)	37.9(8)
N(4)	1768(3)	-3893(3)	5275(2)	35.5(8)
C(1)	3972(5)	2133(4)	9479(4)	60.4(14)
C(2)	5024(6)	2402(5)	10100(5)	76.2(18)
C(3)	5309(6)	1701(5)	10856(4)	73.1(16)
C(4)	4503(5)	755(4)	10972(3)	58.9(13)
C(5)	3415(4)	525(4)	10323(3)	41.7(11)
C(6)	2478(4)	-480(3)	10397(2)	41.8(11)
C(7)	1445(10)	363(8)	7369(6)	42(3)
C(8)	2416(8)	-540(7)	7237(5)	55(3)
C(7)	1855(14)	566(12)	7484(8)	48(4)
C(8)	669(13)	241(11)	6782(8)	69(4)
C(9)	1549(4)	-4167(4)	9625(3)	49.0(11)
C(10)	2150(5)	-5145(4)	10024(4)	58.6(13)
C(11)	2273(5)	-5266(4)	10943(4)	62.8(14)
C(12)	1768(5)	-4410(4)	11424(3)	53.0(12)
C(13)	1124(4)	-3453(3)	10969(3)	37.8(10)
C(14)	481(5)	-2527(4)	11451(2)	50.9(12)
C(15)	-1064(4)	-1756(3)	8408(2)	39.5(10)
C(16)	-628(5)	-2575(4)	7714(3)	57.2(13)
C(17)	6687(5)	-850(4)	4762(3)	59.4(13)
C(18)	7309(6)	111(4)	5214(4)	77.7(18)
C(19)	7302(5)	219(4)	6120(3)	64.6(14)
C(20)	6666(5)	-621(4)	6542(3)	50.6(12)
C(21)	6045(4)	-1569(3)	6065(2)	36.1(10)
C(22)	5328(4)	-2504(4)	6493(2)	46.1(11)
C(23)	4020(4)	-3220(3)	3427(2)	40.1(10)
C(24)	4556(5)	-2386(4)	2770(3)	56.4(13)
C(25)	970(5)	-2982(3)	5329(3)	47.2(11)
C(26)	-44(5)	-2722(4)	4658(4)	58.4(13)
C(27)	-282(5)	-3450(4)	3924(3)	58.5(13)
C(28)	519(4)	-4383(4)	3870(3)	47.3(11)
C(29)	1550(4)	-4591(3)	4545(2)	34.9(10)
C(30)	2490(4)	-5588(3)	4515(2)	39.3(10)
C(31)	3129(5)	-4653(5)	7511(2)	60.8(14)
C(32)	4337(5)	-4734(4)	8181(3)	62.1(14)

**Tabelle 4.23:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **33**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Zn	7382.1(1)	2665.0(6)	6724.2(1)	25.3(1)
O	7992.2(9)	463(4)	7935.9(12)	29.8(4)
N	8388.1(10)	4363(4)	7390.0(14)	24.0(5)
C(1)	8539.8(15)	6301(6)	7040(2)	29.8(6)
C(2)	9228.0(15)	7079(6)	7507(2)	32.4(7)
C(3)	9789.2(15)	5804(6)	8378(2)	35.7(7)
C(4)	9631.4(14)	3851(6)	8741(2)	30.7(7)
C(5)	8925.6(13)	3158(5)	8237.7(18)	24.3(6)
C(6)	8721.2(13)	1060(6)	8607.2(19)	26.7(6)
C(7)	6704.3(16)	1361(6)	5346(2)	34.1(7)
C(8)	6478(2)	3352(8)	4555(2)	45.2(9)

**Tabelle 4.24:** Kristallographische Daten der Verbindungen **34** und **35**.

	<b>34</b>	<b>35</b>
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	471.92	774.40
Meßtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [pm]	1646.2(2)	1249.14(3)
b [pm]	972.88(5)	1448.79(4)
c [pm]	1532.1(2)	1054.54(2)
α [°]	90	90
β [°]	113.46(1)	114.2347(1)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.2510(3)	1.74026(7)
Z	4	2
d <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.393	1.478
μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.409	1.599
Diffraktometer	Stoe IPDS	NONIUS Kappa CCD
F(000)	976	784
Meßbereich [°]	5.0 < 2θ < 56.0	6.7 < 2θ < 55.0
Gemessene Reflexe	19913	21541
Sym.-unabh. Reflexe N <sub>o</sub>	5381	3984
R <sub>int</sub>	0.0669	0.0568
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0.6732/0.8675	0.6912/0.8711
Restraints	0	0
Zahl der Parameter N <sub>p</sub>	235	163
N <sub>o</sub> /N <sub>p</sub>	22.9	24.4
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , alle Daten)	0.0871	0.2056
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0930	0.0836
Daten mit I > 2σ(I)	2895	3430
wR <sub>2</sub> (an F <sup>2</sup> , I > 2σ(I))	0.0756	0.2018
R <sub>1</sub> (I > 2σ(I))	0.0380	0.0745
Gütefaktor s an F <sup>2</sup>	0.824	1.162
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	500/-435	2360/-2503
CCDC-Nummer	237461	-

**Tabelle 4.25:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **35**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Sn	5861.4(6)	4203.1(5)	6412.9(8)	29.4(2)
Si(1)	8477(3)	3665(2)	6748(3)	34.7(7)
Si(2)	8053(3)	5696(2)	6559(3)	32.2(6)
O	4894(7)	5468(6)	5929(8)	39.6(18)
N(1)	6182(8)	5057(6)	8525(9)	35(2)
N(2)	7579(7)	4591(6)	6645(9)	28.4(17)
C(1)	7000(10)	4861(8)	9811(12)	39(2)
C(2)	7045(12)	5336(10)	10971(13)	52(3)
C(3)	6260(12)	6050(10)	10790(13)	50(3)
C(4)	5437(11)	6256(9)	9476(13)	44(3)
C(5)	5422(10)	5749(8)	8359(11)	35(2)
C(6)	4571(11)	5927(8)	6908(12)	44(3)
C(7)	7650(11)	2529(9)	6390(19)	67(5)
C(8)	9691(12)	3524(9)	8503(15)	56(4)
C(9)	9122(15)	3688(12)	5444(17)	70(5)
C(10)	9711(10)	5798(9)	7494(14)	51(3)
C(11)	7473(14)	6587(8)	7367(18)	60(4)
C(12)	7677(10)	6012(10)	4757(14)	53(3)

## 4.4 Zu Kapitel 2.4:

Tabelle 4.26: Kristallographische Daten der Verbindungen 36 und 37.

	36	37
Summenformel	$C_{110}H_{176}Li_{16}N_{16}Si_8$	$C_{24}H_{44}I_2Li_2N_4Si_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	2058.43	712.49
Meßtemperatur [K]	193(2)	200(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
<i>a</i> [pm]	1931.6(1)	990.13(2)
<i>b</i> [pm]	1943.1(1)	1916.91(3)
<i>c</i> [pm]	2080.3(2)	882.40(1)
$\alpha$ [°]	63.932(1)	90
$\beta$ [°]	67.612(1)	101.1196(6)
$\gamma$ [°]	64.686(2)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	6.1585(7)	1.64335(5)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.110	1.440
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.137	2.004
Diffraktometer	Siemens P4	NONIUS Kappa CCD
F(000)	2216	712
Meßbereich [°]	$2.2 < 2\theta < 46.6$	$6.3 < 2\theta < 55.0$
Gemessene Reflexe	27959	26820
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	14408	3754
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0373	0.0614
Absorptionskorrektur	SADABS	numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	0.8585/1.0000	0.5466/0.7147
Restraints	0	0
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	1419	158
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	10.2	23.8
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.1065	0.0615
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.0885	0.0359
Daten mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	7997	3244
<i>wR</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0983	0.0581
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0442	0.0272
Gütefaktor <i>s</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.854	1.081
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	428/-252	753/-843
CCDC-Nummer	234548	-

Tabelle 4.27: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für 37.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
I	6606.5(1)	4616.0(1)	11853.5(2)	36.7(1)
Si	7948.3(7)	5905.6(4)	7028.3(8)	29.4(1)
N(1)	6244(2)	3805.9(12)	7799(3)	33.9(5)
N(2)	7651(3)	5046.0(12)	7628(3)	33.2(5)
Li	5947(5)	4761(3)	8658(5)	36.3(10)
C(1)	5775(3)	3186.7(16)	8161(4)	46.1(7)
C(2)	6203(3)	2560.1(17)	7662(4)	49.0(8)
C(3)	7158(4)	2565.8(16)	6728(4)	49.0(8)
C(4)	7652(3)	3196.4(16)	6332(4)	47.9(8)
C(5)	7174(3)	3806.3(14)	6886(3)	33.1(6)
C(6)	7672(4)	4506.2(14)	6458(4)	43.8(7)
C(7)	6348(3)	6213.6(18)	5750(4)	45.9(7)
C(8)	9360(3)	5911.0(17)	5895(4)	46.7(7)
C(9)	8432(3)	6442.4(15)	8843(3)	37.4(6)
C(10)	8882(5)	7170(2)	8425(5)	78.4(13)

C(11)	7209(3)	6527.1(18)	9655(4)	49.6(8)
C(12)	9617(4)	6100(2)	9983(4)	67.8(11)

**Tabelle 4.28:** Kristallographische Daten der Verbindungen **39** und **40**.

	<b>39</b>	<b>40</b>
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> LiN <sub>2</sub> OSi	C <sub>36</sub> H <sub>61</sub> Li <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Si <sub>3</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	410.55	683.00
Meßtemperatur [K]	193(2)	200(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
<i>a</i> [pm]	928.1(4)	2048.28(6)
<i>b</i> [pm]	1113.8(4)	1131.89(4)
<i>c</i> [pm]	1258.0(5)	2050.81(7)
$\alpha$ [°]	112.230(6)	90
$\beta$ [°]	102.199(5)	116.7144(1)
$\gamma$ [°]	90.150(9)	90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.1717(7)	4.2471(2)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.164	1.068
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.118	0.142
Diffraktometer	Siemens P4	NONIUS Kappa CCD
F(000)	440	712
Meßbereich [°]	3.6 < 2 $\theta$ < 46.8	6.8 < 2 $\theta$ < 48.2
Gemessene Reflexe	3876	34116
Sym.-unabh. Reflexe <i>N</i> <sub>o</sub>	2377	6688
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1008	0.0638
Absorptionskorrektur	-	-
<i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>	-	-
Restraints	0	0
Zahl der Parameter <i>N</i> <sub>p</sub>	284	433
<i>N</i> <sub>o</sub> / <i>N</i> <sub>p</sub>	10.2	15.4
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , alle Daten)	0.1693	0.1260
<i>R</i> <sub>1</sub> (alle Daten)	0.1868	0.0711
Daten mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	1076	4925
w <i>R</i> <sub>2</sub> (an <i>F</i> <sup>2</sup> , <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.1351	0.1115
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0765	0.0461
Gütefaktor <i>s</i> an <i>F</i> <sup>2</sup>	0.987	1.016
Restelektronendichte [e nm <sup>-3</sup> ]	161/-170	232/-272
CCDC-Nummer	-	-

**Tabelle 4.29:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **39**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Si(1)	4851(3)	7911(3)	2246.3(17)	63.7(10)
O(1)	4860(5)	11108(5)	977(3)	47.4(18)
N(1)	2345(7)	9192(7)	794(5)	55(2)
N(2)	5114(7)	9363(7)	2079(4)	47(2)
Li(1)	5679(14)	10695(15)	-278(9)	70(6)
C(1)	932(9)	8742(9)	299(6)	60(3)
C(2)	-184(9)	9177(10)	870(7)	76(3)
C(3)	130(9)	10090(9)	1968(6)	68(3)
C(4)	1595(8)	10590(9)	2488(6)	67(3)
C(5)	2649(8)	10062(8)	1893(6)	45(3)
C(6)	4291(8)	10508(9)	2457(6)	48(3)
C(7)	4031(8)	6578(9)	799(6)	84(4)
C(8)	3564(9)	8102(10)	3250(6)	100(4)
C(9)	6675(11)	7448(12)	2880(7)	88(4)

C(10)	6512(12)	6165(11)	3016(8)	110(5)
C(11)	7369(11)	8518(11)	4085(7)	146(6)
C(12)	7726(9)	7309(12)	2072(8)	109(5)
C(13)	4891(8)	11583(8)	2144(5)	37(3)
C(14)	6497(8)	12109(9)	2859(6)	47(3)
C(15)	7130(8)	11940(8)	3894(6)	54(3)
C(16)	8565(9)	12459(11)	4487(6)	65(3)
C(17)	9374(8)	13143(10)	4102(7)	64(3)
C(18)	8766(9)	13332(9)	3069(7)	67(3)
C(19)	7317(9)	12773(10)	2462(6)	58(3)
C(20)	3955(7)	12744(7)	2490(5)	43(3)
C(21)	3887(7)	13458(8)	3647(5)	49(3)
C(22)	3020(8)	14482(8)	3936(6)	57(3)
C(23)	2194(8)	14818(8)	3046(7)	65(3)
C(24)	2268(8)	14117(8)	1896(6)	59(3)
C(25)	3151(7)	13132(8)	1629(6)	57(3)

**Tabelle 4.30:** Atomkoordinaten ( $x 10^4$ ) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **40**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Si(1)	4590.2(4)	6159.6(6)	1653.9(4)	42.3(2)
Si(2)	6882.4(3)	3272.6(6)	3477.2(4)	38.4(1)
Si(3)	3818.8(3)	1434.7(6)	2706.8(3)	34.3(1)
N(1)	5217.3(10)	4589.0(18)	3851.2(11)	43.0(5)
N(2)	4582.3(10)	5067.1(17)	2219.6(10)	36.1(5)
N(3)	5756.5(11)	1559.7(19)	4150.1(11)	43.0(5)
N(4)	5999.9(9)	2807.7(16)	3070.6(10)	33.0(4)
N(5)	4573.8(10)	2476.4(17)	1273.5(10)	38.5(5)
N(6)	4504.7(9)	2060.5(16)	2582.0(10)	32.5(4)
Li(1)	5241(2)	2941(4)	3470(2)	40.0(9)
Li(2)	4228(2)	3423(4)	1902(2)	41.5(9)
Li(3)	5513(2)	4222(5)	2601(3)	66.5(14)
C(1)	5706.1(14)	4715(2)	4557.3(14)	49.5(7)
C(2)	5798.0(15)	5738(3)	4945.4(15)	54.0(7)
C(3)	5365.9(16)	6681(3)	4594.7(16)	57.5(8)
C(4)	4863.8(15)	6582(2)	3867.3(15)	51.9(7)
C(5)	4800.4(12)	5524(2)	3504.8(13)	38.5(6)
C(6)	4256.2(12)	5357(2)	2713.3(13)	42.4(6)
C(7)	3659.3(15)	6519(3)	861.5(16)	56.1(8)
C(8)	3092.4(15)	6787(3)	1137.6(17)	69.1(9)
C(9)	3701(2)	7611(4)	433(2)	108.7(16)
C(10)	3380.7(17)	5470(4)	331.8(17)	84.4(11)
C(11)	5217.7(14)	5662(3)	1259.8(15)	53.3(7)
C(12)	4978.1(18)	7579(3)	2151(2)	71.7(9)
C(13)	5844.8(15)	1031(3)	4772.3(14)	55.1(7)
C(14)	6107.6(16)	-101(3)	4961.7(17)	65.0(8)
C(15)	6282.3(16)	-724(3)	4491.9(17)	62.1(8)
C(16)	6201.3(13)	-203(2)	3851.9(15)	48.2(7)
C(17)	5938.2(12)	950(2)	3693.4(13)	37.4(6)
C(18)	5824.4(12)	1552(2)	2987.7(12)	34.0(5)
C(19)	7442.9(13)	2863(2)	2978.1(16)	52.1(7)
C(20)	7671.5(18)	1559(3)	3110(2)	88.2(12)
C(21)	6997.7(17)	3092(4)	2159.9(17)	79.5(11)
C(22)	8150.9(15)	3605(3)	3257(2)	72.5(10)
C(23)	7428.8(16)	2806(3)	4451.5(15)	68.8(9)
C(24)	6830.7(14)	4943(2)	3480.6(16)	56.1(7)
C(25)	4532.1(14)	2639(2)	601.6(13)	46.8(6)
C(26)	4873.4(14)	1925(3)	312.0(14)	52.4(7)
C(27)	5283.9(14)	985(3)	721.2(14)	50.3(7)
C(28)	5312.4(13)	785(2)	1391.7(13)	42.7(6)

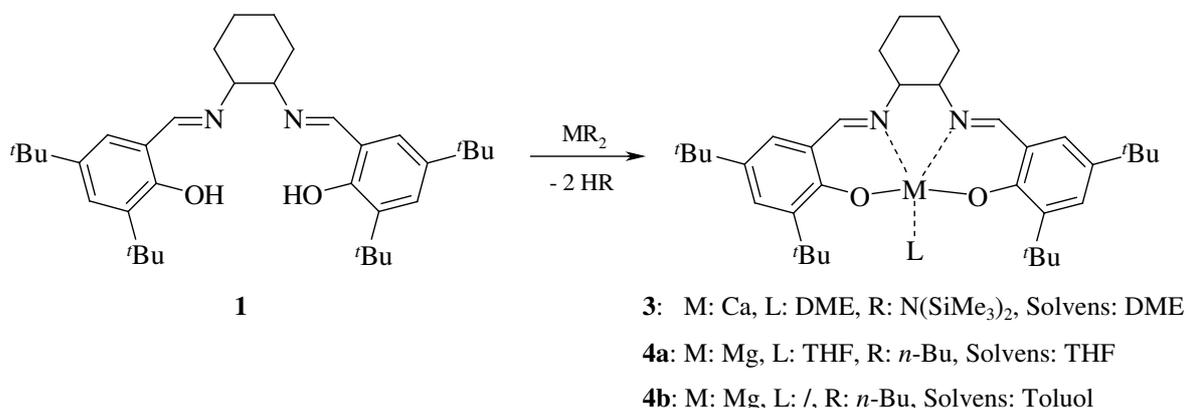
---

C(29)	4954.1(12)	1542(2)	1662.2(12)	33.5(5)
C(30)	5001.5(11)	1340(2)	2416.1(12)	33.4(5)
C(31)	2914.9(13)	1352(2)	1837.7(13)	45.3(6)
C(32)	2977.1(17)	474(3)	1303.3(16)	69.0(9)
C(33)	2289.3(16)	965(4)	2007.9(19)	92.4(13)
C(34)	2721.9(16)	2556(3)	1461.1(16)	70.5(9)
C(35)	3651.2(14)	2364(2)	3375.6(14)	48.9(7)
C(36)	4021.2(15)	-104(2)	3099.1(16)	55.4(7)

---

## 5. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung toxikologisch unbedenklicher  $M^{2+}$ -salen-Komplexe (M: Ca, Mg) die als Starter für die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden zur Herstellung biologisch abbaubarer Polylactide eingesetzt werden können. Durch die Verwendung des sperrigen Jacobsen-Liganden **1** kann das Metallzentrum in eine quadratisch planare  $N_2O_2$ -Koordination gezwungen werden, die Koordinationsstellen für schwach bindende Liganden bzw. das Substrat erhält. So wird eine Oligomerisierung und damit eine Herabsetzung der Aktivität durch elektronische und sterische Absättigung vermieden. Die Chiralitätszentren eröffnen die Möglichkeit für stereoselektive Polymerisationen. Schema 5.1 zeigt die Synthese der Polymerisationsinitiatoren.

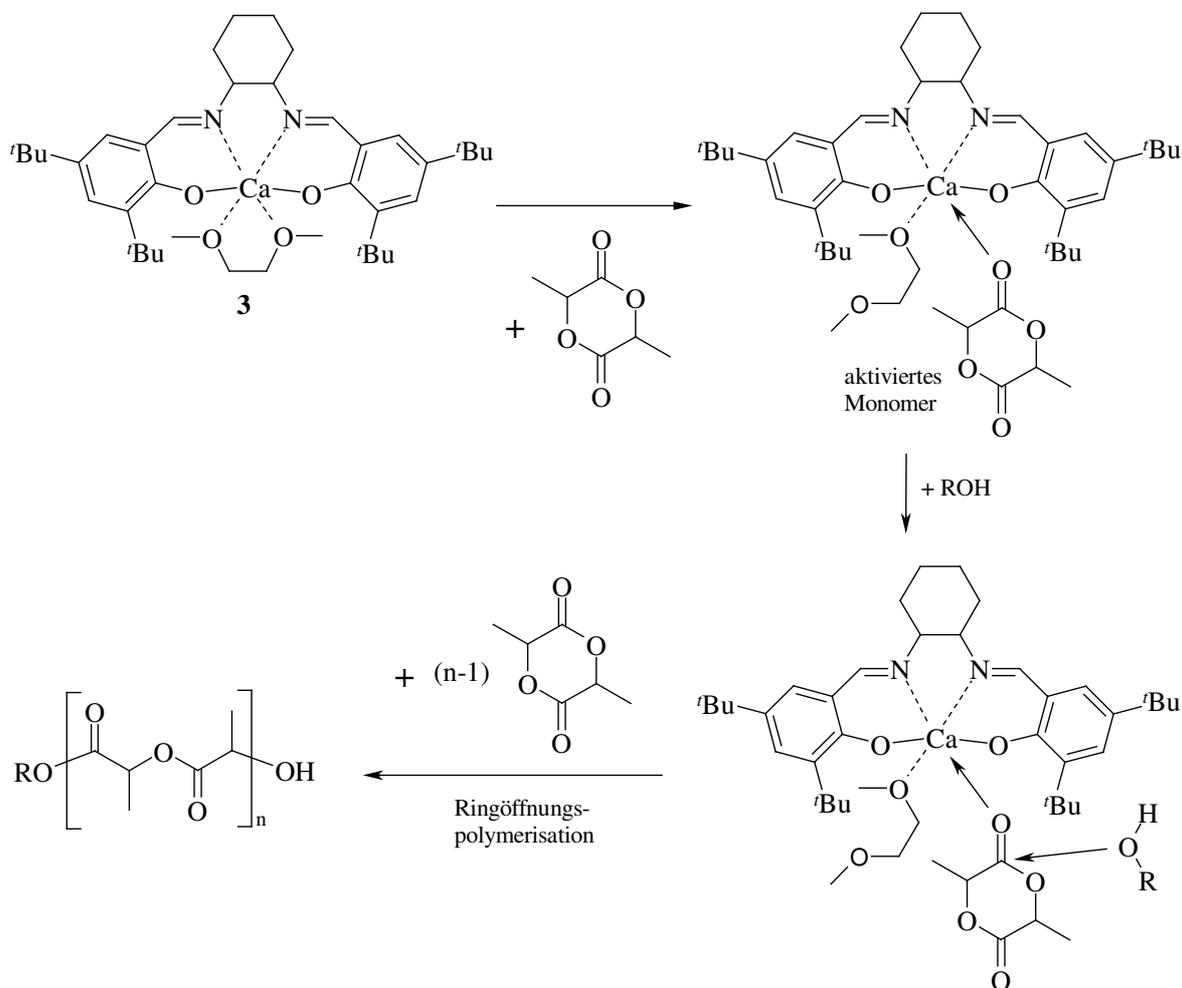


**Schema 5.1:** Synthese der  $M^{2+}$ -salen-Komplexe **3** (M: Ca), **4a** und **4b** (M: Mg).

In Zusammenarbeit mit *Feijen et al.* an der Universität Twente (Niederlande) wird das Calciumsalen **3** auf seine Eigenschaften als Initiator für die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden untersucht. Es zeigt sich, dass in Gegenwart von *iso*-Propanol eine schnelle, kontrollierte Polymerisation von LA unter sehr milden Bedingungen (RT) stattfindet, wobei praktisch keine Nebenreaktionen wie Racemisierung oder Transveresterung auftreten. Es werden Polymere mit hohen mittleren Molmassen  $M_n$  erhalten. Für eine „lebende“ Polymerisation spricht, dass die Polymerisation nach einer Induktionsphase einer Reaktion erster Ordnung folgt. Im  $^1H$ -NMR-Experiment ist kein Calcium-*iso*-propylat als aktive Spezies zu beobachten, was für einen Reaktionsmechanismus über ein aktiviertes Monomer spricht (Schema 5.2).

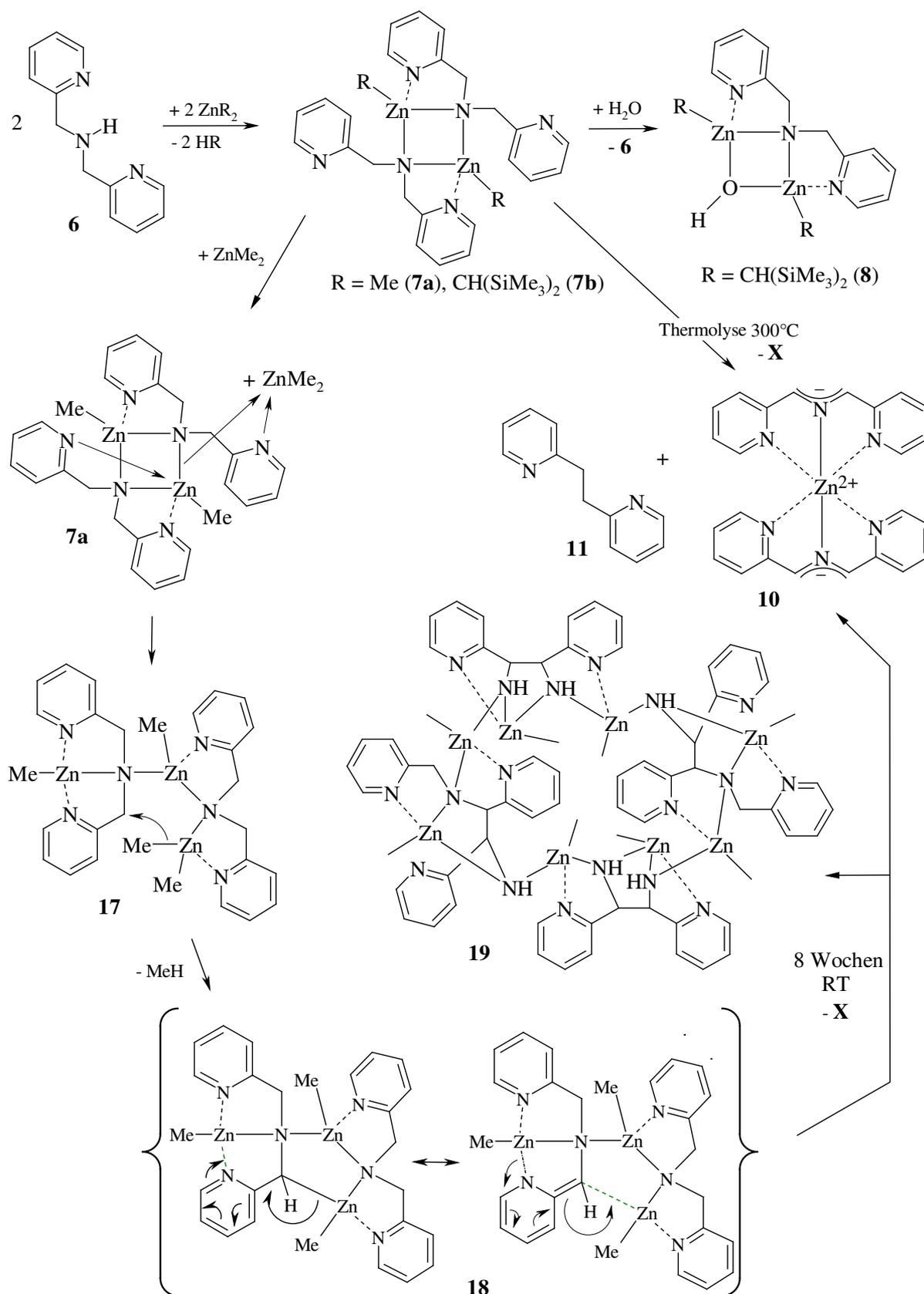
Stereoselektive Polymerisationen eines *rac*-LA wird durch das Calciumsalen **3** trotz der Verwendung des enantiomerenreinen Jacobsen-Liganden bei der Synthese nicht initiiert. Eine

neue Perspektive für stereoselektive Polymerisationen über aktivierte Monomere stellt die Magnesiumsalen-Verbindung **4a** dar, da hier der sterische Einfluss der chiralen Gruppe für eine Koordination an das Metallzentrum größer ist als in Verbindung **3**. Das Salen **4a** wird gegenwärtig auf seine Aktivität hin untersucht.



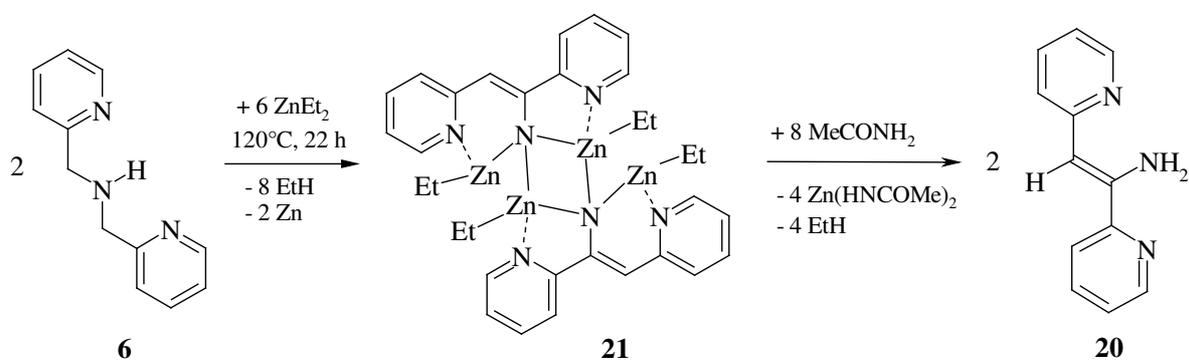
**Schema 5.2:** Das Calciumsalen **3** initiiert die Polymerisation von Lactiden über ein aktiviertes Monomer.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Parameter der oxidativen C-C-Kupplungsreaktion von (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)aminen mit metallorganischen Reagenzien untersucht. Ersetzt man den Trialkylsilyl-Substituenten durch einen weiteren 2-Pyridylmethyl-Substituenten, so erhält man eine zusätzliche Koordinationsstelle durch den Pyridyl-Substituenten und die Methylen-Gruppe bietet eine weitere Möglichkeit für C-C-Kupplungsreaktionen. Durch Variation von Stöchiometrie und Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit Zinkorganyle sind unterschiedliche Reaktionen zu beobachten. Bei äquimolarer Umsetzung lassen sich die dimeren Komplexe **7a** und **7b** (Schema 5.3) quantitativ darstellen.



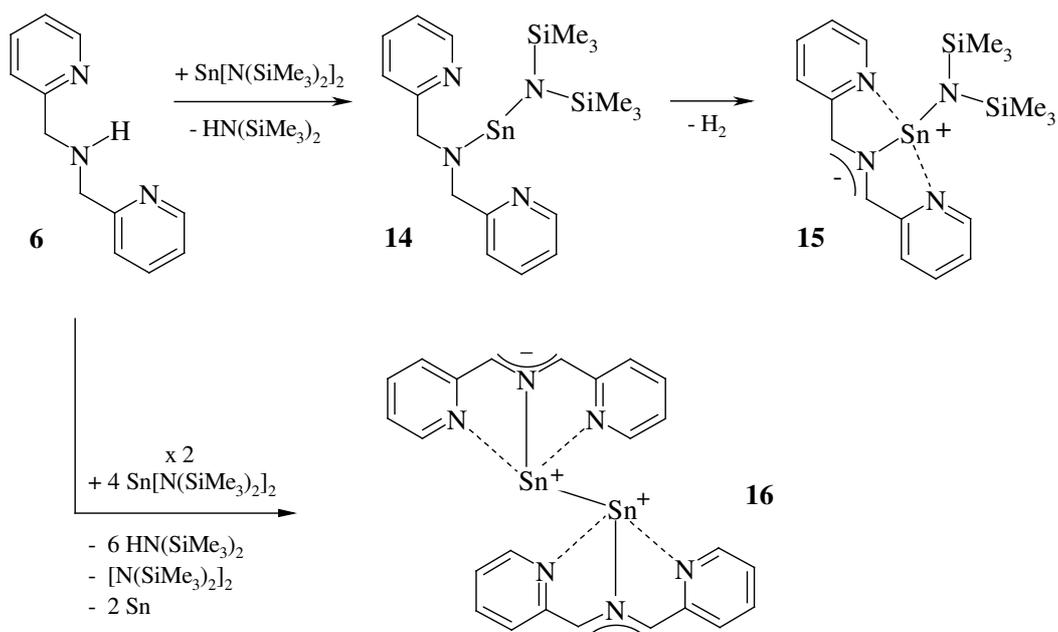
**Schema 5.3:** Äquimolare Umsetzung von **6** mit Zinkorganyleen ergibt dimeres **7a** und **7b**. Durch Hydrolyse bildet sich **8**. **7a** reagiert mit Dimethylzink zu **17** und bildet durch intramolekulare Metallierung Komplex **18**, der bei RT langsam zu **10**, **11** und dem C-C-Kopplungsprodukt **19** weiter reagiert. Bei der Thermolyse von Komplex **7a** bilden sich ebenfalls **10** und **11**. Weitere Nebenprodukte **X** konnten nicht aufgeklärt werden.

Hydrolyse von **7b** führt unter Eliminierung von **6** zum Hydroxy-Komplex **8**. Setzt man Komplex **7a** mit einem weiteren Äquivalent Dimethylzink um, so bildet sich Komplex **17**, in dem das Dimethylzink-Molekül durch eine freie Pyridyl-Base koordiniert wird. Dies führt zu einer Neuordnung der Bindungsverhältnisse. Als Folgereaktion kommt es zu einer intramolekularen Metallierung einer Methylen-Gruppe durch das koordinierte Dimethylzink, was zur Bildung von Komplex **18** führt. Das vicinale Dianion stabilisiert sich durch Delokalisierung der negativen Ladung über den benachbarten Pyridyl-Substituenten. Dieses Bisamid entspricht der postulierten Zwischenstufe (siehe Schema 2.7) bei der oxidativen C-C-Kupplung der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amine. Lässt man Verbindung **18** in Lösung ruhen, so werden Folgereaktionen beobachtet. Nach etwa 8 Wochen kann 1,2-Dipyridylethan **11**, die Heteroallyl-Verbindung **10** und das C-C-Kupplungsprodukt **19** nachgewiesen werden. Verbindung **10** und **11** treten ebenfalls bei der Thermolyse in Substanz von Komplex **7a** bei 300°C im HV auf. Bei drastischen Reaktionsbedingungen in Lösung (120°C, 22 h) reagiert **6** mit einem Überschuss von Dimethylzink unter Abscheidung von elementarem Zink zu Verbindung **21** (Schema 5.4). Hierbei handelt es sich um das erste, zweifach zinkierte primäre Amin überhaupt, das strukturell aufgeklärt werden konnte. Durch Protolyse mit Acetamid ist das Enamin **20** zugänglich.

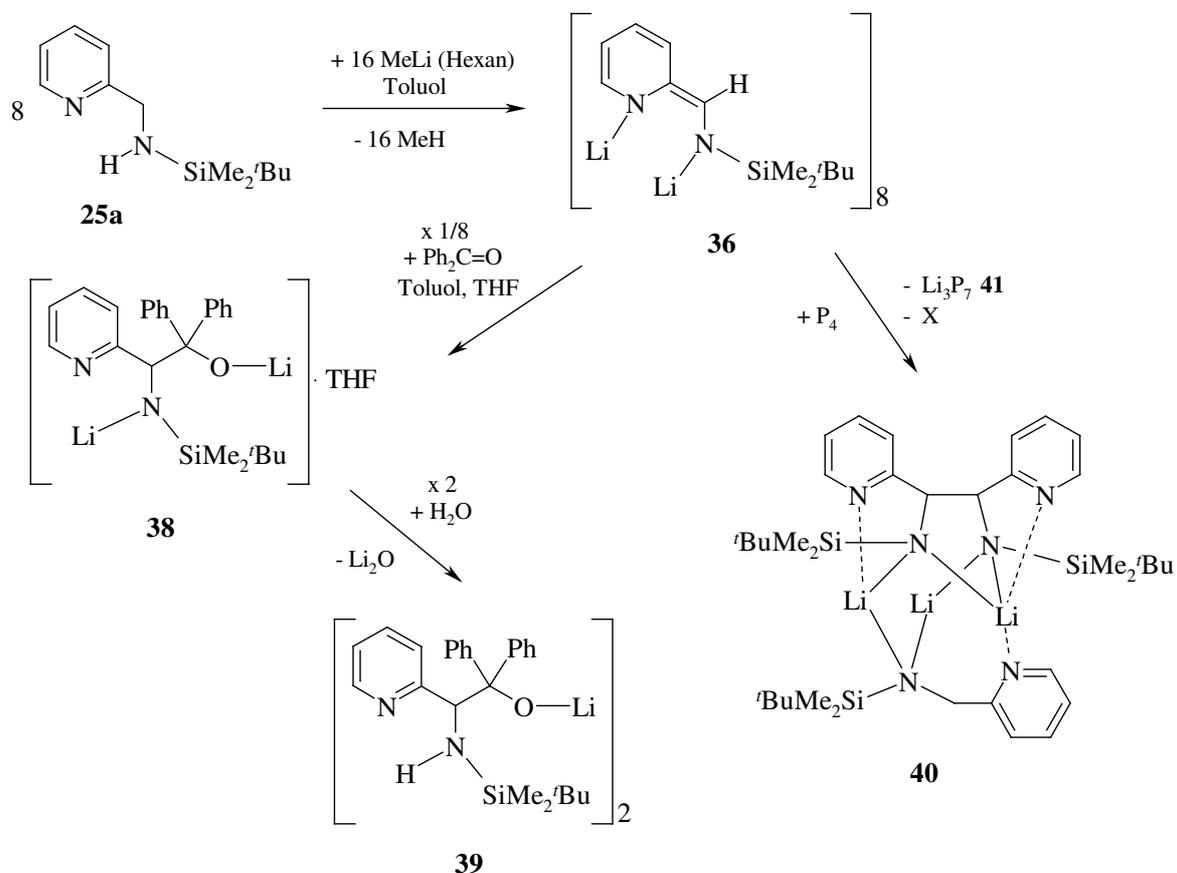


**Schema 5.4:** **6** reagiert mit einem Überschuss von Diethylzink und Erhitzen unter Rückfluss zu Verbindung **21**. Durch Protolyse von **21** mit Acetamid ist das Enamin **20** zugänglich.

Bei der äquimolaren Umsetzung von **6** mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  erhält man zunächst die einfach metallierte Sn(II)-Verbindung **14**, die unter Wasserstoff-Eliminierung zur Heteroallyl-Sn(II)-Verbindung **15** weiter reagiert. Wird mit zwei Äquivalenten  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  umgesetzt, scheidet sich elementares Zinn ab und es kann die Bildung der Heteroallyl-Sn(I)-Verbindung **16** beobachtet werden (Schema 5.5).



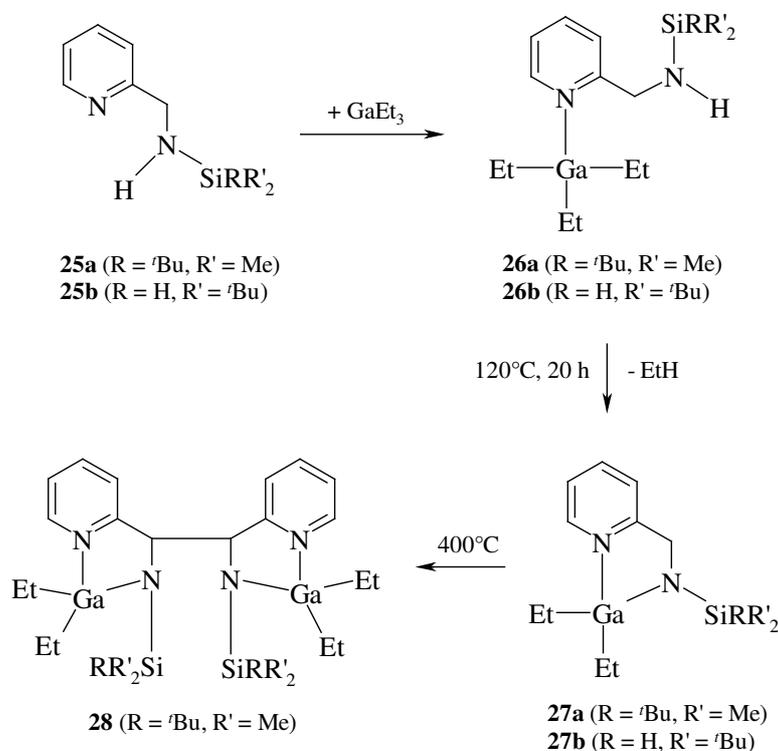
**Schema 5.5:** **6** reagiert mit  $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zu **14**, das unter Wasserstoff-Eliminierung zu **15** weiter reagiert. Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten ist die Bildung von Verbindung **16** zu beobachten.



**Schema 5.6:** Aus **25a** entsteht durch doppelte Metallierung mit MeLi das oktamere Dilithiumsalz **36**. Umsetzung mit Benzophenon ergibt **38**, aus dem durch Hydrolyse **39** entsteht. Bei der Reaktion von **36** mit weißem Phosphor bildet sich durch Oxidation **40** und das Nebenprodukt  $\text{Li}_3\text{P}_7$  **41**.

(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin **25a** kann durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Methyllithium an der Amin-Funktion und der benachbarten Methylen-Gruppe metalliert werden. Dadurch entsteht ein vicinales Dianion, welches die negative Ladung wie bei Verbindung **18** durch Delokalisierung über den benachbarten Pyridyl-Substituenten stabilisiert. Dieses Bisamid **36** (Schema 5.6) liegt im Festkörper als Oktamerer vor. Bei der Umsetzung mit Benzophenon erfolgt ein nukleophiler Angriff der metallierten Methylen-Gruppe auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom, wodurch es zur Knüpfung einer neuen C-C-Bindung in Verbindung **38** kommt. Durch Hydrolyse wird die Amid-Funktion protoniert und man erhält die im Festkörper dimere Verbindung **39**. Bei der Umsetzung des Dilithiumsalzes **36** mit weißem Phosphor kommt es zu einer oxidativen C-C-Kupplung. Das C-C-geknüpfte Fragment in Verbindung **40** kristallisiert mit teilhydrolysierten **36**. Spuren des Wassers, in dem der Phosphor gelagert wird, führen zu dieser Teilhydrolyse. Als Nebenprodukt kann  $\text{Li}_3\text{P}_7$  **41** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

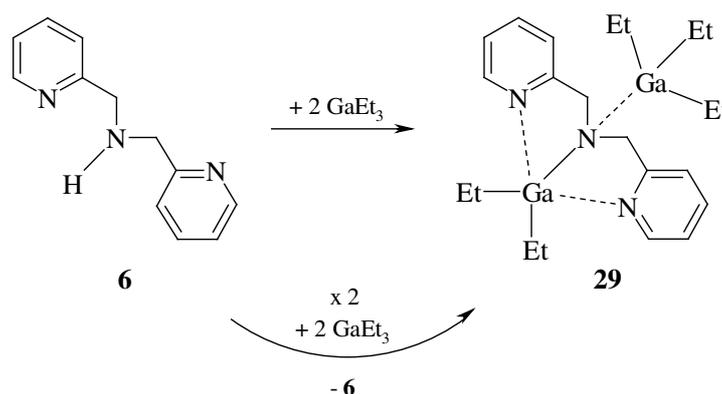
Verwendet man Triethylgallan als Metallierungsreagenz, so ist eine Einschränkung der Reaktivität im Vergleich mit den Zink-Alkylen zu beobachten. Bei der Reaktion von **25a** und **25b** werden bei RT aufgrund der koordinativen Absättigung am Galliumatom die Koordinationsverbindungen **26a** und **26b** erhalten (Schema 5.7).



**Schema 5.7:** Synthese von **26a** und **26b**, die bei erhöhter Temperatur zu den metallierten Verbindungen **27a** und **27b** reagieren. Zur Bildung des C-C-Kupplungsproduktes **28** werden Temperaturen von 400°C benötigt.

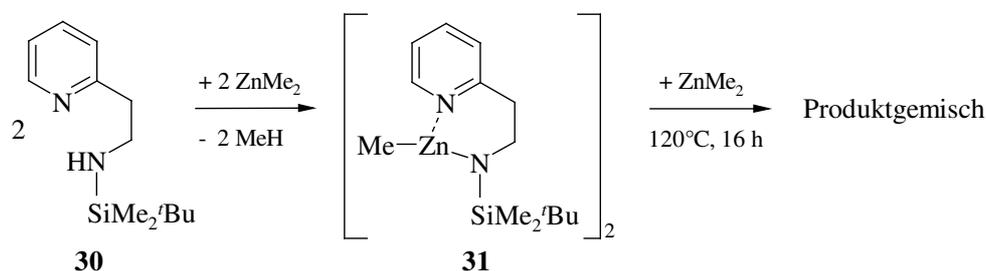
Erst bei Erhitzen unter Rückfluss kann Metallierung desamins beobachtet werden. Die Verbindungen **27a** und **27b** werden dann aber quantitativ erhalten. Die oxidative C-C-Kupplung und somit die Bildung von Verbindung **28** kann sogar erst bei Temperaturen um 400°C beobachtet werden.

Setzt man Bis(2-pyridylmethyl)amin **6** mit Triethylgallan in einer 1:2-Stöchiometrie um, erhält man Verbindung **29** (Schema 5.8). Auch bei der äquimolaren Reaktion bildet sich dieser zweikernige Komplex, wobei nicht umgesetztes **6** dann in Lösung zurückbleibt.



**Schema 5.8:** Bildung von Verbindung **29** bei der 1:1 und 1:2 Umsetzung von **6** mit Triethylgallan.

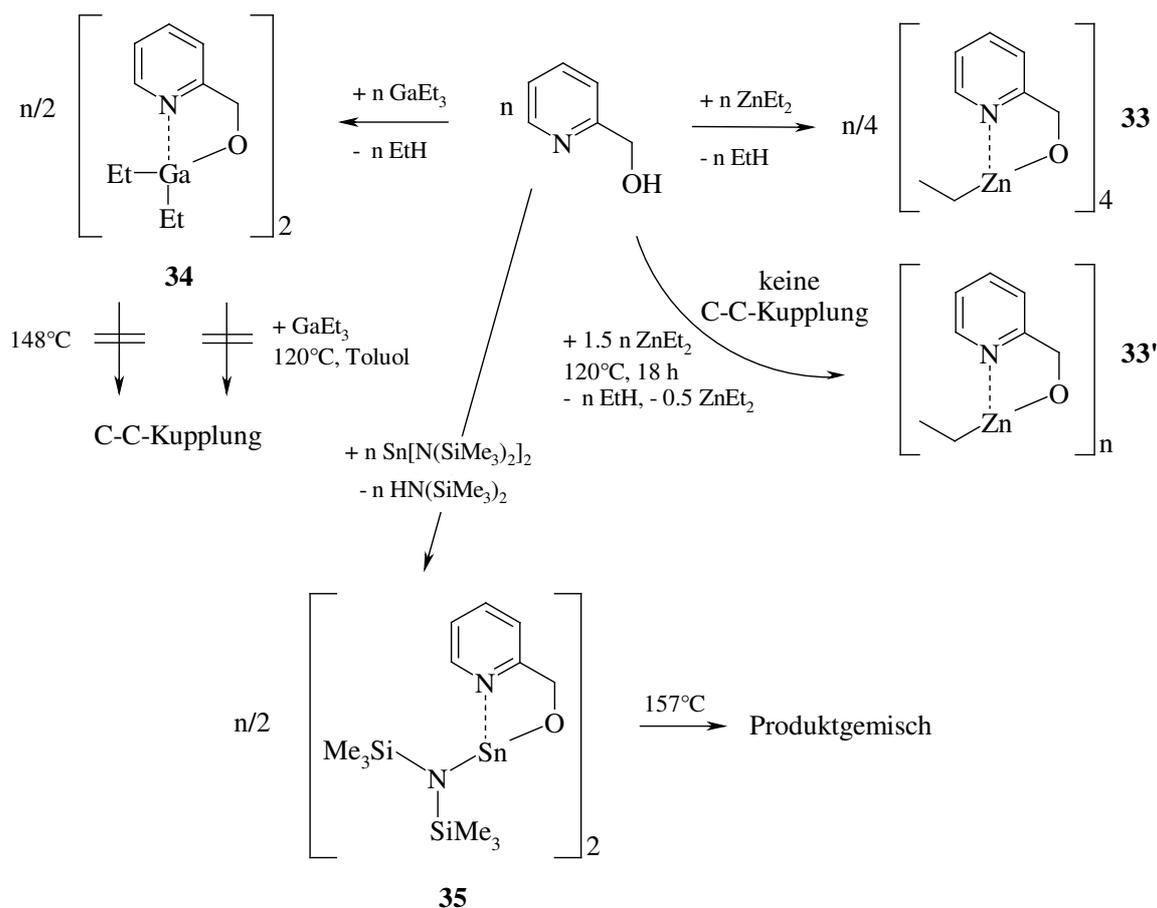
Variiert man die aliphatische Kettenlänge am Ligand **25a** durch Substitution mit einer Ethylen-Gruppe (Verbindung **30**) erhält man durch Zinkierung den dimeren Komplex **31** (Schema 5.9). Unter C-C-Kupplungsbedingungen bildet sich aus **31** ein Produktgemisch, dessen Auftrennung nicht gelingt.



**Schema 5.9:** Zinkierung von **30** ergibt die dimere Verbindung **31**, die unter C-C-Kupplungsbedingungen zu einem unübersichtlichen Produktgemisch führt.

Substituiert man die Amin-Funktion durch eine Hydroxy-Funktion, gelangt man zum 2-Pyridylmethanol. Durch Zinkierung erhält man den tetrameren Komplex **33** (Schema 5.10),

der bei Erhitzen unter Rückfluss mit einem Überschuss Diethylzink keine C-C-Kupplungsreaktion zeigt. Stattdessen lässt sich aus dieser Reaktionslösung eine polymere Festkörpermodifikation **33'** isolieren. Auch der dimere Gallium-Komplex **34** zeigt unter diesen Bedingungen keine oxidative C-C-Kupplung. Der dimere Zinn(II)-Komplex **35** zeigt dagegen wiederum die Entstehung eines Produktgemisches, welches nicht aufgetrennt werden kann.



**Schema 5.10:** 2-Pyridylmethanol bildet mit Metallorganyle die entsprechenden 1/1-Komplexe **33**, **33'**, **34** und **35**. C-C-Kupplungsreaktionen konnten nicht beobachtet oder deren Produkte nicht isoliert werden.

## 6. Literaturverzeichnis

### 6.1 Literatur zu Kapitel 1

- [1] a) K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3181-3198. b) R. P. Lanza, R. Langer, J. Vacanti, *principles of tissue engineering*, 2 ed., Academic Press: San Diego, **2000**. c) T. Kissel, Y. X. Li, C. Volland, S. Gorich, R. Koneberg, *J. Contr. Rel.* **1996**, 39, 315-326. d) C. Völkel, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg und dort zitierte Literatur.
- [2] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4692-4695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4510-4513 und dort zitierte Literatur.
- [3] a) A. S. Chawla, T. M. S. Chang, *Biomater. Med. Dev. Art. Org.* **1985/86**, 13, 153-162. b) G. E. Visscher, J. E. Pearson, J. W. Fong, G. J. Argentieri, R. L. Robison, H. V. Maulding, *J. Biomed. Mater. Res.* **1988**, 22, 733-746. c) M. Vert, S. Li, H. Garreau, *J. Contr. Rel.* **1991**, 16, 15-26.
- [4] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourisson, *Chem. Rev.* **2004**.
- [5] a) Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 117-132. b) R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841-1846. c) R. A. Gross, B. Kalra, *Science* **2002**, 297, 803-807.
- [6] a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyre, W. B. Tollman, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 2215-2224. b) A. C. Albertsson, I. K. Varma, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 157, 1-40.
- [7] a) I. Rashkov, n. Manolova, S. M. Li, J. L. Espartero, M. Vert, *Macromolecules* **1996**, 29, 50-56. b) Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Macromolecules* **2001**, 34, 3863-3868. c) Z. Y. Zhong, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Polym. Bull.* **2001**, 46, 51-57. d) Z. Y. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Polym. Bull.* **2003**, 51, 175-182.
- [8] a) B. J. O'Keefe, S. M. Monnier, M. A. Hillmyre, W. B. Tollman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 339-340. b) B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyre, W. B. Tollman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4384-4393. c) D. S. McGiunness, E. L. Marshall, V. C. Gibson, J. W. Steed, *J. Polym. Sic. Pol. Chem.* **2003**, 41, 3798-3803.
- [9] a) G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Int.* **1998**, 46, 177-182. b) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583-11584. c) C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. Nam, V. G. Young, M. A. Hillmyre, W. B. Tollman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11350-11359.

- [10] K. Kunsch, *Der Mensch in Zahlen* – Stuttgart, G. Fischer, **1997** - XVIII, ISBN 3-437-25200-3.
- [11] a) H. Tani, N. Oguni, *Polym. Lett.* **1969**, 7, 769. b) N. Oguni, H. Tani, *J. Polym. Science*, **1973**, 11, 573.
- [12] H. Kitsuno, T. Yasuda, M. Okuyama, *JP 97-70543 19970307*; *C.A.* **1998**, 129, 309674.
- [13] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 851-857.
- [14] a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117. b) W. B. Motherwell, C. J. Nutley, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 219.
- [15] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1848-1849**, 2, 263.
- [16] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, **1985**, de Gruyter, Berlin.
- [17] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, **1993**, Teubner, Stuttgart.
- [18] A. Freund, *Lieb. Ann. Chem.* **1861**, 111, 1.
- [19] R. Rieth, F. Beilstein, *Lieb. Ann. Chem.* **1863**, 126, 248.
- [20] G. Wagner, A. Saytzeff, *Lieb. Ann. Chem.* **1875**, 175, 361.
- [21] D. Pawlow, *Lieb. Ann. Chem.* **1877**, 188, 130.
- [22] Holleman, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, **1995**, de Gruyter, Berlin.
- [23] a) S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1210. b) S. Reformatzky, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1895**, 28,2842.
- [24] a) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323. b) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 80, 4256.
- [25] P. Knochel, P. Jones, *Organozink Reagents –A Practical Approach*, University Press, Oxford, **1999**.
- [26] H. Vahrenkamp, *Chemie in unserer Zeit*, 22. Jahrg. Nr. 3, **1988**, 73.
- [27] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, **1995**, de Gruyter, Berlin.
- [28] Lubert Stryer, *Biochemie*, 1. korrigierter Nachdruck der 4. Auflage, **1999**, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin.
- [29] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, 3. Auflage, **1995**, VCH, Weinheim.

## 6.2 Literatur zu Kapitel 2.1

- [1] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1981**; p. 101.
- [2] L. S. Cook, M. W. Rush, P. J. Richards, D. Barr, *PCT Int. Apl.* **1995**.
- [3] T. Haenninen, I. Mutikainen, V. Saanila, M. Ritala, M. Leskelae, J. C. Hanson, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1234-1240.
- [4] G. Ghandari, T. E. Glassman, D. B. Studebaker, G. Stauf, T. H. Baum, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *446*, 327-332.
- [5] V.-C. Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5295-5306.
- [6] Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 31-38.
- [7] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863-3868.
- [8] a) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5572-5579. b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141-1142.
- [9] Ausgewählte Beispiele zeigen die vielfältige Verwendung dieses Liganden:  
a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803. b) W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296-2298. c) J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939-1942. d) S. Chang, J. M. Galvin, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6937-6938. e) L. E. Martínez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898. f) M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Güler, T. Ishida, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948-954. g) D. A. Annis, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147-4154. h) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431. i) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687-2688. k) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374-1377. l) S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307-1315. m) R. T. Ruck, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2882-2883.
- [10] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157.
- [11] P.G. Cozzi, L.S. Dolci, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 692-697.

- [12] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 1-10.
- [13] a) D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 693-702. b) D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5492-5495.
- [14] M. Sánchez, M. J. Harvey, F. Nordstrom, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5397-5402.
- [15] a) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B 25, 925-946. b) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A 32, 751-767.
- [16] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourisson, *Chem. Rev.* **2004**.
- [17] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717-6725.
- [18] a) T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1983**, 639-641. b) T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1986**, 1551-1556.
- [19] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1976**, 261-262. Siehe auch: P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463-3503.
- [20] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1991**, 1302-1303.
- [21] a) M. F. Lappert, *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 183-207. b) J. W. Connolly, C. Hoff, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, 19, 123-153.
- [22] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *Main Group Met. Chem.* **1999**, 22, 703-711.
- [23] B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088-2089.
- [24] M. Veith, P. Hobein, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1067-1081.
- [25] D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 1-10.
- [26] A. Lofgren, A. C. Albertsson, P. Dubois, R. Jerome, *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, C35, 379-418.
- [27] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyre, W. B. Tollman, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 2215-2224.
- [28] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, 33, 702-709.
- [29] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *M. Polym. Int.* **1998**, 46, 177-182.
- [30] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11291-11298, und dort zitierte Literatur.
- [31] N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. LeBorgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2627-2637.

- [32] Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8198-8200.
- [33] Z. Y. Zhong, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [34] a) Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, *41*, 4510-4513.  
b) Z. Y. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291-11298.

### 6.3 Literatur zu Kapitel 2.2

- [1] a) K.-H. Thiele, J. Köhler, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 260-267. b) K.-H. Thiele, H. Rau, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 127-134. c) H. Rau, K.-H. Thiele, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 253-264. d) K. J. Fischer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, *9*, 921-925. e) J. Behm, S. D. Lotz, W. A. Herrmann, *Z.Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 849-852. f) J. Pickard, B. Straub, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1517. g) H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 112-114.
- [2] a) J.G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 1-4. b) A. J. de Konink; J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 159-172. c) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349-2356.
- [3] a) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 275-287. b) M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *43*, 25-33.
- [4] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 49-61.
- [5] J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, C49-C53.
- [6] a) M. Kaup, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. van Koten, E. Wissing, W. J. J. Smeets, A. L. Speks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5606-5618. b) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349-2356. c) E. Wissing, E. Rijnberg, P. A. van der Schaaf, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2609-2615. d) E. Wissing, K. van Gorp, J. Boersma, G. van Koten, *Inorg. Chim Acta* **1994**, *220*, 55-61.
- [7] a) A. L. Speck, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 2006-2007. b) 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. c) J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, C49-C53. d) G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 49-61.

- [8] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Pietrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389-404.
- [9] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.
- [10] A. N. Kneifel, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2002**.
- [11] T. Bollwein, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [12] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 51.
- [13] E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, 13, 2349-2356.
- [14] N. Makropoulos, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [15] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1425-1432.
- [16] C. Cova, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [17] a) A. Almenningen, T. U. Helgaker, A. Haaland, S. Samdal, *Acta Chem. Scand.* **1982**, 36A, 159. b) M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 25.
- [18] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175.
- [19] a) M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 275. b) M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 137.
- [20] M. Azad Malik, P. O'Brien, M. Motevalli, A. C. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5076-5081.
- [21] L. Duhamel, J.-C. Plaquevent, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3404.
- [22] P. C. Andrews, G. D. Fallon, M. Maguire, A. C. Peatt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4516.
- [23] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 285. b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 287.
- [24] P. C. Andrews, D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5235.
- [25] P. C. Andrews, R. E. Mulvey, W. Clegg, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 287.
- [26] P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 991.
- [27] P. C. Andrews, D. R. Armstrong, D. R. Baker, R. E. Mulvey, W. Clegg, L. Horsburgh, P. A. O'Neil, D. Reed, *Organometallics* **1995**, 14, 427, und dort zitierte Literatur.

- [28] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Organometallics* **2002**, *21*, 1515-1517.
- [29] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, K. M. Nielsen, H. Weihe, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4611-4616.
- [30] G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 225-231.
- [31] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, P. Andres, H. Hofmeier, C. H. Weidl, E. Herdtweck, E. Dulkeith, A. Morteani, N. E. Hecker, J. Feldmann, *Synthetic Metals* **2001**, *121*, 1249-1252.
- [32] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, 895. b) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1977**, 2004. c) A. Schäfer, M. Weidenbruch in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Bd. 2, Thieme, Stuttgart, **1996**, 280.
- [33] M. Lutz, M. Haukka, t. A. Pakkanen, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2798-2804.
- [34] P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1990**, *9*, 2243.
- [35] a) H. Tani, N. Oguni, *Polym. Lett.* **1969**, *7*, 769-773. b) N. Oguni, H. Tani, *J. Polym. Sci.* **1973**, *11*, 573-586. c) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *153*, 155-174.
- [36] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273-284.
- [37] M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 239-244.
- [38] a) T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350-351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 356-357. b) T. Hascall, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1056-1057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1000-1001. c) W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254-3261.
- [39] T. Bollwein, M. Westerhausen, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 493-495.
- [40] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 779-782.
- [41] S. J. Trepanier, S. Wang, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2032-2040.

## 6.4 Literatur zu Kapitel 2.3

- [1] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.
- [2] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389-404.
- [3] C. Cova, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [4] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1425-1432.
- [5] J. Emsley: *The Elements*, W. de Gruyter: Berlin; **1994**.
- [6] A. N. Kneifel, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2002**.
- [7] N. W. Mitzel, C. Lustig, R. J. F. Berger, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2629-2632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2519-2522.
- [8] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 143-146.
- [9] Y. Yang, J. Pinkas, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 664-666.
- [10] M. A. Malik, P. O'Brien, M. Motevalli, A. C. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5076-5081.
- [11] P. A. Schaaf, E. Wissing, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, 12, 3624-3629.
- [12] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, 895. b) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1977**, 2004. c) A. Schäfer, M. Weidenbruch in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Bd. 2, Thieme, Stuttgart, **1996**, 280.
- [13] T. Bollwein, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2001**.
- [14] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1998**, 101, 1017.
- [15] P. A. van der Schaaf, M. P. Hogerheide, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1703.
- [16] P. A. van der Schaaf, J. T. B. H. Jastrzebski, M. P. Hogerheide, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4111-4118.
- [17] P. A. van der Schaaf, E. Wissing, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, 12, 3624-3629.
- [18] *SHELXTL Plus*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., **1989**. G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen **1993**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen **1997**.

- [19] A. Hazell, J. McGinley, H. Toftlund, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 323, 113-118.
- [20] E. Wong, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3057-3064.
- [21] M. J. McGeary, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4051-4053.
- [22] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, G. M. de Lima, L. J.-M. Pierssens, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 142-146.

## 6.5 Literatur zu Kapitel 2.4

- [1] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.
- [2] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Pietrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389-404.
- [3] C. M. Thompson, *Dianion Chemistry in Organic Synthesis*, CRC Press, Boca Raton; **1994**.
- [4] C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939-2940.
- [5] A. Kasani, R. P. Kamalesh Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1580-1582; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1483.
- [6] K. Izod, W. McFarlane, W. Clegg, *Chem. Commun.* **2002**, 2532-2533.
- [7] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, *Organometallics* **1996**, 15, 1527-1529.
- [8] a) A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3748. b) A. Sekiguchi, M. Ichinohe, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1533 und dort zitierte Literatur.
- [9] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1690-1697.
- [10] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429-451.
- [11] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.
- [12] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Pietrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389-404.
- [13] W. J. le Noble, *Highlights of Organic Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York **1974**.
- [14] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 722; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 481.
- [15] G. Schröder, J. F. M. Oth, R. Merényi, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 774; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 752.

- [16] W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 27; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 115.
- [17] Programmsystem *Diamond* 2.1c, Crystal Impact GmR, Author Klaus Brandenburg, **1996 / 1999**.
- [18] A. N. Kneifel, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2002**.

## 6.6 Literatur zu Kapitel 3

- [1] a) D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, **1969**. b) B. J. Burger, J. E. Bercaw in *Experimental Organometallic Chemistry*, Eds.: A. L. Wayda, M. Y. Darensbourg, American Chemical Society, New York, **1987** chapter 4. c) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Eds.: W. A. Hermann, A. Salzer, Thieme, Stuttgart, **1996**, 9.
- [2] D. Perrin, W. Amarego, R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Ed., Pergamon Press, New York, **1981**.
- [3] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1984**.
- [4] a) M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1425-1432. b) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, I. Lindner, J. Grčić, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 161-166. c) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, N. Makropoulos, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 990-993.
- [5] a) D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1974**, 895. b) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1977**, 2004. c) A. Schäfer, M. Weidenbruch in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Herrmann/Brauer), Bd. 2, Thieme, Stuttgart, **1996**, 280.
- [6] M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175-188.
- [7] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96-101.
- [8] M. Westerhausen, *Trends in Organomet. Chem.* **1997**, 2, 89.
- [9] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.

## 6.7 Literatur zu Kapitel 4

- [1] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619. b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [2] a) *SMART*, Siemens Analytical, Version 4.1, **1991**. b) *SAINT*, Siemens Analytical Div., Version 4.1, **1991**.
- [3] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, **1998**.
- [4] *SHELXTL Plus*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., **1989**.
- [5] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna: *SIR-97: a new tool for crystal strukturdetermination and refinement*; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen **1993**.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen **1997**.
- [8] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 321-324.
- [9] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175-3187.
- [10] T. Hahn (Ed.), *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry*, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- [11] *Resview*-Programmsystem, H. Schwenk-Kirchner, Ludwig-Maximilians-Universität München **1997**.
- [12] Programmsystem *Diamond 2.1c*, Crystal Impact GmR, Author Klaus Brandenburg, **1996 / 1999**.
- [13] a) C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III: "Thermal Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations", Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, 1996. b) L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [14] *POV-RAY* Version 3.6.1, C. Cason, T. Fröhlich, N. Kopp, R. Parker, Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. **2003-2004**.
- [15] Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K. (Fax: +44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; homepage: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## PUBLIKATIONEN

[<sup>1</sup>] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, A. Kalisch,

***Angew. Chem.* 2004, 117, 98-100; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 44, 96-98.**

(Z)-Bis(alkylzinc)imido-1,2-di(2-pyridyl)ethene – Intramolecular Stabilization of a Doubly Zincated Primary Amine

[<sup>2</sup>] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, P. Mayer, H. Nöth,

***Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 2013-2021.**

Synthese und Molekülstrukturen von N-substituierten Diethylgallium-2-pyridylmethylenamiden

[<sup>3</sup>] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, N. Makropoulos,

***Inorg. Chem. Com.* 2004, 7, 990-993.**

Lithiation of lithium (2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amide – synthesis and structural characterization of a 1,2-dilithiated (2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amine

[<sup>4</sup>] M. Westerhausen, A. N. Kneifel,

***Inorg. Chem. Com.* 2004, 7, 763-766.**

Unexpected Formation of Zinc Bis[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenide] during the Thermolysis of Methylzinc Bis(2-pyridylmethyl)amide

[<sup>5</sup>] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, I. Lindner, J. Grčić, H. Nöth,

***Z. Naturforsch.* 2004, 59b, 161-166.**

Dimeric Methylzinc Bis(2-pyridylmethyl)amide – Synthesis, Molecular Structure and Reaction with Dimethylzinc

[<sup>6</sup>] M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z.

Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen,

***Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3432-3439.**

Organocalcium Compounds with Catalytic Activity for the Ring-Opening Polymerisation of Lactones

# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE DATEN

---

Name Alexander Nikolai Kneifel  
Geburtsdatum 3. Mai 1973  
Geburtsort San José (Costa Rica)  
Nationalität deutsch  
Familienstand ledig

## AUSBILDUNG

---

05/2002 – 03/2005 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. M. Westerhausen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie

11/1994 - 03/2002 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
Studium der Chemie (Diplom);  
Diplomarbeit: „Synthese und oxidative C-C-Kupplung von Methylzink-2-pyridylmethyl(dialkylsilyl)amid“, Nebenfach Pharmazeutische Biologie

11/1992 - 01/1994 Kinderpoliklinik der Ludwig-Maximilians-Universität München  
Zivildienst

09/1983 - 07/1992 Schulische Ausbildung  
Erasmus-Grasser-Gymnasium München  
Klenze-Gymnasium München  
Pater-Rupert-Mayer-Gymnasium Pullach

## BERUFLICHE ERFAHRUNGEN

---

Seit 05/2002 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
Wissenschaftlicher Angestellter

07/2002 - 08/2002 Seoul National University Korea, Center for Molecular Catalysis  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Myung-Hyun Paik Suh

09/2001 - 02/2002 Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie  
Studentischer Mitarbeiter

09/1998 Université Louis Pasteur Strasbourg, Ecôle Européenne Chimie  
Polymères Matériaux  
Studentischer Mitarbeiter

05/1994 - 11/1999 Labor für Immungenetik der Kinderpoliklinik München  
Studentischer Mitarbeiter im Labor von Prof. Dr. med. E. Albert

München, 15.02.2005



---

Alexander Nikolai Kneifel