

Redoxverhalten des *N*-substituierten 2-Pyridylmethylamins  
und seiner Derivate in Gegenwart von  
3d-Metallverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)



---

seit 1558

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikern Astrid Malassa  
geboren am 27. Juli 1980 in Bendorf

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Matthias Westerhausen, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. Rainer Beckert, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. rer. nat. Hansjörg Grützmacher, Eidgenössische Technische Hochschule  
Zürich

Tag der öffentlichen Verteidigung: 27.03.2013

## **Danksagung**

Bei Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen möchte ich mich für die interessante Aufgabenstellung und den gewährten Freiraum bei der Bearbeitung des Themas sowie für seine große Unterstützung bei der Publikation der Forschungsergebnisse bedanken. Ganz besonderen Dank möchte ich ihm für seinen Einsatz bei der Realisierung meines Medizinstudiums aussprechen. Dadurch wird mir die Möglichkeit gegeben mich wissenschaftlich und persönlich weiterzuentwickeln.

Herrn Prof. Dr. Rainer Beckert danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Für das gute Arbeitsklima möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Westerhausen bedanken: Dr. H. Schreer, Dr. K. Dubnack, Dr. S. Kriek, Dr. M. Schulz, Dr. C. Koch, Dr. D. Olbert, Dr. M. Kahnes, Dr. C. Buendía Atencio, T. Kloubert, G. Volland, C. Göbert, T. Jazzazi, M. Klopffleisch, C. Loh, V. Lorett Velásquez, C. Müller, S. Preusser, B. Schowtka, K. Wimmer, F. Jounis, M. Gase und M. Klose.

Großer Dank gilt Dr. R. Fischer, Dr. J. Langer und M. Köhler für die zahlreichen erkenntnisreichen wissenschaftlichen Diskussionen, in denen viele Fragen geklärt und Probleme gelöst werden konnten. Vielen Dank für die Hilfsbereitschaft und die großartige Unterstützung bei Problemen aller Art.

Großer Dank geht an Dr. J. Langer für das Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit und für seine hilfreichen Anmerkungen. Vielen Dank für die Ausdauer.

C. Agthe möchte ich für die fröhliche Zusammenarbeit und die gute Labornachbarschaft im geschätzten Haus 1 des IAAC bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt Dr. H. Görls für die durchgeführten Einkristallstrukturanalysen und die Auswertung der Datensätze. Ein Dankeschön für die Geduld beim Isolieren der Einkristalle aus so manchen dunklen Lösungen.



Vielen Dank auch an Dr. M. Friedrich für seine Hilfsbereitschaft bei der Klärung zahlreicher NMR- und EPR-Fragen. Ebenso möchte ich mich bei B. Rambach, A. Blayer und F. Reinhardt für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren bedanken.

Ein weiterer Dank an Dr. W. Poppitz, M. Heineck und S. Schönau für die Durchführung der vielen IR-, MS- und GC-Messungen.

R. Suxdorf danke ich für das inerte Einwiegen zahlreicher CHN-Analysen und C. Felbel für die Durchführung der SQUID-Messungen.

Dem Glasbläser C. Greiner danke ich für die Erfüllung so manches Spezialwunsches.

H. Müller, J. Kolbinger und S. Jamski möchte ich für das offene Ohr gegenüber allen Gesprächsthemen und für die Hilfe bei der Bewältigung vieler bürokratischer Hürden bedanken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Studenten, die ich im Rahmen ihrer Forschungspraktika betreut habe, bedanken. Das fleißige und engagierte Arbeiten von Andreas Boeckler, Benjamin Jäger und Benjamin Schulze hat zum Gelingen dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag geleistet.

Mein Dank gilt der Carl-Zeiss-Stiftung für ihre finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsstipendium über den Zeitraum von Juni 2007 bis Oktober 2009.

Abschließend möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich während der Promotionszeit seelisch und moralisch unterstützt haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Diskussion und Ergebnisse</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Redoxreaktionen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid- Verbindungen der späten 3d-Metalle</b> .....	<b>26</b>
<b>2.4</b>	<b>Synthese des Liganden (1<i>S</i>,2<i>S</i>)- und (1<i>R</i>,2<i>R</i>)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan und dessen Reaktivität gegenüber 3d-Metallionen</b> .....	<b>34</b>
<b>2.5</b>	<b>Molekülstrukturen</b> .....	<b>36</b>
2.5.1	Molekülstruktur der Metall(II)-bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid- Verbindungen des Mangans (2), Eisens (3a), Kobalts (4) und Zinks (5) .....	36
2.5.2	Molekülstrukturen der Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-metall(II)- halogenid]-Verbindungen des Eisens (6a), Kobalts (7), Zinks (8) und Mangans (11) .....	40
2.5.3	Vergleich der Molekülstrukturen der Bis[methylmetall(II)-(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyl- dimethylsilyl)amid]-Verbindungen des Mangans (12), Eisens (13), Kobalts und Zinks.....	43
2.5.4	Molekülstruktur von Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)- chlorid]-lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran- <i>O</i> ) (10) .....	46
2.5.5	Molekülstruktur von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )- und (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropyl- silylamido)-1,2-dipyridylethan (16).....	49
2.5.6	Strukturmotiv von $\mu_2$ -Oxido-bis[bromo(1,2-dipyridyl-1,2-bis( <i>tert</i> -butyldimethyl- silylamido)ethan)-dimangan(II)] (14).....	52
2.5.7	Molekülstruktur von Bis[(2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin- lithiumiodid] (15).....	55
2.5.8	Molekülstruktur von [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetra- chlorokobaltat(II) (17) .....	57
<b>2.6</b>	<b>Spektroskopische Charakterisierung</b> .....	<b>59</b>
<b>2.7</b>	<b>Redoxreaktionen der (2-Pyridylmethyl)amin-Liganden mit Eisen(III)- Verbindungen</b> .....	<b>62</b>
2.7.1	Einleitung.....	62
2.7.2	Redoxreaktionen der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin-Liganden mit Eisen(III)- Verbindungen .....	63
2.7.3	Vergleich der Molekülstrukturen des freien Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)- amin (1d), der deprotonierten Form (HL <sup>-</sup> ) (6d) und der oxidierten Spezies (L <sup>ox2</sup> ) <sup>0</sup> (18d) .....	67

2.7.4	Vergleich der Molekülstrukturen der Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-eisen(II)chloride] 6a-d.....	70
2.7.5	Vergleich der Molekülstrukturen der (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amin-eisen(II)dichloride 18a-d.....	73
2.7.6	Molekülstruktur von Bis[(2-pyridylmethyliden)(triphenylsilyl)amineisen(II)-dichlorid] (18d) .....	74
2.7.7	Molekülstruktur des Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilylamid)] (3d).....	77
2.7.8	Redoxreaktion von <i>N</i> -(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin mit Eisen(III)-Verbindungen.....	79
2.7.9	Synthese und Koordinationsverhalten des silylverbrückten 2-Pyridylmethylamin-Liganden Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan .....	82
2.7.10	Synthese und Koordinationsverhalten des Liganden <i>N</i> -(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin .....	84
2.7.11	Molekülstruktur des Sauerstoff-zentrierten Eisen(II)-Clusters [Fe <sub>4</sub> (ampPPh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] (19).....	86
2.7.12	Molekülstruktur von [Fe <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(amp) <sub>2</sub> }Cl <sub>2</sub> {μ <sub>2</sub> -N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] (21) .....	89
2.7.13	Molekülstruktur des <i>N</i> -(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorids (22).....	92
2.7.14	Molekülstruktur des dreikernigen Eisen(II)-Clusters [Fe <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(amp) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (23) .....	94
2.7.15	Molekülstruktur von Bis[bis(trimethylsilyl)amido- <i>N</i> -(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (24) .....	97
<b>2.8</b>	<b>Nickelverbindungen des 2-Pyridylmethylamins .....</b>	<b>100</b>
2.8.1	Einleitung.....	100
2.8.2	Synthese und Strukturbeschreibung.....	103
2.8.3	Molekülstruktur von (2-Pyridylmethylamin- <i>N,N'</i> )dimethylnickel(II) (25) .....	104
2.8.4	Molekülstruktur von Tetrakis( <i>N</i> -diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) (26).....	106
2.8.5	Spektroskopische Charakterisierung.....	107
<b>2.9</b>	<b>Redoxreaktionen des Di(2-pyridylmethyl)amins .....</b>	<b>110</b>
2.9.1	Einleitung.....	110
2.9.2	Synthese und Reaktivität.....	114
2.9.3	Molekülstrukturen der dimeren Bis(2-pyridylmethyl)amid-Verbindungen .....	119
2.9.4	Spektroskopische Charakterisierung.....	126
<b>2.10</b>	<b>3d-Metallkomplexe des 8-Aminochinolins.....</b>	<b>131</b>
2.10.1	Einleitung.....	131
2.10.2	Synthetische Arbeiten .....	135
2.10.3	Molekülstrukturen der einkernigen und zweikernigen 8-Amidochinolin-Verbindungen der späten 3d-Metalle.....	139

2.10.4	Molekülstrukturen der 8-(Trialkylsilylamido)chinolin-Verbindungen der späten 3d-Metalle.....	147
2.10.5	Spektroskopische Charakterisierung .....	152
<b>3</b>	<b><i>Experimenteller Teil</i></b> .....	<b>156</b>
<b>3.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechniken .....</b>	<b>156</b>
<b>3.2</b>	<b>Synthese und Charakterisierung .....</b>	<b>158</b>
3.2.1	(2-Pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amin (1a) .....	158
3.2.2	(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (1b).....	160
3.2.3	(2-Pyridylmethyl)( <i>tert</i> -hexyldimethylsilyl)amin (1c).....	161
3.2.4	(2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (1d).....	162
3.2.5	Mangan(II)-bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (2) .....	164
3.2.6	Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (3a).....	165
3.2.7	Kobalt(II)-bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (4).....	166
3.2.8	Zink(II)-bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (5).....	167
3.2.9	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6a).....	168
3.2.10	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-kobalt(II)chlorid] (7).....	169
3.2.11	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-zink(II)chlorid] (8) und (2-Pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amino-zink(II)dichlorid (9) .....	171
3.2.12	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)chlorid]- lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran- <i>O</i> ) (10) .....	173
3.2.13	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -hexyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] (11) .....	174
3.2.14	Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (12) .....	175
3.2.15	Bis[methyleisen-(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amid] (13).....	176
3.2.16	$\mu_2$ -Oxido-bis[bromo(1,2-dipyridyl-1,2-bis( <i>tert</i> -butyldimethylsilylamido)ethan)- dimangan(II)] (14) .....	177
3.2.17	Bis[(2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (15) und (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )- sowie (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)1,2-dipyridylethan (16) .....	178
3.2.18	[Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (17).....	179
3.2.19	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6a) und (2-Pyridylmethyliden)( <i>tert</i> -butyldimethylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (18a) .....	180
3.2.20	Bis[(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6b) und (2-Pyridyl- methyliden)(triisopropylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (18b) .....	182
3.2.21	Bis[(2-pyridylmethyl)( <i>tert</i> -hexyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6c) und (2-Pyridylmethyliden)( <i>tert</i> -hexyldimethylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (18c).....	184
3.2.22	Bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6d) und Bis[(2-Pyridyl- methyliden)(triphenylsilyl)amineisen(II)dichlorid] (18d) .....	186
3.2.23	Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilylamid)] (3d) .....	188

3.2.24	[Fe <sub>4</sub> (ampPPh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] (19) und <i>N</i> -(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (20) .....	189
3.2.25	[Fe <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(amp) <sub>2</sub> }Cl <sub>2</sub> {μ <sub>2</sub> -N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] (21) und <i>N</i> -(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (20) .....	191
3.2.26	<i>N</i> -(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorid (22) .....	192
3.2.27	[Fe <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> Si(amp) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (23) .....	193
3.2.28	Bis[bis(trimethylsilyl)amido- <i>N</i> -(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (24) .....	194
3.2.29	(2-Pyridylmethylamin- <i>N,N'</i> )dimethylnickel(II) (25) .....	195
3.2.30	Tetrakis( <i>N</i> -diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) (26) .....	196
3.2.31	Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (27) .....	198
3.2.32	Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (28) .....	199
3.2.33	Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mesityl-eisen(II)] (29) .....	200
3.2.34	Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]eisen(II) (30) .....	201
3.2.35	Eisen(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (31) .....	202
3.2.36	Zink(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (32) .....	203
3.2.37	Dichloro-bis[bis(2-pyridylmethyl)amin]eisen(II) (33) .....	203
3.2.38	Bis[8-amidochinolin-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (34) .....	204
3.2.39	Bis[8-amidochinolin-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (35) .....	205
3.2.40	Bis(8-amidochinolin)zink(II) (36) .....	206
3.2.41	Bis(8-amidochinolin)nickel(II) (37) .....	208
3.2.42	Bis(8-amidochinolin)kobalt(II) (38) .....	209
3.2.43	Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (39) .....	210
3.2.44	Bis[8-( <i>tert</i> -butyldimethylsilylamido)chinolin]chrom(II) (40) .....	211
3.2.45	Bis[8-( <i>tert</i> -butyldimethylsilylamido)chinolin]eisen(II) (41a) .....	212
3.2.46	Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]eisen(II) (41b) .....	213
3.2.47	Bis[8-( <i>tert</i> -butyldimethylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (42a) .....	214
3.2.48	Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (42b) .....	215
3.2.49	Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]nickel(II) (43) .....	216
<b>3.3</b>	<b>Kristallographische Arbeiten</b> .....	<b>217</b>
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>235</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>247</b>

## Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	EPR	electron paramagnetic resonance
$\delta$	chemische Verschiebung		
$\{^1\text{H}\}$	Protonen-entkoppeltes NMR-Spektrum	g	Gramm
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius	g	gyromagnetischer Faktor, Landé-Faktor
$\mu_{\text{B}}$	Bohr-Magneton	G	Gauss
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment	gef.	gefunden
a	Kopplungskonstante der EPR-Hyperfeinstruktur	hep	Heptett
acac	Acetylacetonat	HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
ach	8-Aminochinolin	HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-disilazan
amp	2-Pyridylmethylamin	HSQC	heteronuclear single quantum correlation
ber.	berechnet		
br	breit	Hz	Herz
c	Stoffmengenkonzentration	<i>I</i>	Kernspin
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Base	<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
ch	Chinolin	IR	Infrarotspektroskopie
<i>cHex</i>	<i>cyclo</i> -Hexyl	J	Kopplungskonstante
COD	1,5-Cyclooctadien	K	Kelvin
COSY	correlated spectroscopy	L	Liter
Cp	Cyclopentadienid	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
d	Dublett	M	Metall
DAB	1,4-Diazabutadien	m	Multipllett
dd	Dublett von Dublett	m	mittel
DEI	direkte Elektronenstoßionisation	m	meta
DME	1,2-Dimethoxyethan	M	Metall
DMSO	Dimethylsulfoxid	mbar	Millibar
dpdae	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )- und (1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan	Me	Methyl
		MHz	Megahertz
		MeLi	Methylithium

Mes	Mesitylen, 2,4,6-Trimethylphenyl
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmbar
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kern-Spin-Resonanz
o	ortho
p	para
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pyr	Pyridyl
R	Rest
rel.	relative
s	Singulett
s	stark
sh	Schulter
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -oxyl-Radikal
Th.	Theorie
<i>t</i> Hex	<i>tert</i> -Hexyl
THF	Tetrahydrofuran, als Lösungsmittel verwendet oder kokristallisiert
thf	Tetrahydrofuran, koordiniert
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
vs	sehr stark
vw	sehr schwach
$\chi_{\text{mol}}$	molare magnetische Suszeptibilität

# 1 Einleitung

Die Entwicklung von neuen, effizienten und selektiven Synthesemethoden stellt einen wichtigen Zweig der Anorganischen und Metallorganischen Chemie dar. Ein neuer Ansatz auf diesem Gebiet beinhaltet die Verknüpfung von katalytischen Reaktionen mit Redoxprozessen<sup>[1]</sup>. Dadurch sind Radikal-vermittelte Reaktionen möglich, durch die schwer oder bisher nicht-aktivierbare Substrate umgesetzt werden können<sup>[1]</sup>. In diesem Kontext werden am Reaktionsgeschehen beteiligte Liganden als „redox non-innocent“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu nehmen unbeteiligte Liganden nicht an der Reaktion teil. *Jørgensen* diskutierte 1966 erstmalig unbeteiligte Liganden in Übergangsmetallkomplexen als „innocent“ im Vergleich zu beteiligten Liganden, die er als „suspect“ oder „guilty“ bezeichnete<sup>[2]</sup>. *Ward* untersuchte das 1,4-Heterodien-Redoxsystem zwischen der o-Chinon-, Semichinoat- und Catechol-Spezies (siehe Abbildung 1, X=Y: O) speziell für verbrückende Liganden und prägte den Begriff non-innocent<sup>[3]</sup>. *Kaim* schlug 2012 vor mit dem Begriff „redox non-innocent“ sowohl das zentrale Metallion als auch die koordinierenden Liganden als zusammengehörige Einheit zu beschreiben, anstatt beides getrennt zu betrachten. In Wirklichkeit findet ein „Dialog“ zwischen Metallion und dem umgebenden Liganden statt, die Eigenschaften des Komplexes resultieren aus dem Zusammenwirken beider Systeme<sup>[4]</sup>. Auch *de Bruin* beschreibt ein synergistisches Zusammenwirken zwischen Metallzentrum und den koordinierenden Liganden, das zur Erleichterung von chemischen Prozessen beitragen kann<sup>[4,5]</sup>. *Kaim* weist darauf hin, dass durch „innocence“ oder „non-innocence“ keine feststehende Eigenschaft von Komplexen beschrieben wird<sup>[6]</sup>. Liganden können sich in Abhängigkeit vom redoxaktiven Metall von den gewählten Reaktionsbedingungen sowohl redoxinaktiv als auch redoxaktiv verhalten<sup>[6]</sup>, damit wären redoxaktive Liganden allgemein verbreitet und eine Ubiquität der redox non-innocence vorhanden („end of all innocence“)<sup>[7]</sup>. *Kaim* beschreibt für redoxaktive Liganden folgende Funktionen: Sie können als Substrat dienen und selber modifiziert werden. In der Biosphäre finden sich typische redoxaktive Liganden wie das aus Disauerstoff, dem Hyperoxid-Radikalanion und der Peroxid-Gruppe ( $O_2/O_2^{\cdot-}/O_2^{2-}$ ) bestehende Redoxsystem, das eine große biologische Relevanz aufweist<sup>[7]</sup>. Als Spezies A im, in Abbildung 1 gezeigten, 1,4-Heterodien-Redoxsystem können biogene Liganden mit dem o-Chinon-, (X = Y: O), dem 1,2-Dithioketon-(X = Y: S), dem  $\alpha$ -Diimin- (X = Y: NR) und dem  $\alpha$ -Iminocarbonyl-

Strukturmotiv (X: O, Y: NR) redoxaktive Eigenschaften haben<sup>[7]</sup>. Van Koten beschrieb  $\alpha$ -Diimin-Liganden 1982 erstmalig als redox non-innocent<sup>[8]</sup>.

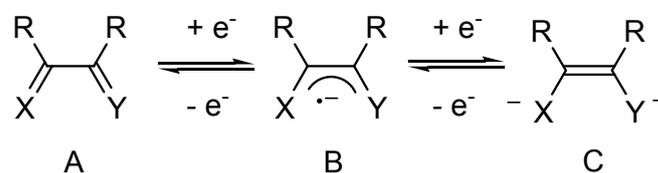


Abbildung 1: In der Biosphäre vorhandene Redox-Liganden-Systeme, die das 1,4-Heterodien-Strukturelement enthalten. Liganden, die in der Spezies A, das o-Chinon- (X = Y: O), das 1,2-Dithioketon (X = Y: S), das  $\alpha$ -Diimin- (X = Y: NR) und das  $\alpha$ -Iminocarbonyl-Strukturmotiv (X: O, Y: NR) aufweisen, können redoxaktive Eigenschaften haben<sup>[7]</sup>.

Redoxaktive Liganden können auch als reaktive Intermediate, wie Wasserstoff-abstrahierende Oxy- oder Phenoxy-Radikale, fungieren<sup>[7]</sup>. Schließlich haben einige redoxaktive Liganden die Fähigkeit als kontrollierende Elektronenreservoirs zu dienen<sup>[7]</sup>.

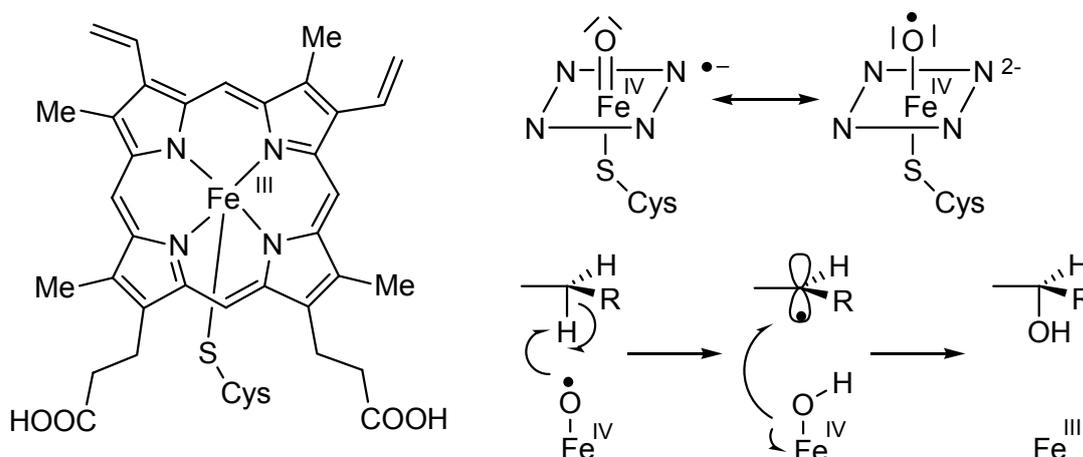


Abbildung 2: Prostetische Gruppe des Cysteinat-Häm Enzyms Cytochrom P450; ein Eisen(III)-Protoporphyrin IX-System, das über einen proximalen Cysteinatliganden mit dem Proteingerüst des Enzyms verknüpft ist.

Die  $\pi$ -Systeme der biogenen Tetrapyrrol-Liganden Corrin und Porphyrin haben die Fähigkeit als Elektronenreservoir zu dienen<sup>[7,9]</sup>. Während das Porphyrinsystem im Hämoglobin und Myoglobin keine Redoxreaktion erfährt, führt die Einelektronen-Oxidation des Porphyrin-Dianions ( $\text{Por}^{2-}$ ) zum Radikalanion ( $\text{Por}^{\bullet-}$ ), das im Katalysezyklus der Cytochrom P450-Monooxygenasen eine entscheidende Rolle spielt<sup>[7]</sup>. Cytochrom P450-Monooxygenasen kommen in nahezu allen Organismen vor<sup>[9]</sup>. Das katalytische Zentrum

dieser Enzyme besteht wie in Abbildung 2 dargestellt aus einem Eisen(III)-Ion, koordiniert durch das zweifach deprotonierte Protoporphyrin IX-System ( $\text{Por}^{2-}$ ). Die Häm-Gruppe ist über einen proximalen anionischen Thiolat-Liganden am Proteingerüst verankert. Das Enzym dient der Aktivierung von Luftsauerstoff und ermöglicht so die Oxidation (Hydroxylierung) von Substraten, die eine nicht aktivierte C-H-Bindung enthalten. Das zweite Sauerstoffatom wird zu Wasser reduziert. Während des Katalysezyklus werden ungewöhnlich hohe Oxidationsstufen am Eisenzentrum durchlaufen, wie die in Abbildung 2 gezeigte Oxoeisen(IV)spezies<sup>[9]</sup>. Bei Betrachtung des Oxoeisen(IV)-Zentrums und des umgebenden  $\pi$ -Porphyrin-Systems wird eine Einelektronenoxidation des dianionische Porphyrin-Liganden ( $\text{Por}^{2-}$ ) zum Radikal-Anion ( $\text{Por}^{\cdot-}$ ) beschrieben<sup>[9]</sup>. Dieses Intermediat wird als „compound 1“ bezeichnet und stellt die zur Oxidation des Substrats katalytisch aktive Spezies dar<sup>[9]</sup>. Als wahrscheinlich wird das Ablaufen der Hydroxylierung nach dem radikalischen Sauerstoff-Rückprall-Mechanismus angenommen<sup>[9]</sup>. Der in Abbildung 2 gezeigte Mechanismus beginnt mit der homolytischen Spaltung der C-H-Bindung des Substrats. Es entsteht ein Substrat-Radikal, welches im nächsten Schritt an das Eisen(IV)-OH-Intermediat über das Sauerstoffatom gebunden wird. Unter Reduktion des Eisen(IV) zu Eisen(III) entsteht das hydroxylierte Produkt. Die nun vorliegende Eisen(III)-Spezies wird regeneriert, der Katalysezyklus kann erneut ablaufen. Das Vorbild der Metallproteine mit redoxaktiven Liganden lieferte die Inspiration für „bioinspirierte“ Verbindungen und Katalysatoren<sup>[10]</sup>.

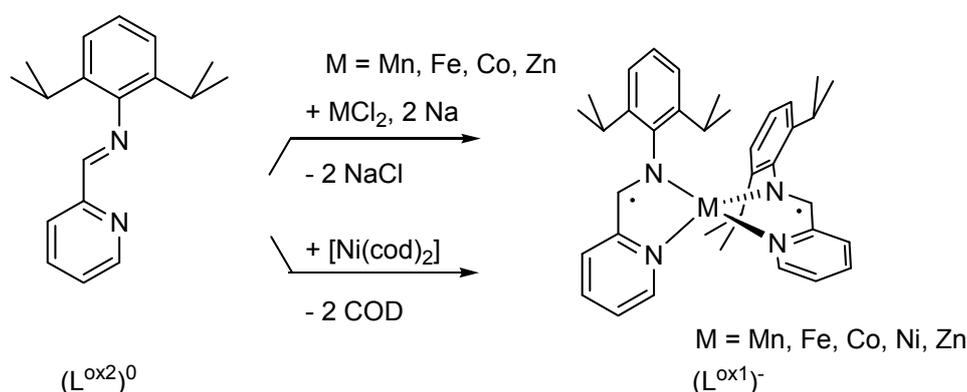


Abbildung 3: Einelektronen- Reduktion des Imins ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> durch Natrium in Gegenwart von 3d-Metallsalzen unter Bildung von homoleptischen Koordinationsverbindungen des Typs  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{ox}1})_2]$ .

Redoxaktive Liganden können sowohl eine Einelektronen-Oxidation als auch -Reduktion erfahren, und dadurch als Radikalspezies am Übergangsmetallzentrum vorliegen.

Wieghardt und Mitarbeiter<sup>[11]</sup> setzten 2008 das in Abbildung 3 dargestellte Imin 2,6-Bis-(isopropyl)-*N*-(2-pyridylmethyliden)phenylamin ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> mit zweiwertigen Übergangsmetallsalzen in Gegenwart von elementarem Natrium als Reduktionsmittel um. Verwendet wurden die Chloride der späten 3d-Metalle Mangan, Eisen, Kobalt und Zink. Im Fall des Nickels wurde auf Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ausgewichen. Es resultierten homoleptische Komplexe des Typs  $[M^{\text{II}}(L^{\text{ox}1})_2]$ , in denen der einfach reduzierte Ligand in der in Abbildung 8 gezeigten Radikalanion-Struktur ( $L^{\text{ox}1}$ )<sup>-</sup> am zweiwertigen Metallzentrum vorliegt. Die stattgefundene Einelektronen-Reduktion erwies sich als reversibel. Die dazu nötige Einelektronen-Oxidation gelingt präparativ mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}^{\text{III}}]^+[\text{12}]$  und führt zu heteroleptischen Koordinationsverbindungen, in denen sowohl das Radikalanion ( $L^{\text{ox}1}$ )<sup>-</sup> als auch das Imin ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> als Liganden fungieren. Im Fall des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts und Zinks wird ein ( $L^{\text{ox}1}$ )<sup>-</sup> Ligand oxidiert und es entstehen Komplexe des Typs  $[M^{\text{II}}(L^{\text{ox}1})^-(L^{\text{ox}2})]^+$ . Im Fall des zweiwertigen Nickels wird das verbleibende Elektron des noch vorhandenen ( $L^{\text{ox}1}$ )<sup>-</sup>-Liganden auf das Nickelzentrum übertragen und es entsteht ein Nickel(I)-Komplex vom Typ  $[\text{Ni}^{\text{I}}(L^{\text{ox}2})_2]$ , indem nun wieder der Imin-Ligand ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> vorliegt. Die gewählten 3d-Metalle und das beschriebene Ligandensystem gehen somit Redoxreaktionen ein, sowohl mit den von „außen“ hinzugefügten Oxidations- und Reduktionsmitteln als auch „innerhalb“ des Komplexes, indem ein Elektron des anionischen Radikal-Liganden ( $L^{\text{ox}1}$ )<sup>-</sup> auf das zweiwertige Metallzentrum übertragen wird. Die genaue Festlegung der elektronischen Struktur des Komplexes ist problematisch, da wie im Fall des angesprochen Nickel(II)- bzw. Nickel(I)-Komplexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}(L^{\text{ox}1})(L^{\text{ox}2})]^+$  und  $[\text{Ni}^{\text{I}}(L^{\text{ox}2})_2]$  die Möglichkeit der Redoxisomerie oder der Valenztautomerie besteht.

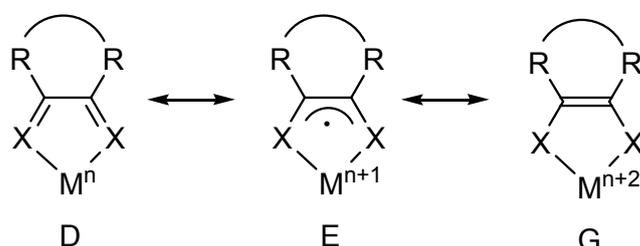


Abbildung 4: 1,4-Heterodiene (X: NR, O, S) als Beispiel für redox-aktive („redox non-innocent“) Liganden und mögliche Redoxisomere.

Im Fall der Redoxisomerie können die in Abbildung 4 dargestellten Resonanzformeln „D“, „E“ und „G“ formuliert werden und von der Koordinationsverbindung barriereelos durchlaufen werden<sup>[7]</sup>. Im Fall der Valenztautomerie besteht eine Energiebarriere zwischen den

einzelnen Zuständen<sup>[7]</sup>. Aufgrund dieser beiden Phänomene kann der „reale“ oder „spektroskopische“ Oxidationszustand vom formalen Oxidationszustand abweichen, mit modernen spektroskopischen und theoretischen Methoden gelingt jedoch die Aufklärung der tatsächlichen elektronischen Struktur des Zentralions und der beteiligten Liganden<sup>[13]</sup>.

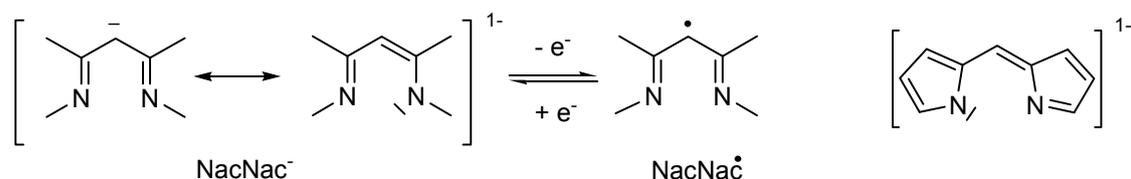


Abbildung 5: Beispiele für  $\beta$ -Diketiminat-Liganden und die von *Wieghardt* und Mitarbeitern<sup>[15]</sup> untersuchte Einelektronen-Oxidation des  $\text{NacNac}^-$ -Liganden unter Bildung des neutralen  $\pi$ -Radikal-Liganden  $\text{NacNac}^\bullet$ .

So gelang es *Wieghardt* und Mitarbeitern 2011, die „versteckte non-innocence“ von  $\beta$ -Diketiminaten ( $\text{NacNac}^-$ <sup>[14]</sup>) mit spektroskopischen und theoretischen Methoden nachzuweisen<sup>[15]</sup>. Die Autoren erzeugten den in Abbildung 5 gezeigten neutralen  $\pi$ -Radikal-Liganden  $\text{NacNac}^\bullet$  durch eine elektrochemische Einelektronen-Oxidation des am Nickel(II) koordinierten  $\text{NacNac}^-$ -Liganden. Dies konnte indirekt aus magnetischen Messungen und durch EPR-spektroskopische Untersuchungen geschlossen werden<sup>[15]</sup>. Zwischen dem verbleibenden Elektron des  $\text{NacNac}^\bullet$ -Radikals und dem high-spin Nickel(II)-Zentrum besteht eine antiferromagnetische Kopplung<sup>[15]</sup>. Laut *Caulton* erlauben die Bindungslängen innerhalb des  $\beta$ -Diketiminat-Gerüsts keinen Rückschluss auf den Oxidationszustand des Ligandensystems<sup>[16]</sup>. Das LUMO des  $\text{NacNac}^-$ -Liganden ist nicht-bindend<sup>[15,16]</sup>. Eine Reduktion des Liganden würde zur Besetzung dieses Orbitals führen, wegen des nicht-bindenden Charakters des LUMOs jedoch nicht zu einer Änderung der Bindungslängen, deshalb weisen  $\beta$ -Diketiminat-Liganden eine „versteckte non-innocence“ auf<sup>[16]</sup>. Als ein weiteres Beispiel für redoxaktive  $\beta$ -Diketiminat-Liganden können Diyrromethene (siehe Abbildung 5) genannt werden, die als eine Untereinheit des bereits als redox non-innocent diskutierten Porphyrin-Systems betrachtet werden können<sup>[16]</sup>. Die Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und der umgebenden Liganden beeinflussen die Reaktivität des Komplexes, in katalytischen Prozessen darüber hinaus die Spezifität und Selektivität und können so zu bemerkenswerten katalytischen Eigenschaften führen<sup>[4]</sup>. *De Bruin* und *Grützmacher* klassifizierten einige „redox non-innocent“ Liganden als „kooperative“ Liganden, die sich unmittelbar an einer Bindungsaktivierung beteiligen und dabei selbst einer reversiblen chemischen Umwandlung unterliegen<sup>[4,5]</sup>. Unter Einsatz von Ruthenium(II)-

Komplexen mit dem „Pinzetten-Liganden“ Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl)pyridin (*t*Bu<sub>2</sub>-PNP) gelang *Milstein* und Mitarbeitern<sup>[17]</sup> die katalytische Dehydrierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen, bei dieser Reaktion wird Wasserstoff freigesetzt. Durch den Austausch eines *t*Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-„Arms“ gegen eine Aminomethylgruppe wurde erreicht, dass der resultierende PNN-Ligand sowohl hemilabile als auch kooperierende Eigenschaften aufweist, dies ermöglicht die Oxidation von primären Alkoholen und Aminen<sup>[5]</sup>.

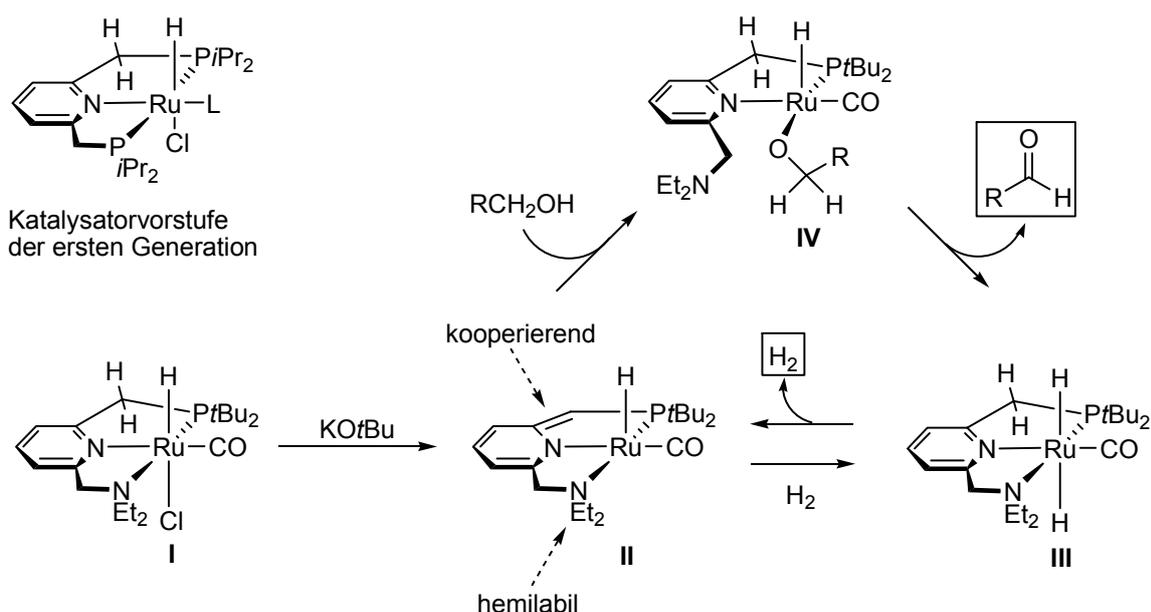


Abbildung 6: Dehydrierung von primären Alkoholen und Amiden mit *Milsteins* Katalysator **II**; L: CO, N<sub>2</sub>.

In Abbildung 6 ist die vorgeschlagene Reaktionssequenz der Dehydrierung wiedergegeben. Die Umsetzung des Vorläuferkomplexes **I** mit Kalium-*tert*-butanolat führt zur Deprotonierung der aktivierten Methylengruppe des *t*Bu<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Arms. Im entstehenden Komplex **II** liegt ein „desaromatisierter“ PNN-Ligand vor, dieser weist eine kooperierende basische Funktion in  $\beta$ -Stellung zum Metallzentrum auf, die die Deprotonierung des primären Alkohols erleichtert (siehe **IV**) und außerdem reversibel mit Wasserstoff zum Dihydrid **III** reagiert<sup>[5]</sup>. Die hemilabile Et<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>-Gruppe ist durch das härtere Stickstoffatom im Vergleich zum weicheren *t*Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-„Arm“ weniger stark gebunden. In der Zwischenstufe **IV** beteiligt sie sich nicht an der Koordination, dies ermöglicht dem Substrat den Zugang zum aktiven Rutheniumzentrum. In den Komplexen **II** und **III** besetzt sie jedoch die auftretende Koordinationslücke. Das Dihydrid **III** spaltet ein Äquivalent Wasserstoff ab und bildet wieder die katalytisch aktive Spezies **II**, die Abspaltung des gasförmigen Wasserstoffs verschiebt die insgesamt endotherme Dehydrierung vollständig auf die Produktsei-

te<sup>[5]</sup>. Die Eliminierung von Wasserstoff wird durch die kooperativen Eigenschaften des Liganden ermöglicht. Das Wasserstoffmolekül entsteht aus dem H<sup>δ+</sup>-Atom des *t*Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-„Arms“ und dem *cis*-ständigen Hydrid-Ion des Rutheniumzentrums, *trans*-ständige Metall-dihydride eliminieren in der Regel kein Wasserstoffmolekül<sup>[5]</sup>. *De Bruin* bezeichnet reaktive Liganden, die während der Katalyse Elektronen speichern oder freisetzen können, als „actor“ Liganden<sup>[18]</sup>. Laut *de Bruin* stellen sie eine Möglichkeit dar, in katalytischen Prozessen teure 4d- und 5d-Übergangsmetallverbindungen gegen kostengünstigere, häufiger und weniger toxische 3d-Metallkomplexe auszutauschen („cheap metals for noble tasks“)<sup>[4,18]</sup>. Katalytischen Prozesse, die durch 4d- und 5d-Übergangsmetall-Verbindungen des Rhodiums, Palladiums und Platins ermöglicht werden, beinhalten klassischerweise Zweielektronenschritte wie die oxidative Addition zur Bindungsspaltung und die reduktive Eliminierung zur Bindungsbildung. Bei den Übergangsmetall-Verbindungen der 3d-Reihe beobachtet man dagegen Einelektronenwanderungen, die eher zur Vermittlung von Radikalreaktionen beitragen können<sup>[10,18,19]</sup>. Um die katalytischen Eigenschaften der edleren Übergangsmetalle nachzuahmen, müssen Einelektronen-Redox-Schritte unterdrückt und Zweielektronenschritte gefördert werden<sup>[10]</sup>. Redoxaktive Liganden können durch die Aufnahme und/oder Abgabe von mehreren Elektronen als Elektronen-Reservoir dienen. Damit stellen sie eine Möglichkeit dar, metallorganische Katalyse mit späten 3d-Metall-Verbindungen durchzuführen, indem sie Mehrelektronenschritte ermöglichen<sup>[18]</sup>. Dabei findet der Redoxvorgang am Liganden statt, die Elektronenkonfiguration des Zentralions bleibt unverändert und wird durch die Redoxaktivität des Liganden stabilisiert. Auf dem Gebiet der redoxaktiven Liganden herrschen zwar stöchiometrische Reaktionen vor, der Bereich der Katalyse wird jedoch langsam erschlossen<sup>[18]</sup>. So gelang 2009 die selektive katalytische C-C-Kupplung unter Verwendung eines Eisen(II)-Komplexes mit dem redoxaktiven Liganden Pyridin-2,6-diimin (PDI)<sup>[10,18,20,21]</sup>. Dabei handelt es sich um eine katalytische [2+2]-Cycloisomerisierung von  $\alpha,\omega$ -Dienen, die zu Bicycloheptanen führt. Da diese Reaktion aufgrund der Orbitalsymmetrie überwiegend photochemisch ermöglicht wird, sind nicht durch Licht induzierte [2+2]-Cycloadditionen, die bei Raumtemperatur ablaufen, selten<sup>[10]</sup>.

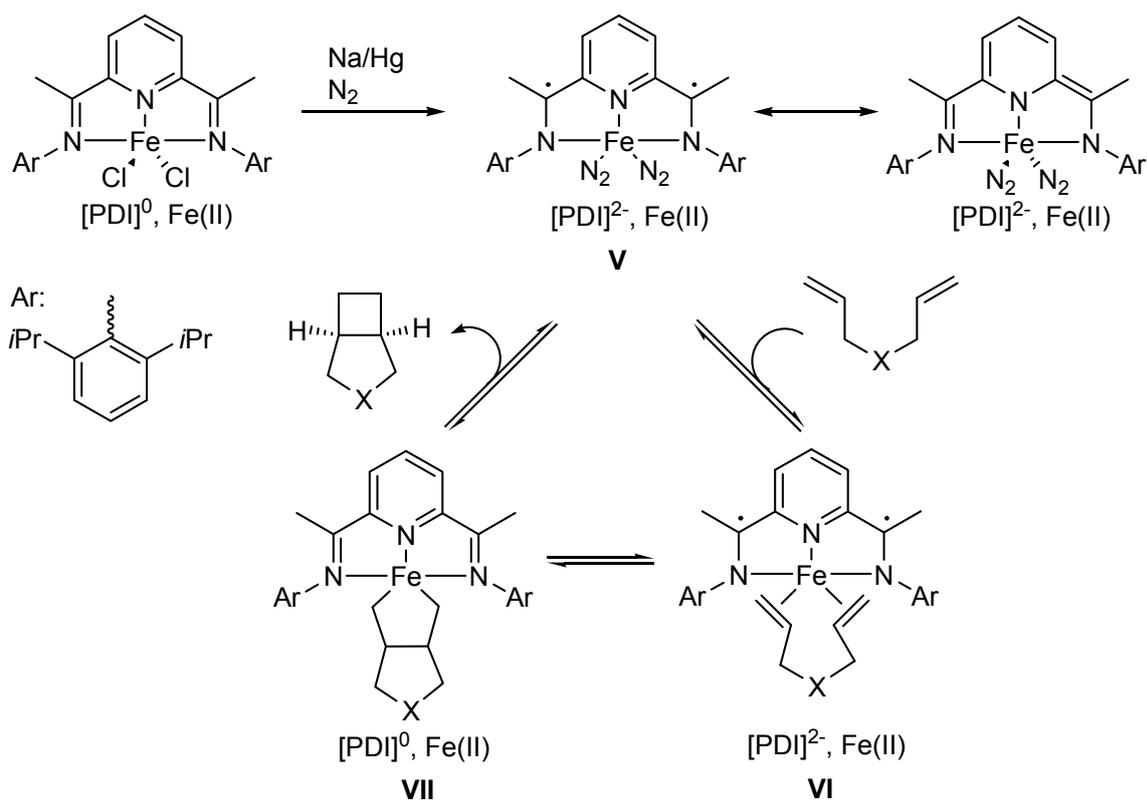


Abbildung 7: Funktion des redox non-innocent Liganden Pyridin-2,6-diimin als Elektronen-Reservoir in der Eisen(II) katalysierten [2+2]-Cycloaddition der  $\alpha,\omega$ -Diene; X:  $\text{CH}_2$ , NAlk,  $\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ .

Zu Beginn der in Abbildung 7 gezeigten [2+2]-Cycloaddition reagiert der Distickstoffkomplex **V** mit dem  $\alpha,\omega$ -Dien-Substrat zum  $\pi$ -Komplex **VI**. In beiden Intermediaten liegt der dreizählige PDI-Ligand formal in der zweifach reduzierten Form  $[\text{PDI}]^{2-}$  als dianionischer  $\text{N}_3$ -Ligand vor. Die Oxidationsstufe des zentralen Eisen(II)-Ions bleibt während des gesamten Katalysezyklus erhalten. Dies wurde anhand von Modellkomplexen spektroskopisch und kristallographisch bewiesen<sup>[20,22]</sup>. Die Autoren<sup>[20]</sup> beschreiben weiterhin ein Gleichgewicht zwischen dem  $\pi$ -Komplex **VI** und der C-C-gekuppelten Form **VII**. Dabei handelt es sich formal um eine Zweielektronen-Oxidation des  $[\text{PDI}]^{2-}$ -Liganden in Komplex **VI** zum  $[\text{PDI}]^0$ -Liganden in Verbindung **VII**. Da sich die Oxidation am Ligandensystem abspielt und die Elektronen nicht vom Metallzentrum stammen behält das Eisenzentrum seine zweiwertige Oxidationsstufe bei. Durch eine formale Zweielektronenreduktion des Liganden wird das C-C-gekoppelte Produkt freigesetzt (reduktive Eliminierung), es liegt wieder der zweifach reduzierte dianionische Ligand  $[\text{PDI}]^{2-}$  und der Ausgangskomplex **V** vor. Das Eisenzentrum behält die zweiwertige Oxidationsstufe erneut bei. Die Ausbeute der Reaktion ist von der gewählten Gruppe X abhängig, für das tertiäre Amin X: *Nt*Bu beträgt sie 95%, die Wechselzahl (TOF) ist größer als  $250 \text{ h}^{-1}$ <sup>[20]</sup>. Der Radi-

kal-Ligand [PDI]<sup>2-</sup> erhöht somit den edleren Charakter des Eisenkatalysators und ermöglicht dadurch die C-C-Kupplung. *Budzelaar* beschäftigte sich mit der Radikalchemie von *ortho*-Iminopyridyl-Liganden in Gegenwart von Methylorganylen wie Methyllithium, Dimethylmagnesium, Dimethylzink und Trimethylaluminium<sup>[23]</sup>. *Ortho*-Iminopyridyl-Liganden können nach erfolgter Koordination einer Methylorganometallverbindung ein Elektron der Metall-Kohlenstoffbindung unter Bildung eines freien Methylradikals und eines Ligandenradikals auf das Ligandensystem übertragen<sup>[23]</sup>. Das entstandene Ligandenradikal würde (L<sup>ox1</sup>)<sup>-</sup> in Abbildung 8 entsprechen. *Zhu et al.* beschreibt ebenfalls die von Metallorganylen ausgehende Bildung von Alkylradikalen in Gegenwart des Pyridin-2,6-diimin-Liganden und führt dies auf die Redoxaktivität des Ligandensystems zurück<sup>[24]</sup>. Laut *Budzelaar* und *Zhu et al.* sind die entstandenen Alkylradikale in der Lage, das Ligandensystem zu alkylieren<sup>[23,24]</sup>. *Kaim et al.* postulierte, dass besonders die Instabilität von koordinierten  $\sigma$ -gebundenen Übergangsmetallorganylen zu einem internen Elektronentransfer unter Bildung von Ligandenradikalen führen könnte<sup>[7]</sup>. Die Chemie von Zinkalkylverbindungen in Gegenwart von Pyridin-2-carbaldiminen wurde in den frühen 1980er Jahren von *van Koten* und Mitarbeitern intensiv untersucht<sup>[23,25,26,27]</sup>.

## 2 Diskussion und Ergebnisse

### 2.1 Redoxreaktionen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems

Die im 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem möglichen Redoxreaktionen und Deprotonierungsschritte sind in Abbildung 8 zusammengefasst.

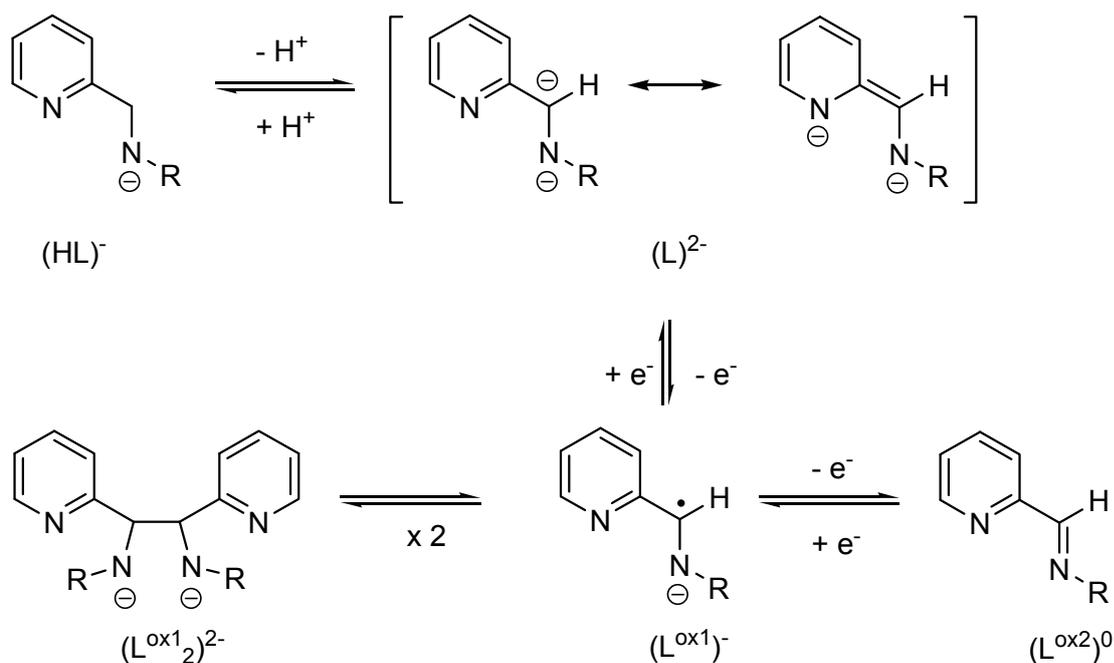


Abbildung 8: Deprotonierungsschritte und mögliche Redoxreaktionen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems.

Das Radikalanion  $(L^{ox1})^{-}$  wurde erstmals von *van Koten* et al. als Alkylzink-Addukt  $[RZn(L^{ox1})]$  beschrieben<sup>[25]</sup>. Im Jahre 1983 berichteten *van Koten* et al. über die Umsetzung von 1,4-disubstituierten Diazabutadien-Derivaten sowie über die Umsetzung von *N*-substituierten Pyridin-2-carbaldiminen mit Dialkylzinkverbindungen<sup>[26]</sup>. Unter Verwendung von Diethylzink und 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien wird sowohl das in Abbildung 9 gezeigte *N*-alkylierte Produkt (>98%) als auch die Bildung eines stabilen Zinkradikalkomplexes (<2%) vom Typ  $[EtZn(L^{ox1})]$  beobachtet<sup>[26]</sup>. Die *C*-Alkylierung kann unter Verwendung von sterisch anspruchsvollerem Di-*tert*-butylzink erreicht werden, dabei bilden sich durch Hydridverschiebung zwei verschiedene *C*-Alkylierungsprodukte<sup>[26]</sup>. Es wurde sowohl das in der Methylenposition *C*-alkylierte Produkt (25%) als auch ein relativ großer Anteil (65%) des Ethylzinkradikal-Komplexes isoliert, sowie ein Zinkkomplex des reduzierten Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyl)amid  $[EtZn(HL)]$ <sup>[26]</sup>. Im Festkörper kristallisiert der Ethylzinkradikal-Komplex  $[EtZn(L^{ox1})]$  in der diamagneti-

schen dimeren Form als 1,2-Bis(2-pyridyl)-1,2-bis(alkylamido)ethan  $[(EtZn)_2(L^{ox1}_2)]$ . Die Kristallstruktur des Komplexes  $[(EtZn)_2(L^{ox1}_2)]$  wurde 1987 von *Spek et al.* publiziert<sup>[27]</sup>.

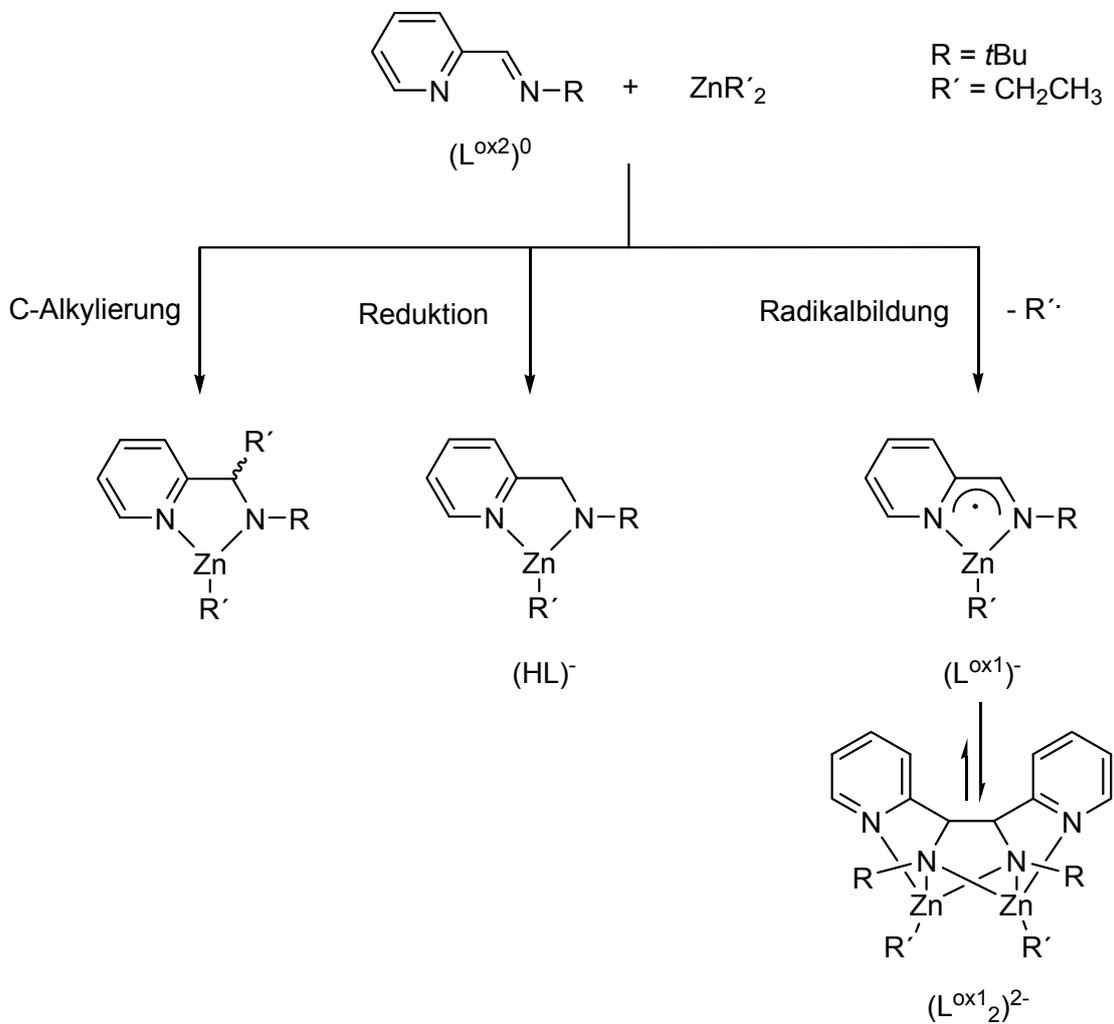


Abbildung 9: Reaktionsmöglichkeiten von *N-tert-Butylpyridin-2-carbaldimin* mit Diethylzink.

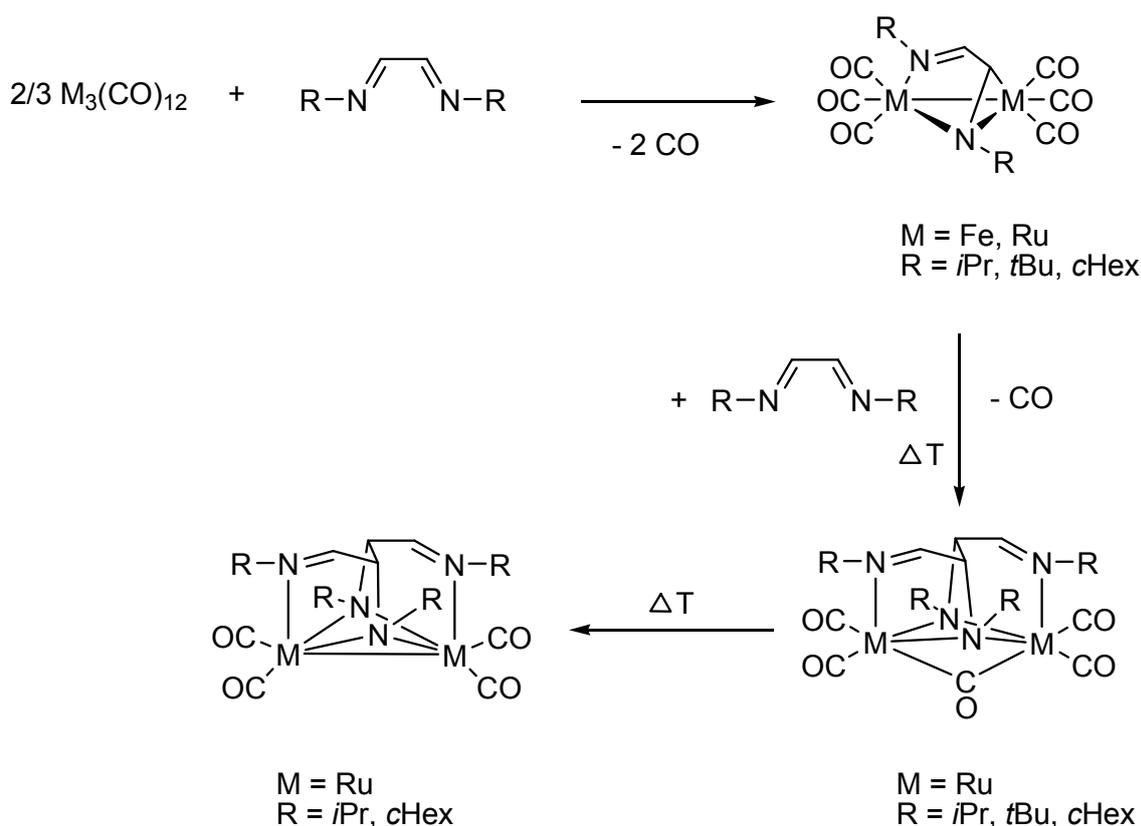


Abbildung 10: Produkte der Umsetzung des 1,4-Diazabutadien-Liganden mit Übergangsmetallcarbonylen.

*Van Koten* und Mitarbeiter gelangten durch Umsetzung von Übergangsmetallcarbonylen mit 1,4-Diazabutadien-Liganden (DAB) zu einer Reihe von binuklearen Komplexen, in denen die verschiedenen Oxidationsstufen des DAB-Liganden nacheinander durchlaufen werden<sup>[28,29,30]</sup>, die erreichbaren Oxidationsstufen des DAB-Liganden sind in Abbildung 10 gezeigt. Unter Verwendung von Eisenpentacarbonyl oder des dreikernigen Rutheniumdodekacarbonyls  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  kann eine zweikernige Verbindung erhalten werden, in der der DAB-Ligand als  $\sigma$ - und als  $\pi$ -Donor fungiert. Er koordiniert sowohl mit dem freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms an ein Metallzentrum als auch unsymmetrisch verbrückend an beide Metallzentren<sup>[31]</sup>. Die Addition eines weiteren DAB-Liganden führt zum C-C-gekuppelten Bis[(alkylimino)(alkylamino)]ethan-Ligandensystem. Diese Reaktion konnte unter Verwendung von Rutheniumcarbonylverbindungen<sup>[28]</sup> durchgeführt werden. Als Alkylsubstituenten des DAB-Liganden wurden die *tert*-Butyl-, die *iso*-Propyl- und die Cyclohexyl-Gruppe gewählt. Durch thermische Aktivierung kann ein Molekül Kohlenstoffmonoxid freigesetzt und die Bildung einer Metall-Metall-Bindung induziert werden. Dieser Reaktionsschritt findet nur am Rutheniumkomplex unter Verwendung des *iso*-Propyl- und des Cyclohexyl-substituierten DAB-Liganden statt<sup>[28]</sup>.

*Baker et al.*<sup>[32]</sup> gelang die reduktive Kupplung von *N-tert-Butyl-N-(2-pyridylmethyliden)*-amin mit Hilfe von „Gal“ unter Bildung eines zweikernigen Gallium(III)-Komplexes. In dieser in Abbildung 11 dargestellten Verbindung liegt der 1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-diaminoethan-Ligand in der meso-Form vor.

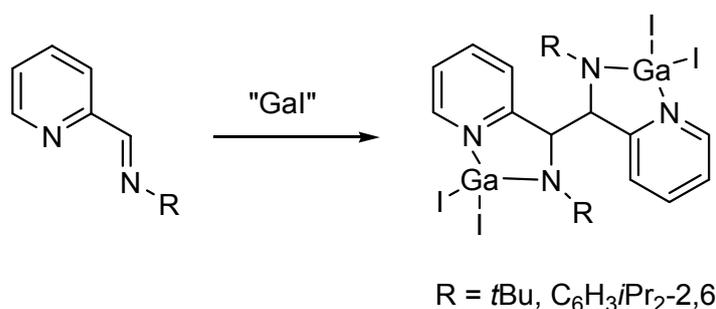


Abbildung 11: Reduktive C-C-Kupplung von *N*-substituierten (2-Pyridylmethyliden)aminen mittels „Gal“.

Das Edukt „Gal“ wird aus Galliummetall und Iod in Toluol unter Aktivierung durch Ultraschall hergestellt und fällt als grünes Pulver an. Laut *Green et al.*<sup>[33]</sup> verhalten sich die in dieser Verbindung enthaltenen Galliumionen wie Gallium(I). *Jones* und Mitarbeiter<sup>[32]</sup> postulieren eine Einelektronenreduktion des Liganden zu (L<sup>ox1</sup>)<sup>-</sup> und eine sich anschließende Dimerisierung des Radikalanions, die zur Bildung von (L<sup>ox1</sup>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> führt. Die Autoren beschreiben die Oxidation von Gallium(I) zu Gallium(III). Neben dem reduzierten Ligandensystem wurden keine weiteren Reduktionsprodukte identifiziert.

*Kutlescha et al.*<sup>[34]</sup> berichteten 2010 von einer intermolekularen C-C-Kupplung, die an Iridiumkomplexen abläuft. Der (2-Pyridylmethyl)amin-substituierte Imidazo-[1,5-*b*]pyridazin-Ligand stabilisiert als monoanionischer Ligand Iridium(I)-Komplexe<sup>[34]</sup>. Die in Abbildung 12 gezeigte Verbindung wird durch Lithiierung des Liganden und anschließender Umsetzung mit [IrCl(cod)]<sub>2</sub> (COD = 1,5-Cyclooctadien) als grüne kristalline Substanz erhalten. Im einkernigen Iridiumkomplex beteiligt sich das Stickstoffatom des Pyridylsubstituenten jedoch nicht an der Koordination des Zentralions. Die Autoren beschreiben, dass das Erhitzen des einkernigen Iridium(I)-Komplexes auf 50°C über zwei Wochen in Toluol zu einer C-C-Bindungsknüpfung zwischen den zwei (2-Pyridylmethyl)amin-Substituenten zweier Amid-Liganden führt. Im C-C-Kupplungsprodukt wird das einwertige Iridiumion nun vom Stickstoffatom des Pyridylsubstituenten koordiniert. Diese C-C-Kupplungsreaktion wurde jedoch nicht beobachtet, wenn (3-Pyridylmethyl)amin-substituierte Imidazo-[1,5-*b*]pyridazin-Iridium(I)komplexe eingesetzt wurden<sup>[34]</sup>.

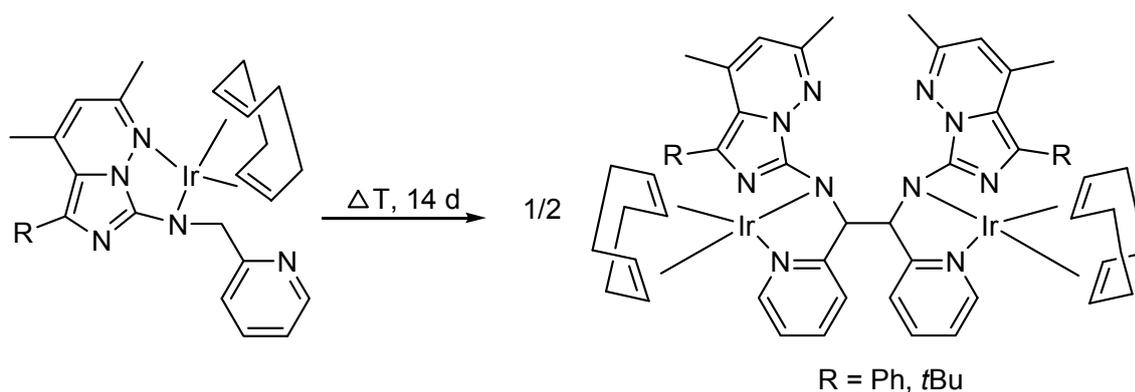


Abbildung 12: Intermolekulare C-C-Bindungsknüpfung zwischen zwei (2-Pyridylmethyl)amin-Substituenten zweier Imidazo-[1,5-*b*]pyridazin-Iridium(I)komplexe.

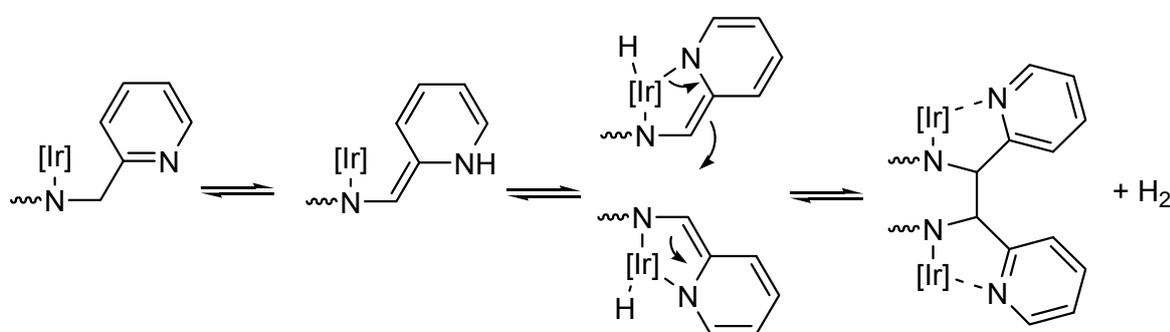


Abbildung 13: Postulierter<sup>[34]</sup> Mechanismus der C-C-Kupplung am Iridium(I); Bildung des Enamins durch Tautomerisierung des (2-Pyridylmethyl)amin-Substituenten, gefolgt von einem intermolekularen Angriff an der Methylenposition eines zweiten Iridium-Komplexes und den sich anschließenden Hydridtransfer.

Aufgrund dieser Beobachtung postulieren die Autoren die in Abbildung 13 gezeigte Tautomerisierung zum Enamin als einleitenden Schritt der C-C-Kupplung. An den Tautomerisierungsschritt schließt sich ein Iridium-vermittelter Hydridtransfer an. Der bei dieser Reaktion entstehende molekulare Wasserstoff konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Zugabe eines Radikalfängers verhinderte die C-C-Kupplung nicht und reduzierte auch die Ausbeute des C-C-gekuppelten Produktes nicht wesentlich. Die Autoren halten aus diesem Grund einen radikalbasierten Mechanismus für die am Iridium(I) beobachtete C-C-Kupplung als nicht wahrscheinlich.

*Ogura*<sup>[35]</sup> und *Okamoto*<sup>[36]</sup> beobachteten die Oxidation des (2-Pyridylmethyl)amins in Gegenwart von Sauerstoff und zweiwertigen Kobaltionen zu 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazin. *Trepanier et al.*<sup>[37]</sup> konnten die Oxidation des Bis(2-pyridylmethyl)amins zum 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazyl-Dianions in Gegenwart von Trimethylaluminium durch Isolie-

rung des in Abbildung 14 gezeigten Nebenprodukts  $\text{Al}_2\text{Me}_4[2,3,5,6\text{-tetra}(2\text{-pyridyl})\text{-piperazyl}]$  nachweisen. Der Mechanismus der stattgefundenen C-C-Kupplung konnte von den Autoren<sup>[37]</sup> jedoch nicht aufgeklärt werden.

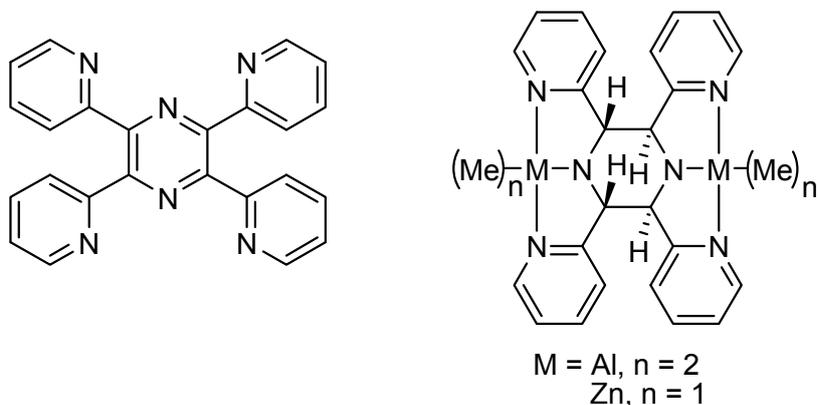


Abbildung 14: Struktur des 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazins und der von *Trepanier*<sup>[37]</sup> und *Westerhausen*<sup>[38]</sup> dargestellten zum 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazin-Metallorganylkomplexe.

*Westerhausen* et al.<sup>[38]</sup> beobachteten 2002 bei der Reaktion von 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink die Bildung von Methylzink-2-pyridylmethylamid. Bei der Zersetzung dieses Zinkorganyl-Komplexes wurde die Bildung von elementarem Zink und einer Vielzahl von Reaktionsprodukten beobachtet, deren Auftrennung nicht gelang. Es wurden jedoch wenige Kristalle der in Abbildung 14 gezeigten Koordinationsverbindung  $\text{Zn}_2\text{Me}_2[2,3,5,6\text{-tetra}(2\text{-pyridyl})\text{-piperazyl}]$  isoliert und damit die Bildung des 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazyl-Dianions ausgehend von 2-Pyridylmethylamin nachgewiesen. Zur Vermeidung des unübersichtlichen Produktspektrums wird der Ligand 2-Pyridylmethylamin durch einen *N*-gebundenen Trialkylsilylsubstituent modifiziert. Die Einführung der *N*-Trialkylsilylgruppe gelingt durch Lithiierung von 2-Pyridylmethylamin mittels *n*-Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließender Umsetzung mit dem entsprechenden Trialkylsilylchlorid. Auf diese Weise können die Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **1a**<sup>[39]</sup>, (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin **1b**<sup>[39]</sup> und (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin **1c**<sup>[40]</sup> synthetisiert werden. Trotz durchgeführter Aufarbeitung in Pentan enthalten die Liganden **1a-c** aus der Synthese stammendes Lithiumchlorid, durch destillative Aufreinigung wird es jedoch abgetrennt und die Liganden als farblose Öle erhalten<sup>[41]</sup>. In dieser Arbeit wurde erstmalig (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin **1d** hergestellt, da der wenig bewegliche Triphenylsilylsubstituent gute Kristallisationseigenschaften erwarten lässt.

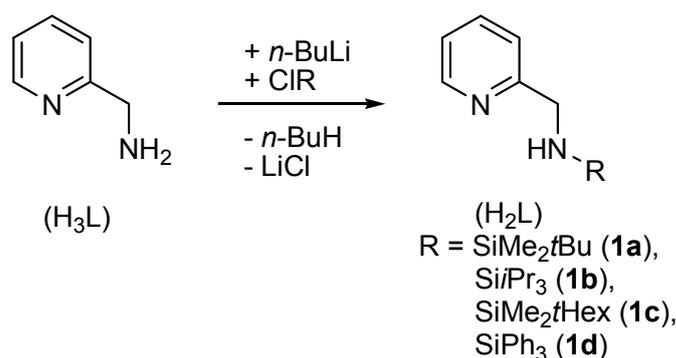


Abbildung 15: Synthese der *N*-triorganylsilylsubstituierten 2-Pyridylmethylamine.

Westerhausen und Mitarbeitern gelang die Koordination von Zink(II)chlorid an **1b**<sup>[39,45]</sup>. Die Umsetzung von **1b** mit Di-*n*-butylmagnesium führt zu Magnesium(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amid]<sup>[45]</sup> (siehe Abbildung 16).

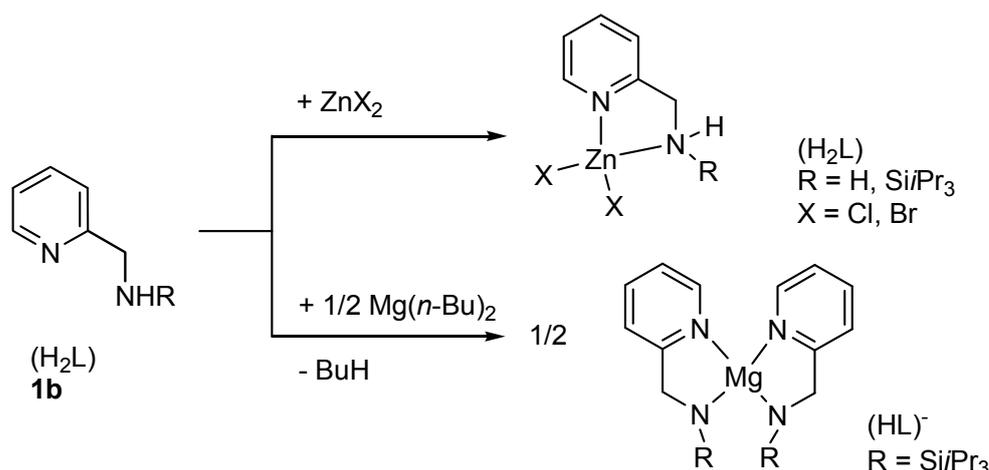


Abbildung 16: Umsetzung von (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (**1b**) mit Zink(II)halogeniden und Di-*n*-butylmagnesium.

Die Synthese des Magnesiumkomplexes gelang auch unter Einsatz von Magnesium(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid], welches *in situ* aus Dibutylmagnesium und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) hergestellt werden kann<sup>[42]</sup>. Die Umsetzung von **1a** mit Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] führt zu Zink(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**5**)<sup>[43,44]</sup>. Ein Überschuss des Amins erhöht die Koordinationszahl des Zinks nicht, ebenso wenig wird das Gleichgewicht zu Gunsten der heteroleptischen Koordinationsverbindung verschoben. Westerhausen et al.<sup>[45]</sup> gelang die Darstellung von **5** durch Thermolyse des dimeren Methylzink-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amids in Gegenwart des Liganden **1a** bei 150 °C. Als Nebenprodukt wurde das C-C-Kupplungs-

produkt Bis(methylzink)-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)-1,2-dipyridylethan beobachtet. Die Autoren beschreiben außerdem die Synthese von **5** mittels Metathesereaktion zwischen wasserfreiem Zink(II)bromid und Lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup> als Nebenprodukt-freien Syntheseweg. Die Strukturuntersuchung von **5** gelang jedoch nicht.

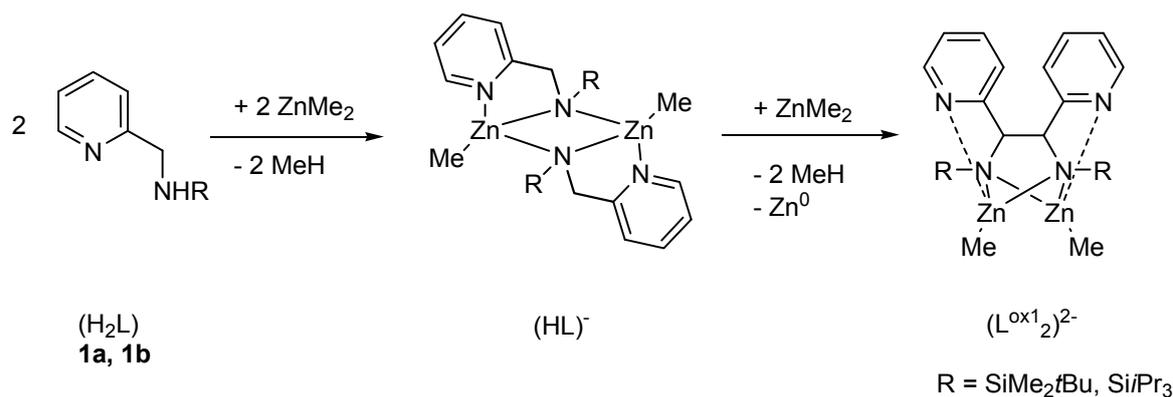


Abbildung 17: Oxidative C-C-Kupplung der (2-Pyridylmethyl)(trialkylsilyl)amine mittels Dimethylzink.

*Westerhausen* et al.<sup>[45,46,]</sup> gelang die in Abbildung 17 gezeigte oxidative C-C-Kupplung unter Reduktion von Dimethylzink zu elementarem Zink. Dies stellt einen Unterschied zu den von *van Koten* und Mitarbeitern<sup>[25,26,27]</sup> durchgeführten Umsetzungen dar, bei denen die zweiwertige Oxidationsstufe des Zinkatoms unverändert blieb. Die von *Westerhausen* et al.<sup>[46]</sup> beschriebene Reaktion verläuft irreversibel und stereoselektiv, außer Methan entsteht das Produkt Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethan als ein Racemat aus der (1*S*,2*S*)- und der (1*R*,2*R*)-Verbindung. Die meso-Form des C-C-Kupplungsprodukts wurde bei der in Abbildung 17 dargestellten C-C-Kupplung bisher nicht beobachtet. Der Mechanismus des zweiten Reaktionsschritts konnte bisher noch nicht vollständig aufgeklärt werden. *Westerhausen* und Mitarbeiter<sup>[45]</sup> postulieren für diesen Schritt eine Metallierung der Methyleinheit durch die im Komplex vorhandene MeZn-Gruppe unter Bildung des Dianions  $(L)^{2-}$ . Dieser Schritt könnte sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen. Bisher wurden keine radikalischen Zwischenstufen bei der oxidativen C-C-Kupplung mittels Zinkorganyle beschrieben.

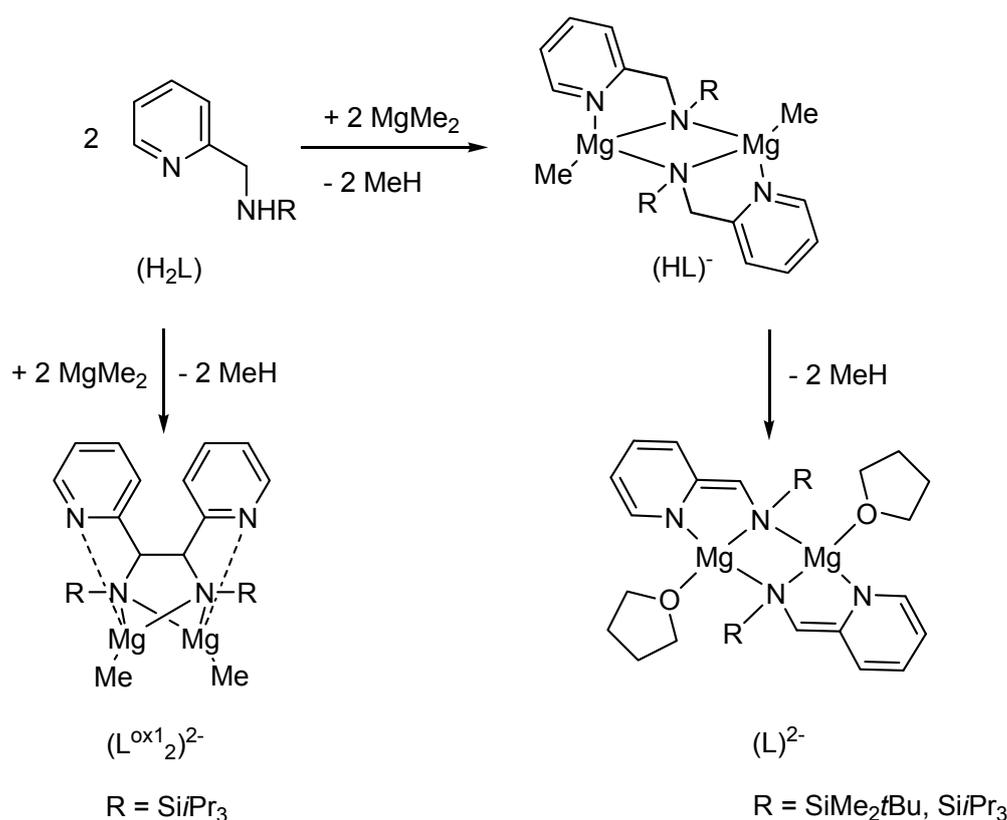


Abbildung 18: Die von *Makropoulos* beobachtete C-C-Kupplung bei der Umsetzung von Dimethylmagnesium mit **1b** sowie die Darstellung des Magnesium-Dianion-Komplexes durch Umsetzung von Dimethylmagnesium mit **1a** und **1b**.

Wird der Ligand **1a** bzw. **1b** mit Dimethylmagnesium umgesetzt, bleibt die oxidative C-C-Kupplung, wie in Abbildung 18 gezeigt auf der Stufe des Dianions  $(\text{L})^{2-}$  stehen<sup>[46]</sup>. Auch bei höheren Temperaturen wurde das Entstehen von elementarem Magnesium nicht beobachtet. *Makropoulos*<sup>[47]</sup> konnte in seiner Dissertation neben dem beschriebenen Dianion  $(\text{L})^{2-}$ , das in der dimeren Magnesiumverbindung Bis[(tetrahydrofuran)magnesium-2-[(triisopropylsilyl)amidomethyliden]-1-azacylohexa-3,5-dien-1-id] vorliegt, das C-C-Kupplungsprodukt *S,S*-Bis(methylmagnesium)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan in geringer Ausbeute isolieren. *Makropoulos*<sup>[47]</sup> schlug in seiner Doktorarbeit einen radikalischen Mechanismus über ein (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin-Radikal ( $\text{H}(\text{L}^{\text{ox}1})$ ) vor, das durch die Abspaltung von Wasserstoff aus der Methyleneinheit von **1b** entstehen könnte. Die Dimerisierung von  $\text{H}(\text{L}^{\text{ox}1})$  würde zu dem vierzähligen Liganden 1,2-Dipyridyl-1,2-di(triisopropylsilylamino)ethan ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) führen, der von *Westerhausen* et al.<sup>[48]</sup> bereits beschrieben wurde. In einem finalen Schritt könnte  $(\text{H}_2\text{L}^{\text{ox}1}_2)$  mit zwei Äquivalenten Dimethylmagnesium zum zweikernigen Magnesiumkomplex rea-

gieren. *Westerhausen* und Mitarbeiter<sup>[46]</sup> setzten die Liganden **1a** und **1b** mit Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] um und konnten eine C-C-Kupplung beobachten, die bei Raumtemperatur unter Bildung von elementarem Zinn und HMDS abläuft. Aufgrund des größeren Ionenradius des Zinn(II)-Ions und des zusätzlich vorhandenen freien Elektronenpaars entsteht die, in Abbildung 19 dargestellte, einkernige Verbindung [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethan]zinn(II). *Olbert* et al.<sup>[49]</sup> gelang eine analoge C-C-Kupplung unter Verwendung des Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1e**). Dieser Ligand stellt sowohl eine harte Stickstoff-Lewisbase als auch eine weichere Phosphor-Lewisbase zur Verfügung. *Olbert* et al.<sup>[49]</sup> beschreibt einen langsameren Reaktionsverlauf unter Verwendung von **1e**, das machte die Reaktionsführung bei 80°C in Toluol über 24 Stunden erforderlich.

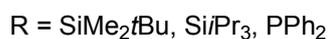
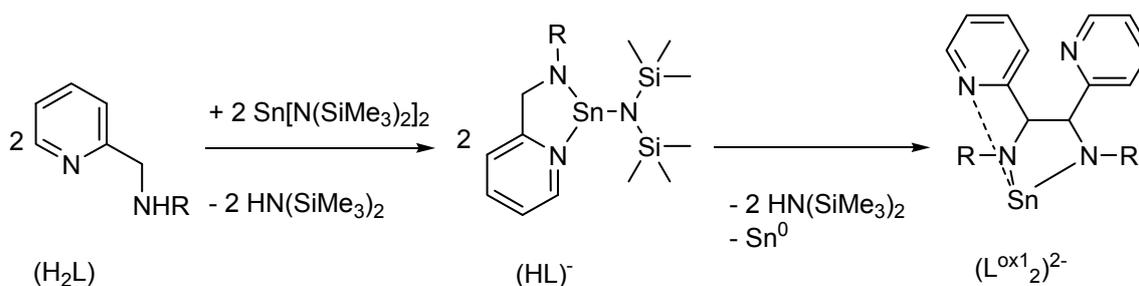


Abbildung 19: Die von *Westerhausen* und Mitarbeitern<sup>[46]</sup> und von *Olbert* et al.<sup>[49]</sup> durchgeführte oxidative C-C-Kupplung mit den Liganden **1a**, **1b** und **1e** unter Verwendung von Zinn(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

*Olbert*<sup>[50]</sup> setzte in seiner Dissertation den Liganden **1e** mit Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] bei Raumtemperatur um und beobachtete das Entstehen von elementarem Blei und HMDS. Sowohl das analog zum zweiwertigen Zinn (siehe Abbildung 19) zuerst erhaltene Metallierungsprodukt als auch das C-C-Kupplungsprodukt konnten nicht isoliert werden, sondern die in Abbildung 20 dargestellte Verbindung Tris(tetrahydrofuran)-natrium-[(diphenylphosphanyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(diphenylphosphanylamido)ethan]plumbat(II). Eine von *Olbert*<sup>[50]</sup> postulierte Nebenreaktion könnte zum Abbau von **1e** und zur Bildung des beobachteten Diphenylphosphanid-Anions führen. Das Natriumion könnte aus der Synthese des Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amids] stammen, das aus wasserfreiem Blei(II)chlorid und zwei Äquivalenten Natriumbis(trimethylsilyl)amid ohne destillative Aufreinigung hergestellt wurde.

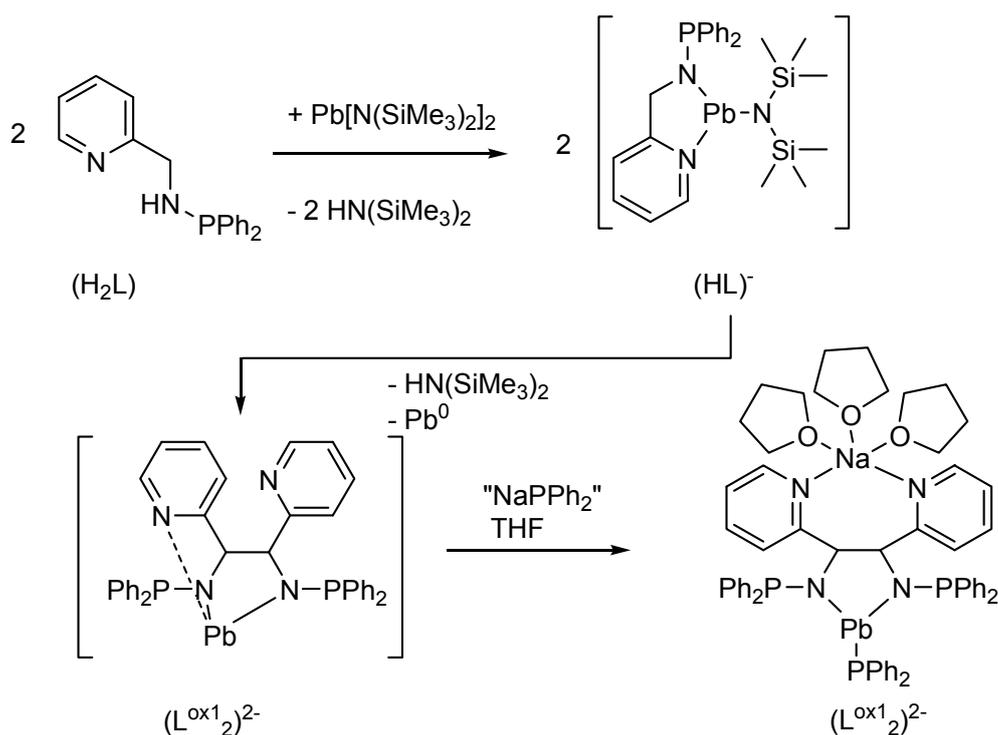


Abbildung 20: Oxidative C-C-Kupplung von *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1e**) mit Blei(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

Bei den zuvor beschriebenen C-C-Kupplungsreaktionen nimmt die Deprotonierung des substituierten 2-Pyridylmethylamins an der Methylenposition eine zentrale Stellung ein. Metallorganische Verbindungen sind gegenüber weniger aciden Substraten reaktiver als die entsprechenden Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexe, so liegt der pK<sub>S</sub>-Wert der korrespondierenden Säure HMDS bei 26<sup>[51]</sup>, der pK<sub>S</sub>-Wert der korrespondierenden Säure Methan beträgt dagegen 40<sup>[52]</sup>. Methylithium und Grignard-Reagenzien sind leicht verfügbar, stabile Alkylderivate der 3d-Metalle dagegen wesentlich seltener. *Andersen* et al. wählte 1976 die Methyl-, die Neophyl- (CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph) und die Benzyl-Gruppe zur Stabilisierung von Dialkylmangan(II)-Verbindungen, da die Möglichkeit zur β-Hydrideliminierung nicht gegeben ist<sup>[53]</sup>. Bis(neophyl)mangan(II) weist die in Abbildung 21 gezeigte dimeren Struktur auf, die Neophyl-Gruppe koordiniert sowohl terminal als auch verbrückend zwischen zwei Mangan(II)-Zentren. Die *ortho*-Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten der verbrückenden Neophyl-Gruppe befinden sich in der von *Andersen* et al. beschriebenen Einkristallstruktur in der Nähe des Mangan(II)-Zentrums (Mn-*ipso*-C 272,8(2) pm, Mn-*ortho*-C 263,9(3) pm<sup>[54]</sup>), so dass die Möglichkeit der intramolekularen oxidativen Addition in die *ortho*-C-H-Bindung des Aromaten unter Bildung der *ortho*-metallierten Spezies besteht<sup>[53]</sup>.

*Andersen* et al. konnte unter thermischer Belastung den Verlust der terminalen Neophyl-Gruppe als *tert*-Butylbenzen durch MS-Spektroskopie und das *ortho*-metallierte Produkt  $[\text{Mn}\{\text{CH}_2\text{CMe}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\}]_2$  IR-spektroskopisch nachweisen<sup>[53]</sup>. *Mulvey* und Mitarbeitern gelang 2007 die regioselektive deprotonierende 1,4-Metallierung des Benzenrings (der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von Benzen beträgt 39<sup>[52]</sup>) durch einen *in situ* erzeugten Natrium-Alkylmanganat-Komplex<sup>[55]</sup>. Die Autoren setzten *n*-Butylnatrium, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und Bis[(trimethylsilyl)methyl]-mangan(II) ( $[(\text{Mn}(\mu\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_\infty)$ ) in der Stöchiometrie 4:6:2 mit Benzol um und erhielten den in Abbildung 21 gezeigten „inversen-Kronen“-Komplex, dessen Zentrum das zweifach deprotonierte Benzolmolekül bildet<sup>[55]</sup>. Die Mangan-Kohlenstoffabstände betragen in dieser Verbindung 220,1(2) pm<sup>[55]</sup>.

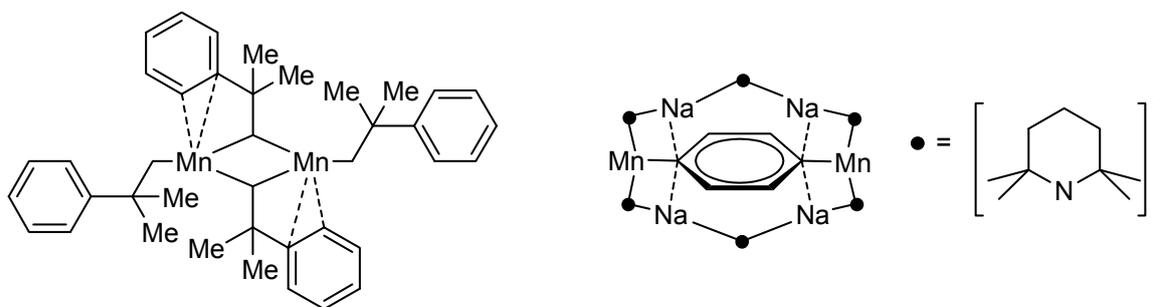


Abbildung 21: C-H-Aktivierung innerhalb von Bis(neophyl)mangan(II) (Mn-*ipso*-C 272,8(2) pm, Mn-*ortho*-C 263,9(2) pm<sup>[54]</sup>) und am Benzen mit Hilfe des von *Mulvey* und Mitarbeitern *in situ* erzeugten Natrium-Organomanganat-Komplexes<sup>[55]</sup>.

Die Elektronegativitätsdifferenz der Lithium- und Magnesiumkohlenstoffbindung beträgt 1,5 und 1,3 (EN: Li 1,0; Mg 1,2; C 2,5)<sup>[80]</sup>. Sowohl Dimethylmagnesium als auch Methyl-lithium sind in der Lage, das 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem an der Methylen-einheit zu deprotonieren. *Makropoulos* erhielt durch die zweifache Metallierung von **1b** die Magnesiumverbindung Bis[(tetrahydrofuran)magnesium-2-[(triisopropylsilyl)amido-methyliden]-1-azacyclohexa-3,5-dien-1-id]<sup>[46,47]</sup>, in der das in Abbildung 18 gezeigte Dianion  $(\text{L})^{2-}$  vorliegt. *Westerhausen* und Mitarbeitern gelang 2004 die zweifache Lithiierung von **1a** unter Bildung von Dilithium-(2-pyridylmethanidyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid. Diese Verbindung enthält ebenfalls das Dianion  $(\text{L})^{2-}$ . Die Synthese ist in Abbildung 22 illustriert<sup>[56]</sup>.

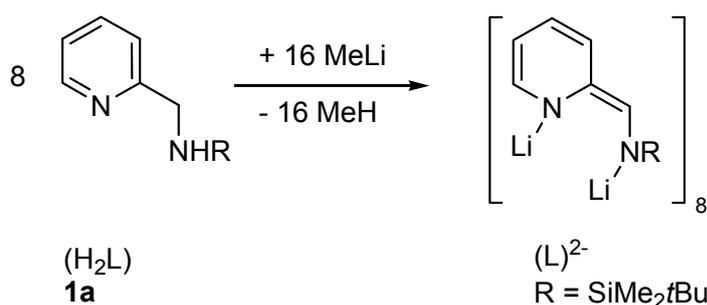


Abbildung 22: Synthese der das Dianion  $(\text{L})^{2-}$  enthaltenden oktameren Verbindung Dilithium-(2-pyridylmethanidyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid durch zweifache Metallierung von **1a** mit Methyllithium.

Innerhalb der Zinkkohlenstoffbindung beträgt die Elektronegativitätsdifferenz 0,8 (EN: Zn 1,7; C 2,5)<sup>[80]</sup>. Trotzdem ist Dimethylzink in der Lage das 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem an der Methylengruppe zu deprotonieren (siehe Abbildung 17)<sup>[39,46]</sup>. Die Elektronegativitätsdifferenz innerhalb der Eisen- und Mangankohlenstoffbindung beträgt 0,9 (EN: Mn 1,6; Fe 1,6; C 2,5)<sup>[80]</sup>. Ausgehend von den von *Westerhausen* und Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten zur Metallierung durch Zinkorganyle<sup>[39,45,46]</sup> sollte die Metallierung substituierter 2-Pyridylmethylamine durch Eisen- und Manganorganyle ebenfalls möglich sein. *Mulvey* et al. definieren  $\sigma$ -at-Komplexe als metallorganische Verbindungen mit formal anionischen Eigenschaften, bei denen der elektropositive Charakter des verwendeten Metallions als ausschlaggebender Faktor für die Deprotonierungsfähigkeit des  $\sigma$ -at-Komplexes gilt<sup>[57]</sup>. Organyle des Magnesiums, Zinks und Aluminiums sind gegenüber aromatischen Substraten wenig reaktiv und metallieren diese nur langsam<sup>[58]</sup>. Metallorganische Reagenzien, die Hauptgruppen- und Nebengruppenmetallionen enthalten, weisen laut *Mulvey* und Mitarbeitern eine erhöhte Reaktivität auf, die auf synergetischen Effekten beruht<sup>[57]</sup>, und sind wie eingangs bereits erwähnt sogar in der Lage, Benzen zu deprotonieren (siehe Abbildung 21)<sup>[55]</sup>. In dieser Arbeit wurden, der Argumentation von *Mulvey* et al. folgend<sup>[57]</sup>, die  $\sigma$ -at-Komplexe Lithiumtetramethylmanganat(II) und Lithiumtetramethylferat(II) zur Deprotonierung von *N*-silylsubstituierten 2-Pyridylmethylamine gewählt. *Andersen* et al. beobachtete darüber hinaus, dass Dimethylmangan(II) in Diethylether unlöslich und thermisch instabil ist<sup>[53]</sup>. Das Diethylether-Addukt des Lithiumtetramethylmanganat(II)s ( $\text{Li}_2[\text{MnMe}_4] \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O}$ ) besitzt dagegen eine ausreichende Löslichkeit und thermische Stabilität in Diethylether<sup>[53]</sup>. *Beermann* et al. synthetisierten Dimethylmangan durch Umsetzung von Mangan(II)iodid mit Methyllithium<sup>[59]</sup>. Nach *Riemschneider* et al. stellt die Bildung von Dimethylmangan eine Ausnahme bei der Umsetzung von Mangan(II)iodid mit Methyllithium dar<sup>[60]</sup>. Wird eine Stöchiometrie gewählt, die vom molaren

Verhältnis 1:2 abweicht, dann entsteht das Methyllithium-Addukt  $(\text{Me}_2\text{Mn}\cdot\text{MeLi})^{[60]}$ . *Andersen* et al. erhielt das Diethylether-Addukt des Lithiumtetramethylmanganat(II)s durch Umsetzen von Mangan(II)chlorid und Methyllithium in Diethylether<sup>[53]</sup>. Durch die geringe Löslichkeit des Mangan(II)chlorids liegt das Lithiumorganyl ständig im Überschuss vor, so dass sich vorwiegend das Tetramethylmanganat-Anion bilden sollte<sup>[53]</sup>. Die Entfernung des im Produkt enthaltenen Diethylethers führt zur Unlöslichkeit des Lithiumtetramethylmanganat(II)s, sowohl in Diethylether als auch in THF<sup>[53]</sup>.  $\sigma$ -Organyleisenverbindungen sind ebenfalls thermisch instabil<sup>[61]</sup>. Bis(mesityl)eisen(II)  $([\text{FeMes}_2]_2)^{[61,62]}$  und Lithiumtetramethylferrat(II)<sup>[63,64]</sup> gehören zu den seltenen stabilen Eisenorganylen, weil die Möglichkeit zur  $\beta$ -Hydrideliminierung ebenfalls nicht besteht. Bis(mesityl)eisen(II) kann durch Salzmetathese zwischen Bis(mesityl)magnesium und dem THF-Addukt des Eisen(II)bromids dargestellt werden<sup>[61]</sup>. *Spiegel* et al.<sup>[63]</sup> setzte wasserfreies Eisen(III)chlorid mit Methyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  um. Wird die Reaktion in Diethylether durchgeführt, liegt in der Lösung das dunkelrote Lithiumtetramethylferrat(II)-Etherat  $(\text{Li}_2[\text{FeMe}_4]\cdot 2 \text{Et}_2\text{O})$  vor<sup>[63]</sup>. *Spiegel* et al. postulierten, dass bei der Synthese ein Elektron der Alkylgruppe auf das dreiwertige Eisen übertragen wird und ein Methylradikal entsteht, welches unter der Bildung von Ethan dimerisiert.<sup>[63]</sup> *Kaufmann* et al. synthetisierten das orange Lithiumtetramethylferrat(II) durch Umsetzen von Eisen(II)chlorid mit Methyllithium in THF<sup>[64]</sup>. Der entstandene  $\eta^5$ -Komplex zersetzt sich laut *Kaufmann* et al. bei  $25^\circ\text{C}$  in THF und ist vermutlich durch Lithiumchlorid komplexiert, die Autoren rieten deshalb von der Isolierung des Produktes ab und favorisierten die Erzeugung *in situ*<sup>[64]</sup>.

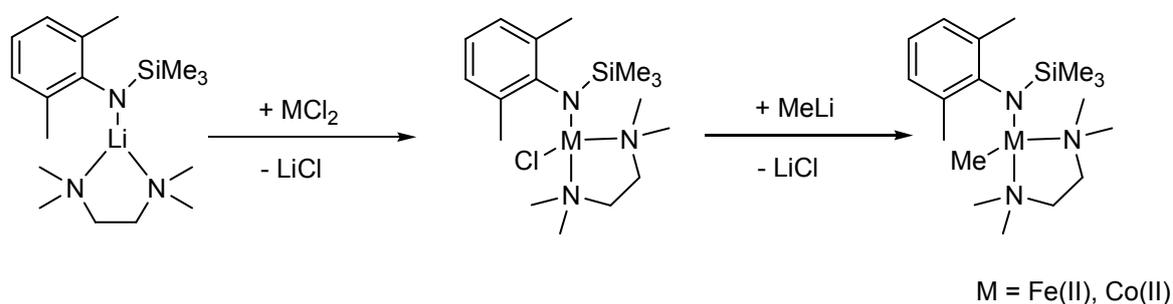


Abbildung 23: Substitution des Chloridliganden mittels Methyllithium.

Als indirekte Methode zur Einführung von Alkylgruppen in Übergangmetallkomplexe wurde von *Au-Yeung* et al. die Salzmetathese gewählt<sup>[65]</sup>. Wie in Abbildung 23 dargestellt, wird der einzählige Ligand 2,6-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)phenylamin in lithierter Form

mit Eisen(II)- und Kobalt(II)chlorid umgesetzt. Der Austausch des verbleibenden Chloridsubstituenten gelingt durch Methyllithium in Toluol unter Bildung von Lithiumchlorid.

## 2.2 Aufgabenstellung

Die Verwendung von offenschaligen 3d-Metallorganylen und -amiden kann im Vergleich zu Hauptgruppenverbindungen ein breiteres Spektrum der Redoxchemie des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems ermöglichen. In dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, die in Abbildung 8 gezeigten (und postulierten) Deprotonierungs- und Redoxschritte unter Einsatz von 3d-Metallorganylen und -amiden zu durchlaufen. Als Ausgangsverbindungen können sowohl verfügbare  $\sigma$ -gebundene Organyleverbindungen oder die durch ihre ungesättigte Koordinationssphäre hochreaktiven Bis[bis(trimethylsilyl)amid]-Verbindungen des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts und Zinks eingesetzt werden. Gelingt die Deprotonierung mittels Lithiumorganylen können Übergangsmetallionen durch Salzmetathese eingeführt werden<sup>[65]</sup>. Die Synthese von diamagnetischen Zink(II)-Verbindungen ermöglicht die NMR-spektroskopische Untersuchung des Ligandensystems, während der erwartete Paramagnetismus der offenschaligen 3d-Metalle die röntgenstrukturanalytische Strukturaufklärung an geeigneten Einkristallen notwendig macht.

Das Koordinationsverhalten der späten 3d-Metallionen an *N*-silylsubstituierten 2-Pyridylmethylaminen soll genauer untersucht werden. Dabei sollen einkernige und mehrkernige homo- und heteroleptische Komplexe der Amid-Spezies (HL)<sup>-</sup> und, wenn möglich, auch der zweifach deprotonierten Diamid-Spezies (L)<sup>2-</sup>, durch Transmetallierung, Transaminierung oder durch Salzmetathese dargestellt werden (siehe Abbildung 8).

Die Möglichkeit der Synthese der oxidierten (L<sup>ox1</sup>)<sup>-</sup>-Form und des dimerisierten Radikalanions (L<sup>ox1</sup>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (siehe Abbildung 8) soll unter Einsatz von redoxaktiven 3d-Metallverbindungen ausgehend vom neutralen Liganden (H<sub>2</sub>L) untersucht werden. Die im Liganden enthaltenen sterisch anspruchsvollen *N*-Trialkylsilylgruppen zwingen die offenschaligen Metall(II)-Ionen in einen niedrig koordinierten Zustand, so dass durch den (L<sup>ox1</sup>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Liganden analog zum Zinkderivat<sup>[45,46]</sup> (siehe Abbildung 17) ein kurzer Metall-Metall-Abstand in den zweikernigen Koordinationsverbindungen vorliegen sollte, der bei offenschaligen Ionen Metall-Metall-Wechselwirkungen ermöglichen kann. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von mehrkernigen 3d-Metallverbindungen mit dem

C-C-gekuppelten Liganden ( $L^{\text{ox}1}_2$ )<sup>2-</sup> besteht in der Kupplung von  $(HL)^-$  mittels Dimethylzink und anschließender Freisetzung des *N*-trialkylsilylsubstituierten (1*S*,2*S*)-(1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-diaminoethans ( $H_2L^{\text{ox}1}_2$ ) aus der zweikernigen Zinkverbindung durch Protolyse mit Acetamid<sup>[39,45,46,48]</sup>. Der so gewonnene metallfreie C-C-gekuppelte Ligand ( $H_2L^{\text{ox}1}_2$ ) kann mit den verfügbaren 3d-Metall- $\sigma$ -Organylen und Bis[bis(trimethylsilyl)amid]-Komplexen umgesetzt werden.

Die in Abbildung 8 vorgestellte zweifach oxidierte Form, das Imin ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup>, soll ebenfalls unter Verwendung von redoxaktiven 3d-Metallverbindungen ausgehend von der neutralen Spezies ( $H_2L$ ) synthetisiert werden. Bei der Umsetzung von lithiierten *N*-silylsubstituierten 2-Pyridylmethylaminen<sup>[56]</sup>  $(HL)^-$  mit Eisen(III)chlorid wurden bereits Redoxprozesse unter Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) beobachtet<sup>[66]</sup>. Diese sollen nun genauer untersucht werden. Homoleptische  $\sigma$ -gebundene Organo-eisen(III)-Derivate sind extrem selten, thermisch instabil und neigen zur Explosion<sup>[67]</sup>. Da metallorganische Eisen(III)-Verbindungen schlecht verfügbar sind, kann auf die Salzmetathese und die Transmetallierung unter Einsatz von Bis(trimethylsilyl)amid-Verbindungen des Eisen(III)<sup>[68,69]</sup> ausgewichen werden. Der Einsatz von *N*-phosphanylsubstituierten 2-Pyridylmethylaminen<sup>[50,70]</sup> bietet durch das weichere Phosphoratom eine zusätzliche Koordinationsmöglichkeit und führt möglicherweise zu anderen Reaktionsprodukten als bei Verwendung der *N*-silylsubstituierten Derivate.

Der Zusammenhang zwischen den hier aufgeführten Spezies soll wenn möglich nachgewiesen werden.

### 2.3 Synthese und Charakterisierung der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid-Verbindungen der späten 3d-Metalle

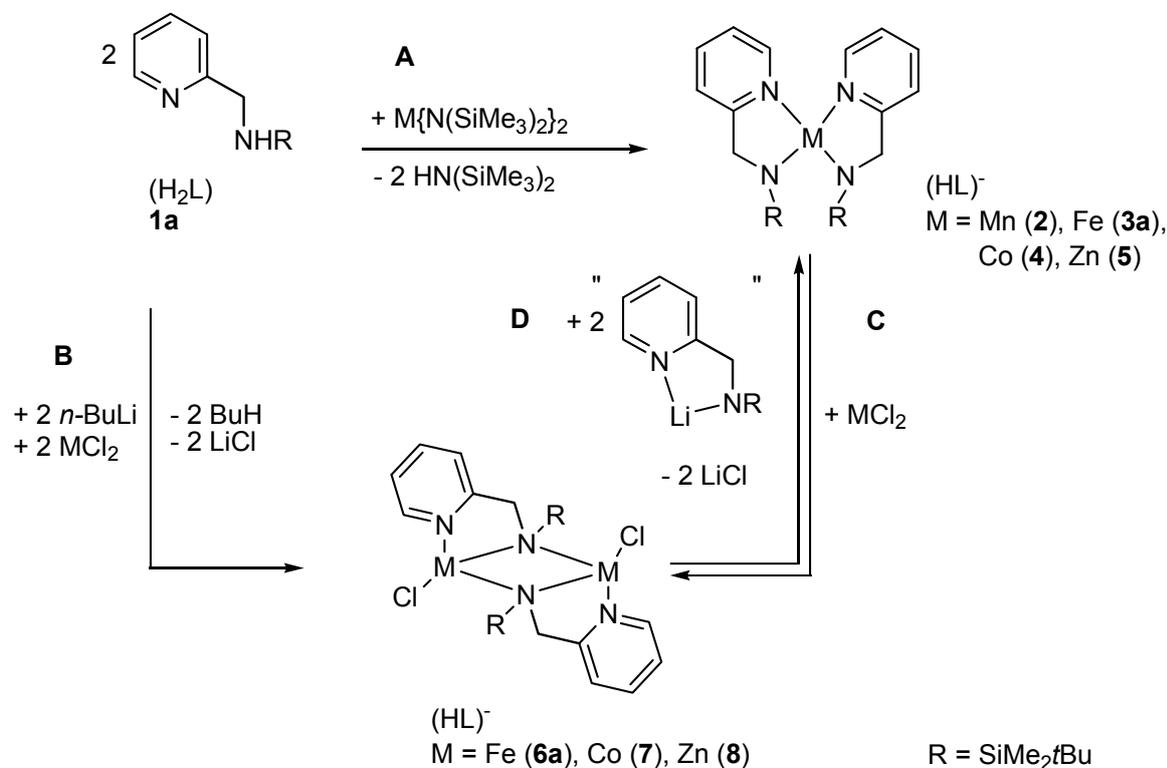


Abbildung 24: Synthesemethoden zur Darstellung von homo- und heteroleptischen 3d-Metallkomplexen mit dem Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (**1a**).

Die homoleptischen Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]-Verbindungen der späten 3d-Metalle können im Fall des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts und Zinks durch Transaminierung unter Einsatz der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)amide hergestellt werden<sup>[44]</sup>. Dies entspricht dem in Abbildung 24 gezeigten Syntheseweg A. Das molare Verhältnis der Reaktionspartner ist dabei unerheblich. Die erforderlichen Bis[bis(trimethylsilyl)amido]metall(II)-Verbindungen des Mangans<sup>[71,72,73]</sup> Eisens<sup>[74,75]</sup> und Kobalts<sup>[76,77]</sup> werden durch Salzmetathese aus den entsprechenden Übergangsmetallhalogeniden und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid synthetisiert. Mangan(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] wird als rosafarbene kristalline Masse, Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] als hellgrünes Öl und Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] als dunkelgrüne kristalline Substanz erhalten. Die entstandenen Produkte liegen im Festkörper dimer vor, in der Gasphase sind sie monomer<sup>[75,77]</sup>. Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[78,79]</sup> wird ebenfalls mittels Salzmetathese erhalten, liegt jedoch im Festkörper und im gasförmigen Zustand monomer vor. Eine andere Synthesemöglichkeit zur Darstellung der homoleptischen 3d-Metall-

bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]-Verbindungen eröffnet sich durch die Umsetzung der Übergangsmetallchloride mit dem lithiierten Liganden **1a-c**. Dies wurde bereits für die dimere Verbindung Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (**6a**) beschrieben<sup>[43]</sup>. Ein dritter Weg zur Darstellung von Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**3a**) geht vom (Bis(mesityl)eisen(II)) aus. Auch bei dieser Vorgehensweise entsteht die homoleptische Verbindung **3a** unabhängig von der gewählten Stöchiometrie<sup>[43]</sup>. Durch Salzmetathese zwischen dem THF-Addukt des Eisen(II)chlorids [FeCl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>], Kobalt(II)chlorid, Zink(II)chlorid und dem lithiierten Liganden von **1a**<sup>[56]</sup> können die heteroleptischen zweikernigen Koordinationsverbindungen **6a**, Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-kobalt(II)chlorid] (**7**) und Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-zink(II)chlorid] (**8**) gewonnen werden (siehe Syntheseroute **B** in Abbildung 24). Die Zugabe eines weiteren Äquivalentes Lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup> ergibt unter Abspaltung von Lithiumchlorid die entsprechenden homoleptischen Verbindungen **3a**, Kobalt(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**4**) und den Zink(II)-Komplex **5** (siehe Syntheseweg **D** in Abbildung 24). Der Vorteil dieser Synthesemethode liegt in der Abwesenheit von HMDS, das bei der Transaminierung nach der Synthesemethode **A** entsteht und die kristallinen Produkte als dunkles Öl umgibt, wodurch die weitere Charakterisierung erschwert wird<sup>[43]</sup>. Die nach dem Syntheseweg **B** hergestellten homoleptischen Komplexe lassen sich aus Pentan im Fall von **3a** und **5** als farblose Kristalle und im Fall von **4** in Form von grünen Kristallen mit guter Reinheit gewinnen. Setzt man die Verbindungen **3a**, **4** und **5** mit Eisen(II)-, mit Kobalt(II)- und Zink(II)chlorid um, so erhält man über einen Lithiumchlorid-freien Weg die heteroleptischen Koordinationsverbindungen **6a**, **7** und **8**. Dieser Syntheseweg ist in Abbildung 24 mit **C** gekennzeichnet.

Bei der Darstellung von **8** durch Salzmetathese zwischen dem lithiierten Liganden **1a** und Zink(II)chlorid (Synthesemethode **B**) entstand als Nebenprodukt (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino-zink(II)dichlorid (**9**), dies konnte NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden (siehe Tabelle 11). Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verschiedener Ansätze zur Synthese von **8** über den Syntheseweg **B** ist ersichtlich, dass der Komplex **9** mit einem Anteil von 33-40% neben Verbindung **8** (66- 60%) entsteht. Die Verwendung von teilweise wasserhaltigem Zink(II)chlorid könnte die Bildung von **9** neben **8** erklären. Verbindung **9** könnte wie auch das von *Bollwein* dargestellte Derivat (2-Pyridylmethyl)-

(triisopropylsilyl)amino-zink(II)dichlorid<sup>[39]</sup> die in Abbildung 16 gezeigte tetraedrische Struktur aufweisen.

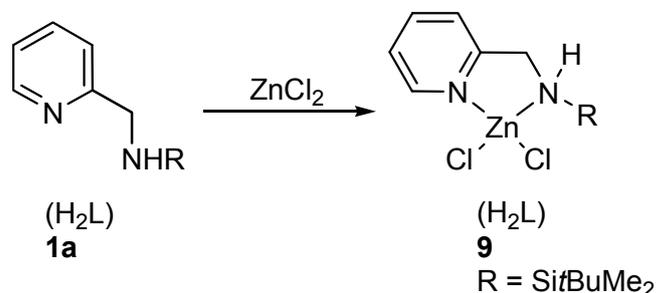


Abbildung 25: Darstellung von (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino-zink(II)dichlorid (**9**) durch Addition des Neutralliganden  $(H_2L)$  **1a** an Zink(II)chlorid.

Die Manganverbindung Mangan(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**2**) kann über Transaminierung (Synthesemethode **A**) und durch Umsetzen von Mangan(II)chlorid mit zwei Äquivalenten des lithiierten Liganden **1a** (Syntheseweg **B**) erhalten werden. Als Zwischenprodukt konnte das in Abbildung 26 gezeigte dimere Lithiumchlorid-Addukt Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)chlorid]-lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran-*O*) (**10**) isoliert werden. Diese Verbindung ähnelt strukturell dem von *Westerhausen*<sup>[56]</sup> beschriebenen dimeren Lithiumsalz des (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amins **1a**. Verbindung **10** liegt jedoch als Lithiumchlorid-Addukt vor. Die Koordinationssphäre des Lithiumions wird von zwei THF-Molekülen abgesättigt.

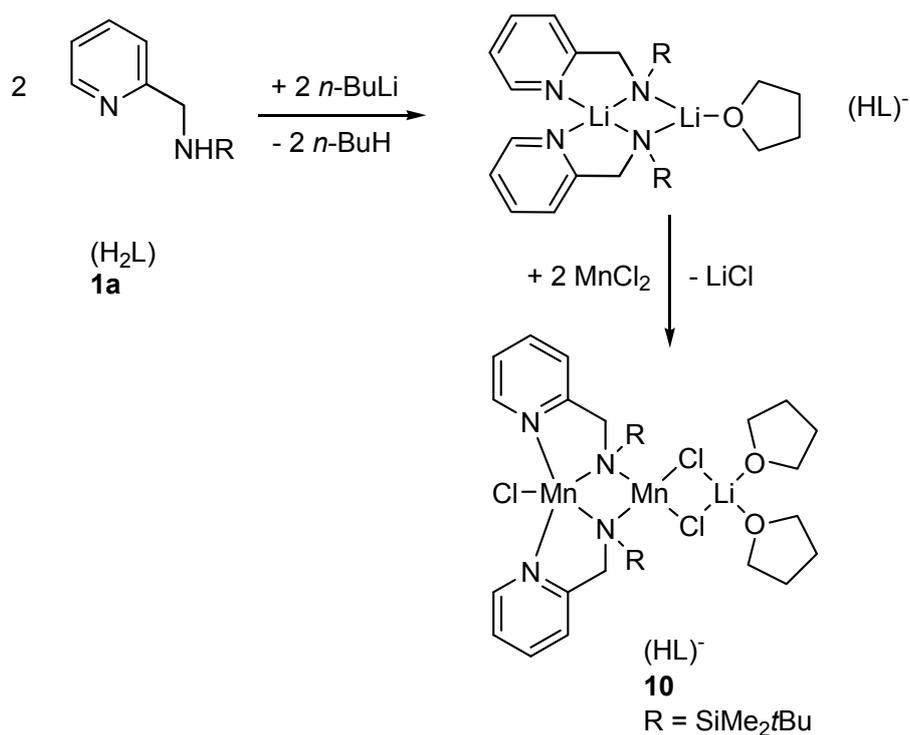


Abbildung 26: Darstellung von Verbindung **10** durch Umsetzung von Mangan(II)chlorid mit Semi(tetrahydrofuran)lithium(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup>.

Wird anstatt des Liganden **1a** der sterisch noch anspruchsvollere Ligand (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin (**1c**) eingesetzt und geht man zum besser löslichen Mangan(II)iodid-Tetrahydrofuran-Addukt  $[\text{MnI}_2(\text{thf})_2]$  über, dann kann trotz der Syntheseführung in THF ein lösungsmittelfreies Zwischenprodukt erhalten werden. Die Darstellung des heteroleptischen dimeren Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid]s (**11**) ist in Abbildung 27 gezeigt.

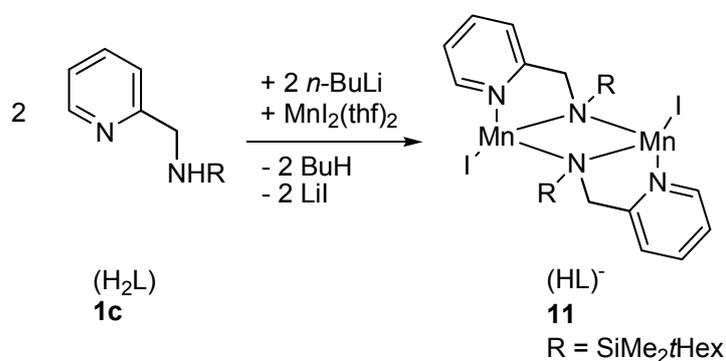


Abbildung 27: Darstellung von lösungsmittelfreiem heteroleptischen dimeren Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] (**11**).

Ausgehend von den oben beschriebenen Ergebnissen wurde Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] *in situ* aus **2** und Mangan(II)iodid in Diethylether nach der in Abbildung 24 gezeigten Synthesemethode **C** hergestellt und mit zwei Äquivalenten Methyllithium zu Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**12**) umgesetzt. Der THF-freie Zugang wurde gewählt, um eine mögliche Etherspaltreaktion<sup>[80,81]</sup> durch Methyllithium zu verhindern. Verbindung **12** kann als äußerst pyrophores Lithiumiodid-freies mikrokristallines Pulver aus Hexan erhalten werden.

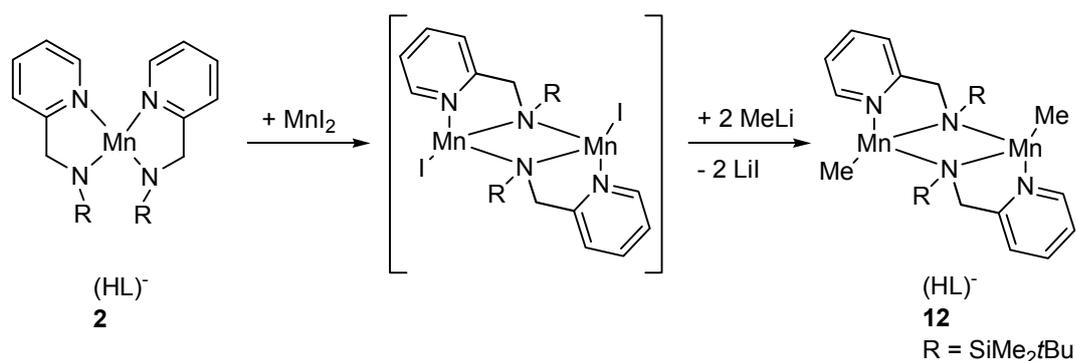


Abbildung 28: Darstellung der metallorganischen Verbindung Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**12**) durch Funktionalisierung des Halogenidsubstituenten.

Wird, wie in Abbildung 29 dargestellt, der Eisen(II)-Komplex **6a** als Ausgangsverbindung gewählt, können die Chloridliganden ebenfalls unter Verwendung von Methyllithium ausgetauscht werden. Das Produkt Bis[methyleisen-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**13**) lässt sich in Form von schwach braunen Kristallen aus Hexan isolieren. Wird bei dieser Reaktion analog zum Manganderivat **12** die Stöchiometrie 1:2 gewählt, dann liegt neben der metallorganischen Verbindung **13** noch die Ausgangsverbindung **6a** vor. Die vollständige Reaktion von **6a** zu **13** gelingt in der Gegenwart von Lithiumtetramethylferrat(II), das durch Zugabe eines Äquivalents Eisen(II)chlorid und vier zusätzlichen Äquivalenten Methyllithium *in situ* erzeugt wird.

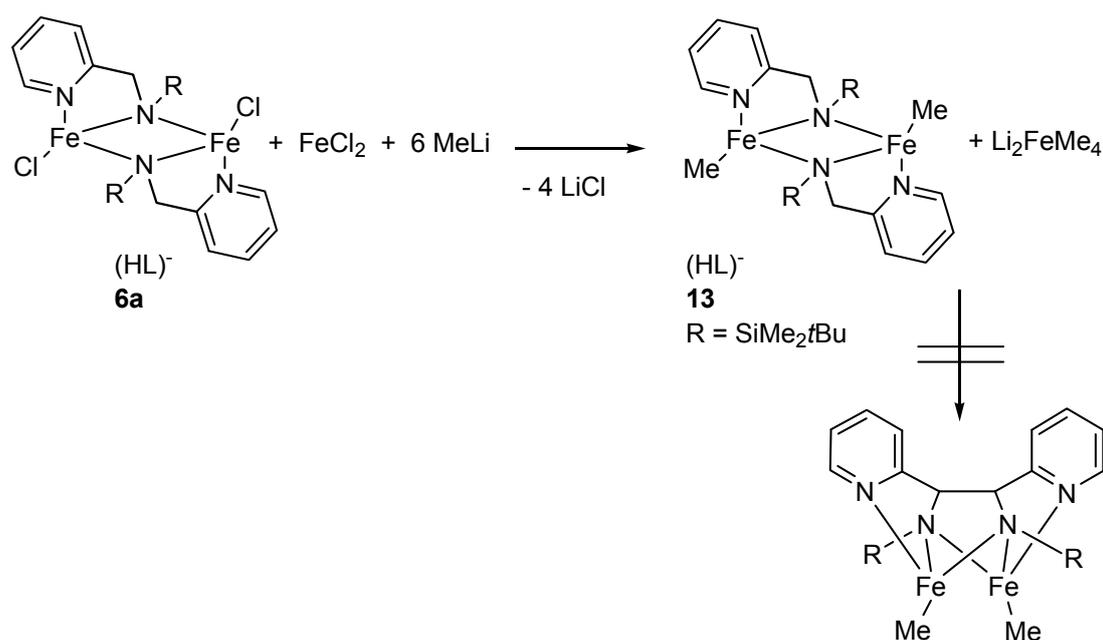


Abbildung 29: Darstellung der metallorganischen Verbindung Bis[methyleisen-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**13**) in Gegenwart von Lithiumtetramethylferrat(II).

Trotz des Vorliegens des  $\eta^5$ -Komplexes Lithiumtetramethylferrat(II) konnte weder die Deprotonierung der Methyleinheit von **1a** noch die möglicherweise auf diesen Schritt folgende oxidative C-C-Kupplung beobachtet werden. Eine weitere Modifikation des 2-Pyridyl-methylamin-Ligandensystems konnte weder bei Raumtemperatur, noch bei 110°C beobachtet werden. Die Umsetzung von **3a** mit Bis(mesityl)eisen(II) führt nicht zur einer heteroleptischen Verbindung analog zu **13**. Die oxidative C-C-Kupplung des 2-Pyridyl-methylamin-Ligandensystems unter Verwendung von **3a** und Bis(mesityl)eisen(II) konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Die oxidative C-C-Kupplung am 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem durch offensichtliche 3d-Verbindungen gelang schließlich unter Verwendung der Verbindung **12** und des  $\eta^5$ -Komplexes Lithiumtetramethylmanganat(II). Analog zu dem in Abbildung 24 dargestellten Reaktionsweg **C** gelingt die Synthese der dimeren Koordinationsverbindungen Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] und Bis[(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido-mangan(II)iodid] durch die Umsetzung der entsprechenden einkernigen Komplexe **2a** und **2b** mit Mangan(II)iodid. Um die von *Maercker* beschriebene THF-Spaltung<sup>[81]</sup> zu vermeiden, wurde Diethylether als Lösungsmittel gewählt, in dem Mangan(II)iodid in geringem Maße löslich ist. Durch Zugabe eines weiteren Äquivalents Mangan(II)iodid und sechs Äquivalenten Methyllithium sollten wie in Abbildung 28 gezeigt, die dimeren Verbindungen Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(*tert*-

butyldimethylsilyl)amid] (**12**) und Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)-amid] sowie der  $\pi$ -Komplex Lithiumtetramethylmanganat(II) nebeneinander vorliegen. Im Fall des Liganden **1b** konnte wie in Abbildung 30 auf der rechten Seite dargestellt eine oxidative C-C-Kupplung unter Bildung von elementarem Mangan beobachtet werden. Das resultierende Produkt (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan (**16**) ist isostrukturell zu der entsprechenden Magnesium-<sup>[47]</sup> und Zinkverbindung<sup>[45,46]</sup>. Verbindung **16** ist äußerst pyrophor, dies erschwerte die weitere Charakterisierung. Aus der Reaktionsmischung konnte zusätzlich die dimere Verbindung Bis[(2-pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (**15**) isoliert werden. Dieses Produkt könnte entstanden sein, indem das bei der oxidativen C-C-Kupplung vorliegende ( $L^{ox1}$ )-Radikalanion ein weiteres Elektron unter Bildung des in **15** vorliegenden ( $L^{ox2}$ )<sup>0</sup>-Liganden auf das Manganzentrum übertragen hat, was ebenfalls zur Bildung des elementaren Mangans führen würde. Das Entstehen beider Produkte weist auf das Vorliegen des in Abbildung 8 dargestellten Monomer-Dimer-Gleichgewichts zwischen ( $L^{ox1}_2$ )<sup>2-</sup> und ( $L^{ox1}$ )<sup>-</sup> und das Zusammenhängen der in Abbildung 8 gezeigten Oxidationsstufen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems hin. Die Begründung für das Entstehen der Verbindung **15** neben dem C-C-Kupplungsprodukt **16** könnte die teilweise heterogene Reaktionsführung und die daraus resultierenden langen Reaktionszeiten liefern. Wird die zuvor beschriebene Reaktion unter Einsatz des (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amins (**1a**) in Form des homoleptischen Komplexes **2** durchgeführt entsteht ebenfalls elementares Mangan. Die mehrmals erhaltenen Kristalle des pyrophoren Produkts erwiesen sich jedoch als paramagnetisch und waren für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde die Silylgruppe variiert und die C-C-Kupplung mit dem Liganden (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (**1b**) wiederholt, um durch den Wechsel des Silylsubstituenten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des C-C-Kupplungsprodukts zu erhalten. Im Fall des Liganden **1a** konnten nach mehrmaligem Umkristallisieren die in Abbildung 30 auf der linken Seite gezeigten Koordinationsverbindungen erhalten werden. Verbindung **14** konnte in sehr geringer Ausbeute isoliert werden und belegt trotz der Aufnahme von Sauerstoff das erfolgreiche Ablaufen der C-C-Kupplung des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems.

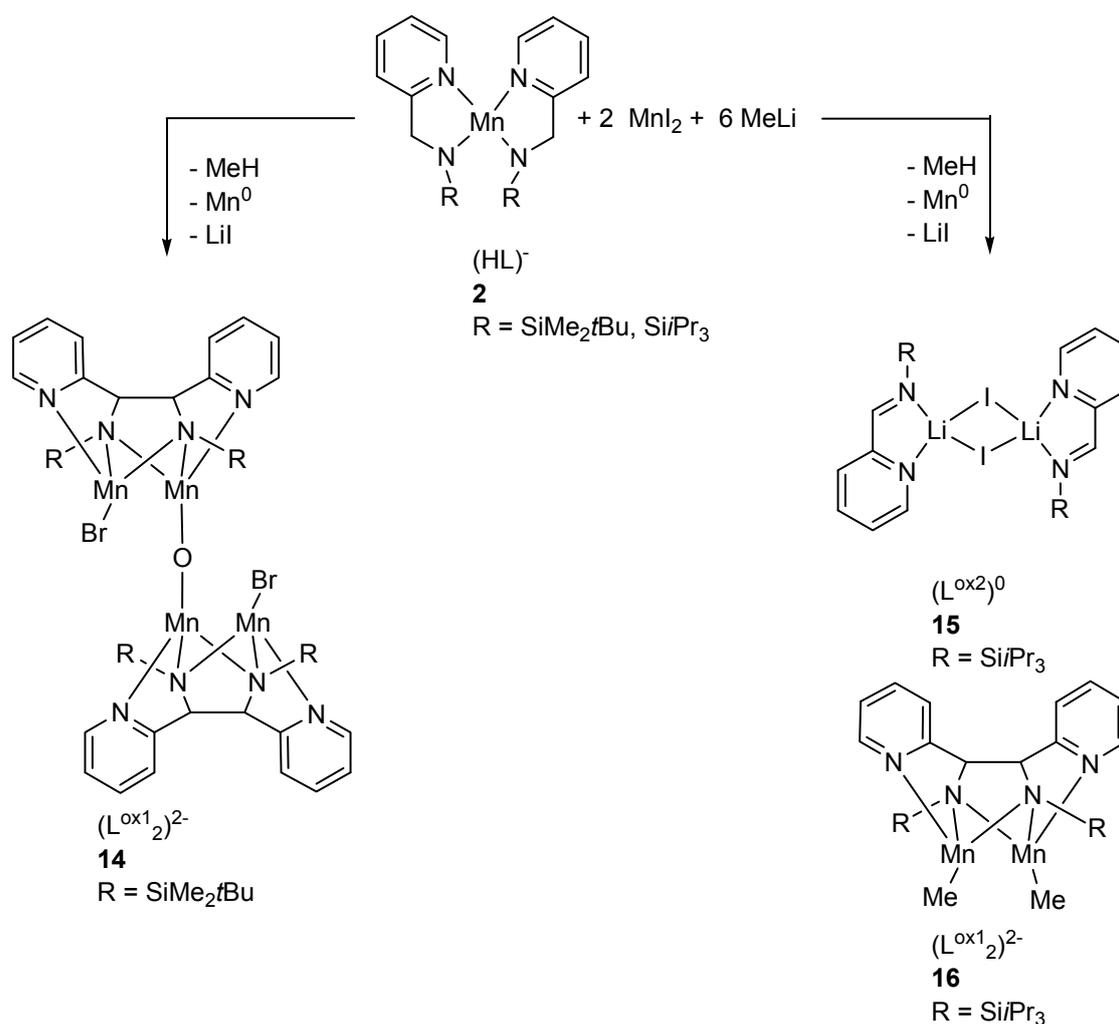


Abbildung 30: Oxidative C-C-Kupplung des 2-Pyridylmthylamin-Ligandensystems unter Verwendung 'at-Komplexes Lithiumtetramethylmanganat(II).

Es liegt sowohl ein (1*S*,2*S*)- als auch ein (1*R*,2*R*)-Enantiomer des 1,2-Dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)ethans vor. Dieser vierzählige Ligand koordiniert zwei Mangan(II)-Ionen und bildet so eine Komplexuntereinheit. Zwei dieser Komplexuntereinheiten sind durch ein Oxidion verbrückt, das vermutlich während der wiederholten Umkristallisationsversuche von der Vorläufersubstanz (1*S*,2*S*)- bzw. (1*R*,2*R*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)-1,2-dipyridylethan aufgenommen wurde. Das jeweils koordinativ ungesättigte Mangan(II)-Ion einer Komplexuntereinheit wird durch einen Bromid-Substituenten abgesättigt, als dessen Quelle vermutlich das eingesetzte Methyllithium angesehen werden kann<sup>[82]</sup>.

Wie durch *Bollwein*<sup>[39,48]</sup> beschrieben und in Abbildung 31 gezeigt, lässt sich der metallfreie C-C-gekuppelte Ligand ( $H_2L^{ox1}_2$ ) durch Protolyse mit Acetamid gewinnen, dabei bleibt die N-Si-Bindung erhalten. Es entsteht das Racemat (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan, die meso-Form wurde unter den gewählten Protolysebedingungen nicht beobachtet<sup>[39]</sup>. Die Umsetzung von ( $H_2L^{ox1}_2$ ) mit Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] oder Bis(mesityl)eisen(II) führte nicht zu einem zweikernigen Eisen-Komplex mit kurzem Eisen-Eisen-Abstand. Eine zweikernige Eisenverbindung, ähnlich dem literaturbekannten Zinkkomplex<sup>[45,46]</sup> (siehe Abbildung 31) oder dem Manganderivat **16**, konnte über diesen Syntheseweg weder isoliert noch mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

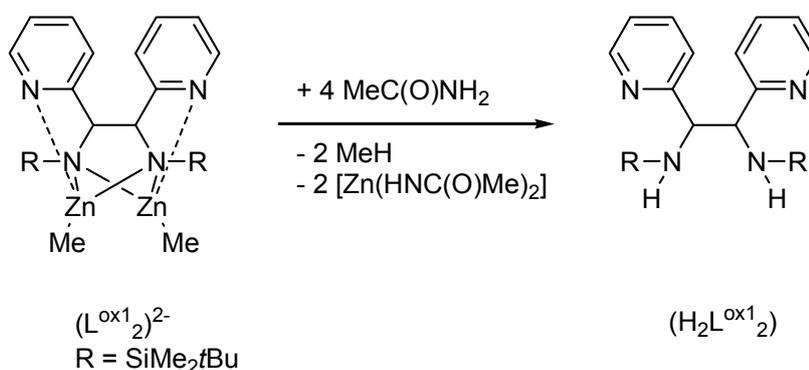


Abbildung 31: Protolyse des (*S,S*)- und (*R,R*)-Racemats der Verbindung Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan mit Acetamid.

#### 2.4 Synthese des Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan und dessen Reaktivität gegenüber 3d-Metallionen

Die Alkoholyse des (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethans mit Methanol führt wie in Abbildung 32 gezeigt zu einer Spaltung der N-Si-Bindung und damit zum vierzähligen, ebenfalls als Racemat vorliegenden, Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan ( $H_4L^{ox1}_2$ ). In Gegenwart von Eisen(II)-Ionen wurde die Bildung des kationischen Komplexes [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)eisen(II)]<sup>[83]</sup> beobachtet (siehe Abbildung 32). Das Gegenion dieses kationischen Komplexes bildet ein Tetrabromoferrat(II)-Anion. Wird dagegen Kobalt(II)chlorid eingesetzt, entsteht [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (**17**). Eisen(II)- und Kobalt(II)-Ionen bilden mit dem unsilylierten

Liganden ( $H_4L^{ox1}_2$ ) unter Ausnutzung des Chelateffekts den in Abbildung 32 dargestellten kationischen Komplex **17**, in dem die zweiwertigen Metallionen oktaedrisch koordiniert sind. Dies ist, in Ermangelung der sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten, günstiger als die Bildung einer zweikernigen Verbindung, analog zu **16**, in der ein kurzer Kobalt-Kobalt-Abstand vorläge und das Kobalt(II)-Zentrum tetraedrisch umgeben wäre.

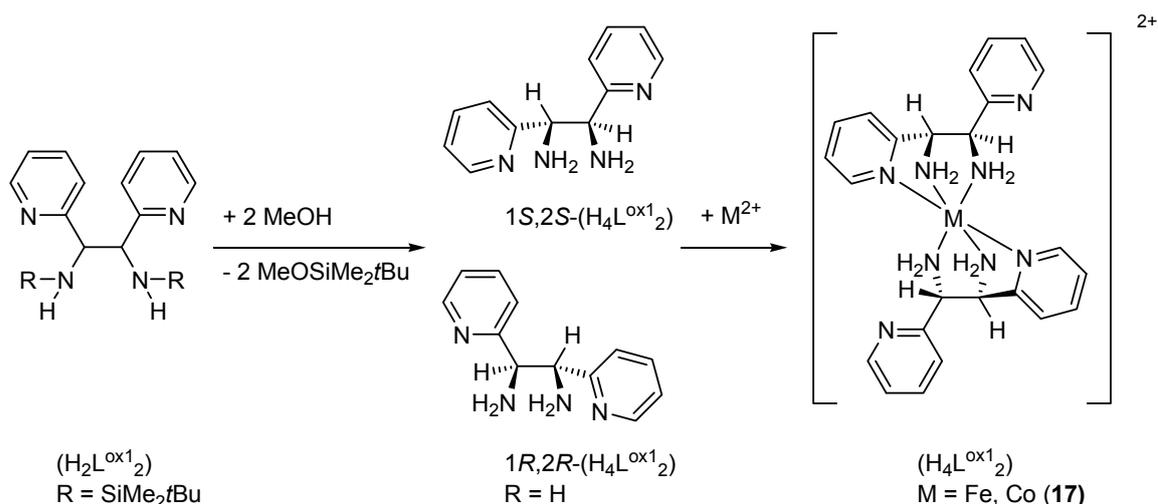


Abbildung 32: Synthese des Racemats (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan ( $H_4L^{ox1}_2$ ) durch Alkohololyse mit Methanol und die sich anschließende Komplexierung von Eisen(II)bromid zum [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)eisen(II)]. Wird Kobalt(II)chlorid eingesetzt, entsteht die Verbindung [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) **17**.

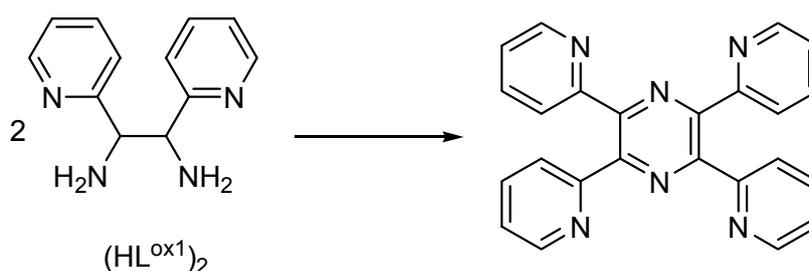


Abbildung 33: Bildung des 2,3,5,6-Tetrakis(2-pyridyl)pyrazin aus (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan.

Wird die methanolische Lösung des Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan nicht direkt nach der Alkohololyse mit Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt, lässt sich nach Verlust der *N*-Triorganylsilyl-Substituenten wie in Abbildung 33 dargestellt, das bekannte 2,3,5,6-Tetrakis(2-pyridyl)pyrazin<sup>[35,36]</sup> durch einen Vergleich der bereits von *Bock et al.*<sup>[84,85]</sup> beschriebenen Elementarzellkonstanten nachweisen. Die von

Ogura et al. und Okamoto et al. beobachtete Zyklisierungsreaktion tritt in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff auf, geht jedoch nicht wie von den Autoren beschrieben vom 2-Pyridymethylamin, sondern vom 1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan aus<sup>[35,36]</sup>.

## 2.5 Molekülstrukturen

### 2.5.1 Molekülstruktur der Metall(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid-Verbindungen des Mangans (2), Eisens (3a), Kobalts (4) und Zinks (5)

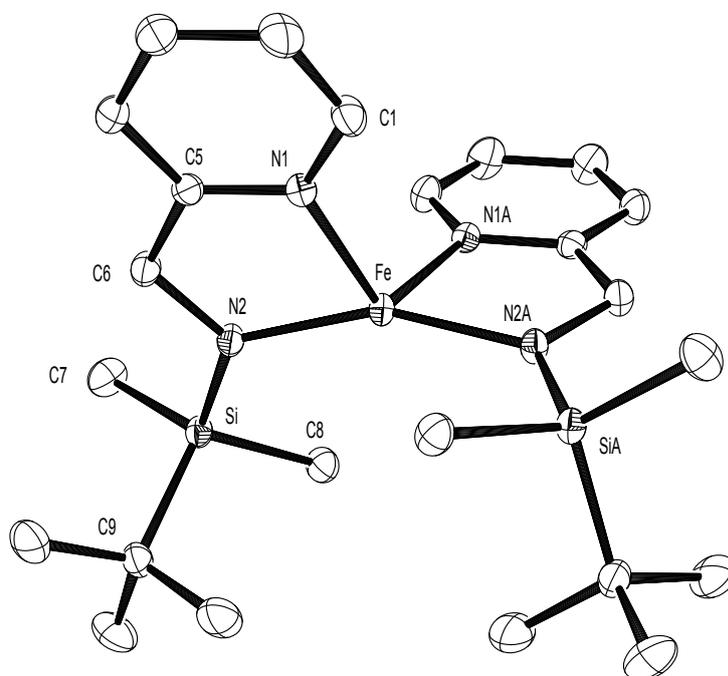


Abbildung 34: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **3a**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Buchstaben „A“ gekennzeichnet.

Die homoleptischen Metall-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid]-Komplexe **2**, **3a**, **4** und **5** kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Stellvertretend ist Verbindung **3a** in Abbildung 34 gezeigt. Eine vergleichende Aufstellung ausgewählter Bindungslängen und –winkel der Verbindungen **3a**, **6a** und **13** findet sich in Tabelle 1. Wie in Tabelle 2 angegeben, liegt in den Komplexen **2**, **3a**, **4** und **5** eine kurze N2-C6-Bindung von ungefähr 145 pm vor, das lässt sich mit dem größeren s-Orbitalanteil des

$sp^2$ -hybridisierten N2-Atoms begründen. In den dimeren Eisen(II)-Verbindungen **6a** und **13** ist das verbrückende N2-Atom dagegen  $sp^3$ -hybridisiert und die N2-C6-Bindung mit 148,7(3) pm und 148,2(3) pm deutlich länger. Die N2-Si-Bindungslänge der einkernigen Komplexe beträgt durchschnittlich 170 pm, diese im Vergleich zu **6a** (175,5(2) pm) und **13** (174,1(2) pm) verkürzte N2-Si-Bindung lässt sich ebenfalls mit dem höheren s-Orbitalanteil des  $sp^2$ -hybridisierten N2-Atoms erklären. Bei den homoleptischen Verbindungen **2-5** kann als weiterer Grund für die Verkürzung der N2-Si-Bindungen die Rückbindung vom  $p_z$ -Orbital des N2-Atoms in das  $\sigma^*(\text{Si-C9})$ -Orbital des Silylsubstituenten angeführt werden. Dies führt auch im Vergleich zu **6a** und **13** zu einer Verlängerung der Si-C9-Bindung. Die sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten bedingen eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationsumgebung des Zentralions, besonders der N2-M-N2A-Winkel weicht vom Tetraederwinkel ab. Mit  $141,9(1)^\circ$  ist der N2-M-N2A-Winkel im Koballderivat **4** am kleinsten und mit  $155,7(3)^\circ$  im Manganderivat **2** am größten ist. Die Größe des N2-M-N1-Winkels folgt ebenfalls dem Verlauf der Ionenradien innerhalb der 3d-Übergangsmetallreihe<sup>[80]</sup> (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen 3a, 6a und 13. Die Abkürzung (HL)<sup>-</sup> beschreibt den anionischen Liganden (2-Pyridylmethyl)(tert-butyldimethylsilyl)amid.

	<b>3a</b> <sup>[43]</sup>	<b>6a</b> <sup>[43]</sup>	<b>13</b>
	[Fe(HL) <sub>2</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]
X		Cl	Me
Fe-N2	196,1(2)	210,7(2)	213,2(2)
Fe-N1	212,3(2)	208,0(2)	212,4(2)
N2-Si	170,3(2)	175,5(2)	174,1(2)
N2-C6	145,3(2)	148,7(3)	148,2(3)
Si-C7	188,7(2)	187,3(3)	188,1(2)
Si-C8	187,7(2)	186,8(3)	186,3(3)
Si-C9	190,6(2)	191,0(3)	191,4(2)
Fe-N2-Si	124,12(9)	113,4(1)	112,66(8)
Fe-N2-C6	115,0(1)	108,4(2)	108,6(1)
Si-N2-C6	120,8(1)	115,5(2)	115,7(1)
Fe-N2-FeA	-	83,24(7)	84,60(6)
N2-Fe-N2A	155,5(1)	96,76(7)	95,40(6)
N2-Fe-N1A	111,79(6)	-	-
N2-Fe-N1	82,21(6)	81,82(8)	80,72(6)
N1-Fe-N1A	112,54(8)	-	-
N2-Fe-X	-	131,31(6)	129,63(7)
N1-Fe-X	-	102,31(6)	102,99(8)

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der isotyp kristallisierenden Verbindungen **2**, **3a**, **4** und **5**. Die Ionenradien sind für tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallionen angegeben<sup>[80]</sup> und beschreiben (abgesehen vom Zn<sup>2+</sup>) den high-spin- Zustand. Die Abkürzung (HL)<sup>-</sup> beschreibt das Amid (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid.

	<b>2</b> <sup>[43]</sup>	<b>3a</b> <sup>[43]</sup>	<b>4</b> <sup>[43]</sup>	<b>5</b> <sup>[44]</sup>
	[Mn(HL) <sub>2</sub> ]	[Fe(HL) <sub>2</sub> ]	[Co(HL) <sub>2</sub> ]	[Zn(HL) <sub>2</sub> ]
M	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	80	77	72	74
N1-C1	134,0(7)	134,7(2)	134,0(3)	135,0(3)
N1-C5	132,9(7)	133,8(2)	134,1(2)	133,2(3)
C5-C6	150,6(8)	150,4(3)	149,2(3)	151,5(3)
N2-C6	144,0(7)	145,3(2)	144,9(2)	144,6(3)
N2-Si	169,3(5)	170,3(2)	169,7(2)	170,4(2)
Si-C7	188,9(6)	188,7(2)	188,3(2)	187,7(4)
Si-C8	186,9(6)	187,7(2)	187,8(2)	187,7(3)
Si-C9	190,8(6)	190,6(2)	189,9(2)	190,7(3)
M-N2	202,9(5)	196,1(2)	192,9(2)	192,6(2)
M-N1	221,0(5)	212,3(2)	206,6(2)	211,7(2)
M-N2-Si	123,4(3)	124,12(9)	123,74(8)	124,90(9)
M-N2-C6	115,0(4)	115,0(1)	113,7(1)	114,2(1)
Si-N2-C6	121,5(4)	120,8(1)	122,3(1)	120,3(1)
N2-M-N2A	155,7(3)	155,5(1)	141,9(1)	149,95(7)
N2-M-N1A	113,5(2)	111,79(6)	115,2(7)	113,48(7)
N2-M-N1	80,2(2)	82,21(6)	84,2(6)	83,84(7)
N1-M-N1A	113,8(3)	112,54(8)	120,51(9)	111,71(7)

## 2.5.2 Molekülstrukturen der Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-metall(II)-halogenid]-Verbindungen des Eisens (6a), Kobalts (7), Zinks (8) und Mangans (11)

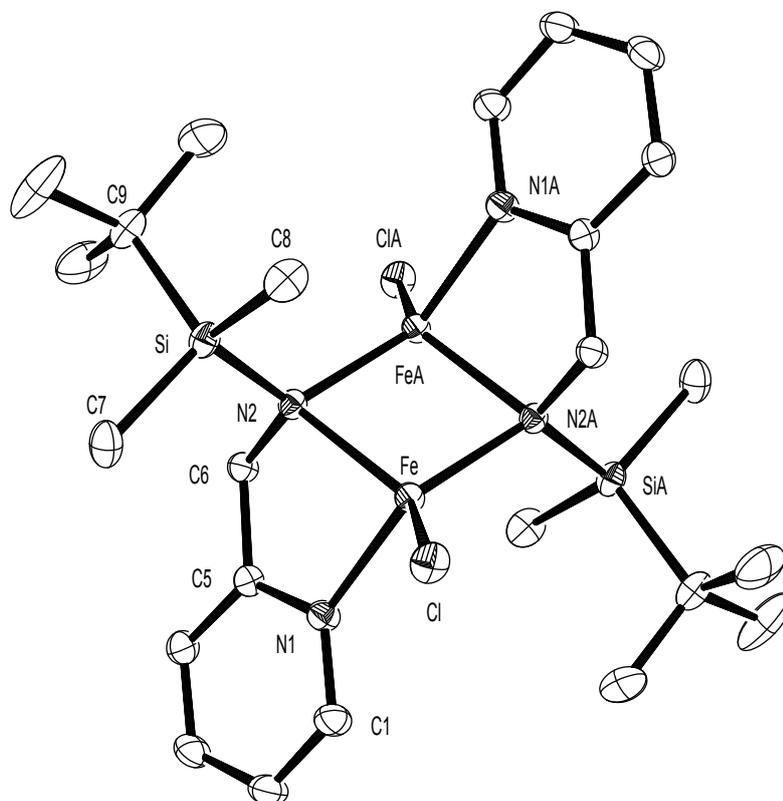


Abbildung 35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **6a**. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Buchstaben „A“ gekennzeichnet.

Die Koordinationsdimere **6a**, **7** und **8** kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), die dimere Verbindung **11** in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Stellvertretend ist Verbindung **6a** in Abbildung 35 gezeigt. Das zentrale Strukturelement der Verbindungen **6a**, **7**, **8** und **11** bildet ein zentrosymmetrischer  $M_2N_2$ -Vierring, in dem die Amidgruppen beide Metallzentren verbrücken. Die Pyridylmethyl-Substituenten sind transannular *trans*-ständig angeordnet. Eine Pyridylmethyl-Gruppierung befindet sich oberhalb, die zweite unterhalb der Ringebene, so dass eine treppenartige Struktur vorliegt. Innerhalb des Vierrings befinden sich die Metallzentren im stumpfen  $N2-M-N2A$ -Winkel, der im Mangan- und im Zinkderivat **2** und **5** mit  $95,60(7)^\circ$  und  $95,5(1)^\circ$  am geringsten und im Kobaltderivat **4** mit  $99,02(9)^\circ$  am größten ist. Die verbrückenden Amidgruppen befinden sich in allen Komplexdimeren im spitzen  $M-N2-MA$ -Winkel, der in Verbindung **8** und **11** etwa gleich groß ist. Im Ko-

baltderivat ist der Co-N-CoA- Winkel mit  $80,98(9)^\circ$  deutlich kleiner. Der Metall-N2-Abstand in Verbindung **6a**, **7**, **8** und **11** ist im Vergleich zu den entsprechenden einkernigen Verbindungen **2-5** länger, weil die anionische Ladung der Amidgruppen in den zweikernigen Verbindungen auf jeweils zwei kationische Zentren verteilt wird. In Tabelle 3 sind die Ionenradien der entsprechenden tetraedrisch koordinierten zweiwertigen 3d-Metall-Kationen im high-spin Zustand (abgesehen vom Zink(II)-Ion) zusammengestellt. Die Metall-Metall-Abstände der Verbindungen **7**, **8** und **11** folgen dem Verlauf der angegebenen Ionenradien. Im Mangan(II)-Derivat **11**, in dem innerhalb der diskutierten Komplexe mit 80 pm der größte Ionenradius vorliegt, tritt mit 287,28(7) pm auch der größte Metall-Metall-Abstand auf. Im zweikernigen Kobalt(II)-Derivat **7**, in dem innerhalb der betrachteten Verbindungen das kleinste Ion vorliegt ( $r(\text{Co}^{2+}) = 72$  pm) fällt mit 261,34(8) pm der Metall-Metall-Abstand am geringsten aus. Beim Übergang zur Zink(II)-Verbindung **8** nimmt der Metall-Metall-Abstand mit 276,40(9) pm wieder zu, da auch der Ionenradius des zweiwertigen Zinkions mit 74 pm im Vergleich zum zweiwertigen Kobaltion zunimmt. Die dimere Eisen(II)-Verbindung **6a** stellt jedoch eine Ausnahme von dieser Beobachtung dar. Im Koordinationsdimer **6a** liegt trotz des im Vergleich zum Zink(II)-Ion größeren Eisen(II)-Ionenradius von 77 pm ein kürzerer Metall-Metall-Abstand von 273,63(7) pm vor.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **11**, **6a**, **7** und **8**. Die Literaturwerte<sup>[80]</sup> der Ionenradien sind für tetraedrisch koordinierte zweiwertige Kationen angegeben und beschreiben (abgesehen vom Zn<sup>2+</sup>) den high-spin- Zustand. Die Abkürzung (HL)<sup>-</sup> beschreibt im Fall von **6a**, **7** und **8** den Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid und im Fall von **11** den Liganden 2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amid.

	<b>11</b>	<b>6a</b> <sup>[43]</sup>	<b>7</b>	<b>8</b>
	[Mn <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Co <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]
M	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	80	77	72	74
X	I	Cl	Cl	Cl
N1-C1	134,1(3)	134,5(3)	134,5(4)	134,2(5)
N1-C5	135,7(3)	134,0(3)	134,0(4)	133,9(5)
C5-C6	150,9(3)	150,1(3)	150,9(4)	150,5(6)
N2-C6	149,2(3)	148,7(3)	148,7(4)	149,3(5)
N2-Si	175,1(2)	175,5(2)	176,4(3)	174,9(3)
Si-C7	187,3(3)	187,3(3)	187,6(4)	187,0(4)
Si-C8	187,7(3)	186,8(3)	187,0(4)	187,0(5)
Si-C9	192,7(2)	191,0(3)	190,8(4)	190,3(5)
M-N2	218,5(2)	210,7(2)	203,8(3)	209,3(3)
M-N1	214,7(2)	208,0(2)	203,0(3)	203,5(3)
MA-N2	209,0(2)	201,2(2)	198,6(3)	201,7(3)
M-X	267,65(4)	226,18(7)	224,47(8)	222,8(1)
M ⋯ MA	287,28(7)	273,63(7)	261,34(8)	276,40(9)
M-N2-Si	113,76(9)	113,4(1)	113,1(1)	115,0(2)
M-N2-C6	104,9(1)	108,4(2)	108,3(2)	106,2(2)
Si-N2-C6	116,0(2)	115,5(2)	114,4(2)	114,1(3)
M-N2-MA	84,40(7)	83,24(7)	80,98(9)	84,5(1)
N2-M-N2A	95,60(7)	96,76(7)	99,02(9)	95,5(1)
N2-M-N1	81,94(8)	81,82(8)	84,8(1)	85,1(1)
N2-M-X	128,46(5)	131,31(6)	133,45(8)	128,2(1)
N1-M-X	102,76(6)	102,31(6)	103,12(8)	107,8(1)

### 2.5.3 Vergleich der Molekülstrukturen der Bis[methylmetall(II)-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid]-Verbindungen des Mangans (**12**), Eisens (**13**), Kobalts und Zinks

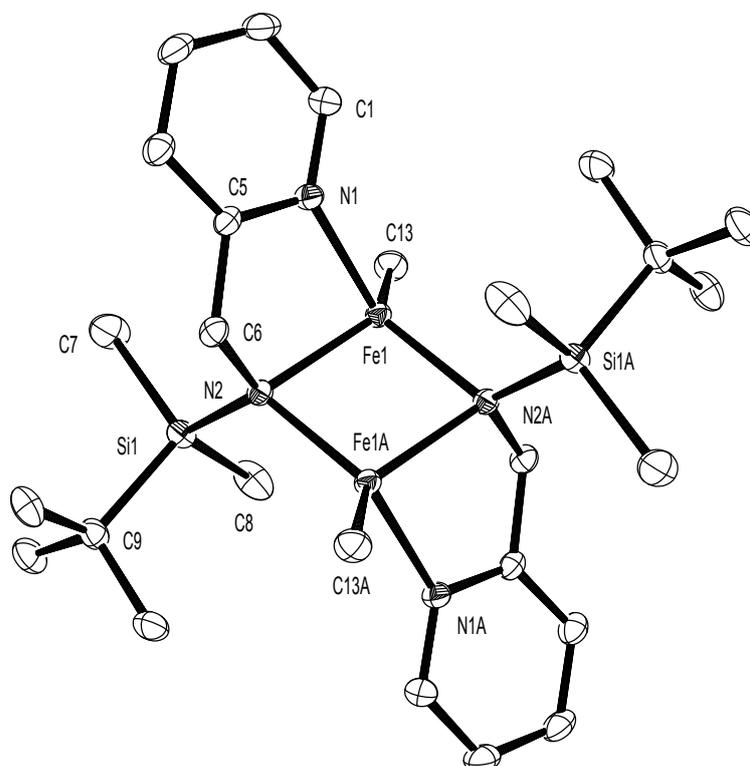


Abbildung 36: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **13**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% wieder. Vorhandene Wasserstoffatome wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit dem Buchstaben „A“ gekennzeichnet.

Die metallorganischen Verbindungen **12** und **13** ähneln strukturell den zuvor beschriebenen Koordinationsdimeren **6a**, **7**, **8** und **11** und weisen eine zum Bis[methylzink-(*tert*-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid]<sup>[39]</sup> analoge Struktur auf. Beide Metallzentren werden durch die Amid-Gruppen verbrückt und sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Pyridylmethyl-Einheiten sind ebenfalls transannular *trans*-ständig zum zentralen M<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring angeordnet. Bei der in Abbildung 36 dargestellten Verbindung **13** wird die zweite Molekülhälfte durch ein Inversionszentrum generiert, das sich in der Mitte des zentralen Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings befindet. Der Abstand zwischen dem Metallzentrum und dem Methylsubstituenten ist innerhalb der in Tabelle 4 dargestellten Verbindungen mit 212,1(3) pm

am Mangan am größten und nimmt dann vom Eisen (205,9(2) pm) über Kobalt (201,9(5) pm) zum Zink hin mit 199,1(9) pm kontinuierlich ab. Im Zinkderivat liegt trotz des größeren Ionenradius von 74 pm mit 199,1(9) pm der kürzeste Metall-Kohlenstoff-Abstand vor. *Makropoulos* fand im isostrukturellen Bis[methylmagnesium-*tert*-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid] eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung von 213,2(5) pm<sup>[47]</sup>, die damit der entsprechenden Bindung im Manganderivat **12** ähnelt. Der Abstand des Pyridyl-Stickstoffatoms zum Metallzentrum (M-N1) folgt dem Verlauf der in Tabelle 4 angegebenen Ionenradien. Die M-N2-Bindung ist trotz der anionischen Ladung im Vergleich zur rein koordinativen M-N1-Bindung länger, was durch die Verteilung der negativen Ladung auf zwei kationische Zentren erklärt werden kann. Auch die Länge der M-N2-Bindung folgt dem Verlauf der Ionenradien innerhalb der 3d-Übergangsmetallreihe. Der M-N2-MA-Winkel in Verbindung **12** und **13** ist mit 95,66(8)° und 95,40(6)° etwa gleich groß, zwischen den beiden Kobaltzentren<sup>[86]</sup> ist er mit 98,3(1)° am größten und im Zinkderivat mit 94,0(2)° wieder kleiner. Der transannulare Metall-Metall-Abstand ist im Manganderivat **12** mit 291,33(9) pm am größten. In der Kobaltverbindung ist der Co...CoA-Abstand am kleinsten (268,1(1) pm), dies wird auch durch den deutlich aufgeweiteten Co-N2-CoA-Winkel ermöglicht. *Makropoulos* beschrieb im Magnesiumderivat Bis[methylmagnesium-*tert*-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid] einen Magnesium-Magnesium-Abstand von 293,4(3) pm<sup>[46,47]</sup>. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die in Tabelle 4 aufgelisteten Metall-Metall-Abstände dem Verlauf der Ionenradien innerhalb der 3d-Übergangsmetallreihe nicht unbedingt folgen. Vielmehr besteht eine große Ähnlichkeit zwischen dem von *Makropoulos* beschriebenen Bis[methylmagnesium-*tert*-butyldimethylsilyl)(2-pyridylmethyl)amid]<sup>[47]</sup> und dem Manganderivat **12**, dies könnte mit der symmetrischen 3d-Orbitalbesetzung erklärt werden. Im Manganderivat **12** sind die 3d-Orbitale halbbesetzt und im Magnesiumderivat unbesetzt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **12** und **13**. Die Literaturwerte<sup>[80]</sup> der Ionenradien sind für tetraedrisch koordinierte zweiwertige Kationen angegeben. Die Ionenradien beschreiben (abgesehen vom Zn<sup>2+</sup>) den high-spin- Zustand. Die Abkürzung (HL) beschreibt den Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid.

	<b>12</b>	<b>13</b>		
	[Mn <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Fe <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	[Co <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ] <sup>[86]</sup>	[Zn <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ] <sup>[39]</sup>
M	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
r(M)	80	77	72	74
N1-C1	134,5(4)	135,3(2)	135,4(6)	136,3(9)
N1-C5	133,6(4)	134,1(3)	134,5(5)	135(1)
C5-C6	151,2(4)	150,9(3)	148,7(6)	152(1)
N2-C6	148,3(3)	148,2(3)	149,9(5)	145(1)
N2-Si1	173,4(2)	174,1(2)	174,1(3)	174,0(6)
Si1-C7	187,3(3)	188,1(2)	187,7(5)	188,1(8) <sup>a</sup>
Si1-C8	188,1(3)	186,3(3)	187,3(4)	188,4(9) <sup>a</sup>
Si1-C9	190,0(3)	191,4(2)	189,8(5)	190,5(8) <sup>a</sup>
M1-N2	218,6(2)	213,2(2)	206,7(4)	211,7(6)
M1-N1	217,7(2)	212,4(2)	204,5(4)	208,2(7)
M1A-N2	215,3(2)	204,1(2)	203,2(3)	209,7(6)
M1-Me	212,1(3)	205,9(2)	201,9(5)	199,1(9)
M1 ... M1A	291,33(9)	280,9(5)	268,1(1)	287,6(2)
M1-N2-Si	111,3(1)	112,66(8)	111,3(2)	110,8(3)
M1-N2-C6	110,4(2)	108,6(1)	108,8(3)	110,0(4)
Si1-N2-C6	114,7(2)	115,7(1)	114,5(2)	113,6(5)
M1-N2-MA	84,35(8)	84,60(6)	81,7(1)	86,0(2)
N2-M1-N2A	95,66(8)	95,40(6)	98,3(1)	94,0(2)
N2-M1-N1	80,06(9)	80,72(6)	84,2(2)	82,4(2)
N2-M1-Me	129,4(1)	129,63(7)	131,0(2)	119,1(3)
N1-M1-Me	109,7(1)	102,99(8)	105,8(2)	112,4(4)

## 2.5.4 Molekülstruktur von Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)chlorid]-lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran-*O*) (**10**)

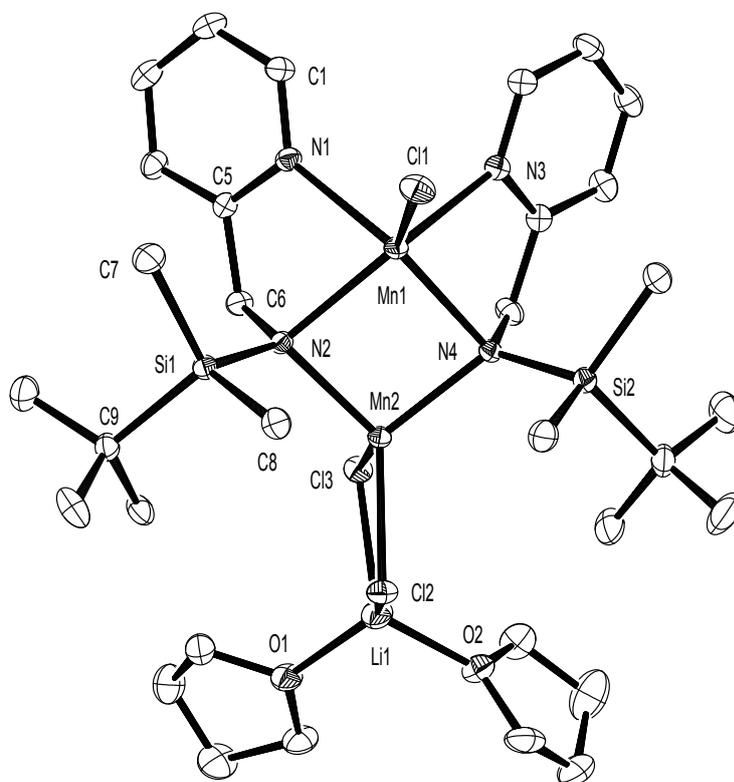


Abbildung 37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **10**. Die thermischen Ellipsoide bilden eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% ab. Wegen der besseren Übersicht wurden vorhandene Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ergänzende Bindungslängen [pm]: N3-Mn1 226,8(3), N4-Mn1 224,3(2), N4-Mn2 211,5(2).

Verbindung **10** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), die Molekülstruktur ist in Abbildung 37 gezeigt, Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Im Komplex **10** koordinieren, ebenso wie im Semi(tetrahydrofuran)lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup>, beide Pyridylgruppen an einem Zentrum, so dass sich innerhalb der dimeren Koordinationsverbindung die beiden Metallionen bezüglich der Koordinationsgeometrien unterscheiden. Das Mn1-Ion ist quadratisch pyramidal umgeben, während das Mn2-Zentrum tetraedrisch koordiniert ist. Die Grundfläche der quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung von Mn1 wird von zwei Pyridylstickstoff-Basen (N1, N3) und zwei verbrückenden Amidgruppen (N2, N4) gebildet. Die Winkel zwischen den Stickstoff-Atomen und dem Mn1-Zentrum sind kleiner als 90°, dabei sind die endocyclischen N3-Mn1-N4- und N1-Mn1-N2-Winkel mit 76,40(8)° und 76,38(8)° kleiner als

die nicht vom 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem eingeschlossenen N2-Mn1-N4- und N1-Mn1-N3-Winkel, die  $88,92(8)^\circ$  und  $87,78(9)^\circ$  betragen. Der Chloridligand (Cl1) ist axial angeordnet. Das Mn1-Zentrum befindet sich oberhalb der von den Stickstoff-Liganden aufgespannten Grundfläche, was zu einem N1-Mn1-Cl1-Winkel von  $104,39(6)^\circ$  führt. Die tetraedrische Umgebung des Mn2-Ions wird von den verbrückenden Amid-Stickstoff-Liganden (N2, N4) und zwei Chloridsubstituenten (Cl3, Cl2) gebildet. Diese beiden Chloridsubstituenten koordinieren zusätzlich verbrückend an ein Lithiumion, dessen tetraedrische Koordinationssphäre durch zwei THF-Moleküle abgesättigt wird. In Verbindung **10** liegt durch die verbrückenden Liganden somit ein Mn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring und ein um ungefähr  $90^\circ$  dazu verdrehter MnLiCl<sub>2</sub>-Ring vor. Die Mn2-N2-Mn1- und der Mn1-N4-Mn2-Winkel von  $87,29(8)^\circ$  und  $87,19(8)^\circ$  lassen erkennen, dass der Mn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring etwas gefaltet ist. Der N2-Mn2-N4-Winkel liegt mit  $95,89(8)^\circ$  zwischen dem im Mn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierring erwarteten rechten Winkel und dem am Mn2 erwarteten Tetraederwinkel. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Strukturen von **6**, **8**, **11**, **12** und **13** ist in **10** der Abstand zum Pyridyl-Stickstoff (N1-Mn1) mit  $226,6(2)$  pm größer als der Abstand zum Amidstickstoff (N2-Mn1 und N4-Mn1), der  $224,0(2)$  pm und  $224,3(2)$  pm beträgt. Die N2-Mn2-Bindung ist mit  $211,4(2)$  pm deutlich kürzer. Im Lithiumchlorid-freien Semi(tetrahydrofuran)-lithium(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup> liegt eine mit Verbindung **10** vergleichbare Anordnung der (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid-Liganden zwischen beiden Lithiumzentren vor. Die N1-Li1- und N2-Li1-Abstände sind mit  $212,3$  pm und  $212,0$  pm etwa gleich groß, der Abstand der Amidgruppe zum zweiten Lithiumzentrum (N2-Li2) ist ebenso wie in **10** mit  $212,0$  pm deutlich verkürzt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **10**. Die Abkürzung (HL)<sup>-</sup> beschreibt den anionischen Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid.

<b>Bindungslängen</b>				
	<b>10</b>		<b>10</b>	
	[Mn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> · LiCl(thf) <sub>2</sub> ]	[Li <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> (thf)] <sup>[56]</sup>		[Mn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> · LiCl(thf) <sub>2</sub> ]
M	Mn <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>		
N1-C1	135,5(4)	137,3	Si1-C7	188,0(3)
N1-C5	133,8(4)	137,0	Si1-C8	185,4(3)
C5-C6	151,3(4)	154,3	Si1-C9	192,5(3)
C6-N2	148,4(4)	149,1	Mn1-Cl1	235,23(9)
N2-Si1	174,0(3)	172,2	Mn2-Cl2	241,30(9)
N1-M1	226,8(2)	212,3	Mn2-Cl3	241,47(9)
N2-M1	224,0(2)	212,0	Cl2-Li1	238,9(6)
N2-M2	211,4(2)	201,5	Cl3-Li1	238,6(6)
<b>Bindungswinkel</b>				
C6-N2-Si1	114,6(2)		N1-Mn1-Cl1	104,39(6)
Si1-N2-Mn2	118,5(1)		N2-Mn2-N4	95,89(8)
Mn2-N2-Mn1	87,29(8)		N4-Mn2-Cl3	109,27(7)
Mn1-N2-C6	104,4(2)		Cl3-Mn2-Cl2	94,65(3)
C6-N2-Mn1	104,4(2)		Cl2-Mn2-N2	124,55(7)
N1-Mn1-N3	87,78(9)		Cl1-Li1-Cl3	96,02(2)
N3-Mn1-N4	76,40(8)		Cl3-Li1-O2	116,9(3)
N4-Mn1-N2	88,92(8)		O2-Li1-O1	104,2(3)
N2-Mn1-N1	76,38(8)		O1-Li1-Cl2	120,1(3)

### 2.5.5 Molekülstruktur von (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan (**16**)

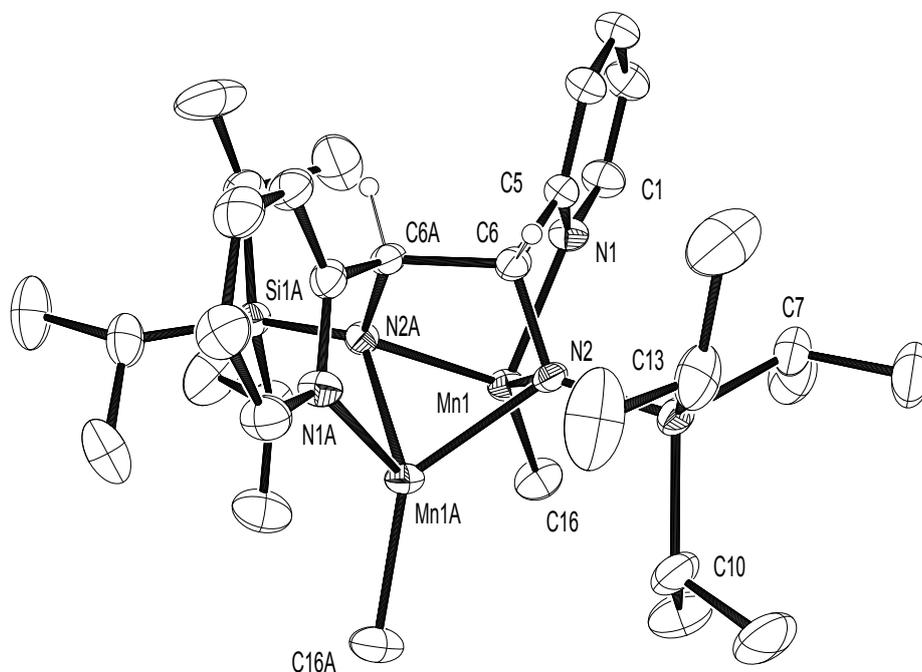


Abbildung 38: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **16**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die durch die  $C_2$ -Symmetrie erzeugten Atome sind mit einem A gekennzeichnet. Die Radien der Wasserstoffatome an C6 bzw. C6A sind willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im untersuchten Einkristall des C-C-Kupplungsprodukts **16** sind die beiden Enantiomere (1*R*,2*R*)- und (1*S*,2*S*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan enthalten. Verbindung **16** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst, die Molekülstruktur ist in Abbildung 38 dargestellt. Die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre der beiden Manganatome wird jeweils von einem Pyridyl-Stickstoffatom (N1 oder N1A) und den beiden Amid-Stickstoffliganden (N2, N2A) sowie einer Methylgruppe (C16 oder C16A) gebildet. Die Amid-Gruppen koordinieren beide Mangan(II)-Zentren und beteiligen sich somit verbrückend an einem stark gefalteten  $Mn_2N_2$ -Vierring, der unterhalb des C-C-gekuppelten Liganden liegt. Die Methylgruppen befinden sich auf der entgegengesetzten Seite. Die Manganionen befinden sich im mit  $75,5(1)^\circ$  spitzen N2-Mn1-N2A-Winkel. Innerhalb des koordinativen Fünfrings beträgt der N1-Mn1-N2-Winkel  $82,01(1)^\circ$ . Der Mn1-N2-Mn1A-Winkel ist mit  $77,9(1)^\circ$  deutlich kleiner als im Magnesiumderivat<sup>[47]</sup>

(83,23(9)°) jedoch etwa gleich groß wie in der Zinkverbindung<sup>[39]</sup> (80,0(1)°). In **16** liegt eine N1-Mn1-Bindung von 216,8(3) pm vor, diese Bindung ist damit länger als die entsprechende Bindung am zweiwertigen Zink (210,9(3) pm)<sup>[39]</sup> und am zweiwertigen Magnesium (210,2(3) pm)<sup>[47]</sup>. Die Mn1-N2-Bindung ist mit 218,6(3) pm um fast 2 pm länger als die koordinative Bindung zum Pyridyl-Stickstoffatom (Mn1-N1: 216,8(3) pm). Der Mn1-N2A-Abstand beträgt 219,0(3) pm und unterscheidet sich damit wenig vom Mn1-N2-Abstand. Die Bindung zum Methylsubstituenten (Mn-C16) ist am zweiwertigen Mangan mit 210,8(4) pm etwa genauso lang wie am zweiwertigen Magnesium<sup>[47]</sup> (209,7(4) pm), dies kann mit einem ähnlichen Verhältnis zwischen Ionenradius und Ladung in tetraedrischer Koordinationsumgebung erklärt werden ( $\text{Mg } 2:71 \text{ pm} = 0,028 \text{ pm}^{-1}$ ,  $\text{Mn } 2:80 = 0,025 \text{ pm}^{-1}$ )<sup>[80]</sup>, die vergleichbare Bindung zum zweiwertigen Zinkion, ist mit 195,1(4) pm<sup>[39]</sup> deutlich kürzer. Der transannulare Mn1  $\cdots$  Mn1A-Abstand liegt bei 275,0(1) pm und ist damit größer als der Zn1  $\cdots$  Zn1A-Abstand (272,78(9) pm)<sup>[39]</sup>. Die neu geknüpfte C-C-Bindung in **16** ist 156,4(7) pm lang und damit etwa 3 pm kürzer als die entsprechende Einfachbindung im Zinkderivat (159,8(6) pm)<sup>[39]</sup> und im Magnesiumderivat (159,9(5) pm)<sup>[47]</sup>. In der von *Westerhausen* et al. beschriebenen Zinnverbindung<sup>[46]</sup> [1,2-Dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethan]zinn(II) liegt im *R,R*- und *S,S*-Enantiomer eine Einfachbindung von 157,1(3) pm vor, im *R,S*-Isomer ist die Bindung auf 159,3(4) pm aufgeweitet. In der von *Olbert*<sup>[50]</sup> beschriebenen Bleiverbindung Tris(tetrahydrofuran)-natrium-[(diphenylphosphanyl)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(diphenylphosphanyl-amido)ethan]plumbat(II) liegt eine vergleichsweise kurze neu geknüpfte Einfachbindung von 156,5(7) pm vor. Die in Abbildung 12 gezeigte und von *Kutlescha* et al. beschriebene Iridiumverbindung<sup>[34]</sup> weist eine Einfachbindung von 159,7 pm auf. In der von *Baker* et al. beschriebenen und in Abbildung 11 gezeigten Galliumverbindung<sup>[32]</sup>, in der der 1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-diaminoethan-Ligand in der meso-Form vorliegt, beträgt die Länge der neu geknüpften Einfachbindung 160,3(5) pm und ist somit mit der ebenfalls in der meso-Form vorliegenden Zinnverbindung vergleichbar. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in der von *Olbert* beschriebenen Bleiverbindung<sup>[50]</sup> und im zweikernigen C-C-Kupplungsprodukt **16** mit 156,5(7) pm und 156,4(7) pm die kürzesten in diesem System bekannten Einfachbindungen vorliegen.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **16**, die den C-C-gekoppelten Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan ( $L^{ox1}_2$ )<sup>2-</sup> enthält.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	134,5(5)	Si1-C10	190,1(4)
N1-C5	134,5(5)	Si1-C13	188,8(5)
C5-C6	154,3(6)	Mn1-N1	216,8(3)
C6-C6A	156,4(7)	Mn1-N2	218,6(3)
N2-C6	148,2(4)	Mn1-N2A	219,0(3)
N2-Si1	173,0(3)	Mn1-C16	210,8(4)
Si1-C7	188,8(5)	Mn1 ... Mn1A	275,0(1)
<b>Bindungswinkel</b>			
N2-Mn1-N2A	75,5(1)	Mn1-N2-Mn1A	77,9(1)
N1-Mn1-N2	82,0(1)	Si1-N2-C6	118,3(2)
C16-Mn1-N2	134,8(4)	C6-N2-Mn1A	106,8(2)
C16-Mn1-N2A	134,3(2)	Si1-N2-Mn1	127,7(2)
C16-Mn1-N1	119,8(2)	Si1-N2-Mn1A	122,8(2)

### 2.5.6 Strukturmotiv von $\mu_2$ -Oxido-bis[bromo(1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)ethan)-dimangan(II)] (14)

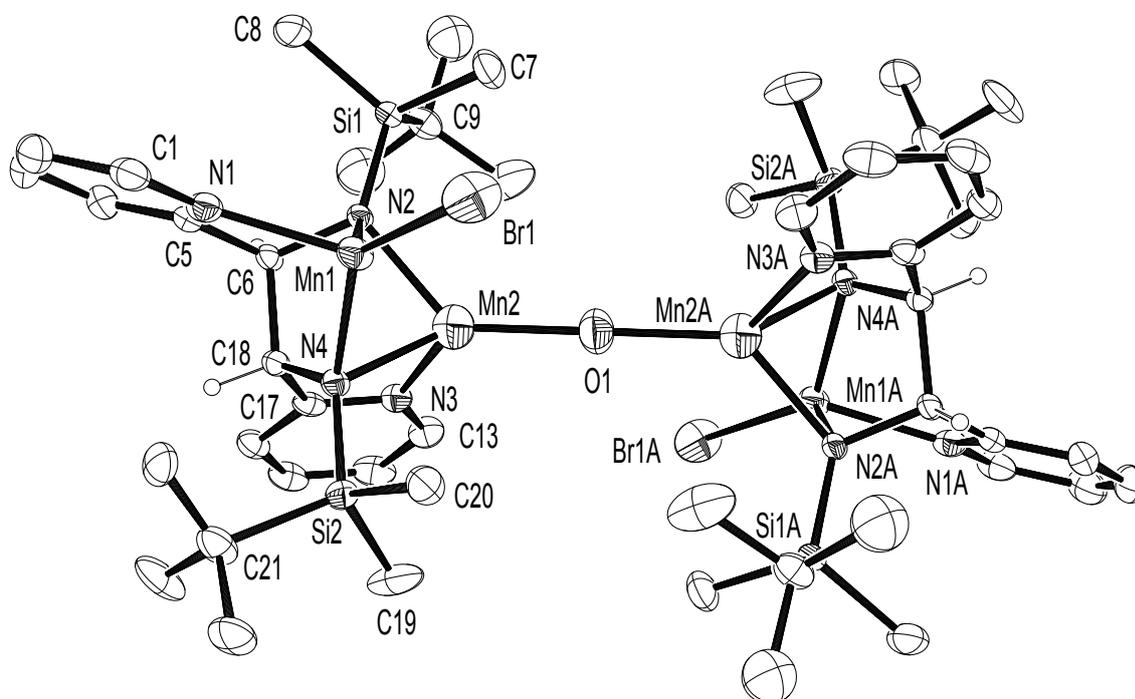


Abbildung 39: Strukturmotiv und Nummerierungsschema von Verbindung **14**. Die durch das Inversionszentrum erzeugten Atome sind mit einem A gekennzeichnet. Die Radien der Wasserstoffatome an C6 und C18 sind willkürlich dargestellt, weitere Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Verbindung **14** kristallisiert in Form von schwach gelben nadelförmigen Kristallen aus Diethylether in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14); ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Im Kristall ist sowohl das (1*S*,2*S*)- als auch das (1*R*,2*R*)-Enantiomer des *N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-di(*tert*-butyldimethylsilylamido)ethans enthalten. Die zweite Molekülhälfte wird durch ein Inversionszentrum erzeugt, das sich am Ort des linear verbrückenden Sauerstoffatoms (O1) befindet (siehe Abbildung 39). An der verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre der Manganionen beteiligen sich jeweils ein Pyridyl-Stickstoffatom (N1 oder N3) und die beiden Amid-Gruppen (N2 und N4) des C-C-gekuppelten Liganden. Das Mn1-Zentrum wird koordinativ durch ein Bromid-Ion abgesättigt. Das Mn2-Zentrum wird zusätzlich durch das Sauerstoffatom (O1) koordiniert. Die Amid-Gruppen verbrücken beide Manganionen und bilden so einen stark gefalteten  $Mn_2N_2$ -Vierring. Meng et al.<sup>[87]</sup> beschreiben im  $\mu$ -Oxido-bis{chlorido[tris(2-pyridylmethyl)amin]mangan(III)}-bis(hexafluorophosphat) ebenfalls einen  $180^\circ$  Winkel zwischen

zwei Sauerstoff-verbrückten Manganzentren und fanden eine 180,34(5) pm lange Mn1-O1-Bindung (siehe Abbildung 40 links). *Goodson et al.*<sup>[88]</sup> beschreiben im zweikernigen kationischen Komplex Bis( $\mu$ -oxo)bis[*N,N*-bis((6-methylpyrid-2-yl)methyl)-*N*-2-pyridylmethylamin)dimangan(III)-nitrat einen Mangan-Sauerstoff-Abstand von 181,8(9) pm (Mn O1) und 184,1(6) pm (Mn-O1A) zu den beiden verbrückenden Sauerstoffatomen (siehe Abbildung 40 rechts). Die Längen der Mn2-O1-Bindung in der Koordinationsverbindung **14** beträgt 209,5(2) pm. Diese Bindung ist damit länger als die von *Meng et al.*<sup>[87]</sup> und *Goodson et al.*<sup>[88]</sup> beschriebenen Mangan(III)-Sauerstoff-Distanzen, was sich durch den im Vergleich zum dreiwertigen Mangan größeren Ionenradius der vorliegenden Mangan(II)-Zentren erklären lässt. Die Länge der neu geknüpften Einfachbindung in **14** beträgt 158,1(1) pm, in Verbindung **16** liegt mit 156,4(7) pm eine etwas kürzere C-C-Bindung vor.

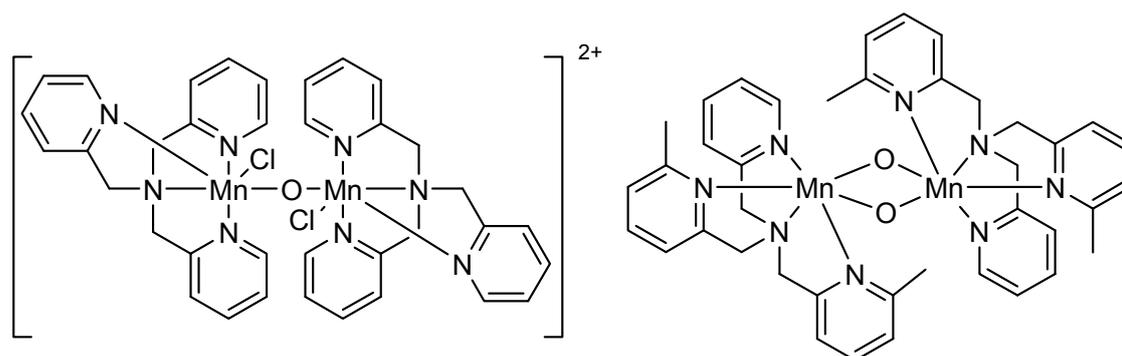


Abbildung 40: Die von *Meng et al.*<sup>[87]</sup> und *Goodson et al.*<sup>[88]</sup> beschriebenen Sauerstoff-verbrückten Manganverbindungen.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **14**, in der der C-C gekuppelte Ligand (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)-1,2-dipyridylethan (L<sup>ox1</sup><sub>2</sub>)<sup>2-</sup> vorliegt.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	134(1)	N3-C13	134(1)
N1-C5	135(1)	N3-C17	139(1)
C5-C6	153(1)	C17-C18	150(1)
C6-C18	158(1)		
N2-C6	148,8(9)	N4-C18	146,4(9)
Si1-N2	171,5(6)	Si2-N4	172,6(7)
Si1-C7	187(1)	Si2-C19	190(1)
Si1-C8	188(1)	Si2-C20	188(1)
Si1-C9	191,2(9)	Si2-C21	191(1)
N1-Mn1	217,5(8)	N4-Mn2	210,6(7)
N2-Mn1	215,3(6)	N3-Mn2	221,5(8)
N4-Mn1	212,6(6)	N2-Mn2	211,7(7)
Mn1-Br1	260,3(2)	Mn2-O1	209,5(2)
Mn1 ... Mn2	264,9(3)		
<b>Bindungswinkel</b>			
N4-Mn1-N2	76,5(2)	N4-Mn2-N2	77,7(3)
N2-Mn1-N1	81,6(3)	N4-Mn2-N3	82,1(3)
Si1-N2-Mn1	124,5(3)	Si2-N4-Mn2	119,2(3)
Mn2-N2-Mn1	76,7(2)	Mn1-N4-Mn2	77,5(2)
Si1-N2-Mn2	123,5(3)	Si2-N4-Mn1	123,8(3)
C6-N2-Si1	120,8(5)	C18-N4-Si2	122,3(5)
N1-Mn1-Br1	123,6(2)	Mn2-O1-Mn2A	180

### 2.5.7 Molekülstruktur von Bis[(2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (**15**)

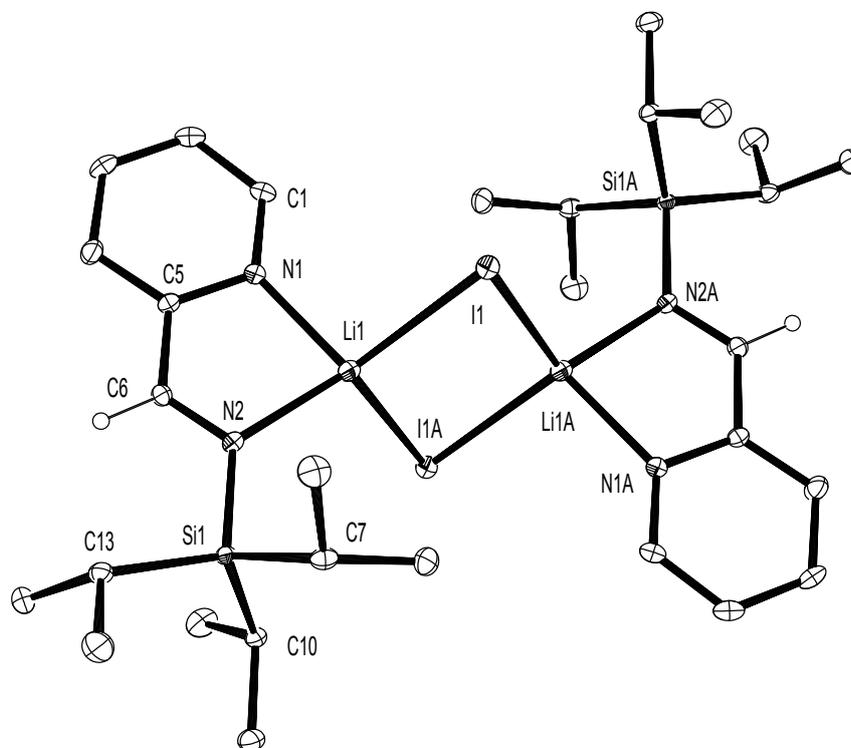


Abbildung 41: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **15**. Die Thermal-ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Vorhandene Wasserstoffatome sind, bis auf das Wasserstoffatom am C6, zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die dimere Verbindung Bis[(2-pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (**15**) kristallisiert in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), die dimere Struktur ist in Abbildung 41 gezeigt, Bindungslängen und -winkel können Tabelle 8 entnommen werden. Zum strukturellen Vergleich kann das zuvor schon erwähnte dimere Semi(tetrahydrofuran)lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid<sup>[56]</sup> herangezogen werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel wurden in Tabelle 8 übernommen. Im Gegensatz zum Lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid, in dem ein tetraedrisch umgebenes  $sp^3$ -hybridisiertes Amidstickstoffatom (N2) vorliegt, ist im Koordinationsdimer **15** ein trigonal planares  $sp^2$ -hybridisiertes N2-Atom vorhanden. Die im Imin-Derivat **15** vorliegende N2-C6-Doppelbindung ist mit 126,8(3) pm im Vergleich zu der, in der literaturbekannten Amid-Verbindung<sup>[56]</sup> vorliegenden Einfachbindung (N2-C6 149,1 pm) deutlich verkürzt. Bei Betrachtung der das N2-Atom einschließenden Winkel fällt auf, dass der innerhalb des von

Liganden eingeschlossenen Fünfrings liegende C6-N2-Li1-Winkel ist mit  $107,2(3)^\circ$  deutlich kleiner als  $120^\circ$ . Die Li1-N2-Si1- und Si1-N2-C6-Winkel sind mit  $129,8(6)^\circ$  und  $123,0(2)^\circ$  im Gegenzug vergrößert. Die C5-C6-Einfachbindung ist mit  $148,1(3)$  pm ebenfalls etwas verkürzt, dies kann ebenfalls durch einen höheren s-Orbitalanteil, aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung des C6-Atoms in **15**, erklärt werden. Die Si1-N2-Bindung im Neutral-liganden **15** beträgt  $178,2(2)$  pm und ist damit länger als in der Amid-Verbindung, dies kann mit einer geringer ausgeprägten negativen Hyperkonjugation des freien Elektronen-paars am Stickstoffatom in die  $\sigma^*(\text{Si-C})$ -Bindung des Silylsubstituenten begründet werden, weil das Iminstickstoffatom im Vergleich zum Amidstickstoff keine negative Ladung und damit eine geringere Elektronendichte aufweist.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [ $^\circ$ ] von Verbindung **15**. Die Abkürzung (HL) beschreibt den Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid. Die Abkürzung ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> beschreibt das Imin (2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin.

<b>Bindungslängen</b>				
	<b>15</b>		<b>15</b>	
	[Li <sub>2</sub> I <sub>2</sub> {(L <sup>ox2</sup> ) <sup>0</sup> } <sub>2</sub> ]	[Li <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> (thf)] <sup>[56]</sup>		[Li <sub>2</sub> I <sub>2</sub> {(L <sup>ox2</sup> ) <sup>0</sup> } <sub>2</sub> ]
N1-C1	133,6(3)	137,3	Si1-C7	188,3(3)
N1-C5	135,1(3)	137,0	Si1-C10	187,6(2)
C5-C6	148,1(3)	154,3	Si1-C13	190,1(2)
N2-C6	126,8(3)	149,1	Li1-I1	276,8(5)
Si1-N2	178,2(2)	172,2		
Li1-N1	203,4(5)	212,3		
Li1-N2	210,5(4)	212,0		
<b>Bindungswinkel</b>				
	<b>15</b>		<b>15</b>	
Li1-N2-Si1	129,6(2)		N2-C6-C5	122,7(2)
Si1-N2-C6	123,0(2)		N2-Li1-N1	83,6(2)
C6-N2-Li1	107,2(2)		I1-Li1-I1A	108,7(1)

### 2.5.8 Molekülstruktur von [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (17)

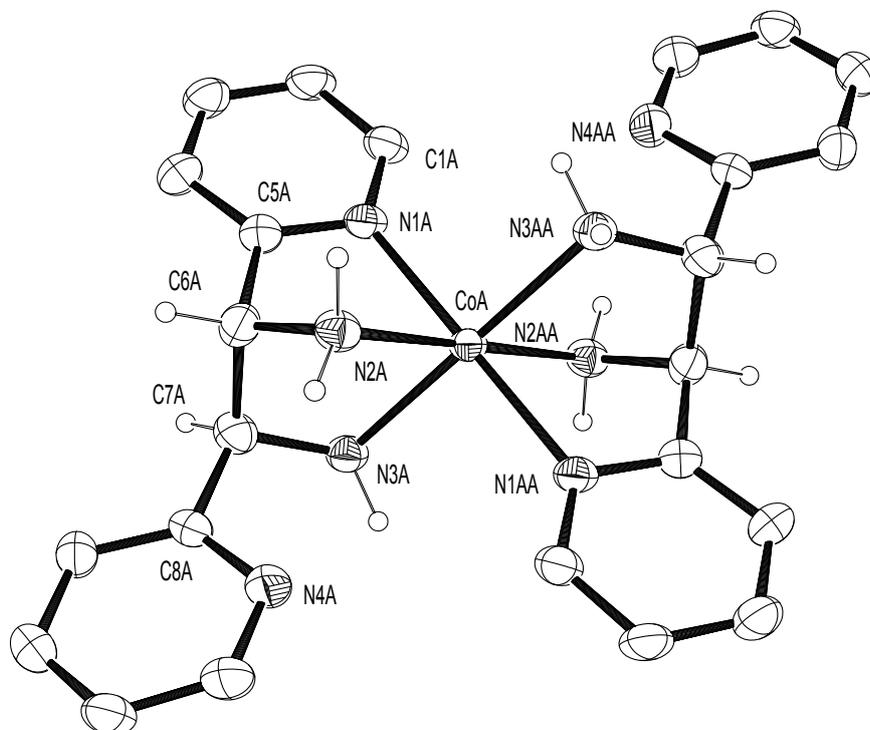


Abbildung 42: Struktur und Nummerierungsschema des in Verbindung **17** enthaltenen [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]. Die Schwingungsellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Radien der Wasserstoffatome am C6A, C7A, N2A und N3A wurden willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome, das Tetrachlorokobaltat(II)-Anion und das in der Elementarzelle vorhandene Methanol-Molekül wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

An der verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung des kationischen Komplexes **17** beteiligen sich ein (1*S*,2*S*)- und ein (1*R*,2*R*)-Isomer des *N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan-Liganden ( $H_4L^{ox1}_2$ ). Innerhalb eines Enantiomers von ( $H_4L^{ox1}_2$ ) koordinieren beide Aminfunktionen (N2A, N3A) und ein Pyridyl-Stickstoffatom (N1A) am Kobalt(II)-Zentrum, der zweite vorhandene Pyridyl-Ring beteiligt sich nicht an der Koordination (siehe Abbildung 42). Innerhalb des Komplexes **17** sind sowohl die Pyridyl-Substituenten als auch die Amid-Gruppen *trans*-ständig angeordnet. Der Bindungsabstand zum  $sp^2$ -hybridisierten Pyridyl-N1A-Atom beträgt 214,3(4) pm und ist damit kürzer als die Abstände der  $sp^3$ -hybridisierten Amingruppen zum Kobaltzentrum (CoA-N2A 215,6(4) pm und CoA-N3A 215,9(4) pm). Im Tetrachlorokobaltat(II)-Anion<sup>[89,90]</sup> ist das Kobaltzentrum verzerrt tetraedrisch umgeben. Das in der Elementarzelle von **17** enthaltene Molekül

Methanol bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Chloridliganden des  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  Anions aus und bewirkt so dessen Verzerrung.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **17**, die den C-C-gekoppelten unsilylierten Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) enthält.

<b>Bindungslängen</b>			
CoA-N1A	214,3(4)	Co3A-Cl1	225,1(1)
CoA-N2A	215,6(4)	Co3A-Cl2	229,5(1)
CoA-N3A	215,9(4)	Co3A-Cl3	226,7(1)
		Co3A-Cl4	229,4(3)
<b>Bindungswinkel</b>			
N1A-CoA-N2A	77,0(2)	Cl1-Co3A-Cl2	108,71(6)
N2A-CoA-N3A	78,5(2)	Cl2-Co3A-Cl4	104,39(5)
N1A-CoA-N3A	85,5(2)	Cl4-Co3A-Cl3	104,67(5)
N1A-CoA-N3AA	94,6(2)	Cl3-Co3A-Cl1	113,60(5)
N1A-CoA-N1AA	180		

Der Vergleich der in Verbindung **16** vorliegenden silylierten anionischen Liganden ( $\text{L}^{\text{ox}1}_2$ )<sup>2-</sup> mit dem neutralen unsilylierten Liganden ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) des Komplexes **17** zeigt kaum Unterschiede bezüglich Bindungslängen innerhalb des Ligandensystems (siehe Tabelle 10). Nur die bei der C-C-Kupplung entstandene Einfachbindung ist in **17** mit 154,1(7) pm noch etwas kürzer als in Verbindung **16**, in der mit 156,4(7) ebenfalls eine sehr kurze durch die C-C-Kupplung entstandene Einfachbindung vorliegt.

Tabelle 10: Vergleich der Bindungslängen [pm] innerhalb des C-C-gekuppelten 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems ( $L^{\text{ox}1}_2$ )<sup>2-</sup> und ( $H_4L^{\text{ox}1}_2$ ) von Verbindung **16** und **17**. Die Abkürzung ( $L^{\text{ox}1}_2$ )<sup>2-</sup> beschreibt im Fall von **16** das Amid (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan. In Verbindung **17** beschreibt die Abkürzung ( $H_4L^{\text{ox}1}_2$ ) das Amin (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diamioethan.

Bindungslängen		
	<b>16</b>	<b>17</b>
	[Mn <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> (L <sup>ox1</sup> <sub>2</sub> )]	[Co(H <sub>4</sub> L <sup>ox1</sup> <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][CoCl <sub>4</sub> ]
M	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
N1A-C1A	134,5(5)	133,4(6)
N1A-C5A	134,5(5)	134,4(6)
C5A-C6A	154,3(6)	153,1(7)
C6A-C7A	156,4(7)	154,1(7)
C7A-C8A	154,3(6)	153,3(7)
N4A-C8A	134,5(5)	135,2(7)
N4A-C12A	134,5(5)	134,6(7)
N2A-C6A	148,2(4)	148,4(6)
N3A-C7A	148,2(4)	149,3(7)

## 2.6 Spektroskopische Charakterisierung

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Verbindungen **1a**<sup>[45]</sup>, **5**<sup>[43,44]</sup>, **8** und **9** sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Nummerierung des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems kann Abbildung 43 entnommen werden. Die Protonen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems und der *tert*-Butylgruppe des Silylsubstituenten erfahren in Verbindung **8** durch die Deprotonierung und Komplexierung des Zinkions im Vergleich zu **1a** eine Tieffeldverschiebung, die entsprechenden <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale von **8** sind ebenfalls tieffeldverschoben, abgesehen vom Kohlenstoffatom C1, das im Vergleich zu **1a** zu hohem Feld verschoben ist. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale der Methylgruppen des Silylsubstituenten sind im Vergleich zu **1a** (0,08 ppm) zu -0,28 ppm und -0,32 ppm hochfeldverschoben und im Gegensatz zu **1a** nicht mehr magnetisch äquivalent. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kann je ein Signal für jede der beiden Methylgruppen beobachtet werden (bei -3,0 ppm und -5,0 ppm), das kann damit erklärt werden, dass im Koordinationsdimer **8** die Rotation um die Si-N-Bindung eingeschränkt und die magnetische Äquivalenz damit aufgehoben ist. In

Verbindung **5** lassen sich analoge Effekte beobachten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der beiden Methylgruppen sind im Vergleich zu **1a** zu  $-0,03$  ppm und  $-0,16$  ppm hochfeldverschoben. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich ebenfalls zwei breite Signale für die magnetisch nicht mehr äquivalenten Methylgruppen des Silylsubstituenten beobachten (bei  $-0,03$  ppm und  $-0,16$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, bei  $-3,3$  ppm und  $-5,0$  ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum). Laut denen von Koch et al. in  $[\text{D}_8]$ Toluol durchgeführten dynamischen  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen liegt die Koaleszenztemperatur bei 310 K; erst bei 280 K konnten scharfe getrennte Signale beobachtet werden<sup>[43]</sup>.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Zink(II)chlorid-Addukts **9** sind im Vergleich zu **1a** durch die Koordination des Zink(II)chlorids tieffeldverschoben, dieser Effekt ist auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Besonders das NH-Signal wird von 1,17 ppm (in **1a**) um ungefähr 1,3 ppm tieffeldverschoben (zu 2,45 ppm in **9**). Das Dublett der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von **1a** weist eine Kopplungskonstante von 8,0 Hz auf ( $^3\text{J}(\text{CH},\text{NH})$ -Kopplung). In Verbindung **9** wird das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ebenfalls durch das am Stickstoffatom vorhandene Proton aufgespalten, wobei die Kopplungskonstante der  $^3\text{J}(\text{CH},\text{NH})$ -Kopplung nun 7,6 Hz beträgt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der dimeren Verbindung **8** sind durch die nun nicht mehr magnetisch äquivalenten Protonen der Methylengruppe zu zwei Dubletts aufgespalten, die sich bei 4,51 ppm und 5,06 ppm befinden. Beide Wasserstoffatome koppeln miteinander, was sich am vorliegenden Dacheffekt und den identischen Kopplungskonstanten von 19,6 Hz zeigt ( $^2\text{J}(\text{H}\alpha,\text{H}\beta)$ -Kopplung). In der homoleptischen Verbindung **5** sind die beiden Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe magnetisch äquivalent, sodass ein Singulett bei 4,65 ppm resultiert.

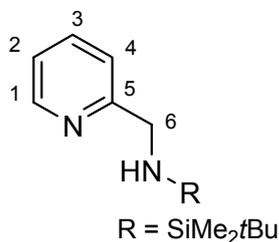


Abbildung 44: Nummerierungsschema der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems zur Zuordnung der Kernresonanzsignale.

Tabelle 11:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **1a**<sup>[45]</sup>, **5**<sup>[43,44]</sup> und **8**. Die Verbindungen wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und bei Raumtemperatur vermessen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm, die zugeordneten Fragmente sind in Klammern angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte über zweidimensionale NMR-Experimente (H,H-COSY, HSQC und HMBC). Die Abkürzung (H<sub>2</sub>L) beschreibt den Liganden (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin **1a**. Mit der Abkürzung (HL)<sup>-</sup> wird die deprotonierte Form (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid beschrieben.

	<b>1a</b> (H <sub>2</sub> L)	<b>5</b> [Zn(HL) <sub>2</sub> ]	<b>8</b> [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	<b>9</b> [ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L)]
<b><math>^1\text{H}</math></b>				
$\delta(\text{H1})$	8,43 d	8,18 d	8,59 d	8,50 d
$\delta(\text{H3})$	7,60 dt	7,76 dt	8,00 t	7,77 t
$\delta(\text{H4})$	7,35 d	7,38 d	7,58 d	7,44 d
$\delta(\text{H2})$	7,08-7,05 m	7,20 td	7,52 t	7,27 t
$\delta(\text{CH}_2)$	4,08 d	4,65 s	5,06 d 4,51 d	4,14 d
$\delta(\text{NH})$	1,17 s	-	-	2,45 s
$\delta(\text{CCH}_3)$	0,89 s	0,94 s	0,99 s	0,97 s
$\delta(\text{SiCH}_3)$	0,08 s	0,03 s	-0,28 s	0,19 s
$\delta(\text{SiCH}_3)$	-	-0,16 s	-0,32 s	-
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>				
$\delta(\text{C5})$	163,3	167,1	164,9	164,9
$\delta(\text{C1})$	148,5	146,6	147,7	148,9
$\delta(\text{C3})$	135,5	138,2	140,8	140,8
$\delta(\text{C2})$	120,8	122,4	124,2	124,2
$\delta(\text{C4})$	120,3	122,9	123,8	123,8
$\delta(\text{CH}_2)$	47,9	55,1	52,6	48,5
$\delta(\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$	20,2	28,2	28,6	26,8
$\delta(\underline{\text{C}}\text{CH}_3)$	18,0	28,0	21,1	19,2
$\delta(\text{SiCH}_3)$	-3,5	-3,3	-3,0	-5,1
$\delta(\text{SiCH}_3)$	-	-5,0	-5,0	-

## 2.7 Redoxreaktionen der (2-Pyridylmethyl)amin-Liganden mit Eisen(III)-Verbindungen

### 2.7.1 Einleitung

*Bradley et al.* beschrieben 1976, dass Dialkylamid-Komplexe des dreiwertigen Eisens nicht beständig sind, sondern Zersetzungsreaktionen unter Bildung der entsprechenden  $\beta$ -Diketiminat-Verbindungen eingehen<sup>[91]</sup>. *Ostermeier* und Mitarbeiter<sup>[92]</sup> berichteten 2007 über die in Abbildung 45 gezeigte Oxidation des Liganden 1,4-Bis(2-pyridylmethyl)piperazin in der Koordinationssphäre des dreiwertigen Eisens. Die Autoren beobachteten die Reduktion eines wesentlichen Teils des eingesetzten Eisen(III)chlorids sowie die Oxidation des Ligandensystems.

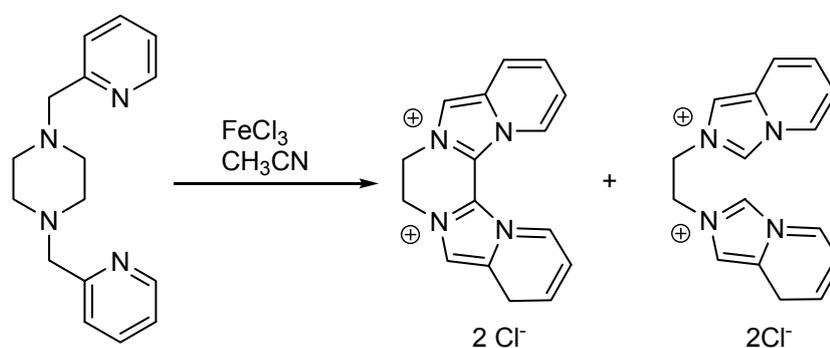


Abbildung 45: Oxidation von 1,4-Bis(2-pyridylmethyl)piperazin in der Koordinationssphäre von Eisen(III)-chlorid.

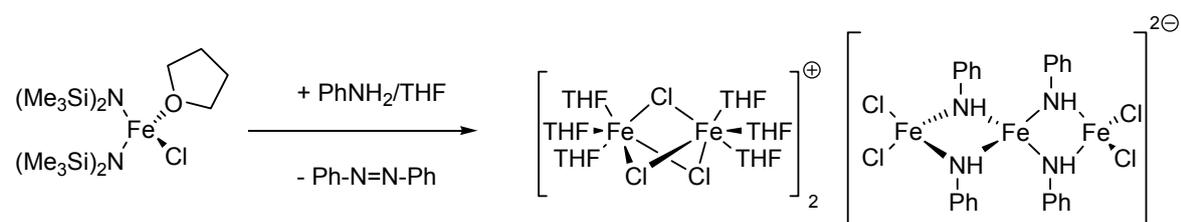


Abbildung 46: Oxidation von Anilin unter Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II).

*Duncan et al.*<sup>[68]</sup> beschrieb 2003 die Oxidation des primären Amins Anilin durch Bis[(trimethylsilyl)amido]-eisen(III)chlorid(tetrahydrofuran-*O*) ( $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ ) unter Reduktion des vorliegenden Eisen(III) zu Eisen(II). Die in Abbildung 46 dargestellte Reaktion wurde in THF durchgeführt, das Schema berücksichtigt nur die in THF löslichen Produkte. Da die Autoren auch unlösliche Nebenprodukte erhielten, konnte die Stöchiometrie der Reaktion nicht aufgeklärt werden. Während der Reaktion wird Anilin depro-

niert und unter Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) zu Diphenyldiimin oxidiert. *Duncan* und Mitarbeiter<sup>[93]</sup> konnten unter Verwendung von *tert*-Butylamin zweikernige Eisen(II)-Verbindungen synthetisieren, die als Ausgangssubstanzen für vierkernige Eisen-Stickstoff-Cluster genutzt werden können.

### 2.7.2 Redoxreaktionen der (Trialkylsilyl)(2-pyridylmethyl)amin-Liganden mit Eisen(III)-Verbindungen

Die dunkelrote Eisen(III)-Verbindung  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  kann durch Salzmetathese aus Eisen(III)chlorid und Lithium- oder Natrium-bis(trimethylsilyl)amid synthetisiert werden<sup>[68]</sup>. Das Edukt Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ist jedoch ungeeignet, weil entstehendes Lithiumchlorid selbst durch Umkristallisation aus Pentan nicht abgetrennt werden kann<sup>[68]</sup>. Die (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amin-Liganden **1a-d** reagieren mit  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  unter Deprotonierung und Oxidation des Ligandensystems, dabei konnte sowohl die Amid-Form der Liganden  $(\text{HL})^-$  als auch die oxidierte Form  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  als Reaktionsprodukt isoliert werden. Während der Reaktion werden die eingesetzten Eisen(III)-Ionen zum Eisen(II) reduziert. Sowohl die Amid-Form des Liganden  $(\text{HL})^-$  als auch die oxidierte Form  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  können am zweiwertigen Eisen koordiniert als Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] **6a-d** und (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid **18a-d** isoliert werden (siehe Abbildung 47).

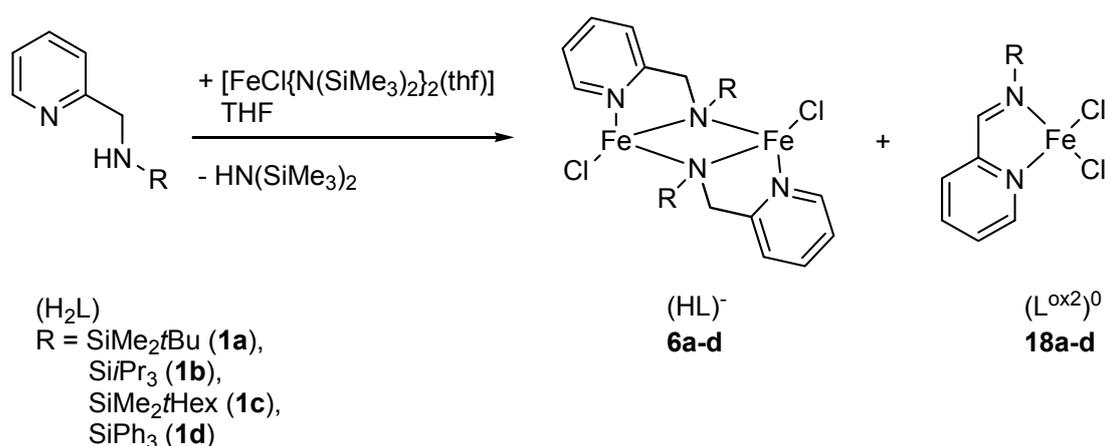


Abbildung 47: Umsetzung der (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amine **1a-d** mit der Eisen(III)-Verbindung  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ .

Bisher konnten keine Eisen(III)-Verbindungen der (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amid-Liganden isoliert werden, in denen das *N*-silylsubstituierte Ligandensystem in depro-

tonierter Form  $(HL)^-$  vorliegt. Ebenso war es bisher nicht möglich über den in Abbildung 47 gezeigten Syntheseweg die C-C-gekuppelten  $(1S,2S)$ - und  $(1R,2R)$ - $N,N'$ -Dipyridyl-1,2-di(triorganylsilylamido)ethan-Liganden  $(L^{ox1})_2^{2-}$  unter Reduktion des eingesetzten dreiwertigen Eisens zu Eisen(0) zu isolieren. Bezogen auf die Menge des eingesetzten Edukts  $[FeCl\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]$  lassen sich die Komplexe **6a** und **6b** mit einer Ausbeute von 43% und 22% und die Verbindungen **6c** und **6d** mit einer Ausbeute von 18% und 36% mikrokristallin isolieren, wenn eine 1:1 Stöchiometrie zwischen den Edukten  $[FeCl\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]$  und **1a-d** gewählt wird. Die (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amineisen(II)dichloride lassen sich mit einer Ausbeute von 9% (**18a**), 18% (**18b**) und 10% (**18c**) kristallin aus der Reaktionsmischung gewinnen. Die Ausbeutebestimmung ist für Verbindung **18d** nicht möglich, da die Koordinationsverbindungen **6d** und **18d** gemeinsam kristallisieren.

Die zweikernigen Amid-Komplexe **6a-d** und die Imin-Verbindungen **18a-d** lassen sich einerseits über die in Abbildung 47 gezeigte Methode ausgehend von der Eisen(III)-Verbindung  $[FeCl\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)]$  darstellen. Ein weiterer Syntheseweg eröffnet sich durch die Umsetzung der homoleptischen Amid-Komplexe Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amid] **3a-d** mit Eisen(III)chlorid (siehe Abbildung 48).

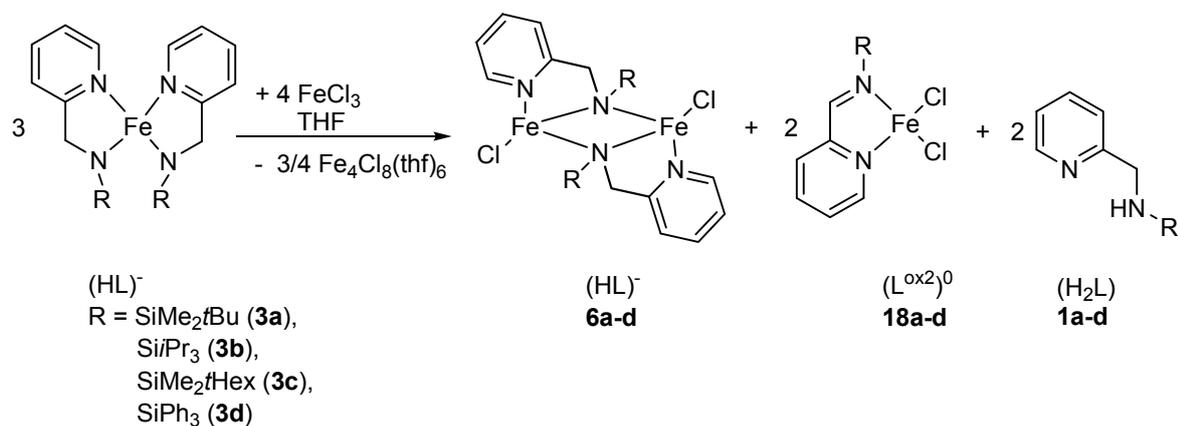


Abbildung 48: Darstellung der (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amineisen(II)dichloride **18a-d** durch Umsetzung der homoleptischen Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amide] **3a-d** mit Eisen(III)-chlorid.

Die Verbindungen **3a-d** wurden nach dem in Abbildung 24 gezeigten Syntheseweg A aus Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] und den entsprechenden (2-Pyridylmethyl)-(triorganylsilyl)aminen **1a-d** hergestellt. Die Verbindungen **3a** und **3d** konnten durch Kristallisation isoliert und anschließend charakterisiert werden<sup>[43,83]</sup>. Die Komplexe **3b** und **3c**

wurden *in situ* erzeugt und darauf folgend mit Eisen(III)chlorid umgesetzt. Neben den Koordinationsverbindungen **6a-d** und **18a-d** wurde der Eisen(II)-Cluster  $\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6$ <sup>[94]</sup> in Form von farblosen würfelförmigen Kristallen isoliert und anhand der Zellkonstanten (a: 1044,9(3) pm, b: 1089,3(4) pm, c: 993,9(3) pm,  $\alpha$ : 111,75(2)°,  $\beta$ : 97,42(3)°,  $\gamma$ : 63,47(2)°, Raumgruppe:  $\text{P}\bar{1}$  (Nr. 2) kristallographisch identifiziert<sup>[94]</sup>. Auch nach der in Abbildung 48 dargestellten Synthesemethode konnten keine (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amid-Komplexe des dreiwertigen Eisens isoliert werden. Die eingesetzten Eisen(III)-Ionen wurden zur zweiwertigen Stufe reduziert und der in **3a-d** vorliegende Amid-Ligand  $(\text{HL})^-$  wurde teilweise zum Imin-Ligand  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  oxidiert. Kristalline Reaktionsprodukte ließen sich besonders gut im Rahmen eines Diffusionsexperiments mit dem Liganden **1d** erhalten, wobei eine 2:1:2 Stöchiometrie zwischen **1d**, der Eisen(II)-Vorläuferverbindung  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  und Eisen(III)chlorid gewählt wurde. Die Ausbeutebestimmung gelang jedoch nicht, da Verbindung **6d** neben **18d** und dem Cluster  $\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6$  kristallisierte und nicht in ausreichender Reinheit abgetrennt werden konnte.

Bei der in Abbildung 48 gezeigten Reaktion zwischen den homoleptischen Eisen(II)-Komplexen **3a-d** und Eisen(III)chlorid könnte als Intermediat eine zweikernige Koordinationsverbindung entstehen, in der sowohl Eisen(II) als auch Eisen(III) vorliegt. Ein Strukturvorschlag dieser gemischtvalenten Verbindung ist in Abbildung 49 wieder gegeben.

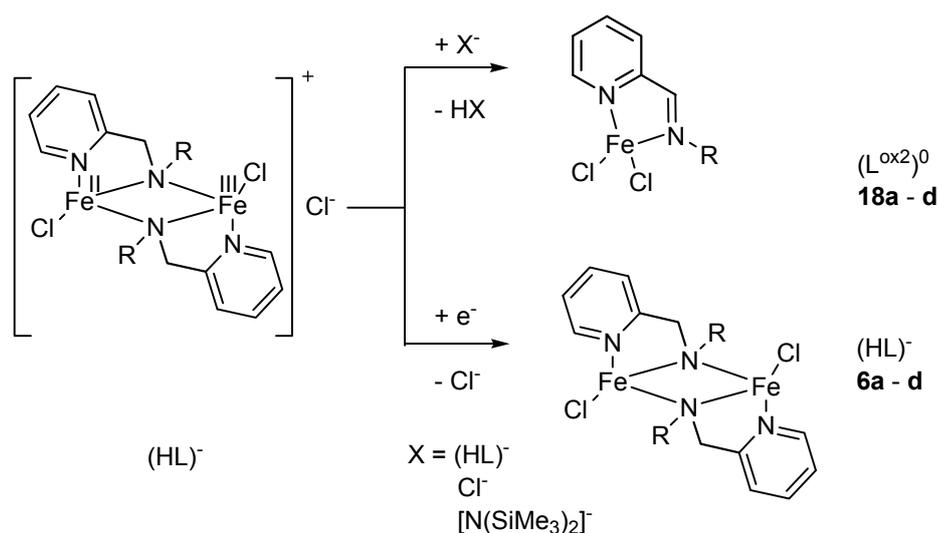


Abbildung 49: Das postulierte gemischtvalente Intermediat, das ein Eisen(II)-Zentrum und ein Eisen(III)-Zentrum enthalten könnte und eine Zwischenstufe bei der auftretenden Reduktion des dreiwertigen Eisens und der Oxidation des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems bilden könnte.

In dieser Verbindung könnte der von **3a-d** stammende Amid-Ligand (HL)<sup>-</sup> enthalten sein und ein zusätzlicher Chloridligand könnte die Elektroneutralität herstellen. Die Deprotonierung der Methylen- und Methyleneinheit des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems wurde bisher durch die starken Basen Methyllithium und Dimethylmagnesium erreicht<sup>[46,47,56]</sup> (siehe Abbildung 22) und führt zum Dianion (L)<sup>2-</sup>. Die Abgabe von zwei Elektronen ergibt formal das Imin (L<sup>ox2</sup>)<sup>0</sup> (siehe Abbildung 8). Eine Redoxreaktion, im in Abbildung 49 postulierten Intermediat, könnte ebenfalls zu einer Deprotonierung der Methylen- und Methyleneinheit, und unter Reduktion des dreiwertigen Eisens zur Bildung von **18a-d** führen. Das dabei freiwerdende Proton könnte von der Amid-Form der Liganden (HL)<sup>-</sup> unter Bildung des neutralen Amin-Liganden **1a-d** (H<sub>2</sub>L) aufgenommen werden, oder mit einem Chloridion Chlorwasserstoff bilden. Die vom Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] aus der Synthese von **3b-c** stammenden Bis(trimethylsilyl)amid-Anionen könnten dieses Proton unter Bildung von HMDS aufnehmen.

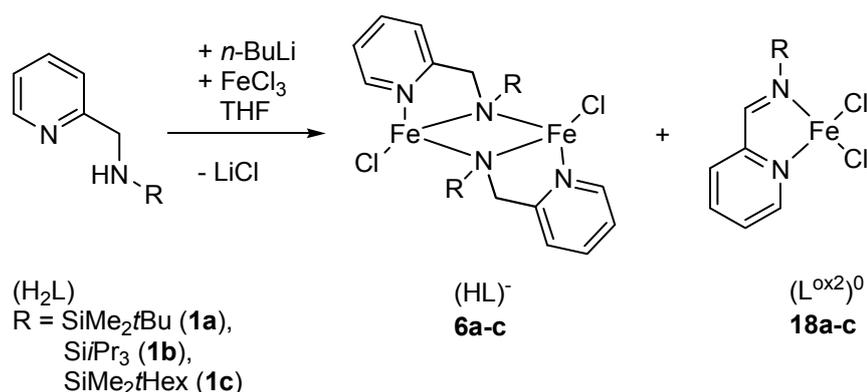


Abbildung 50: Produkte der Salzmetathese zwischen den lithiierten (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amin-Liganden **1a-d**<sup>[56]</sup> und Eisen(III)chlorid.

Die in Abbildung 50 dargestellte Salzmetathese zwischen den lithiierten (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)aminen **1a-c**<sup>[56]</sup> und Eisen(III)chlorid führt ebenfalls unter Reduktion des dreiwertigen Eisens zur Oxidation des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems. Es konnten sowohl die zweikernigen Eisen(II)-Komplexe **6a-c**, die die Amid-Spezies (HL)<sup>-</sup> enthalten, nachgewiesen werden, als auch die am Eisen(II) koordinierten Imin-Spezies (L<sup>ox2</sup>)<sup>0</sup> in Form der einkernigen Verbindungen **18a-c**. Wird eine 2:1 Stöchiometrie zwischen der lithiierten Spezies von **1a**<sup>[56]</sup> und Eisen(III)chlorid gewählt, kann Verbindung **6a** mit einer Ausbeute von 17% aus der Reaktionsmischung kristallin isoliert werden. Die Umsetzung der lithiierten Spezies von **1b** und **1c** mit Eisen(III)chlorid in einer 1:1 Stöchi-

ometrie führt mit einer Ausbeute von 12% zu Verbindung **18b** bzw. **18c** (5%). Weitere Reaktionsprodukte der in Abbildung 50 gezeigten Synthesemethode konnten bisher nicht isoliert werden. Auch bei diesem Syntheseweg könnte das in Abbildung 49 gezeigte gemischtvalente Intermediat eine Rolle spielen.

### 2.7.3 Vergleich der Molekülstrukturen des freien Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (**1d**), der deprotonierten Form ( $\text{HL}^-$ ) (**6d**) und der oxidierten Spezies ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> (**18d**)

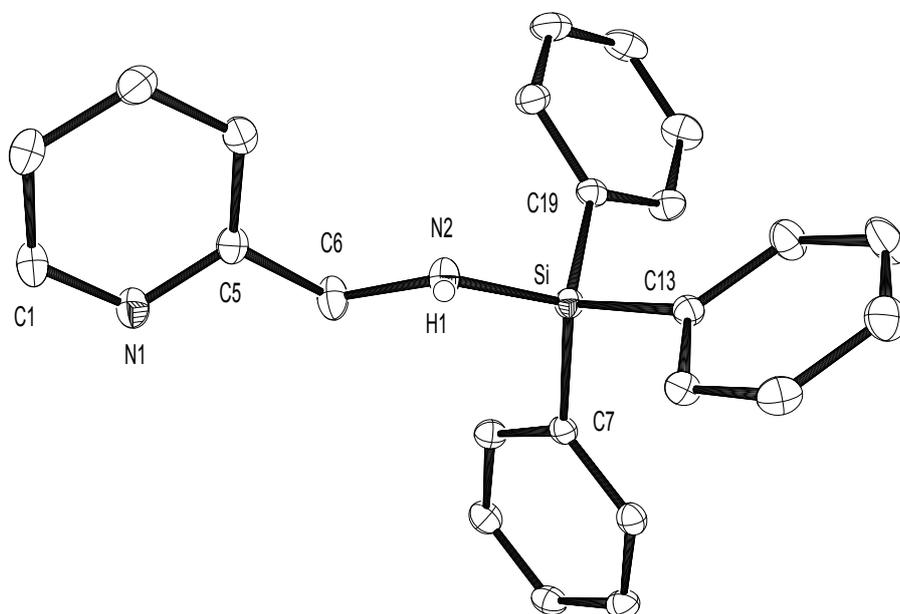


Abbildung 51: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (**1d**). Die thermischen Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%, vorhandene Wasserstoffatome sind bis auf H1 nicht dargestellt.

Der Ligand (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (**1d**) (siehe Abbildung 51) kristallisiert in Form von farblosen Kristallen aus Toluol. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **1d**, sowie von den zum Vergleich herangezogenen Verbindungen **6d** und **18d**, sind in Tabelle 12 aufgeführt. Das Aminstickstoffatom (N2) ist in **1d** nahezu planar von seinen Substituenten Si, H1 und C6 umgeben. Diese Geometrie lässt auf eine  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung schließen. Die C6-N2-H1- und Si-N2-H1-Winkel sind mit  $111(2)^\circ$  und  $115(2)^\circ$  kleiner, als der für ein trigonal planares Stickstoffatom erwartete  $120^\circ$ -Winkel. Der Si-N2-C6-Winkel ist mit  $125,0(1)^\circ$  deutlich größer; N2 weist somit eine Winkelsumme von  $351^\circ$  auf. In der

dimeren Verbindung **6d** liegt ein  $sp^3$ -hybridisiertes N2-Atom vor, dies kann aus der tetraedrischen Umgebung geschlossen werden. Die das Stickstoffatom N2 einschließenden Winkel sind in Tabelle 12 aufgeführt. Sie sind kleiner als die entsprechenden Winkel im Liganden **1d**, was sich auch in einer verringerten Winkelsumme von widerspiegelt  $339^\circ$ . Mit 171,4(2) pm ist die N2-Si-Bindung in **1d** eher kurz. Der im Vergleich zu **6d** höhere s-Orbitalanteil ergibt sich ebenfalls aus der  $sp^2$ -Hybridisierung von N2 in **1d**. Durch die  $sp^3$ -Hybridisierung von N2 in **6d** ist der s-Orbitalanteil der N2-Si-Bindung geringer und die Bindung mit 174,1(3) pm deutlich länger als in **1d**. Im Liganden **1d** liegt eine 84(2) pm lange N2-H1-Bindung vor. Der Abstand zwischen N2 und C6 beträgt 145,9(3) pm und ist damit charakteristisch für eine Einfachbindung, in **6d** ist mit 149,8(4) pm eine deutlich längere Einfachbindung vorhanden. In der Koordinationsverbindung **18d** liegt mit 127,6(4) pm eine vergleichsweise kurze N2-C6-Bindung vor und belegt die Oxidation des Liganden **1d** zur Imin-Form ( $L^{ox2}$ )<sup>0</sup> unter Ausbildung einer Doppelbindung.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **1d**, **6d** und **18d**. Die Abkürzungen (H<sub>2</sub>L), (HL)<sup>-</sup> und (L<sup>ox2</sup>)<sup>0</sup> beschreiben den neutralen Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (**1d**), den anionischen Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amid und das Imin (2-Pyridylmethyliden)(triphenylsilyl)amin.

<b>Bindungslängen</b>			
	<b>1d</b> (H <sub>2</sub> L)	<b>6d</b> [Fe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	<b>18d</b> [FeCl <sub>2</sub> (L <sup>ox2</sup> )]
N1-C1	134,2(3)	133,7(5)	133,5(3)
N1-C5	133,8(3)	134,3(5)	135,7(2)
C5-C6	150,9(3)	150,3(5)	147,2(4)
N2-C6	145,9(3)	149,8(4)	127,6(4)
N2-H1	84(2)	-	-
N2-Si	171,4(2)	174,1(3)	178,9(2)
Si-7	188,3(2)	187,6(4)	187,2(3)
Si-C13	186,8(2)	187,8(4)	186,8(3)
Si-C19	187,0(2)	187,7(4)	185,4(3)
<b>Bindungswinkel</b>			
Si-N2-C6	125,0(1)	115,8(2)	118,9(2)
X	H1	Fe	Fe
C6-N2-X	111(2)	108,0(2)	110,5(2)
Si-N2-X	115(2)	115,2(2)	130,0(1)
Fe-N2-FeA	-	84,1(1)	-
N2-C6-C5	112,3(2)	113,7(3)	121,9(2)

### 2.7.4 Vergleich der Molekülstrukturen der Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)-amido-eisen(II)chloride] **6a-d**

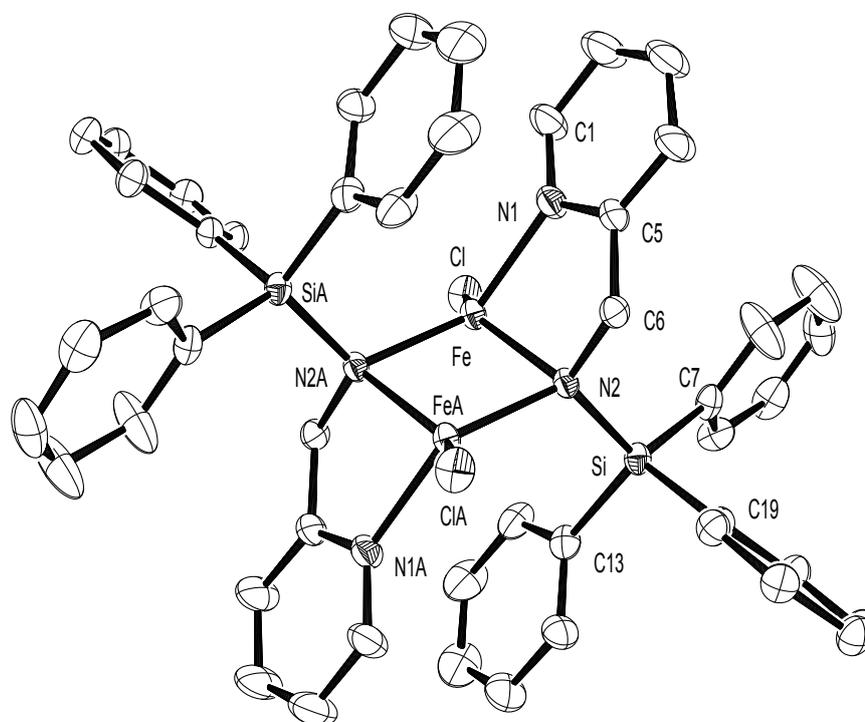


Abbildung 52: Struktur und Nummerierungsschema des Koordinationsdimers **6d**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% wieder. Die in **6d** enthaltenen Wasserstoffatome und das in der Elementarzelle enthaltene THF-Molekül wurden zur Verbesserung der Übersicht nicht dargestellt. Ergänzende Bindungswinkel [°]: N1-Fe-Cl 101,2(1), N2-Fe-Cl 135,40(9), N2A-Fe-Cl 113,34(9), N2A-Fe-N1 130,5(1).

Die Verbindungen **6a-d** kristallisieren in Form von gelben stäbchen- oder plättchenförmigen Kristallen aus THF. Einkristalle von **6a** lassen sich auch aus Hexan erhalten (**6a·Hexan**), wobei sich ein Molekül des Lösungsmittels in der Elementarzelle wieder findet. Es besteht jedoch erwartungsgemäß nur ein geringer Unterschied zwischen den Bindungslängen und -winkeln von **6a** und **6a·Hexan**. Die Strukturen der Verbindungen **6a-d** sind sehr ähnlich, sie enthalten einen planaren  $\text{Fe}_2\text{N}_2$ -Vierring, in dessen Zentrum ein Inversionszentrum liegt, das die zweite Hälfte der dimeren Struktur erzeugt. Die Komplexe **6a·Hexan** und **6b** kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Verbindung **6a** liegt in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) vor, die Koordinationsdimere **6c** und **6d** weisen die Raumgruppen  $P2_1/c$  (Nr. 14) und  $C2/c$  (Nr. 15) auf. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der vorgestellten Strukturen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Exemplarisch ist **6d** in

Abbildung 52 dargestellt. In allen erhaltenen Derivaten von **6** befindet sich im Festkörper ein Silylsubstituent oberhalb des Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierings, während sich die zweite Silylgruppe unterhalb der Ringebene befindet. Somit liegt jeweils eine transannulare *trans*-Anordnung der 2-Pyridylmethyl-Gruppen und der Silylsubstituenten vor. Das ist besonders für das Derivat **6b** bemerkenswert, da laut *Bollwein*<sup>[39,46]</sup> der sterische Anspruch der Trialkylsilyl-Gruppen die Konformation des Koordinationsdimers bestimmt. Der Autor beschreibt für das dimere Methylzink(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amid<sup>[39,46]</sup> eine transannulare *cis*-Anordnung der Triisopropylsilyl-Substituenten. Die Silylgruppen in **6b** weisen jedoch entgegen der Aussage von *Bollwein* eine transannulare *trans*-Anordnung auf. Der Fe-Fe-Abstand ist im Derivat **6d** mit 278,1(1) pm am größten, obwohl der sterische Anspruch des Triphenylsilyl-Substituenten im Vergleich zu den gewählten Alkylgruppen in **6a-c** geringer ist. Innerhalb der trialkylsubstituierten Derivate liegt in **6a•Hexan** mit 272,9(8) pm der geringste Fe-Fe-Abstand vor, mit zunehmenden sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten vergrößert sich auch der Fe-Fe-Abstand (siehe Tabelle 13). Innerhalb des Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings werden die Stickstoffatome N2 und N2A vom spitzen Winkel eingeschlossen, dieser ist 84,1(1)° beim Triphenylsilyl-Derivat **6d** am größten. Die Eisenatome Fe und FeA befinden sich im stumpfen Winkel, im Derivat **6d** liegt mit 95,9(1)° der kleinste N2-Fe-N2A-Winkel vor. Die Fe-N2-Bindung nimmt sowohl am Chelatfünfring als auch am zentralen Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring teil. Die Länge der Fe-N2-Bindung variiert innerhalb der Reihe **6a-d** kaum und beträgt durchschnittlich 211 pm. Die Fe-N2A-Bindung ist nur in den viergliedrigen Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring eingebunden und unterscheidet sich deshalb von der Fe-N2-Bindung. Mit 201,2(2) pm liegt in **6a** die kürzeste Fe-N2A-Bindung vor. Im Derivat **6b** ist mit 205,0(2) pm die längste Fe-N2A-Bindung vorhanden.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **6a-d**, die den anionischen Liganden (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amid (HL)<sup>-</sup> enthalten, die Organylgruppen des Silylsubstituenten sind in der Tabelle beschrieben.

<b>Bindungslängen</b>					
	<b>6a</b>	<b>6a·Hexan</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>6d</b>
Fe-Cl	226,18(7)	225,27(8)	225,3(1)	226,25(6)	225,7(1)
Fe-N2	210,7(2)	211,1(2)	210,9(2)	211,1(2)	211,4(3)
Fe-N2A	201,2(2)	201,8(2)	205,0(2)	202,0(2)	203,9(3)
Fe-N1	208,0(2)	208,4(2)	207,8(2)	208,2(2)	208,7(3)
N2-Si	175,5(2)	175,4(2)	176,6(2)	176,0(2)	174,1(3)
C7	Me	Me	<i>i</i> Pr	Me	Ph
Si-C7	187,3(3)	187,0(3)	189,7(4)	187,1(2)	187,6(4)
X	C8(Me)	C8(Me)	C10( <i>i</i> Pr)	C8(Me)	C13(Ph)
Si-X	186,8(3)	186,1(3)	189,7(3)	188,2(2)	187,8(4)
Y	C9( <i>t</i> Bu)	C9( <i>t</i> Bu)	C13( <i>i</i> Pr)	C9( <i>t</i> Hex)	C19(Ph)
Si-Y	191,0(3)	190,9(3)	190,5(3)	192,3(2)	187,7(4)
N2-C6	148,7(3)	149,0(3)	148,9(4)	148,7(2)	149,8(4)
Fe ⋯ FeA	273,63(7)	272,98(8)	275,43(7)	275,20(6)	278,1(1)
<b>Bindungswinkel</b>					
Fe-N2-Si	113,4(1)	113,2(1)	119,7(1)	112,41(9)	115,2(2)
Fe-N2-C6	108,4(2)	108,5(2)	110,1(2)	107,8(1)	108,02
Si-N2-C6	115,5(2)	115,6(2)	112,6(2)	116,4(1)	115,82
Fe-N2-FeA	83,24(7)	82,76(7)	83,12(8)	83,51(7)	84,1(1)
N2-Fe-N2A	96,76(7)	97,24(7)	96,92(9)	96,49(7)	95,9(1)
N1-Fe-N2	81,82(8)	82,01(8)	82,44(9)	81,91(7)	81,8(1)
N2-C6-C5	113,4(2)	113,5(2)	114,8(2)	113,8(2)	113,7(3)

### 2.7.5 Vergleich der Molekülstrukturen der (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amineisen(II)dichloride **18a-d**

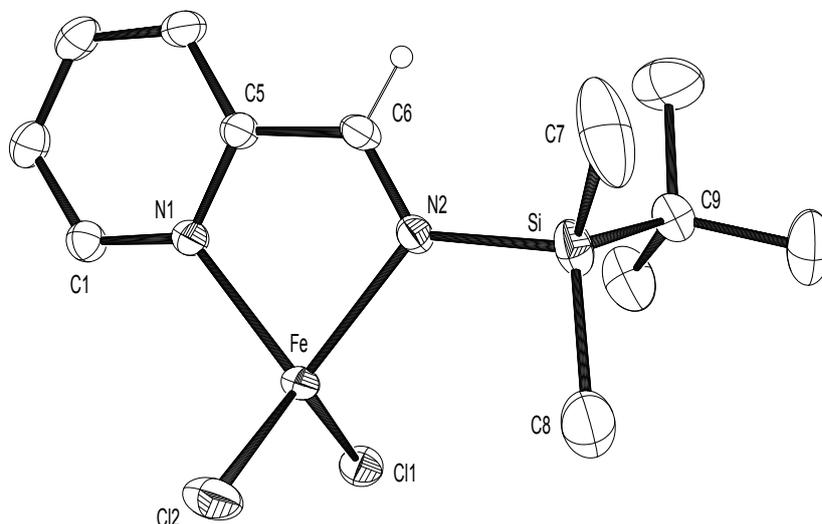


Abbildung 53: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Komplexes **18a**. Die thermischen Ellipsoide stehen für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Radius des Wasserstoffatoms am C6 ist willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome sind zur Verbesserung der Übersicht nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturdaten der Imin-Komplexe **18a-d** sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Imin-Komplexe **18a-c** kristallisieren monomer, der Imin-Komplex **18d** (Abbildung 54) kristallisiert dimer, beide Eisenzentren sind über die Chloridliganden Cl1 und Cl1A verbrückt. Als repräsentatives Beispiel für ein monomeres Imin-Addukt des Liganden ( $L^{ox2}$ )<sup>0</sup> an Eisen(II)chlorid ist Verbindung **18a** in Abbildung 53 gezeigt und wird im Folgenden überwiegend besprochen. Das Eisenzentrum befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung, wobei der innerhalb des Chelat-Fünfrings gelegene N1-Fe-N2-Winkel mit 78,82(9)° deutlich kleiner als der Tetraederwinkel ist. Das N2-Atom der Koordinationsverbindung **18a** ist verzerrt trigonal planar umgeben, der Si-N2-C6-Winkel beträgt 123,4(2)°, die Werte der Fe-N2-Si- und C6-N2-Fe-Winkel betragen 124,1(1)° und 112,1(1)°. Damit ergibt sich eine Winkelsumme von nahezu 360°. Die Fe-Cl-Abstände betragen 223,12(9) pm (Fe-Cl1) und 223,63(9) pm (Fe-Cl2) und sind damit kürzer als im Amid-Komplex **6a**, in dem ein Fe-Cl-Abstand von 225,18(7) pm vorliegt. Die Fe-N2-Bindung ist in **18a** mit 212,0(2) pm länger als die entsprechende Bindung in **6a** (210,7(2) pm). In Verbindung **3a** nimmt das die anionische Ladung tragende N2-Atom ähnlich wie in **18a** keine verbrückende Funktion ein, die Fe-N2-Bindung ist mit

196,1(2) pm im Vergleich zu **18a** (212,0(2) pm) deutlich kürzer. Die fehlende anionische Ladung im Imin-Liganden ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> im Vergleich zum Amid-Liganden ( $HL$ )<sup>-</sup> könnte diese Beobachtungen erklären. Die neu gebildete Doppelbindung zwischen N2 und C6 ist in **18a** 127,6(4) pm lang, die Länge der zuvor vorliegenden Einfachbindung in **6a** beträgt zum Vergleich 148,7(3) pm. Im Vergleich zum Amid-Komplex ist die Si-N2-Bindung mit 178,8(3) pm in **18a** deutlich länger, in **6a** beträgt der N2-Si-Abstand 175,5(2) pm. Dies ist bei allen beschriebenen Derivaten von **18** der Fall, der Unterschied beträgt ca. 4 pm. Dieser Effekt könnte ebenfalls mit der fehlenden anionischen Ladung im Imin-Ligand ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> erklärt werden, wodurch die negative Hyperkonjugation in die  $\sigma^*$ Si-C-Bindung reduziert und die N2-Si-Bindung verlängert würde.

### 2.7.6 Molekülstruktur von Bis[(2-pyridylmethyliden)(triphenylsilyl)amineisen(II)-dichlorid] (**18d**)

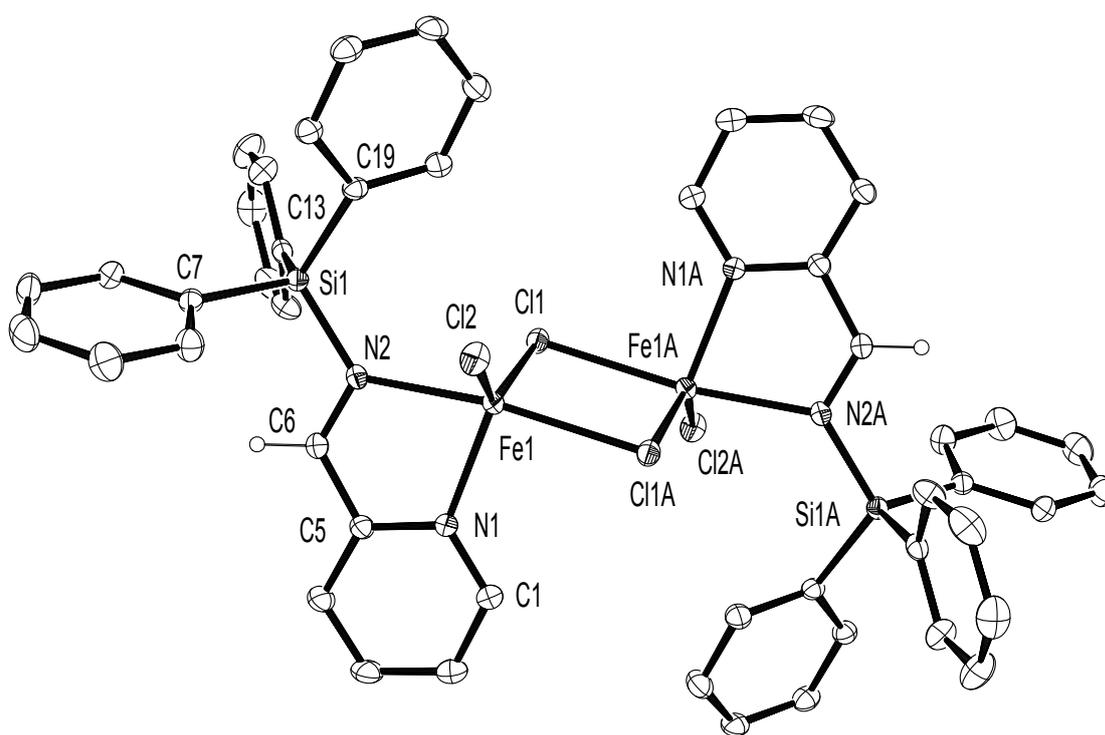


Abbildung 54: Struktur und Nummerierungsschema der dimeren Koordinationsverbindung **18d**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Enthaltene Wasserstoffatome sind bis auf die Wasserstoffatome am C6 und C6A wegen der besseren Übersicht nicht dargestellt, ebenso wurde das in der Elementarzelle enthaltene THF-Molekül nicht dargestellt. Der Radius der Wasserstoffatome ist willkürlich gewählt. Ergänzende Bindungswinkel [°]: N1-Fe1-C11A 94,20(6), N2-Fe1-C11A 170,98(6), C11-Fe1-C11A 86,53(2), Cl2-Fe1-C11A 95,42(3).

Wie eingangs bereits beschrieben liegt Verbindung **18d** im Festkörper dimer vor (Abbildung 54), das kann durch den verminderten sterischen Anspruch der Triphenylsilyl-Gruppen im Vergleich zu den Trialkylsilyl-Substituenten in **18a-c** erklärt werden. Die Triphenylsilyl-Gruppen verringern durch den –I-Effekt der Phenylgruppen die  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften des  $(L^{ox2})^0$ -Liganden in **18d**, dies könnte ebenfalls zur Dimerisierung führen. Durch die dimere Struktur von Verbindung **18d** erhöht sich die Koordinationszahl des Eisenions von vier auf fünf. Die Eisen(II)-Zentren in **18d** sind verzerrt trigonal bipyramidal umgeben. Die axialen Positionen werden vom N2- und Cl1A-Atom besetzt. Die Cl1-, N1- und Cl2-Atome bilden die äquatoriale Ebene. Die axiale Verzerrung zeigt sich mit  $170,98(6)^\circ$  im geringeren N2-Fe-Cl1A-Winkel, in der Äquatorebene ist der Cl1-Fe1-Cl2-Winkel mit  $136,15(3)^\circ$  deutlich vergrößert, die N1-Fe1-Cl1- und Cl2-Fe1-N1-Winkel sind im Gegenzug deutlich kleiner. Gibson et al.<sup>[95]</sup> publizierten 2003 den strukturell ähnlichen dimeren Komplex Dichloro[2-(*N*-propylimino)-6-methylpyridyl]eisen(II), indem der Winkel zwischen beiden äquatorialen Chloridsubstituenten mit  $137,54(4)^\circ$  vergleichbar vergrößert ist, und der Winkel zwischen den axialen Substituenten mit  $167,36(7)^\circ$  ebenfalls von der linearen Ausrichtung abweicht. Der N1-Fe-N2-Winkel in **18d** ist durch die Einbindung in den Chelatfünfring mit  $77,68(8)^\circ$  geringer als der erwartete rechte Winkel zwischen den Ebenen der axialen und der äquatorialen Liganden. Die Abstände der axialen Liganden zum Eisen(II)-Zentrum sind deutlich größer als die Abstände der äquatorialen Liganden, so beträgt der Fe1-N2-Abstand  $221,7(2)$  pm. Die Distanz zwischen Fe1 und N1 misst dagegen nur  $213,0(2)$  pm. Die Bindung zum axialen Cl1A-Atom ist mit  $253,53(7)$  pm lang im Vergleich zu den beiden äquatorialen Chloridionen, die mit  $237,27(8)$  pm (Fe1-Cl1) und  $226,40(8)$  pm (Fe1-Cl2) deutlich kürzer sind. Die beiden verbrückenden Chloridionen (Cl1, Cl1A) sind somit bezüglich der Abstände zum Fe1-Zentrum nicht äquivalent.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **18a-d**, die das Imin (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amin ( $L^{\text{ox2}}$ )<sup>0</sup> enthalten. Der Aufbau der Organylgruppen des Silyl-substituenten ist in der Tabelle beschrieben.

<b>Bindungslängen</b>				
	<b>18a</b>	<b>18b</b>	<b>18c</b>	<b>18d</b>
N1-C1	134,9(4)	134,7(3)	134,0(4)	133,5(3)
N1-C5	133,5(4)	133,7(3)	134,8(4)	135,7(3)
C5-C6	146,7(4)	147,8(3)	147,7(4)	147,2(4)
N2-C6	127,6(4)	127,5(3)	127,8(4)	127,6(4)
N2-Si	178,8(3)	180,9(2)	180,0(2)	178,9(2)
C7	Me	<i>i</i> Pr	Me	Ph
Si-C7	182,7(5)	188,6(2)	186,7(4)	187,2(3)
X	C8(Me)	C10( <i>i</i> Pr)	C8(Me)	C13(Ph)
Si-X	188,7(5)	187,7(2)	186,1(4)	186,8(3)
Y	C9( <i>t</i> Bu)	C13( <i>i</i> Pr)	C9( <i>t</i> Hex)	C19(Ph)
Si-Y	187,4(4)	188,6(2)	189,5(4)	185,4(3)
Fe-N2	212,0(2)	213,0(2)	213,9(2)	221,7(2)
Fe-N1	210,9(2)	210,9(2)	210,0(2)	213,0(2)
Fe-Cl1	223,12(9)	224,19(7)	223,63(9)	237,27(8)
Fe-Cl2	223,63(9)	222,78(7)	223,37(9)	226,40(8)
Fe-Cl1A	-	-	-	253,53(7)
<b>Bindungswinkel</b>				
N2-Fe-N1	78,82(9)	79,22(7)	78,91(9)	77,68(8)
N1-Fe-Cl2	109,50(7)	112,16(5)	104,92(7)	116,57(7)
N1-Fe-Cl1	111,62(7)	105,54(5)	114,56(7)	106,91(7)
Cl1-Fe-Cl2	121,67(4)	122,09(3)	119,13(4)	136,15(3)
N2-Fe-Cl1	113,25(7)	115,04(5)	107,2487)	92,06(6)
Cl2-Fe-N2	113,85(7)	113,98(5)	124,4(2)	91,77(6)
Si-N2-C6	123,4(2)	120,2(2)	121,4(2)	118,9(2)
C6-N2-Fe	112,3(2)	111,4(1)	111,8(2)	110,5(2)
Fe-N2-Si	124,1(1)	128,41(9)	126,4(1)	130,0(1)
N2-C6-C5	120,8(3)	121,6(2)	120,7(3)	121,9(2)

### 2.7.7 Molekülstruktur des Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilylamid)] (3d)

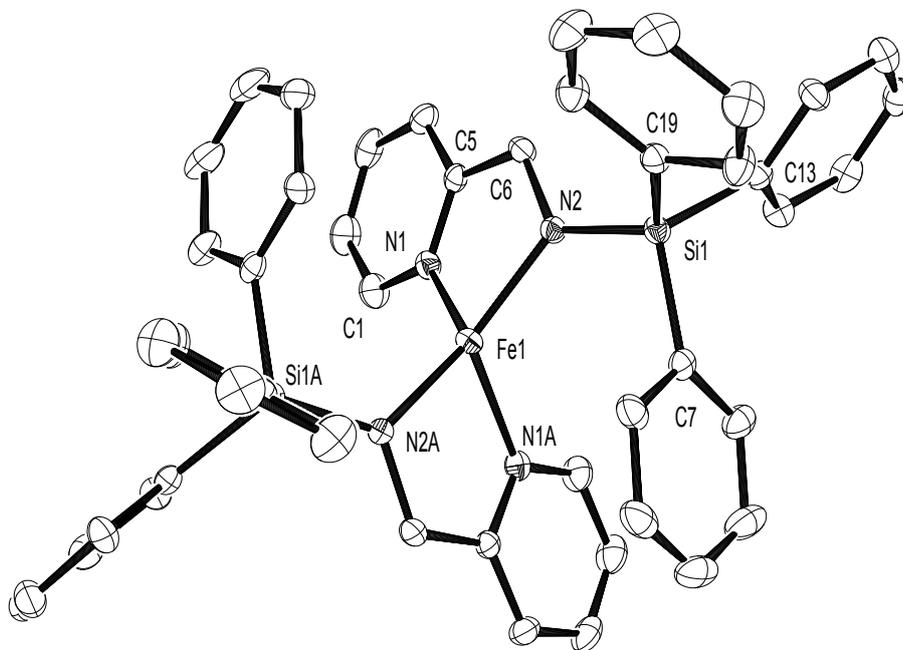


Abbildung 55: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **3d**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Vorhandene Wasserstoffatome sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Orange plättchenförmige Einkristalle des homoleptischen Eisen(II)komplexes **3d** können aus Diethylether erhalten werden. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **3d** sind in Abbildung 55 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der beiden vergleichbaren Substanzen **3a** und **3d** sind in Tabelle 15 aufgeführt. Im Vergleich zu **3a** ist der sterische Anspruch des Triphenylsilyl-Substituenten in **3d** geringer. Die Abstände zum Eisen(II)-Zentrum verändern sich dadurch nicht, die Fe-N1 und Fe-N2-Bindungen von **3a** und **3d** unterscheiden sich nur geringfügig, auch die Größe des N1-Fe-N2-Winkels innerhalb des Chelatfünfring bleibt davon unberührt. Der zwischen den silylsubstituierten Stickstoffatomen gelegene N2-Fe-N2A-Winkel wird dagegen deutlich kleiner. In **3a** liegt durch die sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen ein N2-Fe1-N2A-Winkel von  $155,5(1)^\circ$  vor, in **3d** beträgt dieser Winkel nur noch  $143,4(1)^\circ$ . Der N2A-Fe1-N1-Winkel vergrößert sich im Gegenzug und umfasst in **3d**  $122,80(9)^\circ$ . Dadurch ist die Pyridyl-Gruppe des einen Liganden von **3d** nahezu parallel zu einer Phenylgruppe des Silylsubstituenten des anderen Liganden ausgerichtet.

Tabelle 15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **3a** und **3d**, die im Fall von **3a** das Amid (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid (HL)<sup>-</sup> und im Fall von **3d** den anionischen Liganden (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amid (HL)<sup>-</sup> enthalten.

	Bindungslängen			Bindungswinkel	
	<b>3a</b>	<b>3d</b>		<b>3a</b>	<b>3d</b>
N1-C1	134,7(2)	134,9(4)	Fe1-N1	212,3(2)	211,2(2)
N1-C5	133,8(2)	134,7(3)	Fe1-N2	196,1(2)	196,7(2)
C5-C6	150,4(3)	150,7(4)			
N2-C6	145,3(2)	145,6(3)		<b>3a</b>	<b>3d</b>
N2-Si	170,3(2)	168,8(2)	N2-Fe1-N1	82,21(6)	81,86(9)
C7	Me	Ph	N1-Fe1-N2A	111,79(6)	122,30(9)
Si-C7	188,7(2)	189,0(3)	N2-Fe1-N2A	155,5(1)	143,4(1)
X	C8(Me)	C13(Ph)	N1-Fe1-N1A	112,54(8)	102,7(1)
Si-X	187,7(2)	188,9(3)	Fe1-N2-Si1	124,12(9)	122,9(1)
Y	C9( <i>t</i> Bu)	C19(Ph)	Fe1-N2-C6	115,0(1)	113,4(2)
Si-Y	190,6(2)	188,1(3)	Si1-N2-C6	120,8(1)	123,7(2)

### 2.7.8 Redoxreaktion von *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin mit Eisen(III)-Verbindungen

*N*-Diphenylphosphanyl-substituiertes 2-Pyridylmethylamin bietet gegenüber dem *N*-silyl-substituierten Derivat zusätzlich zu den zwei harten Stickstoffdonatoren eine weitere Koordinationsstelle durch das weichere Phosphoratom. Die Phenylsubstituenten ermöglichen die Untersuchung der elektronischen Stabilisierung, während bei dem *N*-silylsubstituierten Derivat überwiegend sterische Effekte berücksichtigt werden. *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1e**)<sup>[50,70]</sup> kann einerseits durch Lithiierung von 2-Pyridylmethylamin bei -78°C und der sich anschließenden Salzmetathese mit Chlordiphenylphosphan hergestellt werden. Als Nebenprodukte entstehen bei diesem Syntheseweg *N,N*-Bis(diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin und Tetraphenyldiphosphan. Die destillative Aufarbeitung des Produktgemisches gelang nicht<sup>[50]</sup>. *Olbert* synthetisierte den Liganden **1e** auf einem Nebenprodukt-freien Weg unter Verwendung eines Überschusses an Triethylamin (20 mol-%)<sup>[50]</sup>. Das entstehende Lithiumchlorid kann als Triethylammoniumchlorid abgetrennt werden<sup>[50]</sup>.

Bei der Umsetzung der Eisen(III)-Verbindung  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  mit **1e** in THF werden in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte isoliert. Die möglichen Reaktionswege sind in Abbildung 56 dargestellt. In siedendem THF wird der zweikernige Komplex  $[\text{Fe}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{amp})_2\}\text{Cl}_2\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**21**) in Form von schwach gelben stäbchenförmigen Kristallen erhalten. Die beiden Eisen(II)-Zentren werden durch ein vierzähniiges Bis(2-pyridylmethylamido)diphenylphosphonium-Ion koordiniert sowie von einem Bis(trimethylsilyl)amid-Anion verbrückt. Die Koordinationssphäre wird von je einem Chloridion pro Eisen(II)-Zentrum vervollständigt. Es konnte eine Reduktion des vorliegenden dreiwertigen Eisens zu Eisen(II) beobachtet werden. Eine weiterführende Reduktion zu Eisen(0) wurde bisher nicht beobachtet. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, lassen sich nach 24 Stunden rote Kristalle der vierkernigen Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}_4(\text{ampPPH}_2)_4\text{Cl}_2(\mu_4\text{-O})]$  (**19**) isolieren. Im Zentrum des aus Eisen(II)-Ionen bestehenden Tetraeders befindet sich ein Oxidion und jeweils zwei gegenüberliegende Kanten des Tetraeders werden von einem Chloridion überbrückt. Zusätzlich wird jedes Eisen(II)-Zentrum von den Stickstoffdonatoren des zweizähniigen *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamid-Liganden koordiniert. Der Diphenylphosphanyl-Substituent beteiligt sich mit dem Phosphoratom sich an der Koordination des be-

nachbarten Eisen(II)-Zentrums. Damit resultiert für jedes Eisen(II)-Zentrum eine Koordinationszahl von fünf.

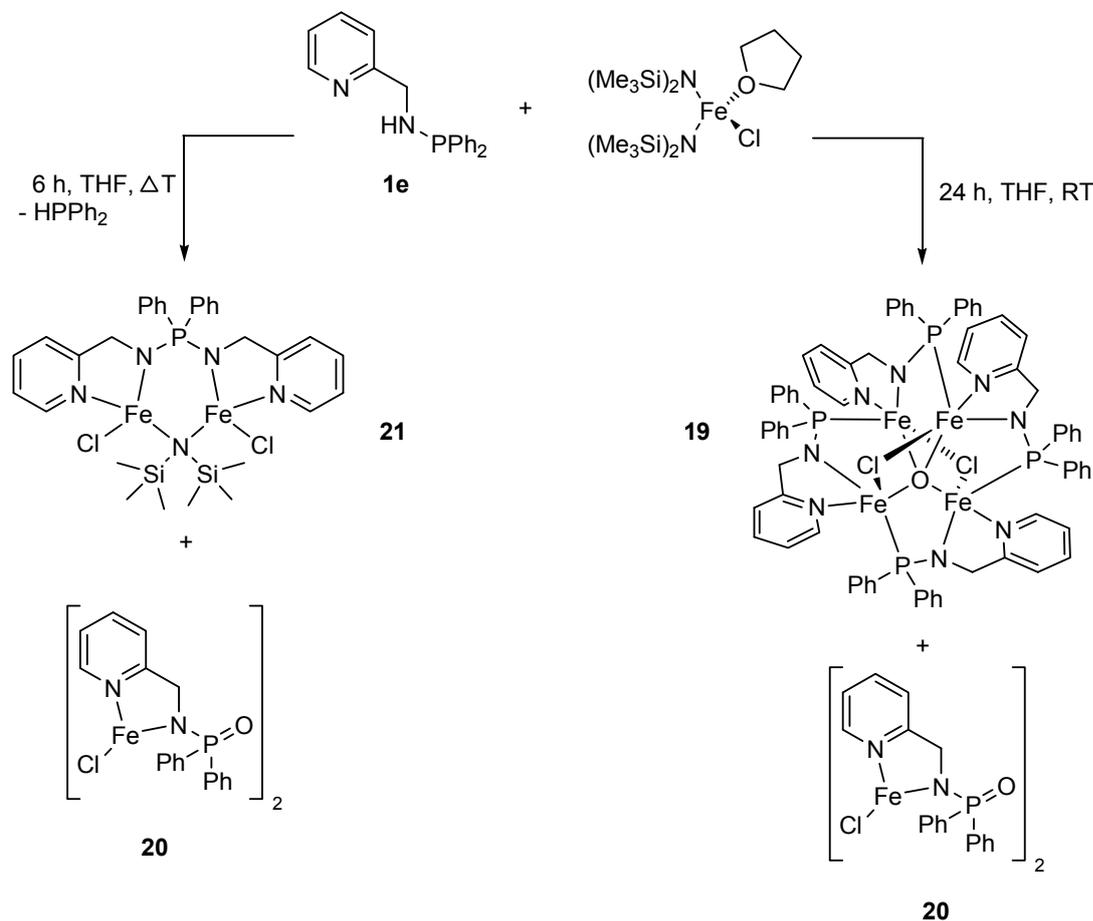


Abbildung 56: Temperaturabhängige Reaktion des Liganden  $N$ -(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin mit  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ .

Ein ähnlicher Eisencluster vom Typ  $[\text{Fe}_4\text{O}]^{6+}$  wurde 1995 unter wässrigen Bedingungen von *Parsons et al.*<sup>[96]</sup> erzeugt. *Cotton et al.*<sup>[97]</sup> isolierten 2000 eine ähnliche Koordinationsverbindung unter inerten Reaktionsbedingungen. Als Quelle des zentralen Sauerstoffatoms vermuten die Autoren Lithiumalkoholate, die aus dem käuflich erworbenen Methyllithium stammen könnten<sup>[97]</sup>.

Die gezielte Zugabe von molekularem Sauerstoff zur Reaktionsmischung führte zu keiner Erhöhung der Ausbeute von **19**. Nach der Zugabe von geringen Mengen von Wasser über Eisen(III)chlorid-Hexahydrat zu Beginn der Reaktion konnte Verbindung **19** nicht mehr isoliert werden. Als Sauerstoffquelle könnte im Fall von **19** das im Edukt  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  am Eisen(III)-Zentrum koordinierte THF-Molekül dienen. Die

EPR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktion wies keine Radikalspezies nach. Bei der Reaktionsführung bei Raumtemperatur und auch in der Siedehitze konnte nach dem Abtrennen der Eisensalze und nach dem Entfernen von THF, dem Aufnehmen des Rückstands in Hexan mit anschließender Filtration über Kieselgur weder Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin noch Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylphosphan noch Tetraphenyldiphosphan mit GC-MS-Spektroskopie nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sprechen eher für einen ionischen Reaktionsmechanismus.

*Guo et al.*<sup>[98]</sup> beschrieben 2009 die Etherspaltung eines THF-Moleküls in der Koordinationssphäre von Eisen(III). Durch Zusatz des Radikalfängers TEMPO (Tetramethylpiperidin-Nitroxyl) blieb die Reaktion aus. Die Autoren postulierten daraufhin einen radikalischen Schritt, der zur Etherspaltung führt, gefolgt von weiteren ionischen Reaktionsschritten. *Bartmann*<sup>[99]</sup> diskutiert eine Insertion von Magnesium in die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung von THF in Gegenwart von Eisen(III)- und Eisen(II)-Ionen. Laut *Bartmann* ermöglicht erst der Zusatz von Übergangsmetallhalogeniden die Insertion des Magnesiums<sup>[99]</sup>.

Die Reaktion von **1e** mit  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  führt durch Übertragung eines Sauerstoffatoms auf **1e** zu einem weiteren Produkt, das dimere *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (**20**), das sowohl bei der Reaktionsführung in siedendem THF nachgewiesen werden konnte als auch bei der Reaktionsführung bei Raumtemperatur. Der Eisen(II)-Komplex der oxidierten Spezies von **1e** konnte mittels Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und über die Analyse der elementaren Zusammensetzung nachgewiesen werden.

Die Abstraktion eines Moleküls Chlorwasserstoff durch Verbindung **20** aus dem Lösungsmittel Methylenchlorid führte zu Einkristallen der Verbindung *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorid (**22**). Aus der Einkristallstrukturanalyse geht hervor, dass der oxidierte Ligand *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamid sich mit dem Sauerstoffatom an der tetraedrischen Koordination des Eisen(II)-Zentrums beteiligt. Außer dem Pyridyl-Stickstoffatom des Neutralliganden befinden sich zwei Chloridionen in der Koordinationssphäre von **22** (siehe Abbildung 57).

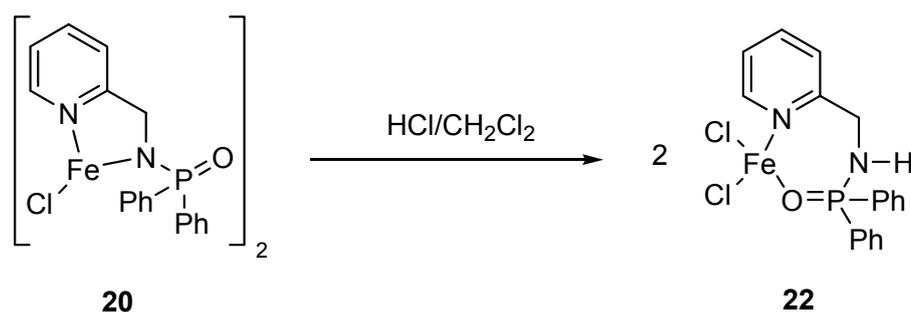


Abbildung 57: Bildung von *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorid **22** durch Addition von Chlorwasserstoff an *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid **20**.

### 2.7.9 Synthese und Koordinationsverhalten des silylverbrückten 2-Pyridylmethylamin-Liganden Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan

Setzt man das dem Bis(2-pyridylmethylamido)diphenylphosphonium-Ion strukturell ähnliche Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan<sup>[100]</sup> ein, entsteht der in Abbildung 58 dargestellte dreikernige Eisen(II)-Käfig  $[\text{Fe}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{amp})_2\}_2\text{Cl}_2]$  (**23**). Der Ligand wurde zuerst mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend in lithierter Form mit Eisen(II)chlorid umgesetzt.

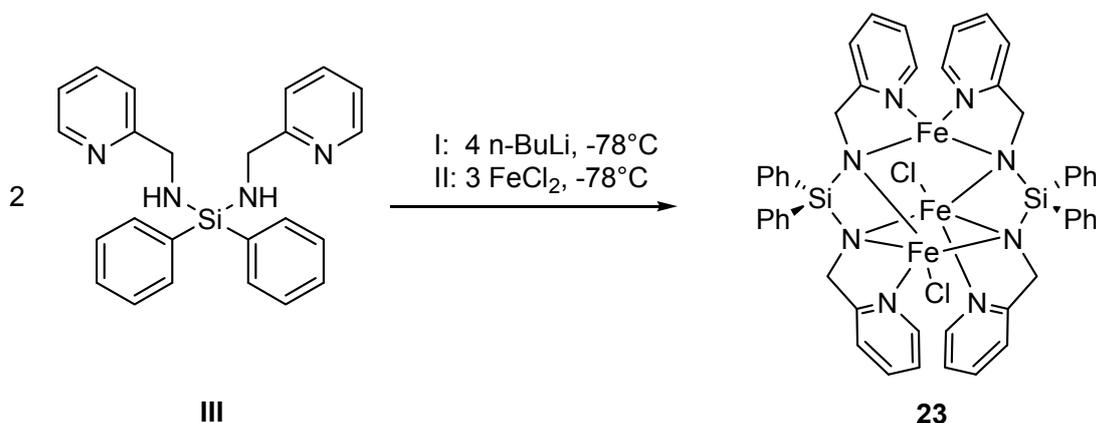


Abbildung 58: Synthese des dreikernigen Eisen(II)-Käfigs **23** unter Einsatz von Bis(2-pyridylmethylamino)-diphenylsilan (**III**).

Die von *Kalisch* und *Stein*<sup>[85,100]</sup> beschriebene Reaktionsführung zur Darstellung des Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilans (**III**) erwies sich jedoch als problematisch; unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen erfolgte nur eine Monosubstitution (siehe **I** u. **II**) des Dichlordiphenylsilans.

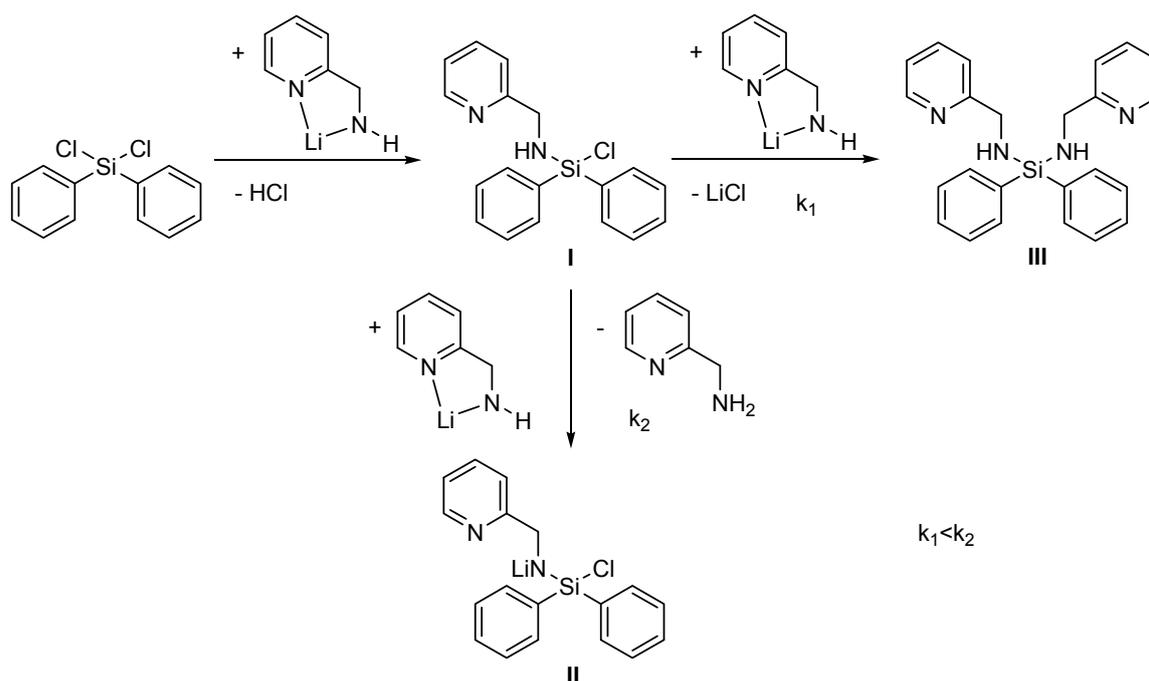


Abbildung 59: Konkurrenz zwischen der erneuten Deprotonierung (II) und einer zweiten nukleophilen Substitution (III).

Vermutlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der erneuten Deprotonierung größer als die der zweiten nukleophilen Substitution mittels lithiertem 2-Pyridylmethylamin. Voraussetzung für diesen Reaktionsweg ist eine höhere NH-Acidität des silylsubstituierten Amins. Diese könnte durch die negative Hyperkonjugation in die  $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ -Bindung erklärt werden. Die Reaktion zu II kann unterdrückt werden, wenn sich das lithiierte 2-Aminomethylpyridin im Unterschuss befindet. Dies kann durch langsames Zutropfen einer Lösung von Lithium-(2-pyridylmethyl)amid in eine Lösung des Dichlordiphenylsilans erreicht werden.

### 2.7.10 Synthese und Koordinationsverhalten des Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin

Die Transaminierungsreaktion zwischen Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] und (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin führt unabhängig von der gewählten Stöchiometrie zum homoleptischen Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid]. Die heteroleptische Koordinationsverbindung konnte bisher nicht beobachtet werden<sup>[43]</sup>. Durch die Einführung des *C*-Phenyl-substituierten-Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin (**1d**) kann der Einfluss des Phenylsubstituenten an der Methyleneinheit auf das Koordinationsverhalten des 2-Pyridylmethylamins untersucht werden. Der Ligand wurde als Racemat eingesetzt und nach *Olbert et al.*<sup>[50,101]</sup> hergestellt. Durch die Umsetzung des Ketons 2-Benzoylpyridin mit dem Hydrochlorid des Hydroxylamins entsteht das Oxim 2-Pyridylbenzyloxim (siehe Abbildung 60). Durch die Zugabe von Zink und Ammoniumacetat in wässriger Ammoniaklösung und Ethanol ist die Reduktion zum racemischen 2-Pyridylbenzylamin möglich<sup>[50]</sup>. Die *N*-Phosphanylierung gelingt, wie beim Liganden **1e**, mit einem Überschuss an Triethylamin und Chlordiphenylphosphan unter Abspaltung von Triethylammoniumchlorid (siehe Abbildung 60)<sup>[50,101]</sup>.

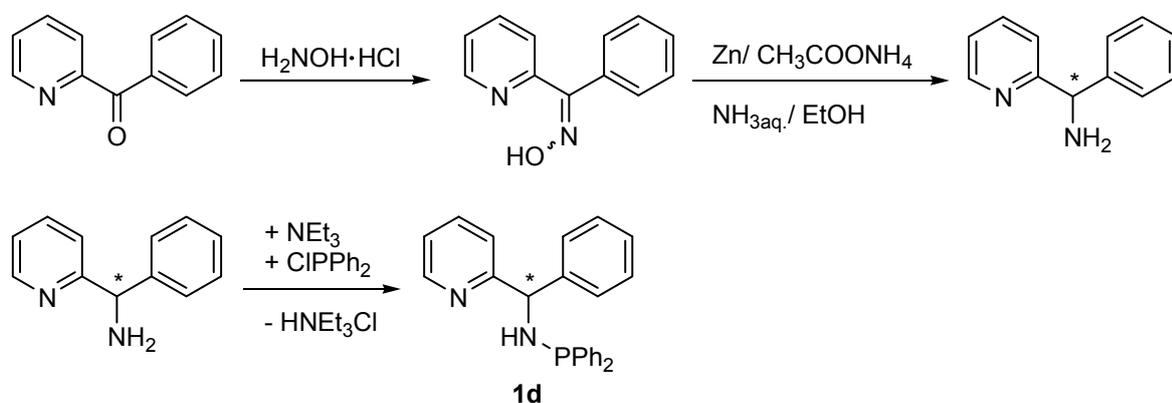


Abbildung 60: Die von *Olbert et al.*<sup>[50,101]</sup> etablierte Synthese des Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin **1d**.

Der N,P-Chelatligand wurde 2005 von *Dyer* und Mitarbeitern<sup>[102]</sup> mit Rhodium(I)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen umgesetzt. Die resultierenden Koordinationsverbindungen wurden auf ihre Eignung zur Kopolymerisation von Kohlenstoffmonoxid und Alkenen hin untersucht. *Olbert et al.*<sup>[101]</sup> erhielten durch Metallierung mit Dimethylzink den heteroleptischen Komplex Methylzink-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzyl-

amid als dimere Verbindung mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Zink(II)-Ionen. Im in Abbildung 61 gezeigten, sechsgliedrigen  $(\text{ZnNP})_2$ -Ring beteiligen sich entweder zwei Liganden in der *R*-Konfiguration oder zwei Liganden in der *S*-Konfiguration an der Koordination des Zinks. Der  $(\text{ZnNP})_2$ -Ring liegt in der Wannen-Konformation vor.

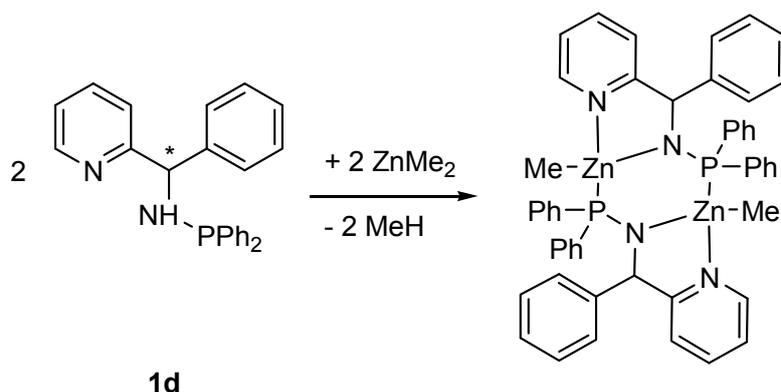


Abbildung 61: Umsetzung von *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin mit Dimethylzink.

Durch Transaminierung mit Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] entsteht der in Abbildung 62 gezeigte Komplex Bis[bis(trimethylsilyl)amido-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (**24**). Der  $(\text{FeNP})_2$ -Ring liegt wie beim oben beschriebenen Zinkderivat in der Wannen-Konformation vor.

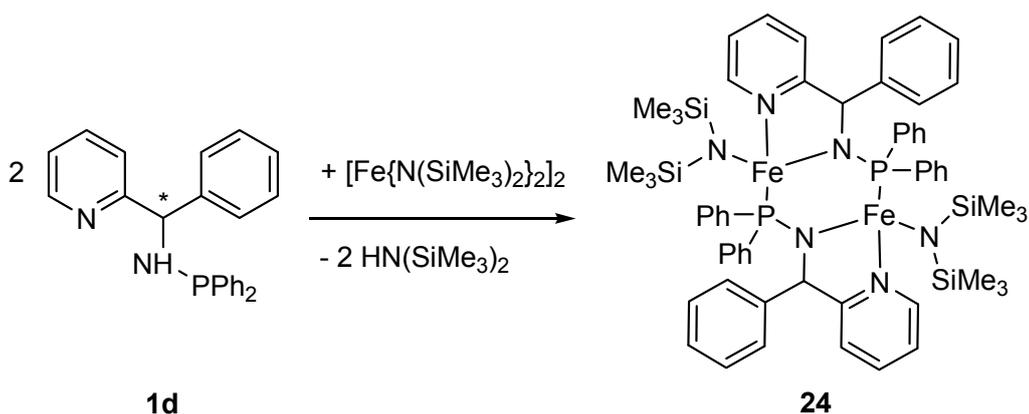


Abbildung 62: Bildung des sechsgliedrigen  $(\text{FeNP})_2$ -Rings in Wannen-Konformation.

### 2.7.11 Molekülstruktur des Sauerstoff-zentrierten Eisen(II)-Clusters $[\text{Fe}_4(\text{ampPPh}_2)_4\text{Cl}_2(\mu_4\text{-O})]$ (**19**)

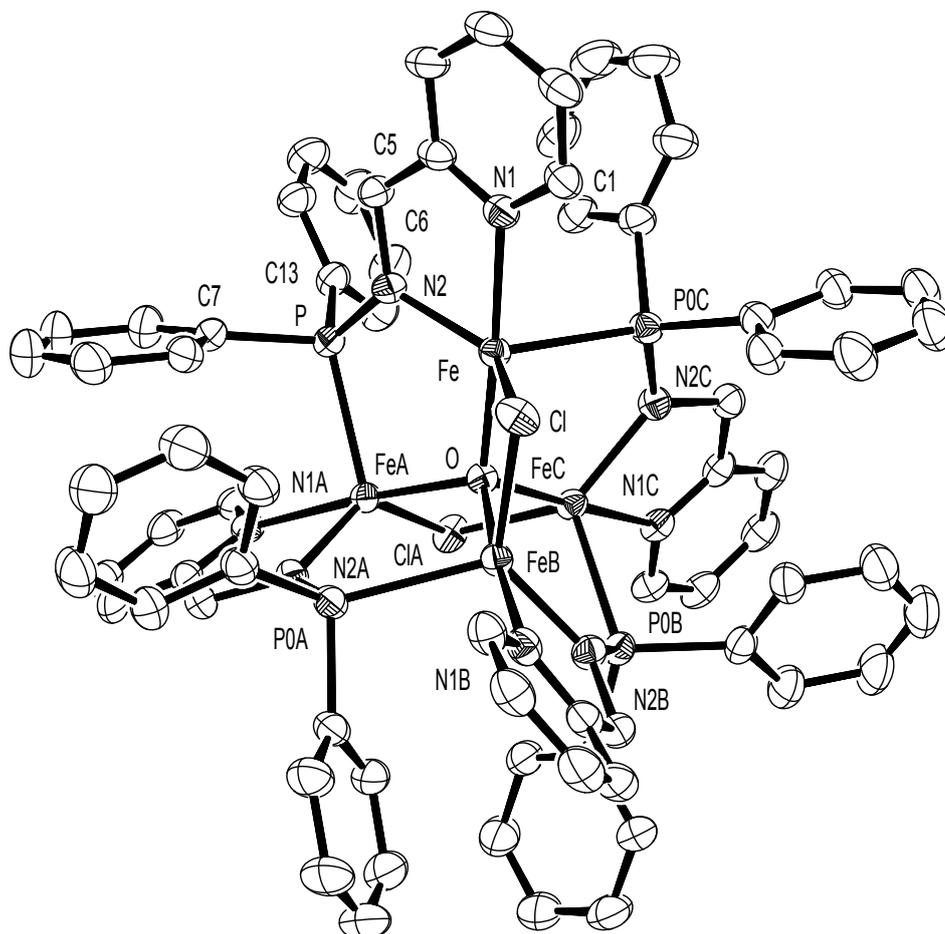


Abbildung 63: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **19**. Die Thermalellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome und die zwei in der Elementarzelle enthaltenen THF-Moleküle sind wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Verbindung **19** liegt ein Sauerstoff-zentrierter Eisen(II)-Tetraeder vor, der in Abbildung 63 dargestellte Komplex kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1/a$  (Nr. 88). Das Oxidion befindet sich im Zentrum des  $\text{Fe}_4$ -Tetraeders und fungiert somit als  $\mu_4$ -Ligand; die Fe-O-Distanz beträgt 202,87(5) pm. Damit liegt ein größerer Abstand vor, als die von Cotton und Mitarbeiter<sup>[97]</sup> beschriebenen Bindungslängen im Komplex  $[\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})(\text{NPy}_2)]$ . Cotton et al.<sup>[97]</sup> fanden eine Fe-O-Distanz zwischen 193,4(5) pm und 201,0(5) pm. Zwei gegenüberliegende Kanten des Eisen(II)-Tetraeders in **19** werden von einem Chloridion überbrückt. Der Abstand des Chlorid-Liganden zu den Eisenzentren beträgt 250,2(1) pm. Die verbleibenden Kanten des  $\text{Fe}_4(\mu_4\text{-O})$ -Tetraeders werden von der N-P-Bindung des

*N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethamid-Substituenten überspannt; es liegt eine N-P-Bindungslänge von 164,9(3) pm vor. Die Eisen(II)-Ionen befinden sich in einer verzerrt trigonal bipyramidalen Koordinationssphäre. Das Sauerstoffatom und das Stickstoffatom N1 der Pyridyl-Gruppe besetzen die apikalen Positionen; der O-Fe-N1-Winkel beträgt 175,03(8)°. Die äquatorialen Positionen werden von den Cl-, P- und N2-Atomen eingenommen. Der PA-Fe-N2-Winkel liegt mit 119,5(1)° im erwarteten Bereich. Der Cl-Fe-PA-Winkel fällt mit 106,44(3)° geringer aus, der N2-Fe-Cl-Winkel ist im Gegenzug mit 130,23(9)° vergrößert. Die Verzerrung der trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie resultiert aus der Bildung des koordinativen Fünfrings zwischen dem Eisen(II)-Zentrum mit dem zweizähligen 2-Pyridylmethamid-Liganden unter Ausbildung eines N1-Fe-N2-Winkels von 76,3(1)°. Die Fe-N2-Bindung ist mit 201,0(3) pm im Vergleich zur Fe-N1-Bindung mit 223,1(3) pm aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen der anionischen Ladung der Amid-Gruppe und dem positiven Eisen(II)-Zentrum verkürzt.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **19**.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	134,3(5)	Fe-N1	223,1(3)
N1-C5	133,5(5)	Fe-N2	201,0(3)
C5-C6	149,9(6)	Fe-O	202,87(5)
N2-C6	146,1(5)	FeA-O	202,88(5)
N2-P	164,9(3)	FeB-O	202,87(5)
P-C7	183,3(4)	FeC-O	202,86(5)
P-C13	184,0(4)	Fe-Cl	250,1(1)
Fe-P0A	246,8(1)	FeB-Cl	250,1(1)
<b>Bindungswinkel</b>			
N1-Fe-O	175,03(8)	Fe-O-FeA	112,92(2)
N2-Fe-Cl	130,23(9)	FeA-O-FeB	102,77(3)
Cl-Fe-PA	106,44(3)	FeB-O-FeC	112,92(2)
PA-Fe-N2	119,5(1)	FeC-O-Fe	102,77(3)
Fe-N2-C6	120,5(3)	FeB-P-N2	105,4(1)
C6-N2-P	120,0(3)	N2-P-C7	109,4(2)
P-N2-Fe	118,9(2)	C7-P-C13	102,2(2)
N1-Fe-N2	76,3(1)	C13-P-FeB	127,2(1)

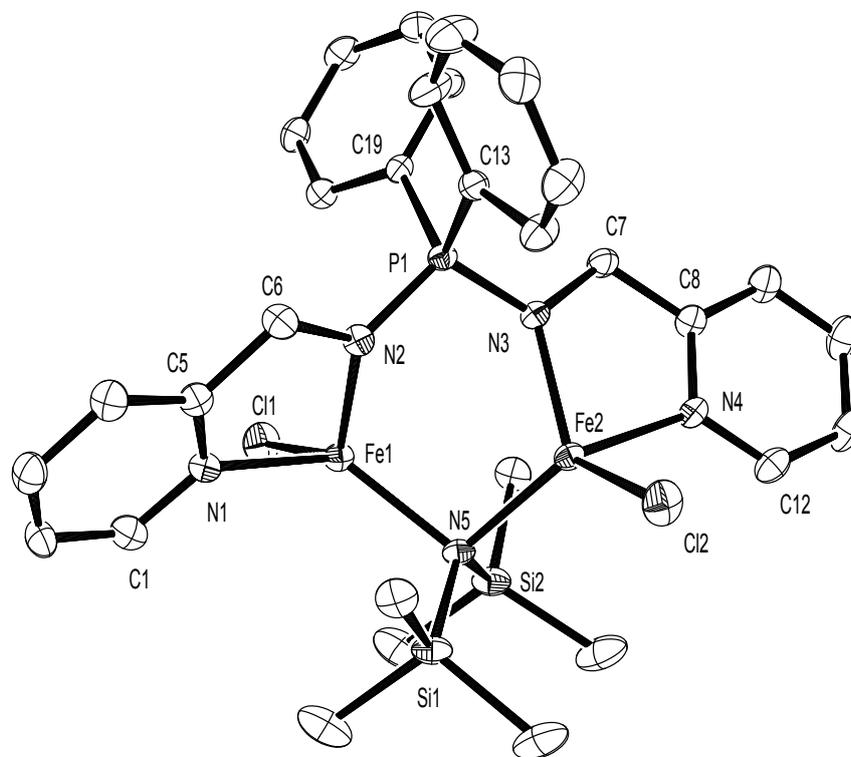
**2.7.12 Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{amp})_2\}\text{Cl}_2\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**21**)**

Abbildung 64: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **21**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen, wurde auf eine Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Das in der Elementarzelle enthaltene THF-Molekül wurde ebenfalls nicht dargestellt.

In Verbindung **21** liegt ein vierzähliger Bis(2-pyridylmethylamido)diphenylphosphonium-Ligand vor. Das positiv geladene Phosphoratom weist einen geringeren Atomradius auf als die neutralen Phosphoratome in **19**. Die P1-C13-Bindung in **21** beträgt 181,7(4) pm, die P1-C19-Bindung ist 181,8(3) pm lang. Beide Bindungen sind kürzer als die entsprechenden Bindungen in **19** (P-C7: 183,3(4) pm, P-C13: 184,0(4) pm). Der Effekt der positiven Ladung am Phosphoratom in **21** wirkt sich auch auf die P1-N2- bzw. P1-N3-Bindung aus, diese sind mit 160,8(3) pm bzw. 160,3(3) pm kürzer als die P-N2-Bindung in **19**, deren Länge 164,9(3) pm beträgt. Ein vergleichbares Di(benzylamido)diphenylphosphonium-Anion wurde von *Vollmerhaus* und Mitarbeitern beschrieben<sup>[103]</sup>. Dieser zweizählige Ligand zeigt mit **21** vergleichbare P-N-Bindungslängen (160 pm und 163 pm) in Koordinationsverbindungen des Titans und des Zirkoniums. Die Winkel um P1 in **21** (N2-P1-C19: 112,5(2)°, C19-P1-C13: 106,4(2)°, C13-P1-N3: 113,2(2)°, N2-P1-N3: 106,5(2)°) weichen

um  $\pm 4^\circ$  von der Tetraedersymmetrie ab. In den von *Vollmerhaus et al.*<sup>[103]</sup> beschriebenen Komplexen liegen kleinere N2-P-N1-Winkel von  $95^\circ$  bis  $98^\circ$  im Di(benzylamido)-diphenylphosphonium-Anion vor. Der vierzählige Bis(2-pyridylmethyldamido)diphenylphosphonium-Ligand koordiniert zwei Eisen(II)-Ionen unter Knüpfung eines fünfgliedrigen Rings an jedem Eisen-Zentrum. Innerhalb des Fünfrings ist der N1-Fe1-N2-Winkel mit  $78,9(1)^\circ$  klein. Die weiteren Winkel innerhalb des Fünfrings liegen im erwarteten Bereich (Fe1-N2-C6:  $117,87(8)^\circ$ , N2-C6-C5:  $111,4(3)^\circ$ , C6-C5-N1:  $117,1(3)^\circ$ , C5-N1-Fe1:  $115,0(2)^\circ$ ). Die beiden Eisen-Zentren, die Amid-Gruppen des Diphenylphosphoniumions und das, die beiden Eisen(II)-Ionen verbrückende Bis(trimethylsilyl)amid-Anion schließen einen sechsgliedrigen N<sub>3</sub>PFe<sub>2</sub>-Ring ein, der in der Wannens-Konformation vorliegt. Innerhalb des sechsgliedrigen Rings weist der Fe2-N5-Fe1-Winkel mit  $99,51(1)^\circ$  den kleinsten Wert auf. Die P1-N3-Fe2- und Fe1-N2-P1-Winkel lassen sich mit  $122,6(1)^\circ$  und  $122,5(2)^\circ$  durch die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung von N3 und N2 erklären. Beide Eisen(II)-Zentren befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung und sind kristallographisch nicht äquivalent. Daraus ergibt sich ein N5-Fe1-N2-Winkel von  $110,9(1)^\circ$  und ein N3-Fe2-N5-Winkel von  $112,1(1)^\circ$  innerhalb des sechsgliedrigen N<sub>3</sub>PFe<sub>2</sub>-Rings. Der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand zeigt aufgrund der sp<sup>3</sup>-Hybridisierung von N5 eine etwas längere Si1-N5- bzw. Si2-N5-Bindung von  $177,0(2)$  pm bzw.  $176,2(3)$  pm. Der end-on gebundene Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand in **24** weist kürzere Si1-N3- und Si2-N3-Bindungen mit  $171,6(2)$  pm und  $171,8(2)$  pm auf. Die raumfordernden Trimethylsilylgruppen schließen den durch den sterischen Druck vergrößerten Si1-N5-Si2-Winkel von  $119,3(2)^\circ$  ein. Die end-on koordinierten Chlorid-Liganden weisen eine geringere Fe-Cl-Bindungslänge (Fe1-Cl1:  $227,9(1)$  pm, Fe2-Cl2:  $226,4(1)$  pm) auf als die verbrückenden Chlorid-Liganden in Verbindung **19**, die eine Fe-Cl-Distanz von  $250,1(1)$  pm zeigen.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **21**.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	134,5(5)	N4-C12	134,9(4)
N1-C5	134,9(4)	N4-C8	134,3(4)
C5-C6	148,9(5)	C8-C7	150,0(5)
C6-N2	146,8(4)	C7-N3	146,0(4)
P1-N2	160,8(3)	P1-N3	160,3(3)
P1-C19	181,8(3)	P1-C13	181,7(4)
Fe1-N2	202,5(3)	Fe2-N3	202,2(3)
Fe1-N1	213,8(3)	Fe2-N4	214,4(3)
Fe1-Cl1	227,9(1)	Fe2-Cl2	226,4(1)
Fe1-N5	209,1(3)	Fe2-N5	209,9(3)
Si1-N3	171,6(2)	Si2-N3	171,8(2)
<b>Bindungswinkel</b>			
N1-Fe1-N2	78,9(1)	N2-P1-C19	112,5(2)
N2-Fe1-N5	110,9(1)	C19-P1-C13	106,4(2)
N5-Fe1-N1	125,9(1)	C13-P1-N3	113,2(2)
Cl1-Fe1-N1	95,14(8)	N2-P1-N3	106,5(2)
Cl1-Fe1-N2	122,42(8)	N2-C6-C5	111,4(3)
Cl1-Fe1-N5	117,87(8)	C6-C5-N1	117,1(3)
Fe1-N2-C6	117,4(2)	C5-N1-Fe1	115,0(2)
C6-N2-P1	119,4(2)	P1-N3-Fe2	122,6(1)
P1-N2-Fe1	122,5(2)	N3-Fe2-N5	112,1(1)
Si1-N5-Si2	119,3(2)	Fe2-N5-Fe1	99,51(1)

### 2.7.13 Molekülstruktur des *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorids (**22**)

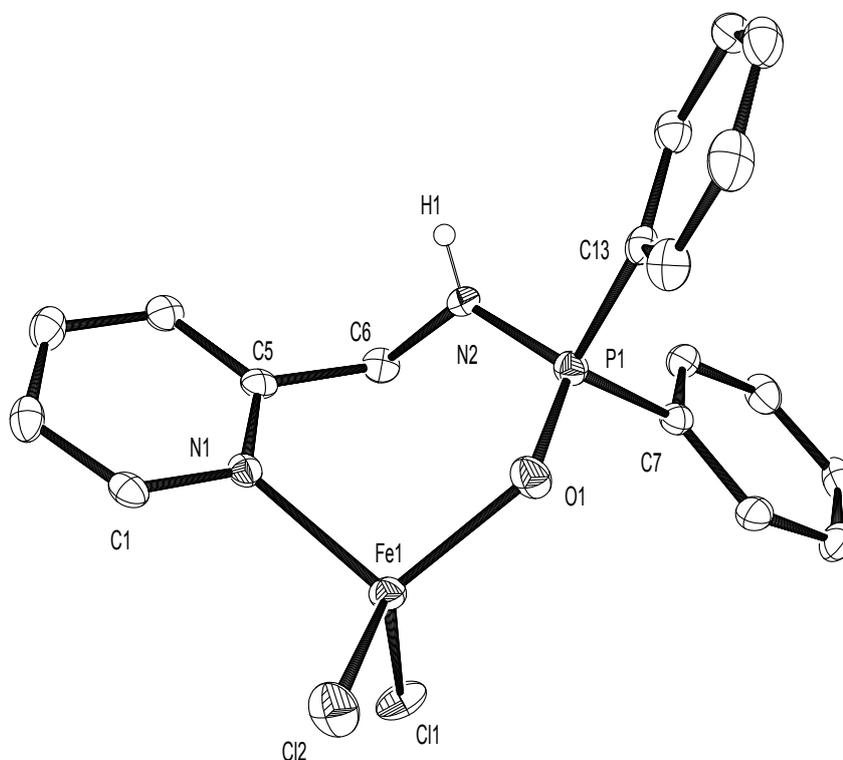


Abbildung 65: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **22**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Radius des Wasserstoffatoms der Aminofunktion (H1) wurde willkürlich gewählt. Auf die Abbildung weiterer Wasserstoffatome wurde zu Gunsten der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

In Verbindung **22** koordiniert der Ligand *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamin über das Stickstoffatom des Pyridylrings (N1) und über des Sauerstoffatom des Diphenylphosphoryl-Substituenten unter Bildung eines siebengliedrigen Rings an des Eisen(II)-Zentrum. Die verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre des Eisenzentrums Fe1 wird von zwei Chloridionen vervollständigt. Die Fe1-Cl1 und Fe1-Cl2-Bindung sind mit 228,52(9) pm und 226,20(9) pm kurz. Die P1-O1-Bindung entspricht mit 150,6(2) pm noch der Bindungslänge einer P=O-Doppelbindung, durch die Koordination des Sauerstoffatoms an Fe1 wird die P=O-Bindung etwas verlängert. Buchard und Mitarbeiter<sup>[104]</sup> gaben 2009 für die P=O-Bindung einen Wert von 150,4(2) pm an. Der Fe1-O1-P1-Winkel spricht mit 129,33(1)° für ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Sauerstoffatom. Das oxidierte Phosphoratom P1 befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Der Winkel N2-P1-C13

ist mit  $104,2(1)^\circ$  kleiner als der Tetraederwinkel, im Gegenzug ist der O1-P1-N2-Winkel mit  $115,7(1)^\circ$  etwas vergrößert. Der C13-P1-C7- und C7-P1-O1-Winkel liegt mit  $109,7(1)^\circ$  und  $109,6(1)^\circ$  genau im Bereich des Tetraederwinkels. Das nicht an der Komplexierung des Eisens beteiligte Amin-Stickstoffatom liegt in der  $sp^2$ -Hybridisierung vor. Der exo-zyklische C6-N2-H1-Winkel ist mit  $114(2)^\circ$  verkleinert, im Gegenzug ist der H1-N2-P1- und P1-N2-C6-Winkel vergrößert. Im Festkörper ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom der Aminofunktion (H1) und den Chlorid-Liganden vorhanden, wobei sich die Wasserstoffbrückenbindung zwischen H1 und Cl1 ausbildet.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [ $^\circ$ ] der Verbindung **22**.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	134,7(4)	P1-C13	179,3(3)
N1-C5	134,5(4)	P1-O1	150,6(2)
C5-C6	150,8(4)	Fe1-O1	198,3(2)
C6-N2	146,8(4)	Fe1-N1	213,8(3)
N2-P1	161,9(3)	Fe1-Cl1	228,52(9)
N2-H1	78(3)	Fe1-Cl2	226,20(9)
P1-C7	178,9(3)		
<b>Bindungswinkel</b>			
N1-Fe1-O1	102,74(9)	N2-P1-C13	104,2(1)
O1-Fe1-Cl1	116,54(7)	C13-P1-C7	109,7(1)
Cl1-Fe1-Cl2	116,67(4)	C7-P1-O1	109,6(1)
Cl2-Fe1-N1	112,93(7)	O1-P1-N2	115,7(1)
H1-N2-P1	122(2)	C6-N2-H1	114(2)
P1-N2-C6	123,1(2)	P1-O1-Fe1	129,3(1)

### 2.7.14 Molekülstruktur des dreikernigen Eisen(II)-Clusters $[\text{Fe}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{amp})_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**23**)

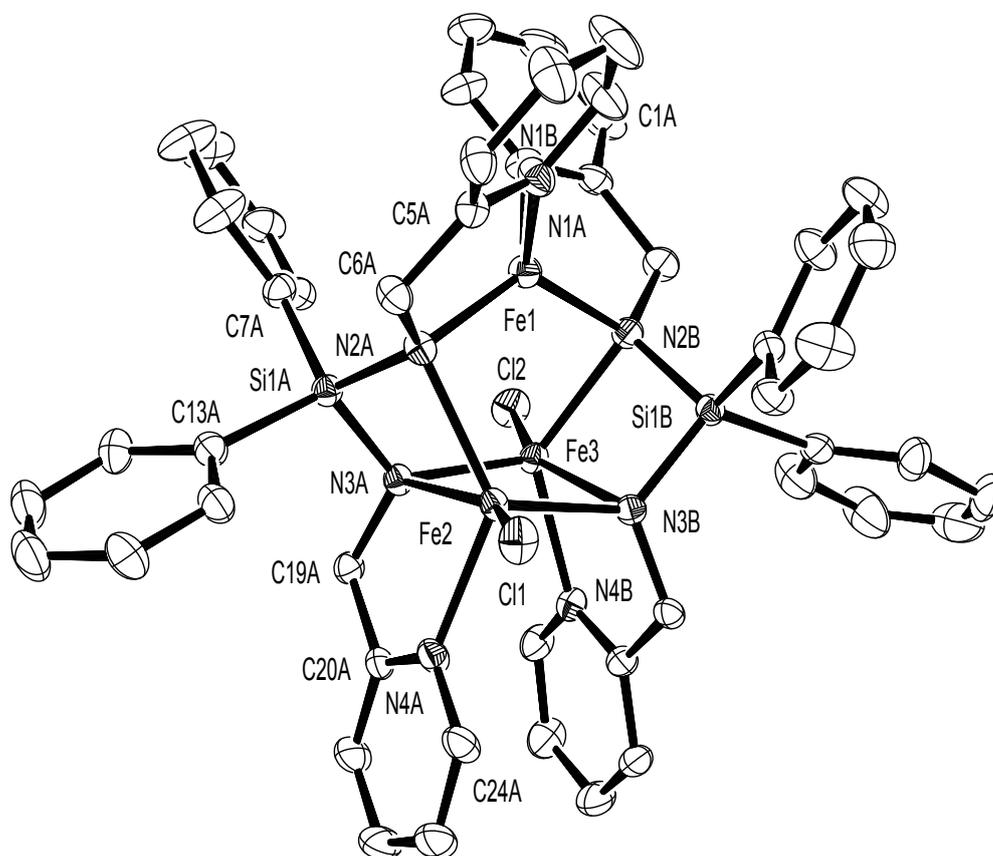


Abbildung 66: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **23**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome und der in der Elementarzelle enthaltenen 2,5 THF-Moleküle wurde wegen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Im trinuklearen Komplex **23** werden drei Eisen(II)-Zentren von zwei vierzähligen Bis((2-pyridylmethyl)amido)diphenylsilan-Liganden koordiniert. Die beiden dianionischen Liganden sind in Abbildung 66 mit den Buchstaben A und B gekennzeichnet. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Die Stickstoffatome N2A bzw. N2B und N3A bzw. N3B zeigen eine verzerrt tetraedrische Umgebung und koordinieren jeweils zwei Eisenzentren. Das Eisenatom Fe2 bindet an die drei Stickstoffatome N2A, N3A und N4A des Liganden A. Das Eisen(II)-Zentrum Fe3 bildet zu den Stickstoffatomen N2B, N3B und N4B Bindungen aus. Es liegt ein  $\text{Fe}_2\text{N}_2$ -Ring mit einer *trans*-Anordnung der 2-Pyridylmethylamid-Einheiten vor. Die tetraedrische Umgebung von Fe1 wird nur von Stickstoffdonatoren gebildet. Durch die Koordination von N2A an

Fe1 und Fe2, die zur Ausbildung eines FeN<sub>2</sub>Si-Vierrings führt, liegt ein kleiner N2A-Si1A-N3A-Winkel von 98,2(2)° im Liganden A vor. Die tetraedrische Umgebung des Siliziumatoms Si1A ist mit Winkeln zwischen 107,1(2)° und 113,5(2)° verzerrt. Im Ligand B liegt ein N2B-Si1B-N3B-Winkel von 99,2(2)° vor. An der verzerrt trigonal bipyramidalen Koordination der beiden anderen Eisen(II)-Zentren Fe2 und Fe3 beteiligt sich jeweils ein Chloridion. Die Cl1-Fe2-N3A und Cl2-Fe3-N3B-Winkel weisen Werte von 151,7(1)° und 152,6(1)° auf. Durch die Fünffachkoordination der Zentralionen Fe2 und Fe3 sind die Eisen-Chlorid-Bindungen Fe2-Cl1 und Fe3-Cl2 mit 236,6(1) pm und 237,8(1) pm in **23** verlängert. Zum Vergleich können die Eisen-Chlorid-Bindungen in Verbindung **21** herangezogen werden, die als Bestandteil der in **21** vorliegenden tetraedrischen Koordinationsumgebung mit 227,9(1) pm bzw. 226,4(1) pm für die Fe1-Cl1- und Fe2-Cl2-Bindung deutlich kürzer sind.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **23**.

<b>Bindungslängen</b>			
N1A-C1A	135,2(7)	N4A-C24A	134,2(7)
N1A-C5A	134,7(7)	N4A-C20A	133,7(7)
C5A-C6A	148,8(7)	C20A-C19A	151,8(7)
N2A-C6A	147,1(6)	N3A-C19A	146,3(6)
Si1A-N2A	172,7(4)	Si1A-N3A	172,0(4)
Si1A-C7A	187,6(5)	Si1A-C13A	188,3(5)
Fe1-N1A	208,5(4)	Fe1-N1B	209,3(5)
Fe1-N2A	199,8(4)	Fe1-N2B	199,6(4)
Fe2-N3A	221,6(4)	Fe2-N3B	205,3(4)
Fe3-N3A	206,0(4)	Fe3-N3B	223,0(4)
Fe2-N2A	224,1(4)	Fe3-N2B	219,7(4)
Fe2-N4A	217,9(4)	Fe3-N4B	216,9(4)
Fe2-Cl1	236,6(1)	Fe3-Cl2	237,8(1)
Fe2 ... Fe3	281,8(9)		
<b>Bindungswinkel</b>			
N1B-Fe1-N1A	100,4(2)	Fe1-N2A-C6A	111,8(3)
N1A-Fe1-N2B	132,3(2)	C6A-N2A-Si1A	122,6(3)
N2B-Fe1-N2A	125,7(2)	Si1A-N2A-Fe2	89,1(2)
N2A-Fe1-N1B	137,4(2)	Fe2-N2A-Fe1	98,5(2)
N2A-Fe1-N1A	83,2(2)	Fe3-N3A-Si1A	126,3(2)
N2A-Fe2-N3B	116,2(2)	Si1A-N3A-C19A	119,3(3)
N3A-Fe2-N2A	71,6(2)	C19A-N3A-Fe2	115,0(3)
N3A-Fe2-N3B	97,1(2)	Fe2-N3A-Fe3	82,4(1)
N3A-Fe2-N4A	76,1(2)	N2A-Si1A-N3A	98,2(2)
N3A-Fe2-Cl1	151,7(1)	N3A-Si1A-C13A	111,3(2)
Cl1-Fe2-N3B	110,9(1)	C13A-Si1A-C7A	107,1(2)
N4A-Fe2-Cl1	94,5(1)	C7A-Si1A-N2A	113,5(2)
		N2B-Si1B-N3B	99,2(2)

### 2.7.15 Molekülstruktur von Bis[bis(trimethylsilyl)amido-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (24)

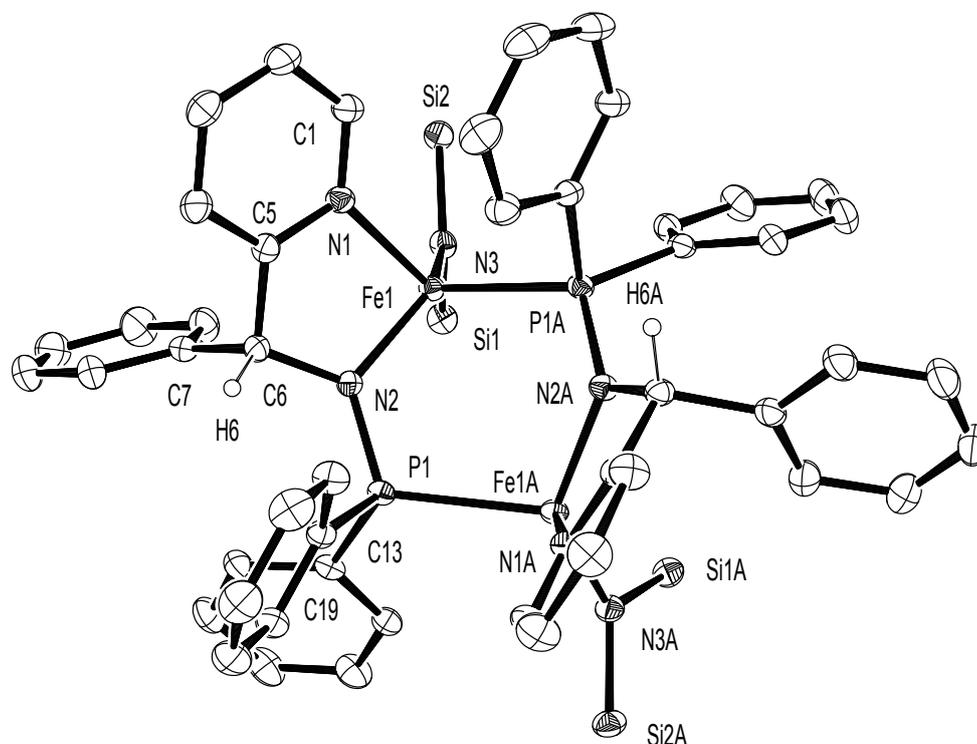


Abbildung 67: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Koordinationsverbindung **24**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden die Methylgruppen der Bis(trimethylsilyl)amid-Substituenten und das in der Elementarzelle enthaltene Diethylether-Molekül nicht dargestellt. Der Radius der Wasserstoffatome an C6 (H6) wurde willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

Die dimere Verbindung **24** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) in Form von gelben plättchenförmigen Kristallen. Die Eisenzentren befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung, die vom Stickstoffatom der Pyridyleinheit (N1), der Amid-Gruppe (N2), dem Bis(trimethylsilyl)amid-Substituenten (N3) und dem Phosphoratom der zweiten Moleküleinheit gebildet wird. In **24** sind zwei chirale Zentren vorhanden, das tertiäre Kohlenstoffatom C6 (bzw. C6A) und das Eisen(II)-Ion Fe1 (bzw. Fe1A). Beide chirale Zentren einer Molekülhälfte zeigen die gleiche absolute Konfiguration. Die 2-Pyridylmethylamid-Einheit bildet mit dem Eisenzentrum einen fünfgliedrigen Ring, durch die Dimerisierung über die Phosphorsubstituenten bildet sich ein zentraler  $(FeNP)_2$ -Ring. Dieser sechsgliedrige Ring liegt in der Wannen-Konformation vor, die am Eisen(II) verbliebenen Bis(trimethylsilyl)amid-Gruppen befinden sich in der endo-

Position; die Pyridylgruppen in der *exo*-Position. Eine  $C_2$ -Achse steht senkrecht zum  $(FeNP)_2$ -Ring. Eine ähnliche Struktur wurde von *Olbert et al.*<sup>[101]</sup> 2010 am Zink beschrieben. Der N2-P1-C13- und C13-P1-C19-Winkel entsprechen mit  $106,5(1)^\circ$  und  $102,0(1)^\circ$  den im Zinkderivat vorliegenden Winkeln. Die C19-P1-Fe1A- und N2-P1-Fe1A-Winkel sind mit  $116,41(8)^\circ$  und  $113,22(6)^\circ$  größer als die entsprechenden Winkel im Zinkkomplex. Als Begründung kann der größere Ionenradius des zweiwertigen Eisenions und der sterisch anspruchsvolle Bis(trimethylsilyl)amid-Substituent herangezogen werden.

Die Koordination des Eisen(II)-Zentrums Fe1A durch P1 führt zu einer, im Vergleich zum freien Liganden, kürzeren P1-N2-Bindung. Diese beträgt in Verbindung **24**  $166,0(2)$  pm und im Liganden **1d**  $168,3(2)$  pm<sup>[101]</sup>. Im entsprechenden Lithiumderivat liegt mit  $165,7(3)$  pm<sup>[101]</sup> eine vergleichbare Bindungslänge vor. Im Zinkderivat ist die P1-N2-Bindung mit  $162,2(2)$  pm aufgrund der Delokalisierung der anionischen Ladung deutlich kürzer. In **24** liegt innerhalb des koordinativen Fünfrings ein C6-N2-Fe1-Winkel von  $113,7(1)^\circ$  vor. Der innerhalb des zentralen Sechsrings liegende P1-N2-Fe1-Winkel ist mit  $124,6(1)^\circ$  etwas vergrößert, ebenso wie der C6-N2-P1-Winkel, der mit  $121,6(1)^\circ$  ebenfalls etwas von der Geometrie des  $sp^2$ -hybridisierten N2-Atoms abweicht.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindung **24**.

<b>Bindungslängen</b>			
N1-C1	133,9(3)	P1-C19	184,2(2)
N1-C5	134,9(3)	Fe1-N1	219,6(2)
C5-C6	151,5(3)	Fe1-N2	200,8(2)
N2-C6	147,0(3)	Fe1-N3	198,2(2)
C6-C7	153,3(3)	Fe1-P1A	249,66(6)
C6-H6A	100,0	N3-Si1	171,6(2)
N2-P1	166,0(2)	N3-Si2	171,8(2)
P1-C13	184,0(2)		
<b>Bindungswinkel</b>			
N1-Fe1-P1A	101,26(5)	N2-P1-C13	106,5(1)
P1A-Fe1-N2	106,16(5)	C13-P1-C19	102,0(1)
N2-Fe1-N1	79,21(7)	C19-P1-Fe1A	116,41(8)
N1-Fe1-N3	112,38(8)	Fe1A-P1-N2	113,22(6)
N3-Fe1-P1A	114,85(5)	C7-C6-C5	107,6(2)
C6-N2-Fe1	113,7(1)	C5-C6-N2	109,5(2)
Fe1-N2-P1	124,6(1)	N2-C6-H6	107,6
P1-N2-C6	121,6(1)	H6-C6-C7	107,6

## 2.8 Nickelverbindungen des 2-Pyridylmethylamins

### 2.8.1 Einleitung

Zur Einführung der entsprechenden Übergangsmetallionen durch Transaminierung wurden bisher die Bis[bis(trimethylsilyl)amide] der späten 3d-Metalle gewählt. Nickel(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ist laut *Bürger* et al.<sup>[71]</sup> selbst im Vakuum nur kurze Zeit beständig. In dieser Arbeit wird das stabile (*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamin)dimethylnickel(II)<sup>[105,106]</sup> als Ausgangsverbindung gewählt. Die metallorganische Verbindung lässt sich durch Umsetzen des TMEDA-Addukts des Nickel(II)acetylacetonats [(tmeda)Ni(acac)<sub>2</sub>]<sup>[105]</sup> mit dem TMEDA-Addukt des Trimethylaluminiums<sup>[107]</sup> darstellen. (*N,N,N',N'*-Tetramethyldiamin)dimethylnickel(II) [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] kann nach *Kaschube* et al.<sup>[105]</sup> einerseits den Liganden TMEDA gegen einen anderen zweizähligen Liganden wie 2,2'-Bipyridin oder 1,2-Bis(dimethylphosphan)ethan (Me<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PMe<sub>2</sub>) austauschen oder mit einem starken  $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie Methylvinylketon, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanethen unter reduktiver Eliminierung von Ethan Nickel(0)-Verbindungen vom Typ [(tmeda)Ni( $\pi$ -Ligand)<sub>n</sub>] (n=1,2) bilden. *Nelkenbaum* et al.<sup>[108]</sup> gelang die Synthese von Bis(pyridin)dimethylnickel(II) durch Austausch des TMEDA-Liganden gegen Pyridin, der Komplex ist in Lösung jedoch instabil<sup>[108]</sup>. *Jones* et al.<sup>[109,110,111]</sup> beschreiben die in Abbildung 68 gezeigte Reaktion des Terpyridin-Liganden (terpy) mit [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>]. Die Autoren beobachteten die Reduktion des zweiwertigen Nickels zum Nickel(I) unter Freisetzung von Ethan und erhielten als Produkt (Terpyridin)methylnickel(I) und postulieren als Zwischenschritt eine homolytische Spaltung der Nickel-Kohlenstoff-Bindung<sup>[109,111]</sup>. Die paramagnetische Nickel(I)-Verbindung ist thermisch stabil und überträgt in katalytischen Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen die enthaltene Methylgruppe auf Alkyljodide<sup>[110,111]</sup>. Es wird vermutet, dass dabei Radikalintermediate entstehen und Nickel(II)-Spezies durchlaufen werden, die in Gegenwart des Terpyridin-Liganden jedoch nicht stabil sind<sup>[111]</sup>.

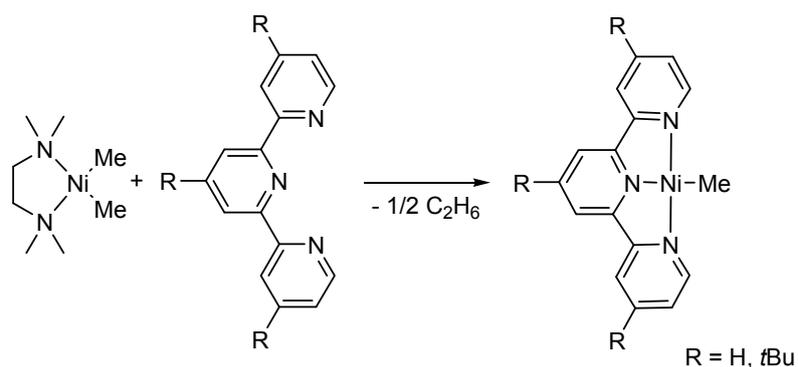


Abbildung 68: Umsetzung von Terpyridin-Liganden mit  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  unter Reduktion des Nickel(II)-Zentrums zum Nickel(I)-Ion unter Freisetzung von Ethan.

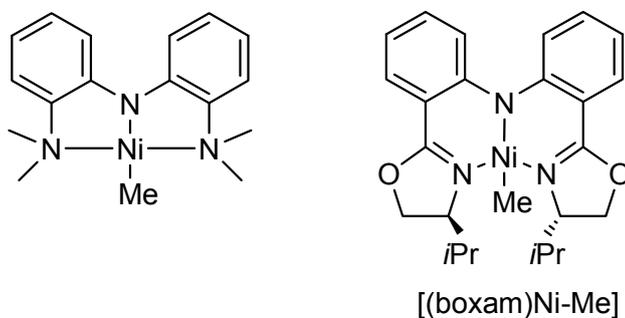


Abbildung 69: Die Nickel(II)methyl-Verbindung des Amidobis(amin)-Liganden  $\text{N}^1$ -(2-(Dimethylamino)-phenyl)- $\text{N}^2, \text{N}^2$ -dimethylbenzen-1,2-diamin.

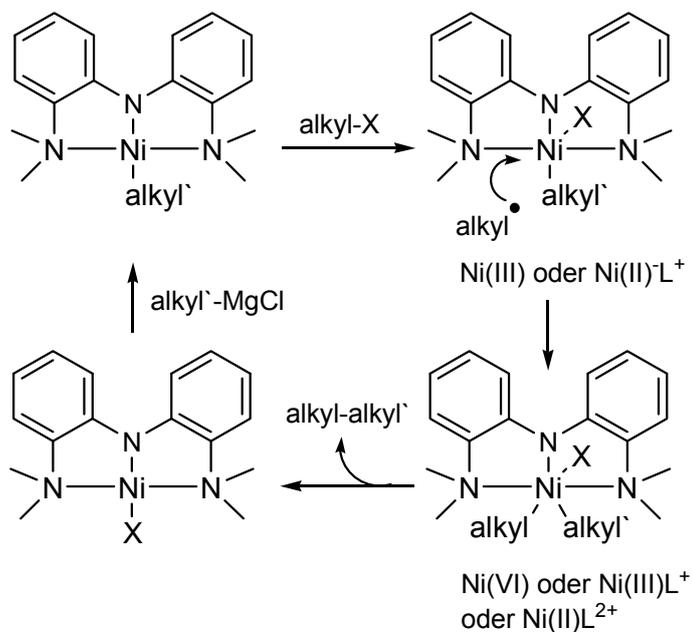


Abbildung 70: Möglicher Katalysezyklus der Pinzetten-Liganden-Nickel(II)alkyl-Komplex-vermittelten *Kumada*-Kreuzkupplung.

*Csok* et al. untersuchten Kreuzkupplungen zwischen nichtaktivierten Alkylhalogeniden und Nickel(II)alkyl-Komplexen des Amidobis(amin)-Liganden  $N^1$ -(2-(dimethylamino)-phenyl)- $N^2,N^2$ -dimethylbenzen-1,2-diamin (siehe Abbildung 69) und postulierten ebenfalls das Auftreten von Radikalintermediaten in Kreuzkupplungsreaktionen. In Anwesenheit des Radikalfängers TEMPO verläuft die Reaktion langsamer und das Rekombinationsprodukt TEMPO-Me konnte isoliert werden<sup>[112]</sup>. *Madhira* et al. beschrieben den Amidobis(amin)-Liganden als potentiell redoxaktiv („redox non-innocent“) und postulierten den in Abbildung 70 gezeigten Katalysezyklus für die *Kumada*-Kreuzkupplung, in dem ebenfalls Radikalspezies auftreten<sup>[113]</sup>. Elektrochemische Experimente zeigten, dass der in Abbildung 69 dargestellte Pinzettenligand-Komplex [(boxam)Ni-Me] (boxam = bis((4-isopropyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)phenylamin) ein Methylradikal unter Oxidationsbedingungen freisetzt<sup>[113]</sup>. In einigen Nickel-Intermediaten, die im von *Madhira* et al. vorgeschlagenen Katalysezyklus (siehe Abbildung 70) durchlaufen werden, kann der Oxidationszustand des Nickelzentrums und des koordinierten Pinzetten-Liganden nicht eindeutig beschrieben werden, da sowohl die Oxidation des Liganden oder des Übergangsmetallions möglich wäre<sup>[113]</sup>. *Zhu* et al. beschreibt die ligandeninduzierte Radikalbildung, die durch die elektronische „non-innocence“ des Pyridin-2,6-diimin-Liganden (PDI) ermöglicht wird<sup>[24]</sup>. Der neutrale PDI-Ligand ist durch das konjugierte C-N- $\pi$ -System in der Lage, Elektronen aufnehmen und auf das koordinierte Metallion zu übertragen<sup>[24]</sup>. Bei der in Abbildung 71 gezeigten Komplexbildung von Nickel(II)bromid und der darauf folgenden Deprotonierung mit Natriumhydrid konnten *Zhu* et al. die Dimerisierung des PDI-Liganden unter Oxidation des Ligandensystems und Reduktion des zweiwertigen Nickels zu Nickel(0) beobachten<sup>[24]</sup>. Zur C-C-Kupplung führt vermutlich die Deprotonierung der Imin-Methylgruppe [PDI], eine sich anschließende Radikalbildung [PDI $\cdot$ ] und die Dimerisierung der resultierenden  $\cdot$ CH<sub>2</sub>-Radikalspezies [PDI-PDI]. Die Radikalbildung könnte durch einen Einelektronentransfer vom anionischen PDI-Liganden [PDI $^-$ ] zum koordinierten Nickel(II) zustande kommen, eine weitere Einelektronenreduktion würde zum im Produkt enthaltenen Nickel(0) führen.

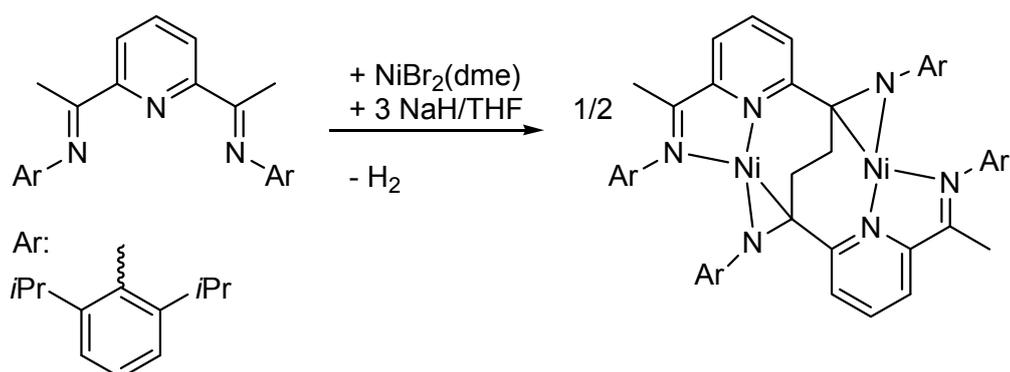


Abbildung 71: Radikalvermittelte C-C-Kupplung des PDI-Liganden in der Koordinationssphäre eines Nickelzentrums unter Oxidation des Ligandensystems und Reduktion des Nickel(II) zu Nickel(0); DME: 1,2-Dimethoxyethan.

### 2.8.2 Synthese und Strukturbeschreibung

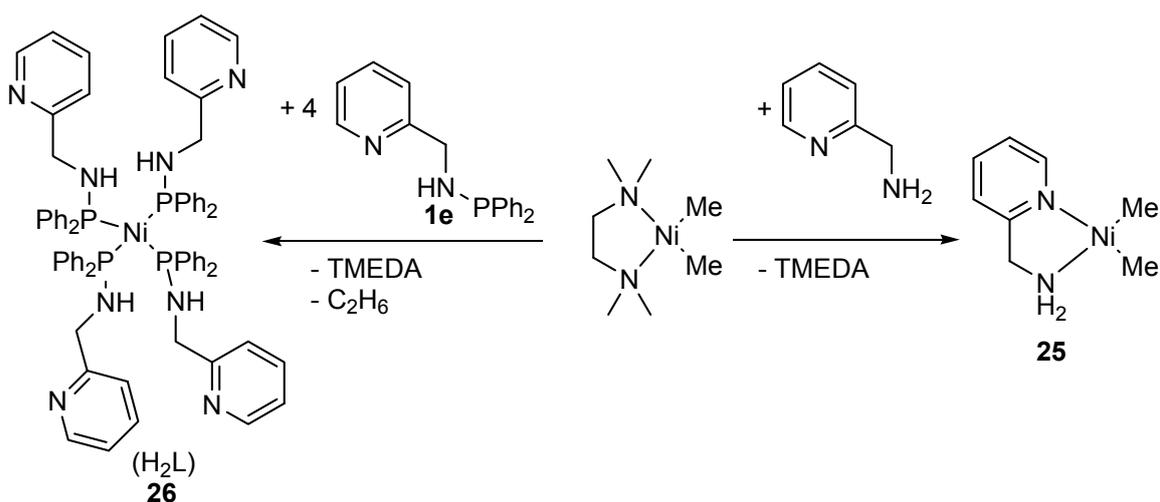


Abbildung 72: Reaktion von  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  mit den Liganden 2-Pyridylmethylamin und *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin **1e**.

Die Umsetzung von  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  mit 2-Pyridylmethylamin führt unter Austausch des TMEDA-Liganden zum (2-Pyridylmethylamin-*N,N'*)dimethylnickel(II) (**25**). Bei der Syntheseführung in Toluol lässt sich eine Ausbeute von 70% der Theorie erzielen. In THF ist der Komplex **25** besser löslich und damit instabiler, aus diesem Grund lässt sich **25** nur mit einer Ausbeute von 20% der Theorie aus THF erhalten. Trotz thermischer Belastung konnte weder eine C-H-Aktivierung noch eine C-C-Kupplungsreaktion am 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem von Verbindung **25** nachgewiesen werden. Die Reaktion des *N*-Diphenylphosphanyl-substituierten Liganden **1e**<sup>[70]</sup> mit  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  ergibt unter reduktiver Eliminierung von Ethan (siehe Abbildung 72) den Nickel(0)-Komplex Tetrakis-

(*N*-diphenylphosphanyl-2-pyridylmethylamin)nickel(0) (**26**). Der Komplex **26** kann auch ausgehend von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)<sup>[114]</sup> durch Substitution des COD durch **1e** synthetisiert werden. Die Stickstoffatome des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems beteiligen sich in Verbindung **26** nicht an der Koordinationsphäre, da das im Vergleich zum zweiwertigen Nickel weichere Nickel(0)-Atom die Koordination durch den ebenfalls weicheren Phosphor-Liganden bevorzugt.

### 2.8.3 Molekülstruktur von (2-Pyridymethylamin-*N,N'*)dimethylnickel(II) (**25**)

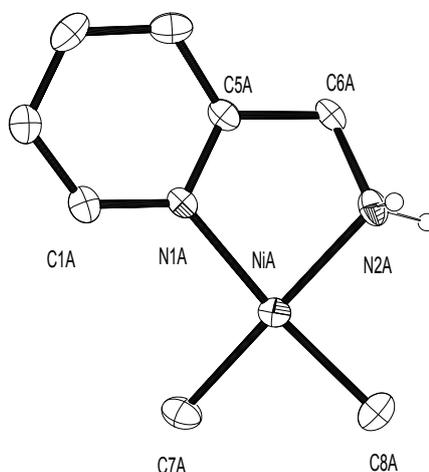


Abbildung 73: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (2-Pyridymethylamin-*N,N'*)dimethylnickel(II) **25**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde, bis auf die der Amingruppe (N2A), zur Verbesserung der Übersichtlichkeit verzichtet.

Verbindung **25** kristallisiert in Form von roten dünnen Nadeln aus THF in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14); in der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle („A“ und „B“). In Abbildung 73 sind die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema des Moleküls „A“ gezeigt. Das diamagnetische Nickel(II)-Ion von **25** befindet sich in einer verzerrt quadratisch planaren Koordinationsumgebung. Der innerhalb des koordinativen Fünfrings gelegene N1A-NiA-N2A-Winkel ist mit  $82,2(3)^\circ$  etwas verkleinert, die angrenzenden C7A-NiA-C8A- und N1A-NiA-N2A-Winkel sind im Gegenzug vergrößert (siehe Tabelle 21). Die NiA-C7A- und NiA-C8A-Bindungen sind  $192,1(9)$  pm und  $193,6(9)$  pm lang und ähneln damit dem von *Langer et al.*<sup>[41]</sup> im Nickel(II)-acyclpropionat  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})(\text{amp})]$  beschriebenen Wert von  $191,0(3)$  pm für die Nickel(II)-Kohlenstoff-Bindung. Die in Ver-

bindung **25** durch den *trans*-Einfluß<sup>[115]</sup> erwartete Verlängerung der zum Pyridyl-Stickstoffatom (N1A) *trans*-ständigen NiA-C8A-Bindung im Vergleich zur NiA-C7A-Bindung konnte im Rahmen der Standardabweichung nicht beobachtet werden. Die koordinative NiA-N1A-Bindung zum Pyridyl-Stickstoffatom beträgt 196,8(7) pm, der Abstand zum neutralen Amin-Stickstoffatom ist mit 198,1(1) pm (NiA-N2A) etwas länger. Das lässt sich sowohl mit dem niedrigeren s-Orbitalanteil des Amin-Stickstoffatoms als auch mit der möglicherweise stärkeren  $\pi$ -Rückbindung zum Pyridylstickstoff erklären. Im von *Langer et al.*<sup>[41]</sup> beschrieben Nickel(II)-acyclopropionat [Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO)(amp)], in dem ebenfalls der neutrale 2-Pyridylmethylamin-Ligand (amp) vorliegt, beträgt der Ni-N1-Abstand zum Pyridyl-Stickstoffatom 196,1(2) pm, und der Ni-N2-Abstand zum neutralen Amin-Stickstoffatom ist 199,0(2) pm groß. Damit unterscheiden sich die Nickel(II)-Stickstoff-Abstände der beiden metallorganischen Nickel(II)-Verbindungen im Rahmen der Standardabweichung kaum. Die vergleichbaren Ni-N-Bindungen im ebenfalls paramagnetischen Komplex [Ni(NacNac)<sub>2</sub>] sind mit 194,9(1) pm durch die anionische Ladung der Liganden etwas kürzer<sup>[15]</sup>. *Zhu et al.* beschreibt für die in Abbildung 71 gezeigte Nickel(0)-Verbindung einen Ni-N-Abstand von 190,9(3) pm zum Pyridyl-Stickstoffatom, die Bindung zum Imin-Stickstoffatom beträgt 196,1(3) pm und der Abstand zum Aziridin-Stickstoffatom beträgt 190,2(3)pm<sup>[24]</sup>.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **25**, die den neutralen Liganden 2-Pyridylmethylamin (amp) enthält.

<b>Bindungslängen</b>			
N1A-C1A	134(1)	NiA-N1A	196,8(7)
N1A-C5A	134(1)	NiA-N2A	198,1(7)
C5A-C6A	150(1)	NiA-C7A	192,1(9)
N2A-C6A	148(1)	NiA-C8A	193,6(9)
<b>Bindungswinkel</b>			
C7A-NiA-C8A	88,2(5)	C8A-NiA-N2A	91,34(4)
C7A-NiA-N1A	98,3(4)	C7A-NiA-N2A	179,5(4)
N1A-NiA-N2A	82,2(3)	C8A-NiA-N1A	172,2(4)

### 2.8.4 Molekülstruktur von Tetrakis(*N*-diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) (**26**)

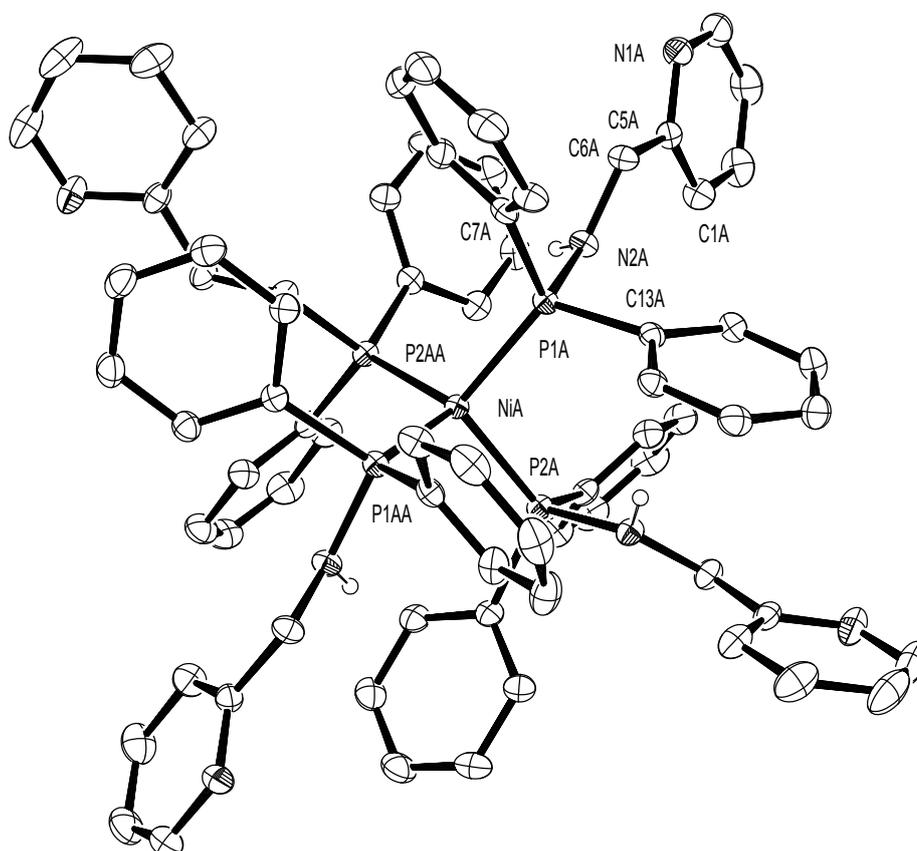


Abbildung 74: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **26**. Die Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde bis, auf die Wasserstoffatome der Amingruppe (N2A), zur Verbesserung der Übersichtlichkeit verzichtet. Symmetrieäquivalente Atome sind mit einem zusätzlichen „A“ gekennzeichnet.

Einkristalle der Tetrakis(phosphan)nickel(0)-Verbindung **26** lassen sich aus Toluol oder THF gewinnen. Der Komplex kristallisiert in Form von gelben Quadern in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 13). Die Elementarzelle enthält zwei halbe Moleküle von **26** („A“ und „B“), in Abbildung 74 ist das Molekül „A“ gezeigt, symmetrieäquivalente Atome sind mit einem zusätzlichen „A“ gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Das NiA-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben, der NiA-P1A- Abstand beträgt 217,12(7) pm (NiA-P2A 217,58(7) pm). Der Komplex **26** ähnelt dem von Kühl et al.<sup>[116]</sup> hergestellten Tetrakis(*N*-diphenylphosphan)benzamin-nickel(0) [Ni(PPh<sub>2</sub>NHPh)<sub>4</sub>], in dem ein Ni1-P1-Abstand von 218,0(1) pm vorliegt. In der

von *Olbert et al.*<sup>[70]</sup> synthetisierten dimeren Zinkverbindung Methylzink-bis[*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamid] liegt **1e** in deprotonierter Form vor und koordiniert über den Amid- und den Pyridyl-Stickstoff; die Länge der P1-N2-Bindung beträgt 169,4(2) pm. Im Komplex **26** koordiniert der neutrale Ligand über das weichere Phosphoratom, die Länge der P1A-N2A-Bindung ist mit 170,0(2) pm geringfügig länger.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **26**, in der der neutrale Ligand *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (H<sub>2</sub>L) enthalten ist.

Bindungslängen			
N1A-C1A	133,6(4)	P1A-N2A	170,0(2)
N1A-C5A	134,0(4)	P1A-C7A	185,3(3)
C5A-C6A	150,5(4)	P1A-C13A	183,9(3)
C6A-N2A	145,9(4)	NiA-P1A	217,12(7)
		NiA-P2A	217,58(7)
Bindungswinkel			
P1A-NiA-P2A	105,51(3)	P1A-NiA-P2AA	108,04(3)
P1A-NiA-P1AA	114,55(4)	P2A-NiA-P2AA	115,49(3)
		P1A-N2A-C6A	123,9(2)

### 2.8.5 Spektroskopische Charakterisierung

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten der Komplexe **25** und **26** und der unkoordinierten Liganden 2-Pyridylmethylamin (2-Aminomethylpyridin = amp) und **1e** sind in Tabelle 23 zusammengestellt, die Nummerierung des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems ist in Abbildung 75 gezeigt. Den NMR-Daten ist gemein, dass sich die Reihenfolge der Protonensignale an Position 2 und 4 im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum umkehrt, so dass nun das Signal vom Kohlenstoffatom C2 mehr zu tieferen Feld verschoben ist, nur im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von Verbindung **26** bleibt die Reihenfolge erhalten. Die <sup>1</sup>H- und besonders die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von Verbindung **26** und dem freien Liganden **1e** stimmen nahezu überein, das Protonensignal der CH<sub>2</sub>-Gruppe erfährt eine Hochfeldverschiebung. Da der Ligand **1e** über das Phosphoratom am Nickel(0)-Zentrum koordiniert, sollte besonders im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum eine Veränderung der Signallage auftreten. Wie erwartet ist das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal bei 69,3 ppm von Verbindung **26** um 23,5 ppm gegenüber dem frei-

en Liganden **1e** (45,8 ppm) zu tieferen Feld verschoben. *Kühl* et al.<sup>[116]</sup> fanden im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Tetrakis(*N*-diphenylphosphan)benzamin)nickel(0) eine chemische Verschiebung von 16,6 ppm. In dieser Verbindung ist das Phosphoratom ebenfalls am Nickel(0) koordiniert. Im Vergleich zum unkoordinierten Liganden *N*-(Diphenylphosphan)benzamin [PPh<sub>2</sub>NHPh] ist das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal um 12 ppm tieffeldverschoben, das Signal des freien Liganden liegt dagegen bei 28,6 ppm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Pyridylprotonen von **25** sind im Vergleich zum freien Liganden (amp) geringfügig hochfeldverschoben, die Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppe und der Aminofunktion sind dagegen deutlich zu tieferem Feld verschoben. Die beiden Methylgruppen (C7 und C8, siehe Abbildung 73) in Verbindung **25** sind durch den *trans*-Einfluß<sup>[115]</sup> der *trans*-ständigen Pyridyl- und Amin-Stickstoffatome (siehe Abbildung 73) nicht mehr magnetisch äquivalent und weisen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Verschiebungen bei -0,83 ppm und -1,01 ppm sowie bei -9,2 ppm und -15,1 ppm auf.

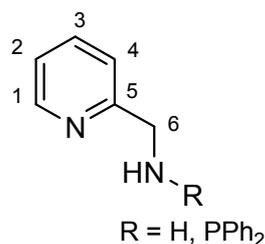


Abbildung 75: Nummerierung der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems zur Zuordnung der Kernresonanzsignale.

Tabelle 23:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **25** und **26**. Die NMR-Daten des Liganden **1e** wurden von *Olbert et al.*<sup>[70]</sup> übernommen. Die NMR-Daten der Verbindungen **1e** und **26** wurden in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , die NMR-Daten von 2-Pyridylmethylamin (amp) und von Verbindung **25** wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei Raumtemperatur bestimmt. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm, die zugeordneten Fragmente sind in Klammern angegeben. Die Zuordnung der Signale wurde anhand von zweidimensionalen NMR-Experimenten ( $\text{H,H-COSY}$ ,  $\text{HSQC}$  und  $\text{HMBC}$ ) getroffen. Die Abkürzung (amp) beschreibt den Liganden 2-Pyridylmethylamin, die Abkürzung ( $\text{H}_2\text{L}$ ) beschreibt den Liganden **1e**.

	amp	<b>25</b> [NiMe <sub>2</sub> (amp)]	<b>1e</b> <sup>[70]</sup> (H <sub>2</sub> L)	<b>26</b> [Ni(H <sub>2</sub> L) <sub>4</sub> ]
<b><math>^1\text{H}</math></b>				
$\delta(\text{H1})$	8,48 d	8,31 d	8,41 d	8,37 d
$\delta(\text{H3})$	7,62 dt	7,62 t	6,97 dd	6,97 m
$\delta(\text{H4})$	7,34 d	7,07 m	6,72 d	6,73 d
$\delta(\text{H2})$	7,10 dd	7,07 m	6,58 dd	6,60 m
$\delta(\text{CH}_2)$	3,88 s	3,91 m	4,20 dd	3,78 m
$\delta(\text{NH})$	1,96 s	2,91 s	3,19 dt	3,37 m
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-0,83 s	-	-
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-1,01 s	-	-
$\delta(\text{Ph})$	-	-	7,53 m	7,56 s
$\delta(\text{Ph})$	-	-	7,11 m	6,97 m
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>				
$\delta(\text{C5})$	164,2	163,7	160,7	161,1
$\delta(\text{C1})$	149,6	147,6	149,2	149,3
$\delta(\text{C3})$	136,6	135,1	135,8	135,6
$\delta(\text{C2})$	121,9	123,3 <sup>a</sup>	121,6	121,2
$\delta(\text{C4})$	121,4	120,7 <sup>a</sup>	121,4	121,8
$\delta(\text{CH}_2)$	48,7	48,2	51,2	50,3
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-9,2	-	-
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-15,1	-	-
$\delta(\text{Ph})$	-	-	142,0 i-C	141,6
$\delta(\text{Ph})$	-	-	131,9 o-C	131,5
$\delta(\text{Ph})$	-	-	128,5 m-C	128,3
$\delta(\text{Ph})$	-	-	128,0 p-C	
<b><math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></b>				
$\delta(\text{P})$	-	-	45,8	69,3

<sup>a</sup> Da die Signale am Wasserstoffatom 2 und 4 die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, konnte eine eindeutige Zuordnung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale auch über zweidimensionale NMR-Experimente nicht eindeutig getroffen werden.

## 2.9 Redoxreaktionen des Di(2-pyridylmethyl)amins

### 2.9.1 Einleitung

Durch den Ersatz der Silylsubstituenten am Aminstickstoffatom des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems durch eine weitere 2-Pyridylmethyl-Einheit steht nun im Di(2-pyridylmethyl)amin eine zusätzliche koordinierende Gruppe zu Verfügung. Dies verändert sowohl Koordinations- als auch Redox Eigenschaften des Ligandensystems. Analog zum 2-Pyridylmethylamin (siehe Abbildung 8) kann auch der Ligand Di(2-pyridylmethyl)amin mehrere denkbare Deprotonierungs- und Redoxreaktionen eingehen. Diese sind in Abbildung 76 dargestellt.

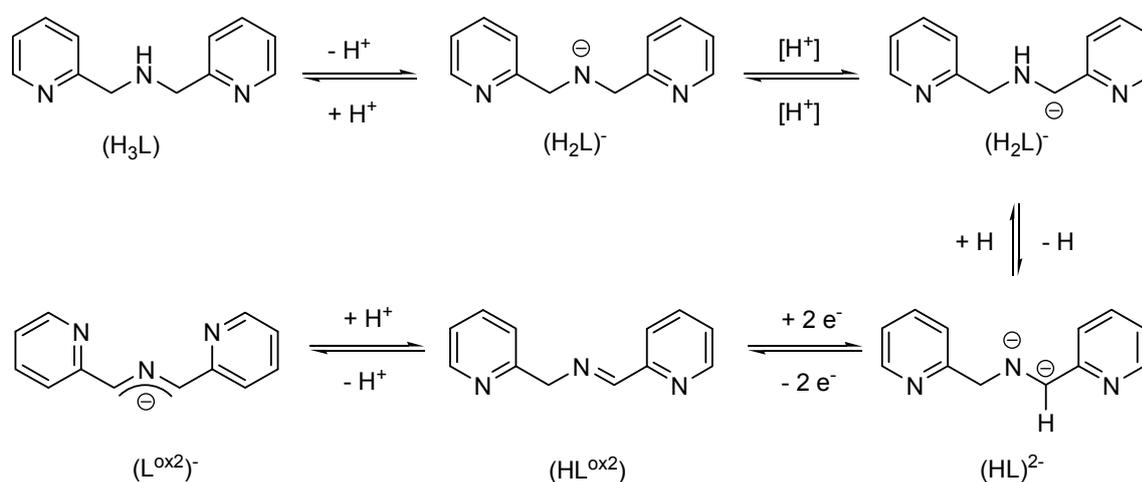


Abbildung 76: Deprotonierungsschritte und mögliche Redoxreaktionen des Di(2-pyridylmethyl)amins.

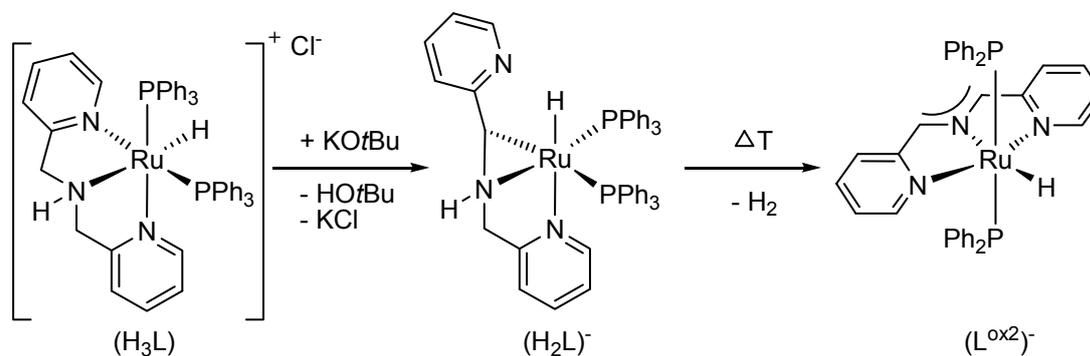


Abbildung 77: Deprotonierung und Oxidation des Di(2-pyridylmethyl)amins in der Koordinationssphäre von Ruthenium.

*Prokopchuk et al.*<sup>[117]</sup> komplexierten 2011 Di(2-pyridylmethyl)amin ( $H_2L$ ) am zweiwertigen Ruthenium durch Verdrängung eines Phosphan-Liganden aus dem Ruthenium-Hydrid-Komplex  $[RuHCl(PPh_3)_3]$  (siehe Abbildung 77). Durch Umsetzung mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat erfährt der Neutralligand ( $H_2L$ ) eine Deprotonierung der Methylengruppe unter Bildung eines Ruthenium-Aziridinium-Komplexes und nicht den erwarteten Verlust des Amin-Protons. Bisher wurden erst zwei kristallographisch charakterisierte Verbindungen beschrieben, die das Ruthenium-Aziridin-Strukturelement enthalten, und von *Staal et al.*<sup>[28]</sup> und *Polm et al.*<sup>[118]</sup> im Rahmen der oxidativen C-C-Kupplung von 1,4-Diazabutadienen dargestellt und diskutiert (siehe auch Abbildung 10). Das Hydridion und die weiterhin vorhandene sekundäre Amino-Funktion im von *Prokopchuk et al.*<sup>[117]</sup> synthetisierten Ruthenium-Aziridinium-Komplex sind im Festkörper *cis*-ständig zueinander angeordnet. Wird die Verbindung in siedendem THF erhitzt, kann die Entwicklung von Wasserstoff unter Bildung eines 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Ruthenium-Komplexes ( $L^{ox2}$ )<sup>-</sup> beobachtet werden. Die Autoren postulieren aufgrund der *cis*-ständigen Anordnung des Hydridions und der Aminogruppe im Vorläufer-Ruthenium-Aziridinium-Komplex eine Beteiligung dieser beiden Gruppen an der Wasserstoffbildung.

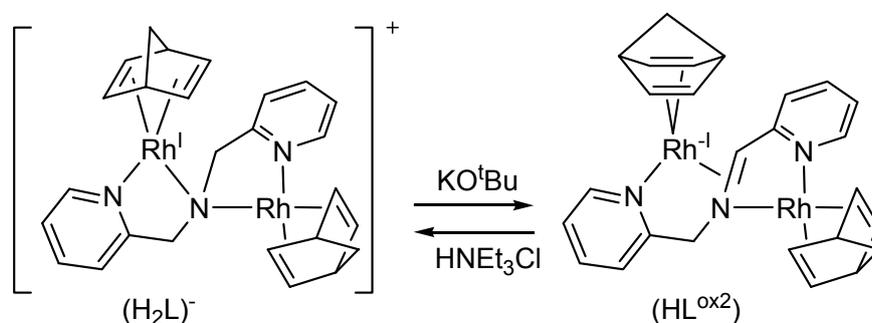


Abbildung 78: Oxidation des Di(2-pyridylmethyl)amids ( $H_2L$ )<sup>-</sup> durch Zweielektronen-Transfer vom Ligand zum koordinierten Metallion unter Bildung von ( $HL^{ox2}$ )<sup>-</sup>.

*Prokopchuk et al.*<sup>[117]</sup> beobachteten im vorgestellten System (siehe Abbildung 77) keine Änderung der Oxidationsstufe des Ruthenium(II), *Tejel et al.*<sup>[119]</sup> beschrieben dagegen den Abbildung 78 dargestellten Zweielektronen-Transfer vom Rhodium(I) zum Rhodium(-I) unter Oxidation des Di(2-pyridylmethyl)amids ( $H_2L$ )<sup>-</sup> zum *N*-(2-Pyridinylmethyl)-2-pyridinmethanamin ( $HL^{ox2}$ ). Die Hinreaktion kann durch äquimolare Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butanolat an der Methylengruppe des zweikernigen Di(2-pyridylmethyl)-amido-Rhodium(I)-Komplexes induziert werden. Die Rückreaktion gelingt durch Protonie-

nung des zweikernigen gemischtvalenten *N*-(2-Pyridinylmethyl)-2-pyridinmethanamin-Rhodium(-I,I)-Komplexes mittels Triethylammoniumchlorid. *Kneifel et al.*<sup>[120,121]</sup> untersuchten 2004 die Reaktivität von Bis(2-pyridylmethyl)amin gegenüber Zinkorganyle. Durch äquimolaren Umsetzung mit Dimethylzink wird die Aminogruppe unter Methanentwicklung und Bildung von (H<sub>2</sub>L)<sup>-</sup> deprotoniert und die zweikernige Verbindung Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid erhalten. Thermolyse bei 300°C im Hochvakuum führte zum Zink(II)-bis[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid], in dem nun das Azaallyl-System (L<sup>ox2</sup>)<sup>-</sup> vorlag und das sich in Form von goldfarbene Kristallen durch Sublimation in geringer Ausbeute von etwa 10% der Th. abtrennen ließ<sup>[121]</sup>. Als weiteres Nebenprodukt entstand 1,2-Di(2-pyridyl)ethan. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion konnte jedoch nicht aufgeklärt werden<sup>[121]</sup>. Der im Methylzink-bis(2-pyridylmethyl)amid enthaltene (H<sub>2</sub>L)<sup>-</sup>-Ligand kann ein weiteres Mal unter Deprotonierung der Methylengruppe und damit unter Bildung des zweifach deprotonierten Liganden (HL)<sup>2-</sup> mit Dimethylzink reagieren. Diese Reaktion läuft laut *Westerhausen et al.*<sup>[122]</sup> bei Raumtemperatur ab. Zuerst entsteht das in Abbildung 79 dargestellte Tetramethyltrizink-bis[bis(2-pyridylmethyl)amid] unter Addition eines weiteren Dimethylzink-Moleküls, das nur durch sofortigen Reaktionsabbruch bei tiefer Temperatur isoliert werden konnte<sup>[121]</sup>. Durch eine sich bei Raumtemperatur anschließende Deprotonierung der Methyleneinheit ergibt sich das Tris(methylzink)-bis(2-pyridylmethyl)amid-1,3-di-2-pyridyl-2-azapropen-1,2-diid (HL)<sup>2-</sup> (siehe Abbildung 79). *Frazier et al.*<sup>[123]</sup> erhielten *N*-(2-Pyridinylmethyl)-2-pyridinmethanamin (HL<sup>ox2</sup>) durch Kondensation von 2-Pyridylcarbaldehyd und 2-Pyridylmethylamin. Die Deprotonierung mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führte zum Azaallylliganden (L<sup>ox2</sup>)<sup>-</sup>. Durch eine sich anschließende Salzmetathese konnte 2009 das Eisen(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid]<sup>[123,124]</sup> sowie die entsprechenden Kobalt- und Nickelverbindungen synthetisiert werden (siehe Abbildung 80). *Frazier et al.*<sup>[123]</sup> wiesen darüber hinaus <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in der Gegenwart von Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ein Gleichgewicht zwischen dem anionischen Azaallylliganden (L<sup>ox2</sup>)<sup>-</sup> und der C-C-gekuppelten Form, dem 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazyl-Dianion (L<sup>ox2</sup>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> nach.

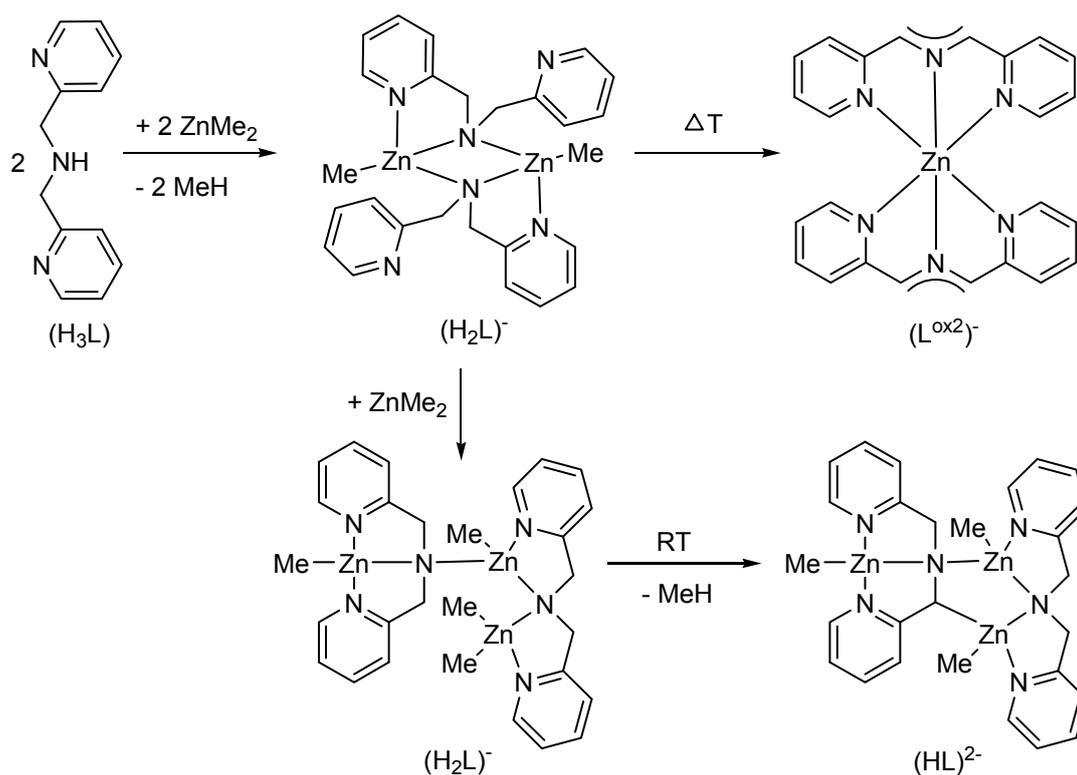


Abbildung 79: Die von *Kneifel* et al.<sup>[122]</sup> beobachtete intramolekulare Metallierung der Methylengruppe des Di(2-pyridylmethyl)amids ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) unter Bildung des 1,3-Di-2-pyridyl-2-azapropen-1,2-diids ( $\text{HL}^{2-}$ ) mittels Dimethylzink.

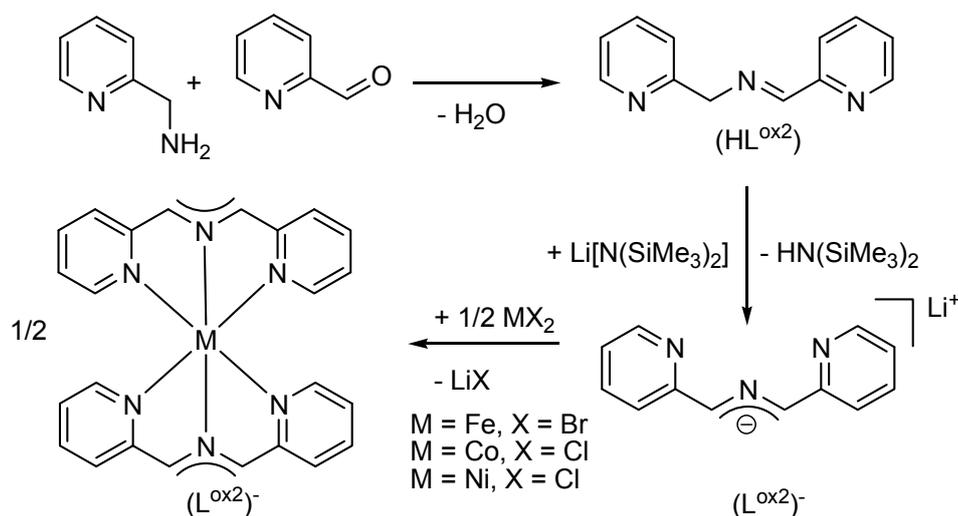


Abbildung 80: Darstellung der Azaallyl-Komplexe durch Salzmetathese zwischen Lithium-[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid] und Übergangsmetallhalogeniden.

Bereits 1996 wurde das 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazyl-Dianion ( $\text{L}^{\text{ox}2}\text{)}_2^{2-}$  von *Trepanier* et al.<sup>[37]</sup> als Organoaluminiumkomplex bei der Umsetzung von Trimethylaluminium mit Di(2-pyridylmethyl)amin als Nebenprodukt erhalten. *Westerhausen* et al.<sup>[38]</sup> konnten 2002

den Liganden  $(L^{\text{ox}2})_2^{2-}$  innerhalb der Organozinkverbindung  $Zn_2Me_2[2,3,5,6\text{-tetra(2-pyridyl)piperazyl}]$  als Nebenprodukt im Rahmen der Umsetzung von 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink nachweisen (siehe auch Abbildung 14).

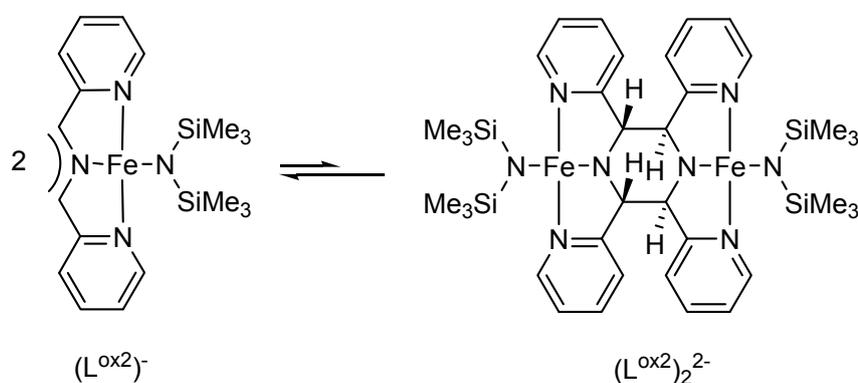


Abbildung 81: Die Dimerisierung des Azaallylliganden  $(L^{\text{ox}2})^-$  zum 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)piperazyl-Dianion  $(L^{\text{ox}2})_2^{2-}$  in Gegenwart von Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

## 2.9.2 Synthese und Reaktivität

Die Transaminierung des Di(2-pyridylmethyl)amins ( $H_3L$ ) durch die Bis(trimethylsilyl)amide des zweiwertigen Eisens<sup>[74]</sup> und Zinks<sup>[78]</sup> führt, unter äquimolarem Einsatz der Edukte zu den in Abbildung 82 gezeigten heteroleptischen dimeren Koordinationsverbindungen Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (**27**) und Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (**28**). Das Proton der Aminfunktion wird unter Bildung von HMDS und des Di(2-pyridylmethyl)amids ( $H_2L^-$ ) abgespalten. Die Synthese der Verbindungen **27** und **28** erfolgt mittels Diffusion bei Raumtemperatur, dazu wird eine Lösung der entsprechenden Metall(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amide] mit einer Lösung des Di(2-pyridylmethyl)amins in Diethylether überschichtet. Nach dem Übereinanderschichten der Eduktelösungen fallen die Produkte sofort in Form von magentafarbenen (**27**) und farblosen (**28**) stäbchenförmigen Kristallen an. Die sofortige Kristallisation und direkte Isolierung verhindert Folgereaktionen.

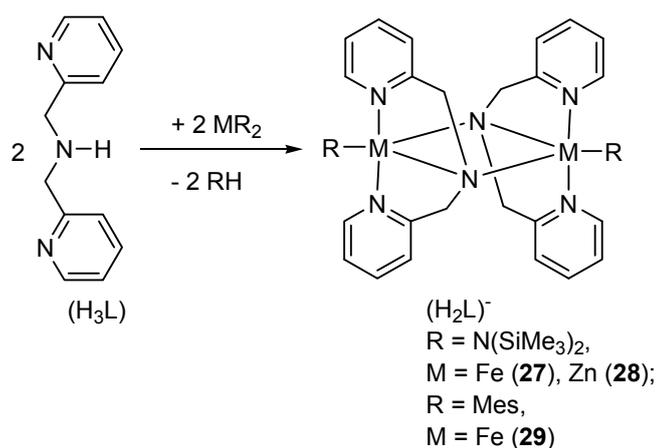


Abbildung 82: Äquimolare Umsetzung von Di(2-pyridylmethyl)amin mit den Bis[bis(trimethylsilyl)amiden] des Eisens und Zinks und mit Bis(mesityl)eisen(II).

Eine ähnliche Deprotonierungsreaktion läuft zwischen Bis(mesityl)eisen(II)<sup>[62]</sup> und Di(2-pyridylmethyl)amin ab. Unter Bildung von Mesitylen entsteht die dimere heteroleptische Verbindung Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mesityl-eisen(II)] (**29**), dabei muss eine äquimolare Stöchiometrie eingehalten und die Reaktion bei  $-20^\circ\text{C}$  in Toluol durchgeführt werden. Die direkte Kristallisation der heteroleptischen Verbindungen **27-29** verhindert die denkbare Dismutierung in die homoleptischen Bis(trimethylsilyl)amide des Eisens und Zinks ( $[\text{M}(\text{NSiMe}_3)_2]$  bzw.  $[\text{FeMes}_2]$ ) und in die entsprechenden homoleptischen Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]metall(II)-Verbindungen ( $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})_2]$ ). Ein solcher homoleptischer Diamido-Komplex kann jedoch am zweiwertigen Eisen durch Transaminierung zwischen Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Di(2-pyridylmethyl)amin in der Stöchiometrie 1:2 bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten werden (siehe Abbildung 83). Auch die einkernige homoleptische Verbindung Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]eisen(II) (**30**) kristallisiert bei  $-20^\circ\text{C}$  aus der Reaktionslösung, dadurch werden ebenfalls Folgereaktionen verhindert. Während der gesamten Synthese und Aufarbeitung darf eine Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  nicht überschritten werden. Das Eisenzentrum in **30** wird nur von zwei dreizähligen Bis-(2-pyridylmethyl)amid-Liganden  $(\text{H}_2\text{L})^-$  koordiniert, die im Gegensatz zu den vorab vorgestellten dimeren Komplexen **27-29** keine verbrückende Funktion besetzen.

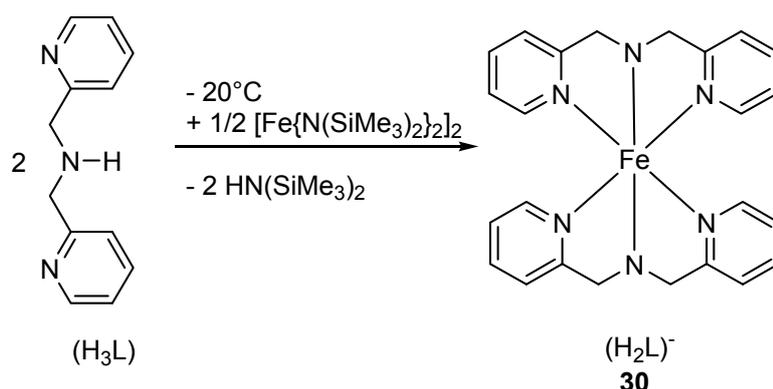


Abbildung 83: Synthese von Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]eisen(II) (**30**) durch Transaminierung von Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit Di(2-pyridylmethyl)amin in der Stöchiometrie 1:2 bei  $-20^\circ\text{C}$ .

Wird bei der Synthese der Komplexe 27-30 ein Lösungsmittel verwendet, in dem die Verbindungen besser löslich sind (z.B. THF) oder erfolgt die Durchführung der Transaminierung bei höheren Temperaturen, dann treten Folgereaktionen auf. Eine Weiterreaktion stellt die C-H-Aktivierung an der Methylenposition des Di(2-pyridylmethyl)amin-Ligandensystems unter Bildung des 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Systems ( $\text{L}^{\text{ox}2-}$ ) dar, auf diese Weise kann aus den dimeren Verbindungen **27** und **29** das Eisen(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (**31**) erhalten werden. Der dimere Zinkkomplex **28** wird wie in Abbildung 84 dargestellt zum Zink(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (**32**) abgebaut. Mittels Headspace-Gaschromatographie konnten bei der Reaktion von **28** zu **32** geringe Spuren an molekularem Wasserstoff im Gasraum über der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. *Andrews et al.*<sup>[125]</sup> beschrieben die Abbaureaktion des Di(benzyl)amid-Anions ( $(\text{PhCH}_2)_2\text{N}^-$ ) zum 1,3-Diphenyl-2-azaallylanion als zweistufiger Prozess, dessen erster Schritt eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Bildung eines Metall-Hydrid-Komplexes ist. Das Hydrid-Ion wird auf die Alkalimetall-Kationen Lithium, Natrium und Kalium übertragen und das Imin *N*-Benzylidenbenzylamin ( $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ ) entsteht<sup>[125]</sup>. Anschließend erfolgt der Angriff der Metall-Hydrid-Spezies auf die im resultierenden *N*-Benzylidenbenzylamin noch vorhandene Methylengruppe<sup>[125]</sup>. Unter Abspaltung von Wasserstoff wird das 1,3-Diphenyl-2-azaallylanion gebildet. Bei der Abbaureaktion des in **28** vorliegenden ( $\text{H}_2\text{L}$ )<sup>-</sup>-Liganden zu dem in **32** vorliegendem 2-Azaallyl-System könnte eine ähnliche Reaktionsfolge ablaufen und zu der beobachteten Wasserstoffentwicklung führen.

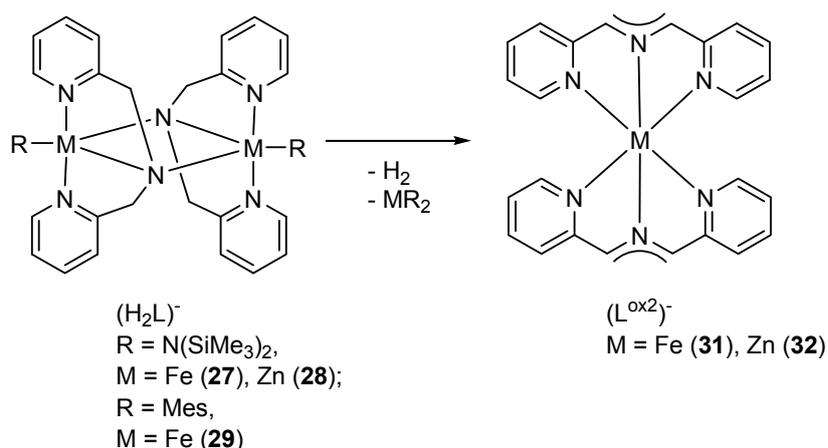


Abbildung 84: Abbau der dimeren heteroleptischen Verbindungen **27-29** unter C-H-Aktivierung in der Methylenposition des Di(2-pyridylmethyl)amids und Bildung der entsprechenden [1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid]-Komplexe des Eisens **31** und Zinks **32**.

Bei der Transaminierung zwischen Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Di(2-pyridylmethyl)amin resultierte direkt der Azaallyl-Komplex Kobalt(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid]<sup>[126]</sup>. Intermediate analog zu den heteroleptischen Verbindungen **27** und **28** konnten bisher nicht isoliert werden. Mit Mangan(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] gelang die Synthese des 1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid-Liganden nicht, die im Vergleich zu **27** und **28** relativ stabile Verbindung Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mangan(II)-bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[126]</sup> konnte in unserer Arbeitsgruppe jedoch dargestellt werden.

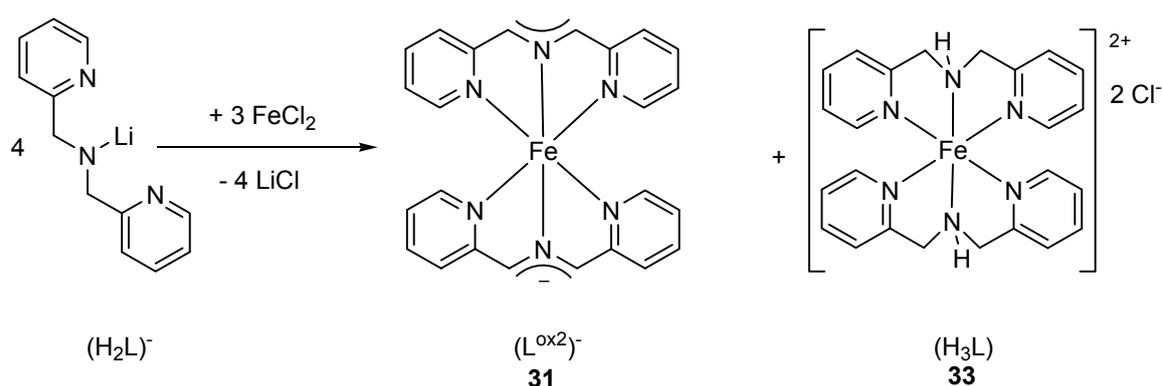


Abbildung 85: Reaktion von Lithium-di(2-pyridylmethyl)amid  $(H_2L)^-$  mit Eisen(II)chlorid unter Oxidation des Ligandensystems zum 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azapropenid-Liganden  $(L^{ox2})^-$  und gleichzeitiger Bildung des Neutralliganden Di(2-pyridylmethyl)amin  $(H_3L)$ .

Wird Lithium-di(2-pyridylmethyl)amid  $(H_2L)^-$ , das durch Umsetzung von Di(2-pyridylmethyl)amin mit *n*-Butyllithium erhalten werden kann, mit im Überschuss vorliegendem,

Eisen(II)chlorid umgesetzt, lässt sich aus der Reaktionslösung der bereits bekannte Azaallyl-Komplex **31** isolieren. Zusätzlich fällt als roter Feststoff Dichloro-bis[bis(2-pyridylmethyl)amin]eisen(II) **33** aus. Durch Umkristallisation in Methylenchlorid lassen sich rote Einkristalle von Verbindung **33** erhalten, in der Di(2-pyridylmethyl)amin als Neutralligand ( $H_3L$ ) vorliegt (siehe Abbildung 85). Das erwartete Salzmetatheseprodukt **30** ließ sich über diesen Reaktionsweg nicht isolieren, könnte aber den ersten Reaktionsschritt in einer Reihe von Folgereaktionen bilden. Der Di(2-pyridylmethyl)amid-Ligand ( $H_2L^-$ ) stellt in dieser Reaktionsfolge durch Bildung des 1,3-Bis(2-pyridyl)-2-azapropenid-Liganden ( $L^{ox2-}$ ), wie auch von *Prokopchuk*<sup>[117]</sup> beschrieben, eine Protonenquelle dar. Das Amid ( $H_2L^-$ ) fungiert gleichzeitig als Protonenakzeptor unter Bildung des Neutralliganden Di(2-pyridylmethyl)amin ( $H_3L$ ), dieser fällt dann koordiniert am zweiwertigen Eisen als Komplex **33** aus der Reaktionsmischung aus. Die Stoffmengenkonzentration des eingesetzten *n*-Butyllithiums wurde mittels *Gilman*-Titration<sup>[127]</sup> bestätigt.

### 2.9.3 Molekülstrukturen der dimeren Bis(2-pyridylmethyl)amid-Verbindungen

Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata der Verbindungen **27** und **29** sind in Abbildung 86 und in Abbildung 87 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel können Tabelle 24 entnommen werden. Die dimeren Verbindungen **27-29** weisen als zentrales Strukturelement einen  $M_2N_2$ -Ring auf. Die beiden Pyridylgruppen (N1, N3) eines Bis(2-pyridyl)methylamid-Liganden koordinieren jeweils an den apikalen Positionen eines Metallzentrums, während das Amid-Stickstoffatom (N2) beide Übergangsmetallzentren verbrückt. Der dreizählige Bis(2-pyridyl)methylamid-Ligand koordiniert somit meridional. Begründet durch seine verbrückende Funktion, liegt das N2-Atom in der  $sp^3$ -Hybridisierung vor, dies ist an dem im Vergleich zu **31** (C6-N2-C7 113,2(2)°) kleineren C6-N2-C7-Winkel von 110,7(2)° (**27**), 110,2(7)° (**28**)° und 110,6(3)° (**29**) ersichtlich. Zusätzlich ist jedes Metallzentrum durch eine aus den Edukten stammende Bis(trimethylsilyl)amid- bzw. Mesitylgruppe koordiniert, so dass eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie für jedes Metallzentrum resultiert. Im Derivat **29** ist die Ringebene der Mesityl-Substituenten parallel zur Ringebene des  $Fe_2N_2$ -Rings ausgerichtet. Anhand der in Tabelle 24 aufgeführten M-N2-Bindungslängen lässt sich die Abhängigkeit der koordinativen Bindungen vom Ionenradius des jeweiligen 3d-Übergangsmetallions verfolgen, in den Eisenderivaten **27** und **29** liegt mit 213,5(2) pm und 212,2(3) pm der kürzeste M-N2-Abstand vor, im literaturbekannten Manganderivat Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mangan(II)-bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[126]</sup> ist mit 223,0(2) pm der größte M-N2-Abstand vorhanden. Dies ließe sich mit einer vorliegenden high-spin 3d-Elektronenkonfiguration des  $Mn^{2+}$ -Ions begründen, wie sie vom  $Mn^{2+}$ -Ion unabhängig von der Koordinationsgeometrie bevorzugt wird<sup>[80]</sup>. Auch der Metall-Pyridylstickstoff-Abstand (M-N1, M-N2) folgt diesem Trend, durch die fehlende anionische Ladung ist er zudem wesentlich größer als der M-N2-Abstand. Innerhalb der hier besprochenen Derivate **27-29** ist er mit 222,5(2) pm (Fe-N1) in **27** geringer als im entsprechenden Manganderivat, wo die Mn-N1-Distanz 229,3(2) pm beträgt.

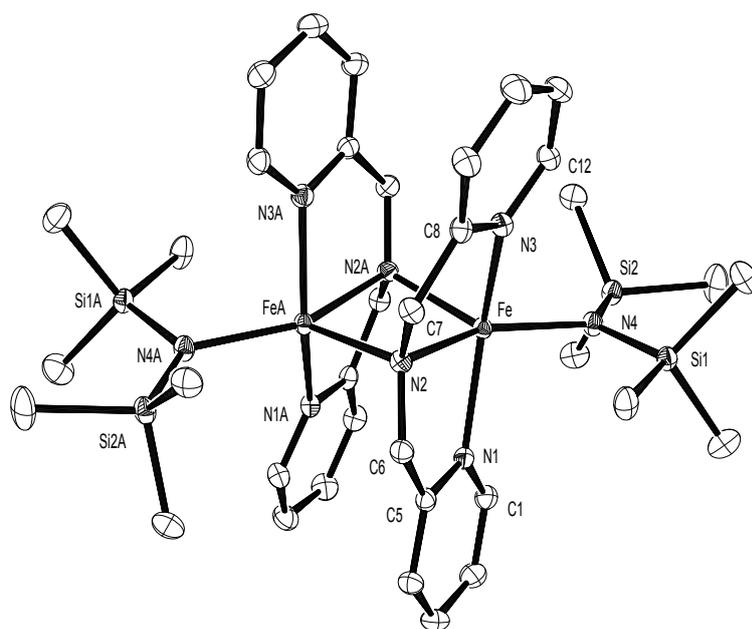


Abbildung 86: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der dimeren Verbindung **27**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Vorhandene Wasserstoffatome und die zwei in der Elementarzelle enthaltenen Diethylether-Moleküle wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ergänzende Bindungswinkel [°]: N2-C6-C5 112,8(2), N2-C7-C8 114,1(2), C6-N2-C7 110,7(2), C6-N2-Fe 113,4(1), C7-N2-Fe 113,4(1).

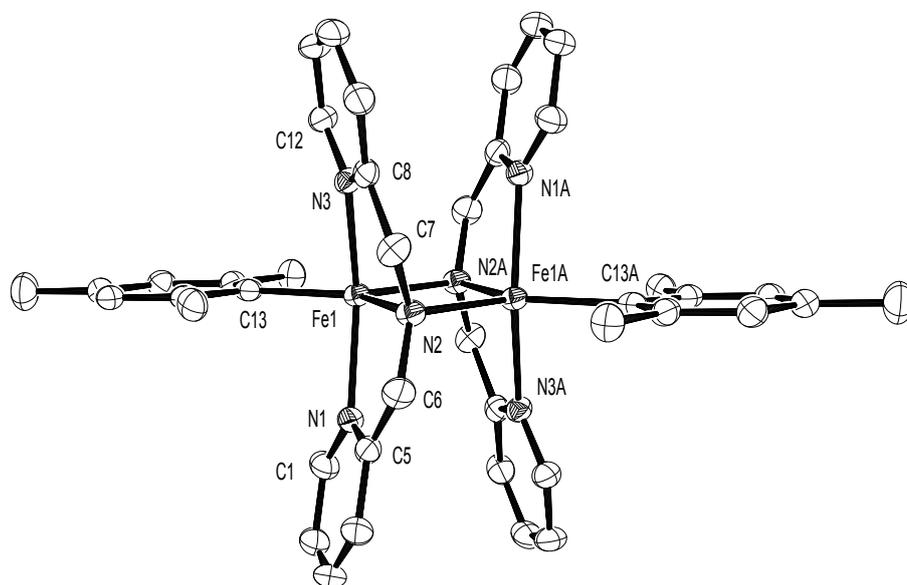


Abbildung 87: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **29**. Die Thermal ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar, zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden vorhandene Wasserstoffatome und die in der Elementarzelle enthaltenen zwei Moleküle Toluol nicht dargestellt. Ergänzende Bindungswinkel [°]: N2-C6-C5 113,6(3), N2-C7-C8 112,4(3), C6-N2-C7 110,6(3), C6-N2-Fe1 114,9(2), C7-N2-Fe1 114,2(2).

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der dimeren Verbindungen **27**, **28** und **29** mit der gemeinsamen Struktur  $[M_2\{N(SiMe_3)_2\}_2(H_2L)_2]$  für **27**, **28** und für das literaturbekannte Bis[bis-(2-pyridylmethyl)amido-mangan(II)-bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[126]</sup>. Verbindung **29** weist die dimere Struktur  $[Fe_2Me_2(H_2L)_2]$  auf. Die Abkürzung (H<sub>2</sub>L) beschreibt das Amid Bis(2-pyridylmethyl)amid. Die Ionenradien sind für sechsfach koordinierte Übergangsmetallionen angegeben<sup>[80]</sup>, mit Ausnahme des Zn<sup>2+</sup>-Ions, beschreiben sie den high-spin Zustand.

Position	$[Mn_2\{N(SiMe_3)_2\}_2(H_2L)_2]$ <sup>[126]</sup>	<b>27</b>	<b>28</b>	Position	<b>29</b>
M	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	97	92	86		92
M-N1	229,3(2)	222,5(2)	227,3(2)	Fe1-N1	212,1(3)
M-N2	223,0(2)	213,5(2)	215,3(2)	Fe1-N2	212,2(3)
M-N3	226,3(2)	219,1(2)	221,6(2)	Fe1-N3	219,2(3)
M-N4	211,3(2)	205,0(2)	201,8(2)	Fe1-C13	212,6(4)
M-N2A	218,5(2)	216,2(2)	209,1(2)	Fe1-N2A	210,7(3)
N2-C7	147,0(3)	145,9(3)	146,1(2)	N2-C7	146,1(5)
N2-C6	145,9(3)	146,0(3)	146,0(2)	N2-C6	146,0(5)
Si1-N4	169,4(2)	170,4(2)	170,3(2)	-	-
Si2-N2	170,0(2)	170,3(2)	170,0(2)	-	-
M-MA	304,26(7)	297,02(6)	297,17(4)	Fe1-Fe1A	283,4(1)
N2-M-N2A	91,71(7)	91,44(7)	90,24(6)	N2-Fe1-N2A	95,9(1)
N4-M-N2A	122,66(7)	117,95(7)	122,40(6)	C13-Fe1-N2A	125,4(1)
N4-M-N2	145,49(8)	150,49(7)	147,30(6)	-	-
N3-M-N1	141,45(7)	147,58(7)	144,33(6)	N3-Fe1-N1	147,2(1)
M-N2-MA	87,14(7)	87,47(7)	88,87(6)	Fe1-N2-Fe1A	84,1(1)

### 2.9.3.1 Vergleich der Molekülstrukturen der monomeren Amin-, Amino- und Azaallyl-Verbindungen

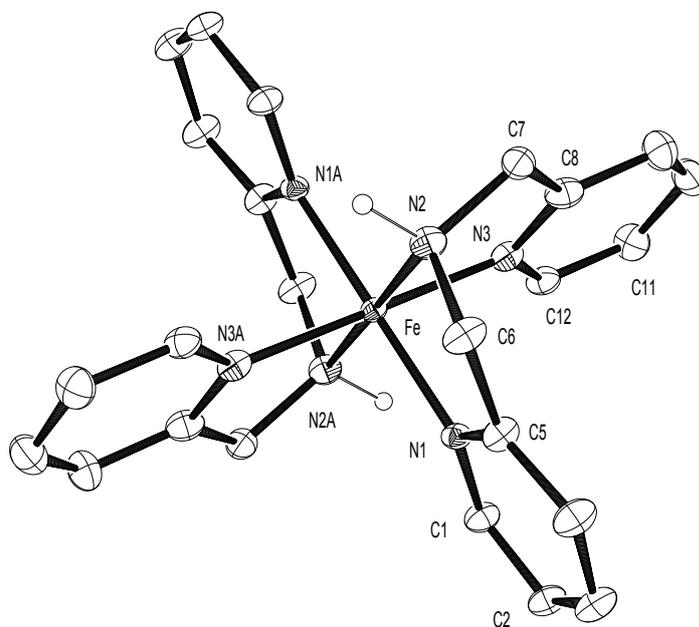


Abbildung 88: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Kations von **33**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Radien der Aminwasserstoffatome des ( $H_3L$ )-Liganden wurden willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome sowie die Chlorid-Gegenionen des kationischen Komplexes und das in der Elementarzelle enthaltene Methylchlorid-Molekül wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ergänzende Bindungswinkel [°]: N2-C6-N5 111,3(3), N2-C7-C8 111,7(3), C6-N2-C7 114,8(3), C6-N2-Fe 108,0(2), C7-N2-Fe 108,3(2).

Die strukturellen Unterschiede zwischen dem ( $H_3L$ )-Liganden des Amin-Komplexes **33**, dem ( $H_2L$ )-Liganden der Amido-Verbindung **30** und dem ( $L^{ox2}$ )-System des Azaallyl-Komplexes **31** lassen sich besonders gut diskutieren, da in allen drei Verbindungen ein Eisen(II)-Zentrum in verzerrt oktaedrischer Koordinationsumgebung vorliegt. Die größten Unterschiede können zwischen dem Amin-Komplex **33** und der Amido-Verbindung **30** beobachtet werden. Während der neutrale ( $H_3L$ ) in **33** facial koordiniert, liegt in **30** und **31** eine meridionale Anordnung des dreizähligen ( $H_2L$ )<sup>-</sup> und ( $L^{ox2}$ )<sup>-</sup>-Liganden vor. Das Amin-Stickstoffatom (N2) in Komplex **33** ist  $sp^3$ -hybridisiert und weist eine verzerrt tetraedrisch Geometrie auf. Der C6-N2-C7-Winkel ist mit 114,8(3)° etwas größer als der Tetraederwinkel.

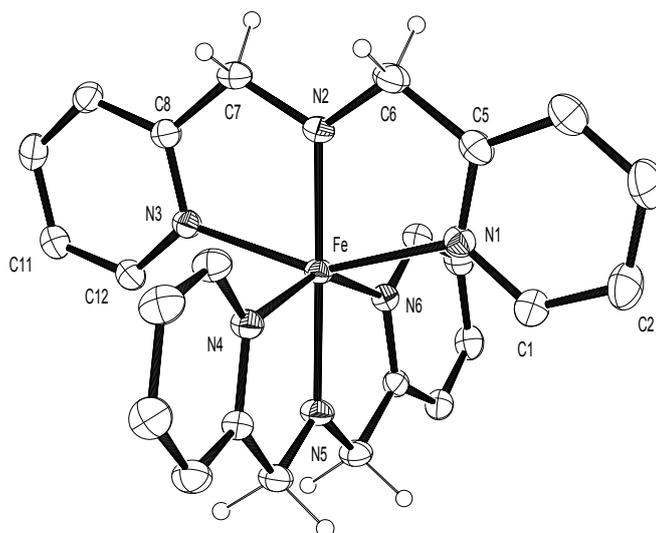


Abbildung 89: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **30**. Die Thermalellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen des  $(H_2L)^-$ -Liganden wurden mit willkürlichem Radius dargestellt. Weitere Wasserstoffatome, das in der Elementarzelle enthaltene THF-Molekül und das enthaltene halbe Molekül Diethylether wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ergänzende Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Fe-N4 220,7(2), Fe-N5 201,5(2), Fe-N6 221,1(2), N2-C6-C5 109,9(2), N2-C7-C8 110,2(2), C6-N2-C7 113,2(2), C6-N2-Fe 121,8(2), C7-N2-Fe 121,7(2).

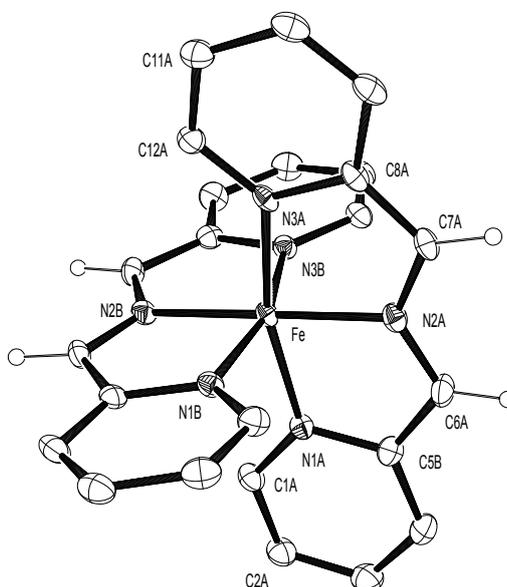


Abbildung 90: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **31**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% wieder. Die Wasserstoffatome des Azaallylsystems des  $(L^{ox2})^-$ -Liganden wurden mit willkürlichem Radius dargestellt, weitere Wasserstoffatome wurden zu Gunsten der besseren Übersicht nicht dargestellt. Ergänzende Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Fe-N1B 196,6(2), Fe-N2B 190,9(2), Fe-N3B 196,3(2), N2-C6-C5 114,6(3), N2-C7-C8 115,2(3), C6-N2-C7 128,2(3), C6-N2-Fe 116,1(2), C7-N2-Fe 115,7(2).

Aufgrund des niedrigeren s-Orbitalanteils sind die N2-C6- und N2-C7-Einfachbindungen mit 148,8(2) pm und 150,9(5) pm länger als die entsprechenden Bindungen im Amido-Derivat **30**, in dem ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes Stickstoffatom vorliegt. Durch den höheren s-Orbitalanteil erfährt die N2-C6 und N2-C7-Bindung dort eine Verkürzung auf 142,7(4) pm und 141,9(4) pm. Trotz der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Amid-Stickstoffs in **30** beträgt der C6-N2-C7-Winkel 113,2(1)° und ist damit sogar etwas kleiner als im Neutralkomplex **33**. Die C6-N2-Fe- und C7-N2-Fe-Winkel befinden sich mit 121,8(2)° und 121,7(2)° im erwarteten Bereich. Die Winkelsumme ist etwas geringer als 360° und N2 damit annähernd planar. Durch den in **33** vorliegenden Neutralliganden ist die N2-Fe-Bindung mit 203,1(3) pm etwas länger als im Vergleich zur Amido-Verbindung **30**, in der sie mit 200,6(2) pm durch die anionische Ladung etwas verkürzt ist. Der Pyridyl-Stickstoff-Eisen-Abstand ist in **30** im Vergleich zum Neutralkomplex **33** signifikant länger, im Komplex **33** beträgt der N1-Fe-Abstand 198,7(3) pm, in Verbindung **30** 220,6(2) pm. Die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des N2-Atoms im Azaallylderivat **31** zeigt sich im planaren N2-Atom, der C6-N2-C7-Winkel ist im Vergleich zu **33** und **30** mit 128,2(3)° deutlich aufgeweitet. Die C6-N2-Fe- und C7-N2-Fe-Winkel sind mit 116,1(2)° und 115,7(2)° im Gegenzug etwas verkleinert. Die Winkelsumme beträgt 360°. Obwohl das in Verbindung **31** vorliegende Azaallylsystem nur über das N2-Stickstoffatom zum Eisenzentrum koordiniert, ist die negative Ladung im ganzen Azaallylfragment delokalisiert, dies ist im Vergleich zu **33** und **30** (siehe Tabelle 25) an der Verkürzung der N2-C6- und N2-C7-Bindung auf 133,7(4) pm und 134,0(4) pm ersichtlich. In Komplex **31** entsprechen die C-N-Bindungslängen innerhalb der Pyridylringe (N1-C1 133,9(4) pm und N1-C5 137,2(4) pm) ungefähr den C-N2-Bindungslängen innerhalb des Azaallylfragments, dies spricht ebenfalls für die Delokalisation der anionischen Ladung. Die C-C-Einfachbindungen zwischen dem Azaallyl-System und dem Pyridyl-Substituenten sind verglichen mit den entsprechenden Bindungen in den Komplexen **33** und **30** verkürzt. Die Länge der C5-C6- und C7-C8-Bindungen in **31** beträgt 141,2(4) pm und 141,1(4) pm und ist damit um ungefähr 10 pm kürzer als in Verbindung **30**. Diese Beobachtung kann mit einer Delokalisation der anionischen Ladung innerhalb des gesamten Ringsystems erklärt werden.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der monomeren homoleptischen Komplexe **30**, **31** und **33**. Die Literaturwerte von Verbindung **32** stammen von den angegebenen Quellen<sup>[120,121]</sup>. Die Ionenradien sind für sechsfach koordinierte Übergangsmetallionen angegeben<sup>[80]</sup>. Mit Ausnahme des Zn<sup>2+</sup>-Ions, beschreiben sie den high-spin Zustand. Die Abkürzungen (H<sub>3</sub>L), (H<sub>2</sub>L)- und (L<sup>ox2</sup>)<sup>-</sup> beschreiben das Amin Di(2-pyridylmethyl)amin, das Amid Di(2-pyridylmethyl)amid und das Heteroallylsystem 1,3-Bis-(2-pyridyl)-2-azapropenid.

Position	<b>33</b> [FeCl <sub>2</sub> (H <sub>3</sub> L) <sub>2</sub> ]	<b>30</b> [Fe(H <sub>2</sub> L) <sub>2</sub> ]	<b>31</b> [Fe(L <sup>ox2</sup> ) <sub>2</sub> ]	<b>32</b> <sup>[120,121]</sup> [Zn(L <sup>ox2</sup> ) <sub>2</sub> ]
M	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	92	92	92	86
C1-C2	137,8(5)	136,4(5)	138,0(4)	136,6(5)
N1-C1	134,6(5)	134,2(4)	133,9(4)	134,6(5)
N1-C5	135,1(5)	133,2(4)	137,2(4)	135,6(5)
C5-C6	150,1(5)	152,0(4)	141,2(4)	143,7(5)
N2-C6	148,8(5)	142,7(4)	133,7(4)	133,4(5)
N2-C7	150,9(5)	141,9(4)	134,0(4)	133,7(5)
C7-C8	147,6(5)	149,8(4)	141,1(4)	143,6(5)
N3-C8	133,4(5)	134,8(3)	138,4(3)	135,6(4)
N3-C12	135,6(5)	135,0(4)	133,9(4)	134,2(5)
C11-C12	139,4(6)	137,5(4)	138,2(4)	139,1(5)
M-N1	198,7(3)	220,6(2)	196,9(2)	218,8(3)
M-N2	203,1(3)	200,6(2)	190,5(2)	209,5(3)
M-N3	198,7(3)	222,2(2)	196,9(2)	219,9(3)
N1-M-N2	83,6(1)	75,81(9)	82,1(0)	77,1(1)
N2-M-N3	83,2(1)	75,36(9)	82,4(1)	76,6(1)
N1-M-N3	86,7(1)	151,17(8)	164,4(1)	153,5(1)

#### 2.9.4 Spektroskopische Charakterisierung

Aufgrund der ähnlichen Größe der zweiwertigen 3d-Metallionen kann das Zink(II)-Ion oft ein anderes paramagnetisches Metallion ersetzen und so NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktivität ermöglichen. In Tabelle 26 sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der unkoordinierten Verbindung Di(2-pyridylmethyl)amin ( $\text{H}_3\text{L}$ ), der zweikernigen Verbindung **28** und des Azaallyl-Komplexes **32** zusammengestellt (Zuordnung siehe Abbildung 91). Verbindung **28** enthält die deprotonierte Form des Di(2-pyridylmethyl)amins ( $\text{H}_2\text{L}$ ) und im Komplex **32** liegt die oxidierte Spezies ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ ) $^-$  vor (siehe Abbildung 76). Die Bestimmung der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von Verbindung **28** ist wegen der geringen Löslichkeit von **28** bei 253 K nicht möglich. Höhere Messtemperaturen führen zu einer Umwandlung von **28**. Auffällig ist eine Hochfeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -Signale aller Pyridylprotonen beim Vergleich von ( $\text{H}_3\text{L}$ ) mit der in **32** vorliegenden oxidierten Spezies. Auch die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen erfahren, abgesehen vom Kohlenstoffatom C3, eine Hochfeldverschiebung durch die Bildung des Heteroallylsystems. Besonders die Kohlenstoffatome C4 und C2 sind um 4,4 ppm und 7,8 ppm hochfeldverschoben. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der Methylengruppe in ( $\text{H}_3\text{L}$ ) erfahren eine Tieffeldverschiebung von 3,89 ppm zu 4,45 ppm bei der Deprotonierung der Aminogruppe und der Bildung von ( $\text{H}_2\text{L}$ ) $^-$ . Eine besonders starke Tieffeldverschiebung tritt bei der Oxidation zum 2-Azaallylfragment ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ ) $^-$  auf, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz der nun vorliegenden CH-Gruppe zu 7,01 ppm tieffeldverschoben ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das  $\text{CH}_2$ -Signal des unkoordinierten Liganden bei 65,6 ppm und wird beim Übergang zur oxidierten Spezies ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ ) $^-$  in **32** zu 110,2 ppm tieffeldverschoben. Kneifel<sup>[120,121]</sup> beschrieb für **32** ebenfalls eine chemische Verschiebung von 110 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und 7,11 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die Substanz wurde in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  vermessen. Die Abbaureaktion von **28** zu **32** wurde mittels temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Als Lösungsmittel wurde  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gewählt und die Temperatur schrittweise von 253 K auf 328 K erhöht (siehe Abbildung 92). Bis zu einer Temperatur von 283 K verändert sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kaum, daraus kann geschlossen werden, dass die Abbaureaktion von **28** zu **32** bis zu dieser Temperatur eher langsam verläuft. Oberhalb von 283 K wird der 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Ligand ( $(\text{L}^{\text{ox}2})$ ) $^-$  gebildet und die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der einkernigen oxidierten Spezies **32** beobachtet.

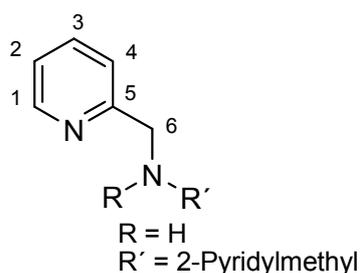


Abbildung 91: Nummerierung der Wasserstoffatome des Di(2-pyridylmethyl)amin-Ligandensystems für die Zuordnung der Kernresonanzsignale.

Tabelle 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des neutralen Liganden Di(2-pyridylmethyl)amin ( $\text{H}_3\text{L}$ ), der deprotonierten Form ( $\text{H}_2\text{L}$ ) in Verbindung **28** und der oxidierten Spezies ( $\text{L}^{\text{ox}2}$ ) $^-$  im Azaallyl-Komplex **32**.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von ( $\text{H}_3\text{L}$ ) und vom Komplex **32**. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei Raumtemperatur und bei Verbindung **28** bei 253 K. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist in ppm, die zugeordneten Fragmente sind in Klammern angegeben.

	$\text{H}_3\text{L}$	<b>28</b> [ $\text{Zn}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{H}_2\text{L})_2$ ]	<b>32</b> [ $\text{Zn}(\text{L}^{\text{ox}2})_2$ ]
<b><math>^1\text{H}</math></b>			
$\delta(\text{H1})$	8,47	8,40 <sup>a</sup>	7,51
$\delta(\text{H3})$	7,62	7,43 <sup>a</sup>	7,11
$\delta(\text{H4})$	7,42	6,86 <sup>a</sup>	6,59
$\delta(\text{H2})$	7,11	6,95 <sup>a</sup>	6,18
$\delta(\text{CH})$	3,89	4,45 <sup>a</sup>	7,01
$\delta(\text{NH})$	2,65	-	-
$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$	-	0,04 <sup>a</sup>	-
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>			
$\delta(\text{C5})$	161,7	-	156,3
$\delta(\text{C1})$	149,7	-	146,9
$\delta(\text{C3})$	136,5	-	136,9
$\delta(\text{C4})$	122,3	-	117,9
$\delta(\text{C2})$	122,1	-	114,3
$\delta(\text{CH})$	55,6	-	110,2

<sup>a</sup> Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von Verbindung **28** wurde anhand der Multiplizitäten durch den Vergleich der über zweidimensionale NMR-Experimente ( $\text{H,H-COSY}$ ,  $\text{HSQC}$  und  $\text{HMBC}$ ) zugeordneten Verbindungen ( $\text{H}_3\text{L}$ ) und **32** getroffen.

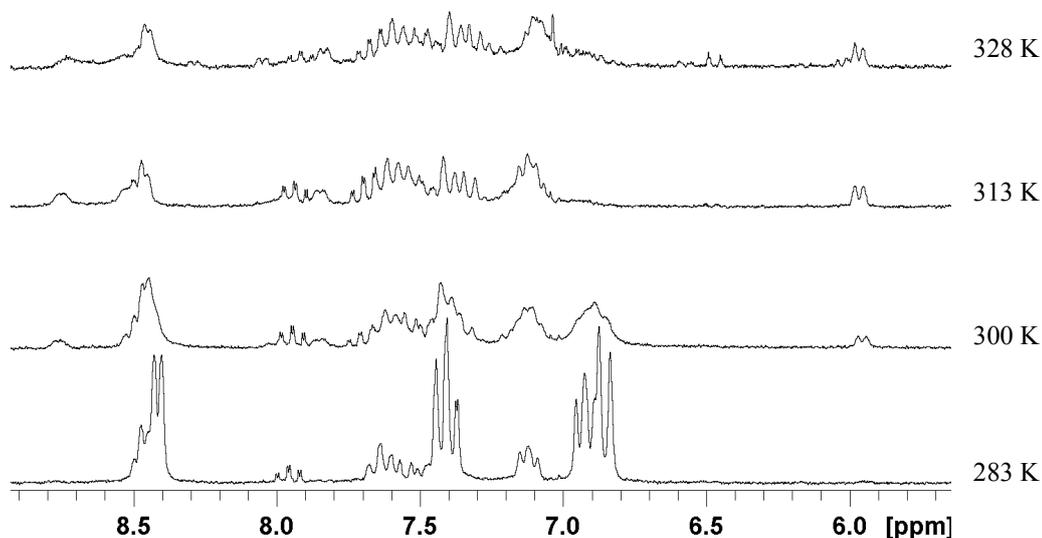


Abbildung 92: Temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Experiment des Abbaus von Verbindung **28** (vermessen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ). Dargestellt ist der aromatische Bereich zwischen 5,7 ppm und 8,9 ppm.

Die Bildung von  $(\text{L}^{\text{ox}2})^-$  kann an der steigenden Intensität der Resonanzen zwischen 5,7 ppm und 6,7 ppm mit steigender Temperatur verfolgt werden. Die Intensität der Signale der Pyridylprotonen H1, H3, H2 und H4 des anionischen Liganden  $(\text{H}_2\text{L})^-$  in Verbindung **28** ist bis 283 K relativ konstant, bei 300 K jedoch deutlich reduziert. Aufgrund der bei 328 K vorliegenden breiten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale kann keine eindeutige Zuordnung der Signale von  $(\text{L}^{\text{ox}2})^-$  anhand der Multiplizität getroffen werden. Um zu überprüfen, ob die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen von **32** eine temperaturabhängige Verschiebung erfahren, wurde eine Lösung von **32** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  temperaturabhängig in einem Bereich von 283 K bis 328 K  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Es wurde jedoch keine Temperaturabhängigkeit der Signallage beobachtet. Aufgrund der fehlenden zweidimensionalen NMR-Experimente konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob während des Abbaus von **28** zu **32** Zink(II)-Hydrid-Spezies eine Rolle spielen. *Kahnes et al.*<sup>[128]</sup> beobachtete in der zweikernigen Zink(II)-Hydrid-Verbindung Bis(methylzink)-hydrid-di(2-pyridylmethyl)amid eine  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanz von 4,83 ppm für das die zwei Zink(II)-Zentren verbrückende Hydridion und gibt einen Bereich von 3,5-5,5 ppm für am zweiwertigen Zink gebundene Hydridionen an<sup>[128,129]</sup>. Bei der Umwandlung von **28** zu **32** treten in diesem Bereich vermehrt  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen auf, während sich die Intensität des  $\text{CH}_2$ -Protonensignals von  $(\text{H}_2\text{L})^-$  deutlich reduziert, eine genaue Zuordnung kann jedoch nicht getroffen werden.

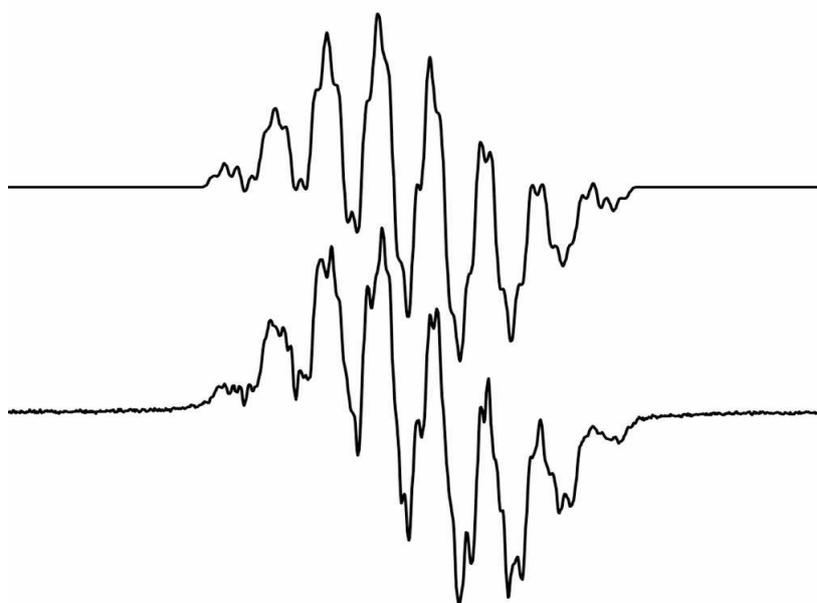


Abbildung 93: Das während des Abbaus von Verbindung **28** in THF bei Raumtemperatur aufgenommene EPR-Spektrum. Das simulierte Spektrum befindet sich im oberen Teil der Abbildung, das gemessene Spektrum im unteren Teil. Das organische Radikal wurde mit folgenden Werten simuliert<sup>[130]</sup>:  $g = 2,00718$ ,  $a(N_{\text{amid}}) = 2,19 \text{ G}$ ;  $a(N_{\text{py}}) = 3,97 \text{ G}$ ;  $a(H)$ :  $3,66 \text{ G}$ ,  $1,10 \text{ G}$ ,  $0,70 \text{ G}$ ,  $0,33 \text{ G}$  und  $0,12 \text{ G}$ .

Wird der Abbau von Verbindung **28** EPR-spektroskopisch verfolgt, dann lässt sich bei Raumtemperatur in THF das EPR-Signal eines organischen Radikals mit einem  $g$ -Wert von  $g = 2,00718$  detektieren (siehe Abbildung 93 oben). Daraus und aus der Beobachtung, dass sich die Reaktionslösung während des Abbaus tiefviolett färbt, kann geschlossen werden, dass am Abbau von **28** organische Radikale beteiligt sind oder bei dieser Reaktion als Intermediate auftreten. Durch Simulation mit dem von *Stoll* et al. entwickelten Programm EasySpin<sup>[130]</sup> wurde ein simuliertes EPR-Spektrum erzeugt (siehe Abbildung 93 unten), dass dem in Abbildung 94 gezeigten Strukturvorschlag für die Radikalspezies entspricht und eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell gewonnenen Spektrum aufweist. Die 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Radikalspezies könnte ausgehend vom *N*-(2-Pyridinylmethyl)-2-pyridinmethanamin ( $\text{HL}^{\text{ox}2}$ ) durch Abspaltung eines Protons und durch einen Einelektronentransferschritt (formal Wasserstoffverlust) entstehen. Die Vorstufe ( $\text{HL}^{\text{ox}2}$ ) selber könnte durch Deprotonierung und Oxidation des in **28** vorliegenden Di(2-pyridylmethyl)amids ( $\text{H}_2\text{L}$ ) unter Deprotonierung und durch einen Zweielektronentransfer, wie bereits von *Tejel* et al.<sup>[119]</sup> beobachtet, entstanden sein. Das 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Radikal kann durch die in Abbildung 94 gezeigten Resonanzformeln beschrieben werden.

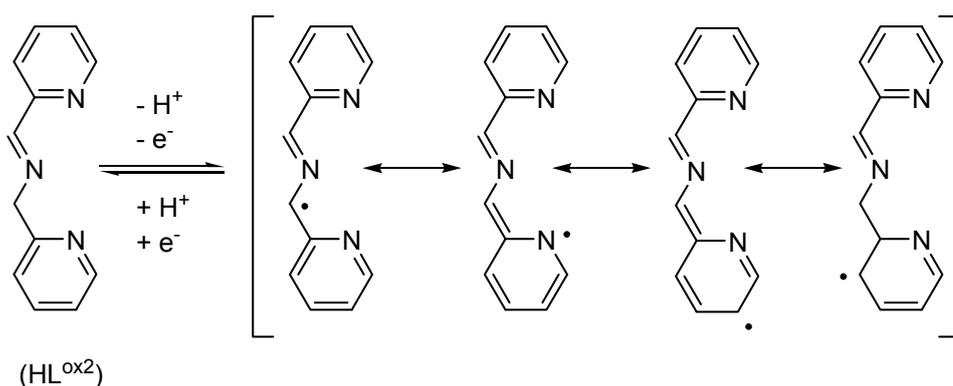


Abbildung 94: Bildung und Mesomerieformeln des 1,3-Di(2-pyridyl)-2-azaallyl-Radikals. Die möglichen Resonanzformeln für das zweite 2-Pyridylfragment sind nicht dargestellt.

Durch die im 2-Azaallylfragment vorliegende  $sp^2$ -Hybridisierung besitzt das Elektron die Möglichkeit zur Delokalisation über beide Pyridylringe (in Abbildung 94 sind nur die Resonanzformeln für ein Pyridylfragment dargestellt). Das gemessene EPR-Spektrum weist eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur auf, die durch die Kopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin der Stickstoffatome ( $^{14}\text{N}(I = 1)$ ) und der Wasserstoffatome ( $^1\text{H}(I = 1/2)$ ) ergibt. Zur Simulation des in Abbildung 93 gezeigten EPR-Spektrums wurde eine Kopplung mit zwei unterschiedlichen Stickstoffatomen angenommen, wobei die Kopplung zu den zwei Pyridyl-Stickstoffatomen als größer angenommen wurde ( $a(\text{N}_{\text{py}}) = 3,97 \text{ G}$ ) als die Kopplung zum Azaallyl-Stickstoffatom ( $a(\text{N}_{\text{Azaallyl}}) = 2,19 \text{ G}$ ). Es liegt somit eine Kopplung mit zwei äquivalenten und einem nicht äquivalenten Kern mit einem Kernspin von  $I = 1$  vor. Die beste Übereinstimmung des simulierten EPR-Spektrums ergab sich unter Verwendung von verschiedenen Kopplungskonstanten zu den Wasserstoffatomen ( $a(\text{H}) = 3,66 \text{ G}; 1,10 \text{ G}; 0,70 \text{ G}; 0,33 \text{ G}$  und  $0,12 \text{ G}$ ), wobei die größte Wasserstoff-Kopplung der allylischen C-H-Einheit zugeordnet wurde ( $a(\text{H}) = 3,66 \text{ G}$ ). Für Wasserstoffatome der Pyridylgruppen wurden zwei kleinere ( $a(\text{H}) = 0,33 \text{ G}; 0,12 \text{ G}$ ) und zwei größere ( $a(\text{H}) = 1,10 \text{ G}; 0,70 \text{ G}$ ) Kopplungen angenommen.

## 2.10 3d-Metallkomplexe des 8-Aminochinolins

### 2.10.1 Einleitung

Die vorher berichteten Redoxreaktionen des 2-Pyridylmethylamins (Deprotonierung der Methylengruppe und Oxidation zum Imin ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>0</sup> oder oxidative C-C-Kupplung zum Di-amido-Liganden ( $L^{\text{ox}1}$ )<sub>2</sub><sup>2-</sup> siehe Abbildung 8) und des Di(2-pyridylmethyl)amins (Deprotonierung unter Bildung von ( $H_2L$ )<sup>-</sup> und Oxidation zum Azaallyl-System ( $L^{\text{ox}2}$ )<sup>-</sup> siehe Abbildung 76) sind am 8-Aminochinolingerüst nur sehr eingeschränkt möglich. Über eine mögliche C-H-Aktivierung am Chinolinsystem durch Hauptgruppen- und Übergangsmetallverbindungen wurde bisher wenig berichtet. So erreichten *Blauch* und Mitarbeiter<sup>[131]</sup> eine intermolekulare C-C-Kupplung der 8-Aminochinolin-Liganden des Ruthenium(II)-Komplexes  $[Ru(NH_2Ch)_3]^{2+}$  ( $NH_2Ch = 8\text{-Aminochinolin}$ ) durch Oxidation mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Brom. Die Autoren beschreiben ein Koordinationspolymer, in dem die Ruthenium(II)-Zentren durch  $NH_2Ch\text{-}ChNH_2$ -Dimere verbrückt werden. Die C-C-Kupplung erfolgte überwiegend an der 5-Position der 8-Aminochinolin-Einheiten. *Koch et al.*<sup>[132]</sup> erhielten Dimethylgallium-2-butyl-8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin als Nebenprodukt bei der Salzmetathese des lithiierten *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolins mit Dimethylgalliumchlorid, der in der 2-Position des Chinolingerüsts vorhandene *n*-Butylrest stammt sehr wahrscheinlich vom sowohl zur Lithiierung und zur Synthese des Liganden eingesetzten *n*-Butyllithiums. 8-Aminochinolin enthält wie in Abbildung 95 gezeigt ein ähnliches  $N=C\text{-}C\text{-}NH_2$ -Strukturmotiv wie das 2-Pyridylmethylamin, dadurch ist es möglich das reine Koordinationsverhalten von Liganden, die das  $N=C\text{-}C\text{-}NH_2$ -Strukturmotiv aufweisen, zu untersuchen. Dabei muß die Starrheit des Chinolinsystems erwähnt werden; während im 2-Pyridylmethylamin die freie Rotation um die Einfachbindung der Methylengruppe möglich ist.

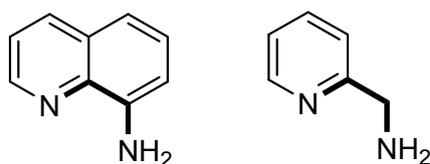


Abbildung 95: Ähnlichkeit zwischen den Strukturmotiven des 8-Aminochinolins und des 2-Pyridylmethylamins.

Nach Deprotonierung des 8-Aminochinolins besteht darüber hinaus die Möglichkeit der Delokalisierung der anionischen Ladung des Amidstoffatoms in das aromatische Chino-

linssystem. Zum Abschluß dieser Arbeit soll nun das reine Koordinationsverhalten der zweiwertigen Übergangsmetallionen des Eisens, Kobalts, Nickels und Zinks gegenüber 8-Amidochinolin- und *N*-Trialkylsilyl-substituierten 8-Amidochinolin-Liganden untersucht werden. Anionische 8-Amidochinolin-Komplexe sind nicht besonders zahlreich, weder mit Hauptgruppenmetallionen noch mit Übergangsmetallionen. Der im Vergleich zum unsubstituierten 8-Aminochinolin sterisch anspruchsvolle Ligand 8-(*N*-Trimethylsilyl)aminochinolin bildet in lithiiert Form eine dimere Koordinationsverbindung, in der das Lithiumzentrum zusätzlich durch Diethylether koordiniert ist. Die Verbindung wurde erstmalig durch *Cameron* und Mitarbeiter<sup>[133]</sup> hergestellt. Durch Salzmetathese mit Nickel(II)chlorid kann die homoleptische Verbindung Nickel-bis(*N*-trimethylsilyl-8-amidochinolin) erhalten werden<sup>[134]</sup>. Ebenfalls durch Salzmetathese gelang *Lee*<sup>[134]</sup> und Mitarbeitern die Darstellung von Nickel-bis(*N*-*tert*-butyldimethylsilyl-8-amidochinolin) durch Umsetzung von Lithium-*N*-*tert*-butyldimethylsilyl-8-amidochinolin mit [Cp<sub>2</sub>Ni].

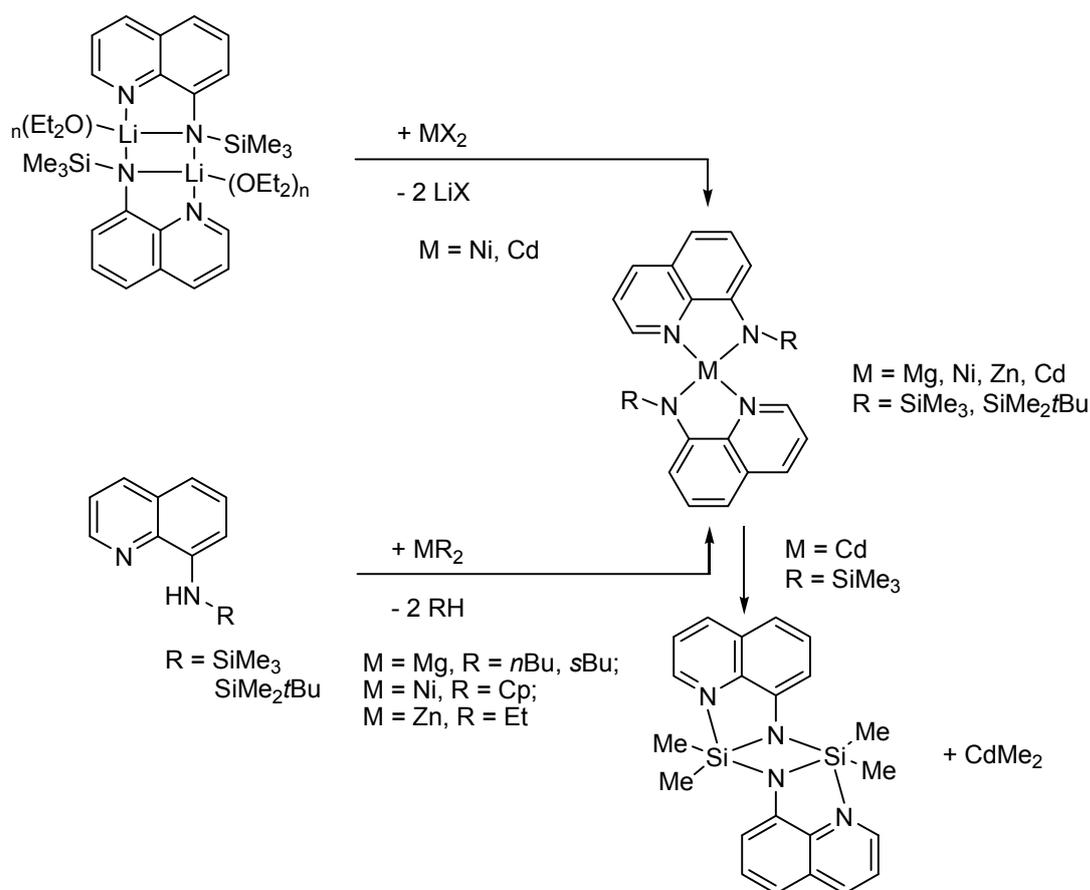


Abbildung 96: Literaturbekannte Hauptgruppenmetall- und Übergangsmetallkomplexe mit den Liganden 8-(*tert*-Butyldimethylsilyl)amidochinolin und 8-(Trimethylsilyl)amidochinolin.

Englehardt et al.<sup>[135]</sup> gelang die Darstellung der tiefroten einkernigen homoleptischen Komplexe Zink- bzw. Magnesium-bis(*N*-trimethylsilyl-8-amidochinolin) durch Umsetzung des *N*-Trimethylsilyl-8-aminochinolins mit  $\text{ZnEt}_2$  und  $\text{Mg}(n\text{-Bu})(s\text{-Bu})$ . Das analoge Cadmiumderivat spaltet bei  $240^\circ\text{C}$  Dimethylcadmium unter Bildung von 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-dichinolin-2,4-diaza-1,3-disiletan ab. Im Vergleich zu den recht seltenen Amidoverbindungen des 8-Aminoquinolins sind Koordinationsverbindungen des Neutralliganden häufig<sup>[136,137,138]</sup>, so konnten die Nickelkomplexe 8-Aminoquinolinnickel(II)chlorid und Bis-(8-aminoquinolin)nickel(II)chlorid als graugrüne Verbindungen von *Nielsen* und Mitarbeitern<sup>[139]</sup> erhalten werden. Am zweiwertigen Ruthenium und Osmium fungiert 8-Aminoquinolin ebenfalls als zweizähliger Neutralligand, der in den Komplexen des Typs  $[\text{M}(\text{SiCl}_2\text{Me})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ) durch Substitution eines Triphenylphosphan-Liganden eingeführt werden kann<sup>[140]</sup>. Die Zentralionen Ruthenium(II) und Osmium(II) sind sechsfach koordiniert. der Dichlormethylsilyl-Substituent beteiligt sich nicht am Reaktionsgeschehen.

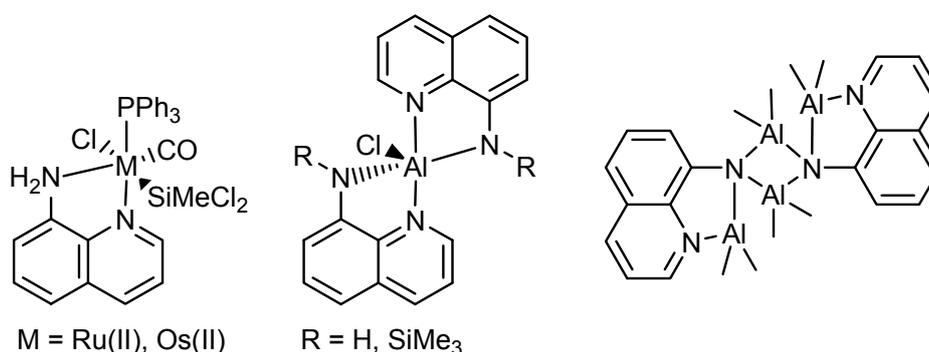


Abbildung 97: Literaturbekannte Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomplexe mit unsubstituierten und substituierten 8-Amido- und 8-Imidochinolin-Liganden sowie mit dem Neutralliganden 8-Aminoquinolin.

Am Hauptgruppenelement Aluminium fungiert 8-Aminoquinolin unsubstituiert und *N*-substituiert als Amidligand und als Imidligand. Durch Lithiierung des 8-Aminoquinolins bzw. des 8-(*N*-Trimethylsilyl)aminochinolins und anschließende Umsetzung mit Aluminium(III)chlorid entstehen Koordinationsverbindungen, in denen das Aluminium fünffach koordiniert ist und der Ligand als Amidspezies vorliegt<sup>[141]</sup>. Die zweifache Deprotonierung des 8-Aminoquinolins lässt sich durch Trimethylaluminium erreichen. *Trepanier* et al.<sup>[142]</sup> setzten 8-Aminoquinolin mit Trimethylaluminium in der Stöchiometrie 2:1 um und erhielten die vierkernige Aluminiumverbindung  $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-8-imidochinolin})_2(\text{CH}_3)_8]$  in der die ursprüngliche Aminfunktion des Liganden in zweifach deprotonierter Form vorliegt. Die

von Koch<sup>[44,143]</sup> durchgeführte Transaminierung von *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolin mit Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ergab den unerwarteten heteroleptischen Komplex Bis(trimethylsilyl)amido-zink(II)-(*N-tert*-butyldimethylsilyl-8-amido)chinolin, in dem das Zinkatom dreifach koordiniert vorliegt; eine weitere Substitution des verbliebenen Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden konnte bisher nicht beobachtet werden.

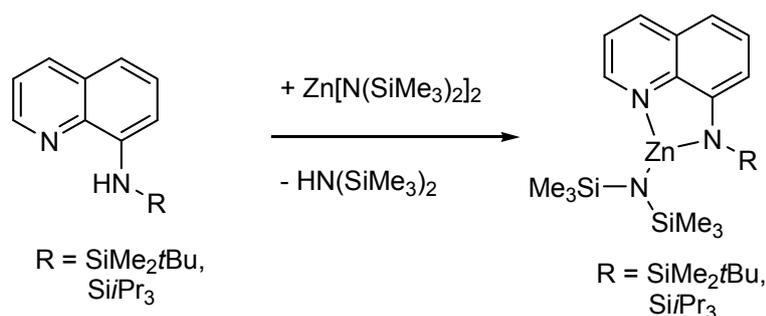


Abbildung 98: Synthese der heteroleptischen Bis(trimethylsilyl)amido-zink(II)-(*N*-trialkylsilyl-8-amido)chinoline durch Transaminierung von Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid].

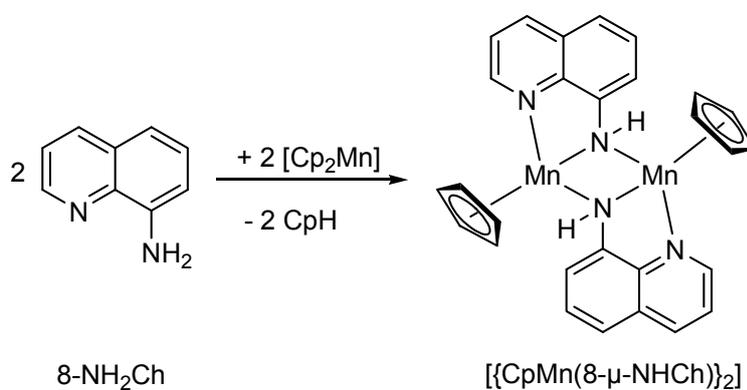


Abbildung 99: Die von Alvarez et al.<sup>[144]</sup> durchgeführte einfache Deprotonierung des 8-Aminochinolins mittels Bis(cyclopentadienyl)-mangan(II).

Alvarez et al.<sup>[144]</sup> erreichten 2003 eine Deprotonierung des 8-Aminochinolins durch Bis(cyclopentadienyl)-mangan(II)  $[\text{Cp}_2\text{Mn}]$  und erhielten die in Abbildung 99 gezeigte dimere Verbindung  $[\{\text{CpMn}(8\text{-}\mu\text{-NHCh)}_2\}]_2$ . Diese Verbindung gehört laut Alvarez et al.<sup>[144]</sup> zu den seltenen Verbindungen des primären Amid-Liganden 8-Amidochinolin, in der die Stickstoffatome der Amidgruppen eine verbrückende Funktion zwischen beiden Mangan(II)-Zentren einnehmen.

## 2.10.2 Synthetische Arbeiten

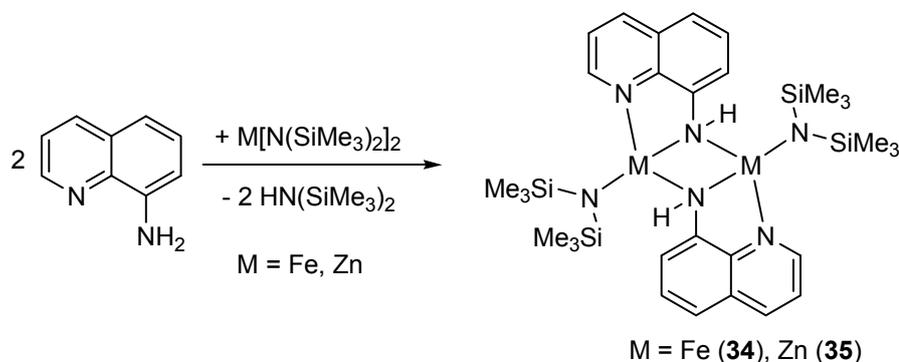


Abbildung 100: Äquimolare Umsetzung des unsubstituierten 8-Aminochinolins mit den Bis(trimethylsilyl)-amid-Verbindungen der späten 3d-Metalle.

Unsubstituiertes 8-Aminochinolin reagiert schrittweise mit den Bis[bis(trimethylsilyl)-amido]-Verbindungen der späten 3d-Metalle. So führt die äquimolare Transaminierung zwischen Eisen(II)- und Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und 8-Aminochinolin zu den heteroleptischen dimeren Komplexen Bis[8-amidochinolin-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)-amid] (**34**) und Bis[8-amidochinolin-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (**35**). In unserer Arbeitsgruppe konnte auf die gleiche Weise Bis[8-amidochinolin-kobalt(II)-bis(trimethylsilyl)amid]<sup>[150]</sup> unter Verwendung von Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] synthetisiert werden. In den in Abbildung 100 gezeigten Verbindungen verbrücken die entstandenen Amid-Gruppen beide Metallzentren, zusätzlich koordiniert je eine aus dem Edukt stammende Bis(trimethylsilyl)amid-Gruppe an jedes Metallzentrum. Dieser Substituent kann mit einem weiteren Äquivalent 8-Aminochinolin reagieren. Im Fall des Zinks lässt sich der homoleptische Komplex Bis(8-amidochinolin)zink(II) (**36**) darstellen. Da Nickel(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] sehr instabil ist<sup>[71]</sup>, wird das metallorganische *N,N,N',N'*-Tetramethylendiamin)dimethylnickel(II)<sup>[105]</sup> zur Einführung des zweiwertigen Nickels gewählt. Unabhängig von der gewählten Stöchiometrie entsteht unter Metallierung, wie in Abbildung 101 dargestellt, die ebenfalls homoleptische Verbindung Bis(8-amidochinolin)nickel(II) (**37**). Im Zinkderivat liegt das Zinkzentrum verzerrt tetraedrisch koordiniert vor. In der Nickelverbindung sind die Liganden quadratisch planar angeordnet. Die Verbindung ist im Gegensatz zu den eingangs von Lee et al.<sup>[134]</sup> beschriebenen Diamidonickel(II)-Komplexen diamagnetisch (siehe Abbildung 96).

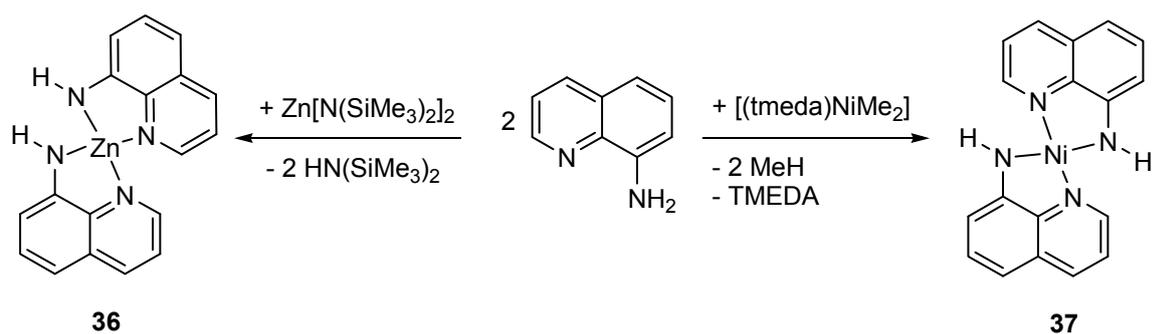


Abbildung 101: Synthese des Bis(8-amidochinolin)zink(II) (**36**) durch Transaminierung und Darstellung des Bis(8-amidochinolin)nickel(II) (**37**) durch Metallierung.

Bei der Umsetzung von Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit zwei Äquivalenten 8-Aminochinolin wird die Bildung eines Komplexes beobachtet, in dem das Kobalt(II)-Zentrum von zwei 8-Amidochinolin-Liganden komplexiert wird. Röntgenfähige Einkristalle des Bis(8-amidochinolin)kobalts(II) (**38**) konnten jedoch nicht erhalten und damit die genaue räumliche Struktur nicht aufgeklärt werden. *Alvares* et al. fanden im IR-Spektrum der zweikernigen Mangan(II)-Verbindung  $[\{\text{CpMn}(8\text{-}\mu\text{-NHCh})\}_2]$  zwei schwache N-H-Streckschwingungs-Banden bei  $3394\text{ cm}^{-1}$  und  $3380\text{ cm}^{-1}$  für die verbrückenden Amid-Gruppen<sup>[144]</sup>. Im IR-Spektrum der strukturell ähnlichen dimeren Zinkverbindung **35** treten ebenfalls zwei N-H-Schwingungsbanden bei  $3405\text{ cm}^{-1}$  und  $3336\text{ cm}^{-1}$  auf. Das IR-Spektrum der einkernigen Koordinationsverbindungen **36** und **37** weist jeweils nur eine N-H-Streckschwingung bei  $3404\text{ cm}^{-1}$  und  $3386\text{ cm}^{-1}$  auf, während in der hexameren Eisen(II)-Verbindung **39** mehrere schwache IR-Banden im Bereich der N-H-Streckschwingung vorhanden sind (bei  $3472$ ,  $3371$ ,  $3323$  und  $3284\text{ cm}^{-1}$ ). Im IR-Spektrum des Kobalt(II)-Derivats **38** tritt dagegen wieder nur eine scharfe N-H-Streckschwingungs-Bande mittlerer Intensität bei  $3364\text{ cm}^{-1}$  auf. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die NH-Gruppe des 8-Amidochinolin-Liganden in **38** keine verbrückende Funktion einnimmt und die räumliche Struktur von **38** dem monomeren Zinkderivat **36** und dem Nickelderivat **37** ähnelt.

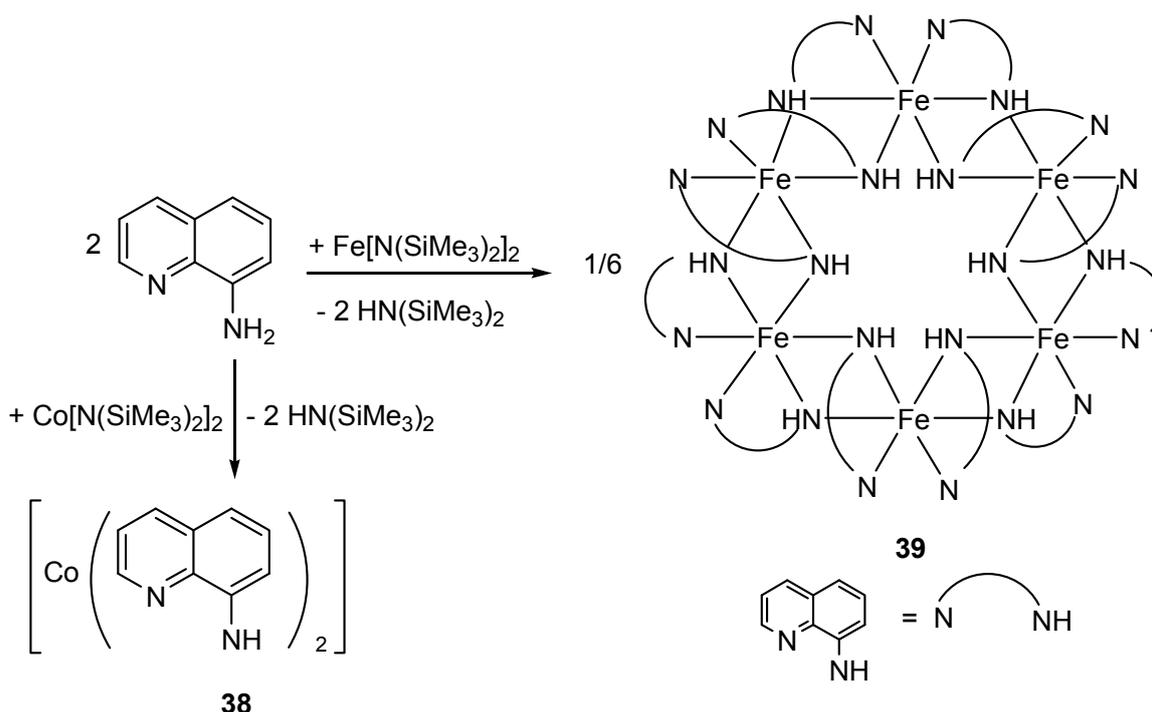


Abbildung 102: Darstellung von Bis(8-amidochinolin)kobalt(II) (**38**) und Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (**39**) durch Transaminierung der entsprechenden Übergangsmetall(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amide].

Mit Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] ergibt sich das sechskernige radförmige in Abbildung 102 gezeigte Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (**39**). Trialkylsilyl-substituierte 8-Aminochinoline lassen sich analog zu den *N*-substituierten 2-Pyridylmethylaminen über Lithiierung mit *n*-Butyllithium bei tiefer Temperatur und anschließender Umsetzung mit den entsprechenden Trialkylsilylchloriden darstellen (siehe Abbildung 103).

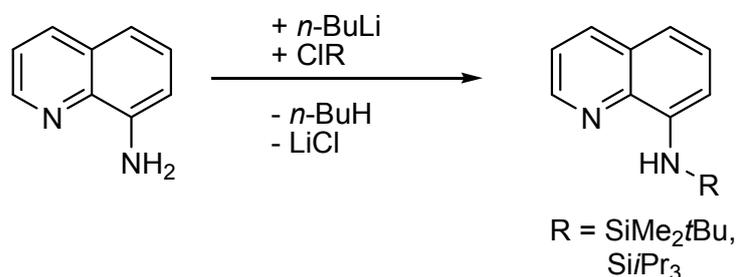


Abbildung 103: Syntheseweg zur Darstellung Trialkylsilyl-substituierter 8-Aminochinoline.

Lee et al.<sup>[145]</sup> beschrieben erstmals die Synthese des *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-8-aminochinolins und stabilisierten erfolgreich Übergangsmetallkomplexe in der Koordinationssphäre der sterisch anspruchsvollen Liganden *N*-(Trimethylsilyl)-8-aminochinolin und *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-8-aminochinolin<sup>[134]</sup>. In dieser Arbeit wird zusätzlich das

sterisch anspruchsvollere *N*-(Triisopropylsilyl)-8-aminochinolin eingesetzt, das erstmalig von Koch<sup>[44,143]</sup> im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert wurde.

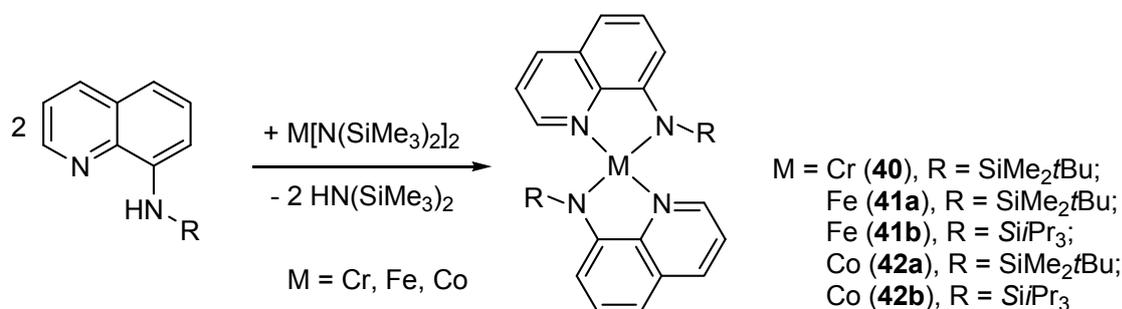


Abbildung 104: Darstellung der Bis[(trialkylsilylamido)chinolin]metall(II)-Komplexe durch Transaminierung der entsprechenden Metall(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amide].

Zur Einführung des zweiwertigen Chroms eignet sich das quadratisch planare THF-Addukt des Chrom(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]s<sup>[146]</sup>  $[Cr\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ , unter Deprotonierung von zwei Äquivalenten *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-8-aminochinolin bildet sich der homoleptische Komplex Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]chrom(II) (**40**) und kann in Form von schwarzen nadelförmigen Kristallen isoliert werden. Durch Transaminierung von Eisen(II)- und Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] lassen sich die entsprechenden homoleptischen Verbindungen Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]eisen(II) (**41a**), Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]eisen(II) (**41b**), Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (**42a**) und Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (**42b**) darstellen. Die Eisen(II)-Verbindungen **41a** und **41b** können in Form von roten nadelförmigen Kristallen erhalten werden, der Kobalt(II)-Komplex **42a** lässt sich als braunoranges Pulver isolieren, Verbindung **42b** kristallisiert in Form von braunen plättchenförmigen Kristallen. Heteroleptische Zwischenprodukte analog zu den von Koch<sup>[44,143]</sup> dargestellten und in Abbildung 98 gezeigten Bis(trimethylsilyl)amido-zink(II)-(Ntrialkylsilyl-8-amido)chinolinen wurden bisher, auch unter Einhalten einer äquimolaren Stöchiometrie, nicht beobachtet. Die Nickel(II)-Verbindung Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]nickel(II)<sup>[147]</sup> (**43**) lässt sich analog dem von Lee et al.<sup>[134]</sup> gewählten Syntheseweg durch Lithiierung des 8-(Triisopropylsilyl)aminochinolins mittels *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung des Lithiumsalzes mit Nickelocen<sup>[148]</sup> unter Abspaltung von Lithium-cyclopentadienid, in Form von rotbraunen Kristallen gewinnen. In unserer Arbeitsgruppe konnten außerdem die gelben kristallinen Manganderivate Bis[8-(triiso-

propylsilylamido)chinolin]mangan(II) und Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]-mangan(II) entsprechend dem in Abbildung 104 gezeigten Syntheseweg durch Transaminierung erhalten werden<sup>[150]</sup>.

### 2.10.3 Molekülstrukturen der einkernigen und zweikernigen 8-Amidochinolin-Verbindungen der späten 3d-Metalle

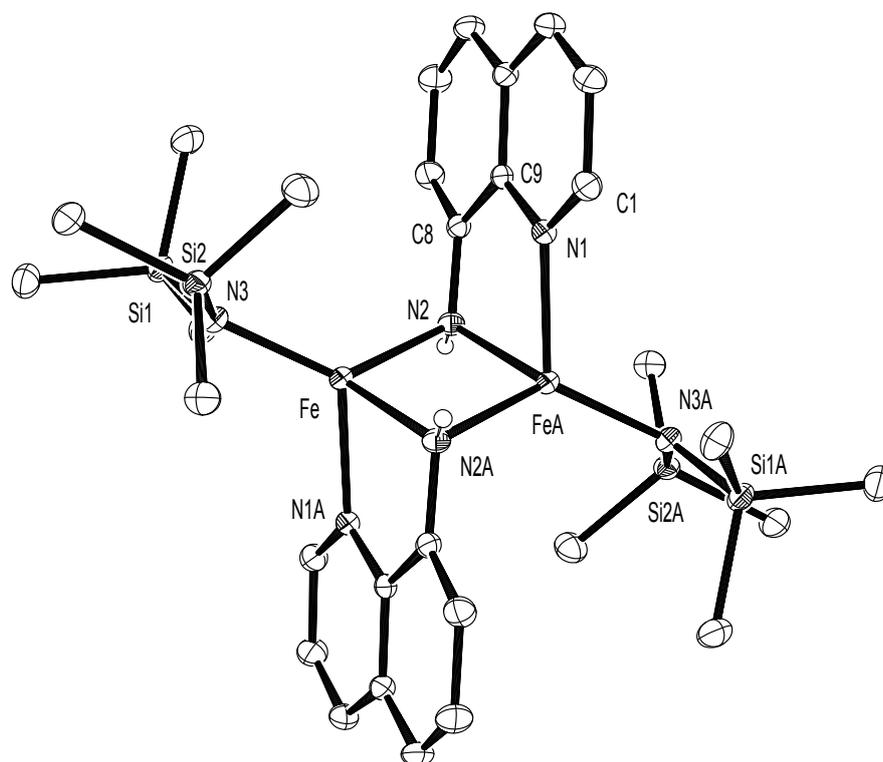


Abbildung 105: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des dimeren Komplexes **34**. Die Thermal-ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Der Radius des verbleibenden Wasserstoffatoms am verbrückenden Amid-Stickstoffatom wurde willkürlich gewählt, weitere Wasserstoffatome wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ergänzende Bindungswinkel [°] Si1-N3-Fe 115,98(9), Si1-N3-Si2 125,0(1), Si2-N3-Fe 113,81(9).

Die dimere Eisen(II)-Verbindung **34** kann in Form von nadelförmigen roten Kristallen aus Diethylether bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhalten werden, der diamagnetische Zinkkomplex **35** kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von farblosen stäbchenförmigen Kristallen aus Diethylether. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 27 aufgeführt. Die Metall-Stickstoffabstände (M-N1, M-N2, M-N2A und M-N3) folgen dem Verlauf der Ionenradien für tetraedrisch

koordinierte high-spin Übergangsmetallion innerhalb der späten 3d-Übergangsmetallreihe und sind erwartungsgemäß am zweiwertigen Kobalt am geringsten und am zweiwertigen Eisen am größten. Der M-N1-Abstand zum ungeladenen Chinolin-Stickstoffatom ist in allen hier besprochenen Derivaten am größten. Durch die Verteilung der anionischen Ladung der verbrückenden Amid-Gruppe auf beide Metallzentren resultiert eine relativ lange M-N2- und M-N2A-Bindung. Die M-N3-Bindung zum endständig koordinierenden Bis(trimethylsilyl)amid-Substituenten ist dagegen in allen hier besprochenen Verbindungen vergleichsweise kurz, was sich mit der elektrostatischen Wechselwirkung der anionischen Ladung erklären lässt, die hier nur einem Metallzentrum zur Verfügung steht. In Verbindung **34** beträgt der Abstand zwischen dem Fe-Atom und dem N3-Atom 194,9(2) pm und ist damit etwas länger als die entsprechende Bindung im dimeren Edukt  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ , in dem der Abstand zur endständig koordinierenden Bis(trimethylsilyl)gruppe 192,7(3) pm<sup>[75]</sup> beträgt. Die Zn-N3-Bindung innerhalb der Verbindung **35** ist mit 192,1(2) pm länger als die entsprechende Bindung im monomeren Zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid-Edukt, wo ihre Länge 183(1) pm beträgt<sup>[79]</sup>. Das trigonal planar substituierte N3-Atom ist sp<sup>2</sup>-hybridisiert und der Si1-N3-Si2-Winkel durch den sterischen Anspruch der Silylgruppen in Verbindung **34** und **35** mit 125,0(1)° etwas aufgeweitet. Der Vergleich der Strukturdaten des neutralen 8-Aminochinolins<sup>[149]</sup> (N1-C1 131,4(3) pm, N1-C9 137,0(2) pm, C8-C9 143,2(3) pm, C8-N2 137,7(2) pm) mit den Bindungslängen innerhalb des 8-Amidochinolin-Liganden zeigt, dass die Deprotonierung der Amingruppe die Molekülstruktur nicht beeinflusst.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der dimeren Verbindungen **34** und **35** sowie die Literaturwerte des Bis[8-amidochinolin-kobalt(II)-bis(trimethylsilyl)amid]s<sup>[150]</sup>. Die Ionenradien sind für tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallionen angegeben<sup>[80]</sup>, mit Ausnahme des Zn<sup>2+</sup>-Ion, beschreiben sie den high-spin Zustand. Die Abkürzung NH-Ch beschreibt das Amid 8-Amidochinolin.

Position	<b>34</b>		<b>35</b>
	[Fe <sub>2</sub> (NH-Ch) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	[Co <sub>2</sub> (NH-Ch) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>[150]</sup>	[Zn <sub>2</sub> (NH-Ch) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]
M	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	77	72	74
N1-C1	132,1(3)	133,0(5)	132,4(3)
N1-C9	137,4(3)	137,0(5)	137,7(3)
C8-C9	142,5(3)	143,5(5)	143,5(3)
N2-C8	140,3(3)	139,3(5)	139,7(3)
M-N1	214,5(2)	207,7(3)	210,8(2)
M-N2	210,0(2)	203,6(3)	206,3(2)
M-N2A	208,6(2)	204,5(3)	208,9(2)
M-N3	194,9(2)	193,8(3)	192,1(2)
N3-Si1	171,2(2)	171,6(3)	171,9(2)
N3-Si2	172,4(2)	171,4(3)	171,3(2)
M ... MA	284,28(6)	271,6(1)	286,98(4)
N1-M-N2	78,22(7)	80,8(1)	80,70(7)
N2-M-N2A	94,44(6)	96,5(1)	92,56(7)
N2A-M-N3	122,86(7)	125,5(2)	126,8(7)
N3-M-N2	128,86(7)	123,7(1)	125,6(7)
M-N2-MA	85,56(6)	83,5(1)	87,44(7)

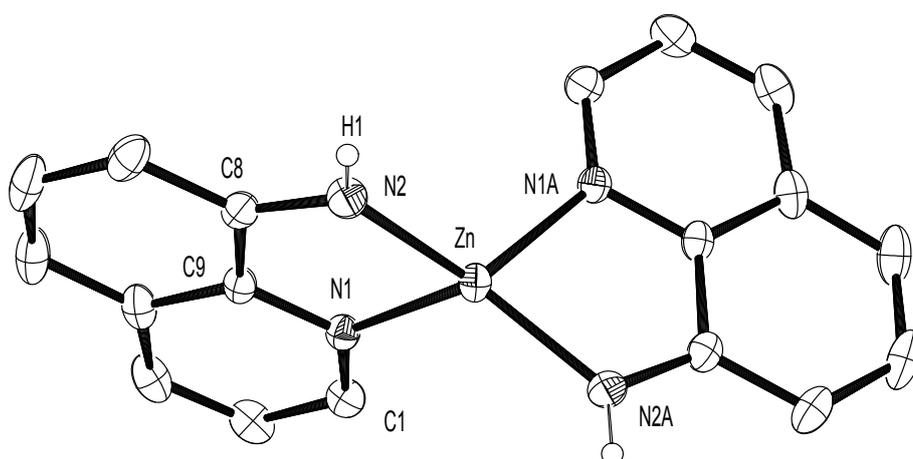


Abbildung 106: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **36**. Die thermischen Ellipsoide stellen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% dar. Bis auf die Wasserstoffatome der Amid-Stickstoffatome wurde zu Gunsten der Übersichtlichkeit auf die Darstellung weiterer Wasserstoffatome verzichtet. Ergänzende Bindungswinkel [°]: C8-N2-H1 116(2), Zn-N2-H1 129(2), C8-N2-Zn 114,9(1).

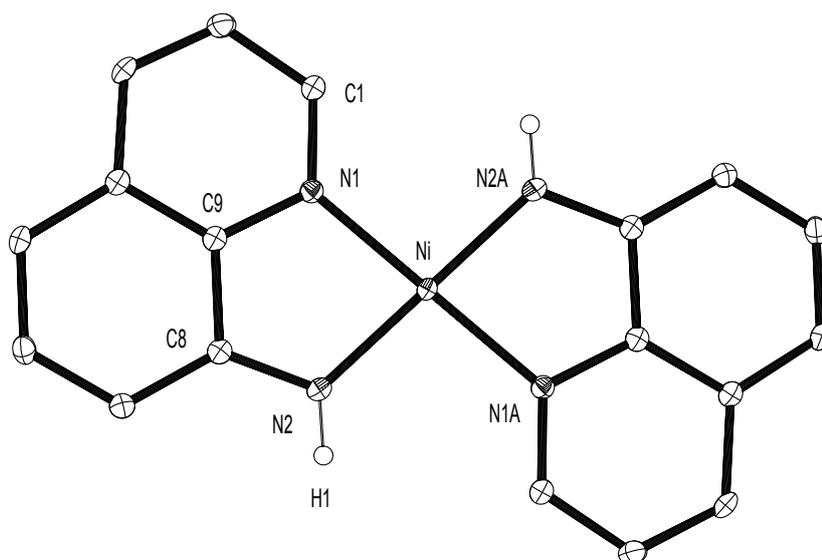


Abbildung 107: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **37**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Bis auf das verbleibende Wasserstoffatom am Amid-Stickstoffatom wurde auf die Darstellung weiterer Wasserstoffatome zu Gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Ergänzende Bindungswinkel [°]: C8-N2-H1 114(2), Ni-N2-H1 129(2), C8-N2-Ni 115,9(1).

Molekülstruktur und Nummerierungsschema der homoleptischen Zinkverbindung **36** und des Nickel(II)-Komplexes **37** sind in Abbildung 106 und Abbildung 107 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 28 aufgeführt. Rote Einkristalle der Verbindung **36** lassen sich bei Raumtemperatur über ein Diffusionsexperiment aus THF erhalten. Die Bindung zur anionischen Amid-Gruppe (Zn-N2) ist mit 191,9(2) pm etwas

kürzer als die Bindung zum ungeladenen Chinolin- Stickstoffatom (Zn-N1), die 208,1(1) pm beträgt. Das Zink(II)-Zentrum ist verzerrt tetraedrisch umgeben und der endozyklische N1-Zn-N2-Winkel ist mit 83,34(6)° verkleinert und der exozyklisch gelegene N2-Zn-N1A-Winkel mit 117,20(6)° vergrößert. Blauschwarze quaderförmige Einkristalle des Komplexes **37** können bei Raumtemperatur aus THF durch ein Diffusionsexperiment erhalten werden. Verbindung **37** kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14). Die beiden Amid-Liganden sind *trans*-ständig zueinander angeordnet, die Planarität des Komplexes **37** zeigt sich im N1-M-N1A- und N2-M-N2A-Winkel von 180°. Die Länge der Ni-N1- und Ni-N2-Bindung beträgt 192,4(2) pm und 186,6(2) pm. Erwartungsgemäß ist die koordinative Bindung der anionischen Amidogruppe kürzer. Aufgrund der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des N2-Atoms (die Winkelsumme um N2 beträgt nahezu 360°) ist ein Charge-Transfer-Übergang zwischen dem π\*-Orbital des planaren N3-Liganden und den 3d-Orbitalen des Nickel(II)-Zentrums möglich, dies könnte die Ursache für die tiefblaue Farbe von Verbindung **37** sein.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der monomeren Komplexe **36** und **37**. Die Ionenradien sind im Fall des Nickels(II) für die quadratische planare und im Fall des Zink(II) für die tetraedrische Koordinationssphäre angegeben<sup>[80]</sup>. Die Abkürzung NHCh beschreibt das Amid 8-Amidochinolin.

Position	<b>36</b> [Zn(NHCh) <sub>2</sub> ]	<b>37</b> [Ni(NHCh) <sub>2</sub> ]
M	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	74	63
N1-C1	132,3(2)	132,8(3)
N1-C9	136,6(2)	137,4(3)
C8-C9	144,3(2)	143,2(3)
N2-C8	135,0(2)	134,6(2)
M-N1	208,1(1)	192,4(2)
M-N2	191,9(2)	186,6(2)
N1-M-N2	83,34(6)	83,61(7)
N2-M-N1A	117,20(6)	96,39(7)
N1-M-N1A	109,89(7)	180
N2-M-N2A	145,46(9)	180

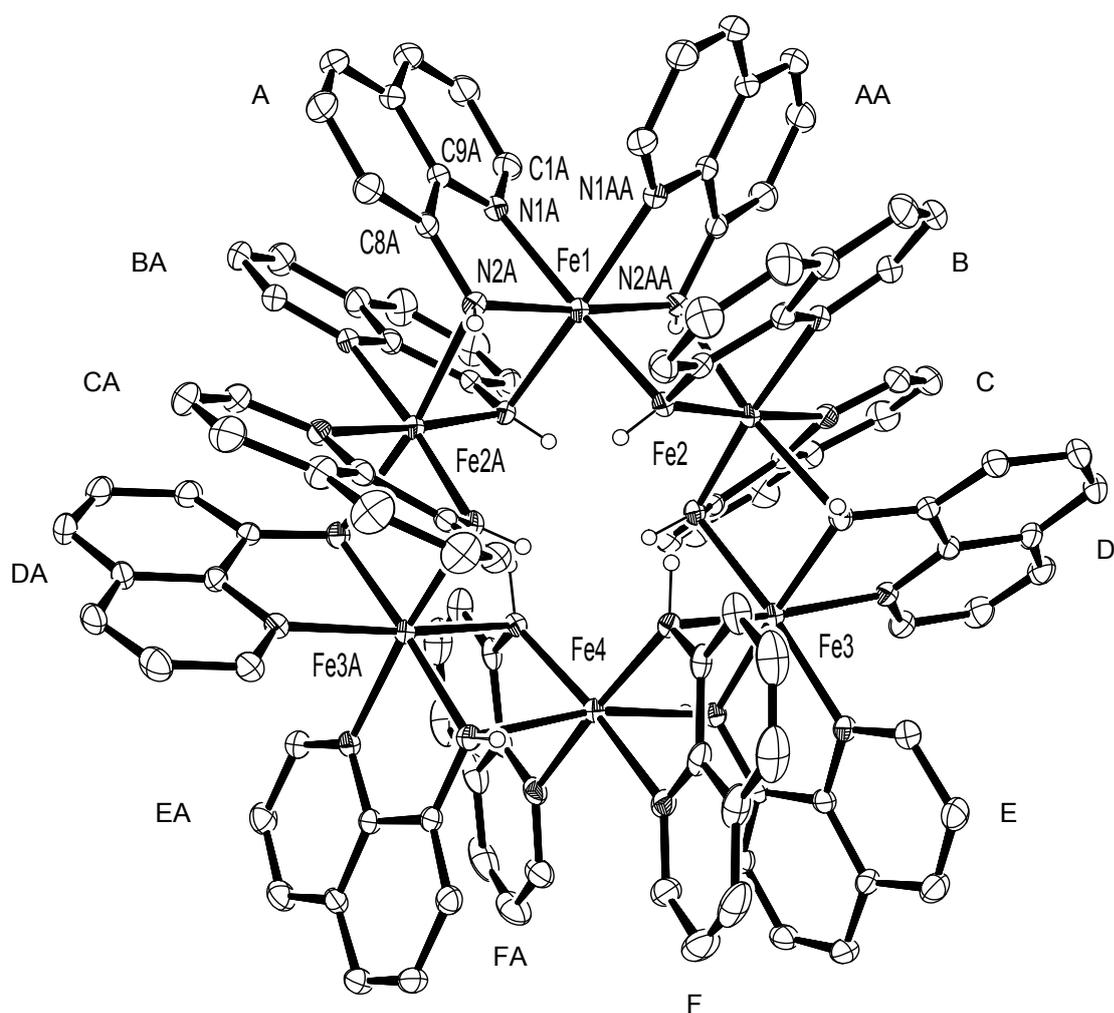


Abbildung 108: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der hexameren Verbindung **39**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und die fünf in der Elementarzelle enthaltenen Diethylether-Moleküle wurden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Symmetrieäquivalente Eisen(II)-Zentren und 8-Amidochinolinliganden sind mit einem „A“ gekennzeichnet.

Die hexamere Eisen(II)-Verbindung **39** kristallisiert in Form von schwarzen nadelförmigen Kristallen in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Molekülstruktur und Nummerierungsschema sind in Abbildung 108 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können Tabelle 29 entnommen werden. Die Eisen(II)-Zentren im Koordinationshexamer **39** sind verzerrt oktaedrisch durch die Amido-Gruppen des 8-Amidochinolin-Liganden umgeben. Wobei jeweils zwei Liganden koplanaar (*cis*-ständig) oder mit senkrecht zueinander stehenden Amidochinolin-Systemen (*trans*-ständig) an einen Eisen(II)-Zentrum koordinieren. Innerhalb des Hexamers alterniert die *cis*- und *trans*-ständige Anordnung der Liganden. Zusätzlich koordiniert jede Amido-Gruppe verbrückend das benachbarte

Eisen(II)-Zentrum. So enthalten die beiden *trans*-ständigen 8-Amidochinolin-Liganden A und AA am Fe1, die beiden Amido-Gruppen N2A und N2AA, das Stickstoffatom N2AA beteiligt sich zusätzlich an der Komplexierung von Fe2, die Amido-Gruppe N2A koordiniert zusätzlich Fe2A. Da in Verbindung **39** alle Amido-Gruppen eine derartige verbrückende Funktion zwischen benachbarten Eisen(II)-Zentren ausüben, entsteht ein „Rad“ aus sechs kantenverknüpften Oktaedern, in deren Zentren sich jeweils ein Eisen(II)-Ion befindet (siehe Abbildung 109). Magnetische Messungen ergaben, dass die Eisen(II)-Zentren 3d-high-spin konfiguriert und untereinander ferromagnetisch gekoppelt sind<sup>[150]</sup>. Die langen Eisen-Eisen-Abstände innerhalb des Hexamers **39** sind ungefähr 313 pm groß; lediglich die Distanz zwischen Fe3 und Fe4 ist mit 317 pm noch etwas länger. Die Längen der Fe1-N2A-, Fe3-N2D-, Fe3-N2E- und Fe4-N2F-Bindungen ähneln der Fe-N2-Bindung der dimeren Verbindung **34**, die 210,0(2) pm beträgt. Die Fe4-N2E-Bindung in **39** ist durch den großen Abstand zwischen Fe3 und Fe4 auf 239,5(3) pm verlängert. Die Verzerrung des oktaedrischen Koordinationspolyeders um das Fe1-Zentrum zeigt sich im verkleinerten N1A-Fe1-N2B-Winkel von 167,8(1)°.

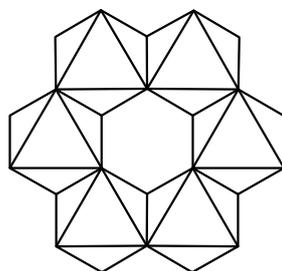


Abbildung 109: Darstellung des Koordinationshexamers Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (**39**) als „Rad“ aus kantenverknüpften Oktaedern.

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Koordinationshexamers **39** [ $\{\text{Fe}(\text{NHCh})_2\}_6$ ], die Abkürzung NHCh steht für das Amid 8-Amidochinolin.

<b>Bindungslängen</b>			
N1A-C1A	132,7(5)	Fe2-N2C	211,9(3)
N1A-C9A	135,8(4)	Fe2-N2D	228,7(3)
C8A-C9A	143,4(5)	Fe3-N2C	229,8(3)
N2A-C8A	139,2(4)	Fe3-N1D	219,8(3)
Fe1-N1A	219,5(3)	Fe3-N2D	209,4(3)
Fe1-N2A	209,9(3)	Fe3-N1E	219,0(3)
Fe1-N2B	228,4(2)	Fe3-N2E	208,9(3)
Fe2-N2AA	229,8(3)	Fe3-N2FA	231,1(3)
Fe2-N1B	224,1(3)	Fe4-N2E	239,5(3)
Fe2-N2B	212,5(3)	Fe4-N1F	224,0(3)
Fe2-N1C	227,8(3)	Fe4-N2F	210,0(3)
<b>Bindungswinkel</b>			
N1A-Fe1-N2A	77,5(1)	N1A-Fe1-N2B	167,8(1)
N2A-Fe1-N2B	93,8(1)	N1A-Fe1-N2AA	80,9(2)

Obwohl in den Verbindungen **36**, **37** und **39** ausschließlich 8-Amidochinolin als zweizähliger recht rigider Ligand vorliegt, treten verschiedene Koordinationspolyeder abhängig vom enthaltenen Übergangsmetallion auf, dies könnte mit dem jeweiligem Ionenradius und der 3d-Elektronenkonfiguration erklärt werden. Der Ionenradius von high-spin-Eisen(II) beträgt 92 pm<sup>[80]</sup> und ist damit innerhalb der hier beschriebenen Verbindungen am größten, dies könnte die oktaedrische Koordination und damit das radförmige Hexamer **39** ermöglichen. Das 74 pm<sup>[80]</sup> große Zink(II)-Ion bevorzugt aufgrund der d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration die in Verbindung **36** vorliegende tetraedrische Koordinationsumgebung. Die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Komplexes **37** kann mit dem relativ kleinen Nickel(II)-Ionenradius von 63 pm<sup>[80]</sup> und mit der durch die d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration hervorgerufenen tetragonalen Verzerrung des Ligandenfelds erklärt werden.

#### 2.10.4 Molekülstrukturen der 8-(Trialkylsilylamido)chinolin-Verbindungen der späten 3d-Metalle

Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der homoleptischen Chrom(II)verbindung **40**, des Eisen(II)komplexes **41a** und der Kobalt(II)verbindung **42b** sind in Tabelle 30 zusammengestellt. Exemplarisch ist die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **41a** in Abbildung 110 gezeigt. Diese drei Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen C2/c (Nr. 15) (**40**), C2/c(Nr.15) (**41a**) und P2/n (Nr. 13) (**42b**), diese enthalten somit eine C<sub>2</sub>-Achse als Symmetrieelement durch die die zweite Molekülhälfte erzeugt wird. In Tabelle 31 sind ausgewählte Bindungslängen und –winkel der in den triklinen Raumgruppen P $\bar{1}$  (Nr. 2) kristallisierenden Komplexe **41b** und **43** zusammengestellt, beispielhaft ist die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der Eisen(II)verbindung **41b** in Abbildung 111 wiedergegeben. In der Elementarzelle der Verbindungen **41b** und **43** sind die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle „A“ und „B“ vorhanden. Da sich die Strukturdaten dieser beiden Moleküle sehr ähneln, werden nur die Strukturparameter des Moleküls „A“ besprochen und in Tabelle 31 übernommen. Obwohl die Triisopropylsilyl-Gruppe einen größeren sterischen Anspruch hat als der *tert*-Butyldimethylsilyl-Substituent, ist der N2-Fe-N2A-Winkel in **41a** mit 160,2(1)° größer als im Triisopropylsilyl-Derivat **41b**, in dem der N2A-FeA-N4A-Winkel 150,3(1)° beträgt. Der Kobaltkomplex **42b** weist sogar einen besonders kleinen N2A-CoA-N2AA-Winkel von 133,24(9)° auf. Die sterischen Eigenschaften der Trialkylsilylsubstituenten haben nur einen geringen Einfluß auf die Länge der N2-Si-Bindung. Diese beträgt im *tert*-Butyldimethylsilyl-substituierten Derivat **41a** 173,0(2) pm, in der Triisopropylsilyl-substituierten Verbindung **41b** liegen Si1A-N2A- und Si2A-N4A-Bindungen von 174,7(3) pm und 174,9(2) pm vor. Der Vergleich der Strukturdaten (siehe Tabelle 31) der beiden symmetrieunabhängigen 8-(Triisopropylsilyl)amidochinolin-Liganden von Verbindung **41b** und **43** zeigt einen sehr geringen Unterschied zwischen beiden Liganden. Die Größe des N1-M-N2-Winkels verhält sich komplementär zum Verlauf der Ionenradien der zweiwertigen tetraedrisch koordinierten high-spin Ionen innerhalb der späten 3d-Elemente und ist am großen Mangan(II)-Ion mit 80,32(6)<sup>[150]</sup> am kleinsten und am kleinen Kobalt(II)-Ion mit 83,98(7)° wesentlich größer. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man am kleinen Nickelion, wo der N1-Ni-N2-Winkel 84,11(8)° am größten ist ((r(Mn<sup>2+</sup>) = 80 pm), (r(Co<sup>2+</sup>) = 72 pm, (r(Ni<sup>2+</sup>) = 72 pm)). Die Längen der M-N1- und M-N2-Bindungen in den Komplexen **40**, **41a** und **42b** und die

Größen der MA-N1A-, MA-N2A-, MA-N3A- und MA-M4A-Abstände in **41b** und **43** folgen dem Verlauf der Ionenradien innerhalb der 3d-Elemente. In Ermangelung des Ionenradius für das tetraedrisch koordinierte high-spin konfigurierte Chrom(II)-Ion<sup>[80,152]</sup> werden die Cr-N-Bindungen von **40** (Cr-N1 207,2(2) pm, Cr-N2 205,5(3) pm) mit den Cr-N-Bindungen im *trans*-quadratisch planaren Chrom(II)-Komplex [Cr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] verglichen, wo sie mit 209(1) pm<sup>[146,151]</sup> etwas länger sind. Das Nickel(II)-Zentrum in Verbindung **43** ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, ebenso wie im literaturbekannten Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]nickel(II)<sup>[134]</sup>, in dem ein N1-Ni-N2- Winkel von 158,1(4)° vorliegt. Im Trimethylsilyl-substituierten Komplex<sup>[134]</sup> ist der N1-Ni-N2-Winkel 138,2(2)° groß (Molekül „A“) und in der Triisopropylsilyl-substituierten Verbindung **43** beträgt der N2A-Ni-N4A-Winkel 148,43(9)° und ist damit wie schon zuvor beobachtet kleiner als in der *tert*-Butyldimethylsilyl-substituierten Verbindung. Verglichen mit den Nickel-Stickstoff-Abständen im quadratisch planaren Komplex **37** (Ni-N1 192,4(2) pm, Ni-N2 186,6(2) pm) sind die Nickel-Stickstoff-Abstände in Verbindung **43** um 9 pm länger (Ni-N1 200,2(2) pm, Ni-N2 197,7(2) pm). Erwartungsgemäß besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Ni-N1- und Ni-N2-Bindungen des Komplexes **43**, dem *tert*-Butyldimethylsilyl-substituierten-Derivat Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]nickel(II)<sup>[134]</sup> (Ni-N1 200(1) pm, Ni-N2 185(1) pm).

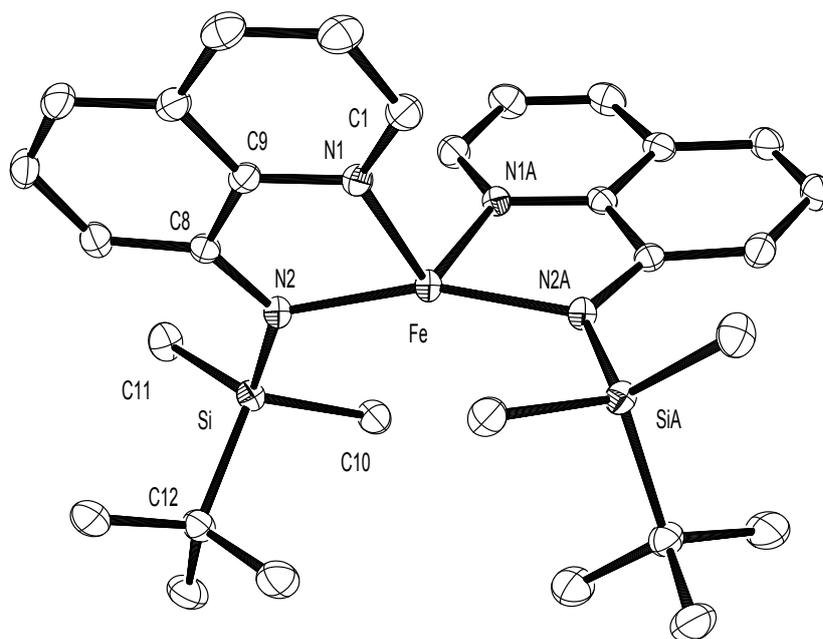


Abbildung 110: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **41a**. Die thermischen Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit verzichtet.

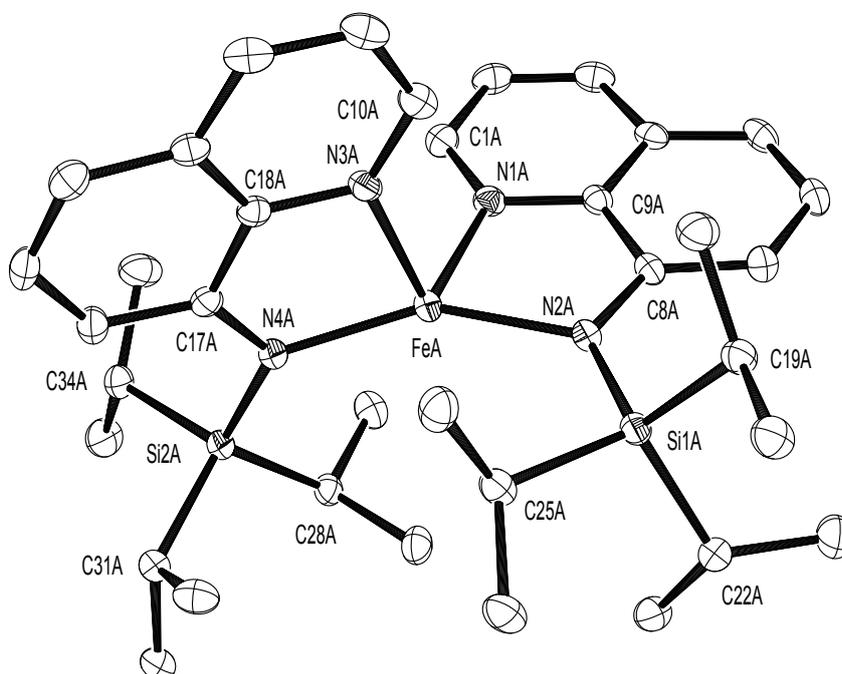


Abbildung 111: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Verbindung **41b**, die Thermal ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30% wieder. Vorhandene Wasserstoffatome und das zweite in der Elementarzelle enthaltene Molekül „B“ sind zu Gunsten der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **40** und **41**, sowie des aus der Literatur bekannten Derivates Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]mangan(II)<sup>[150]</sup>. Die angegebenen Ionenradien<sup>[80,152]</sup> beziehen sich auf tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallionen und den high-spin Zustand. Die Abkürzung NRCh beschreibt das Amid 8-(*tert*-Butyldimethylsilylamido)chinolin.

Position	<b>40</b>		<b>41a</b>
	[Cr(NRCh) <sub>2</sub> ]	[Mn(NRCh) <sub>2</sub> ] <sup>[150]</sup>	[Fe(NRCh) <sub>2</sub> ]
R	SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu	SiMe <sub>2</sub> <i>t</i> Bu
M	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	-	80	77
N1-C1	132,7(4)	132,2(3)	132,0(3)
N1-C9	137,3(4)	136,8(2)	137,5(3)
C8-C9	143,9(4)	144,8(3)	144,6(3)
N2-C8	137,4(4)	137,6(2)	138,4(3)
N2-Si	173,2(3)	172,7(2)	173,0(2)
Si-C10	187,5(3)	187,3(2)	187,8(3)
Si-C11	188,3(3)	187,8(2)	188,1(2)
Si-C12	190,0(3)	190,0(2)	190,1(3)
M-N1	207,2(2)	215,9(2)	209,3(2)
M-N2	205,5(3)	206,1(2)	199,8(2)
Si-N2-M	129,9(1)	119,63(8)	120,5(1)
C8-N2-Si	125,4(2)	127,1(1)	126,8(2)
C8-N2-M	112,1(2)	113,1(1)	112,6(2)
N1-M-N2	80,91(9)	80,32(6)	82,39(7)
N2-M-N1A	106,10(9)	111,18(6)	109,22(8)
N1-M-N1A	133,9(1)	110,41(8)	110,2(1)
N2-M-N2A	162,5(2)	160,52(9)	160,2(1)

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] der Verbindungen **41b** und **43**, sowie der aus der Literatur bekannten Derivates Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]mangan(II)<sup>[150]</sup>. Die angegebenen Ionenradien<sup>[80]</sup> beziehen sich auf tetraedrisch koordinierte Übergangsmetallionen im high-spin Zustand. Die Abkürzung NRCh beschreibt den anionischen Liganden 8-(Triisopropylsilylamido)chinolin.

Position	<b>41b</b>		<b>43</b>
	[Mn(NRCh) <sub>2</sub> ] <sup>[150]</sup>	[Fe(NRCh) <sub>2</sub> ]	[Ni(NRCh) <sub>2</sub> ] <sup>[147]</sup>
R	Si <i>i</i> Pr <sub>3</sub>	Si <i>i</i> Pr <sub>3</sub>	Si <i>i</i> Pr <sub>3</sub>
M	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
r(M <sup>2+</sup> )	80	77	69
N1A-C1A	139,8(5)	132,1(4)	132,8(3)
N1A-C9A	136,7(4)	138,1(4)	136,5(3)
C8A-C9A	144,3(5)	144,1(4)	145,1(3)
N2A-C8A	138,7(4)	138,4(4)	137,0(3)
N2A-Si1A	173,8(3)	174,7(3)	175,4(2)
Si1A-C19A	190,9(3)	190,0(3)	190,6(3)
Si1A-C22A	189,4(4)	190,1(3)	190,6(3)
Si1A-C25A	191,1(3)	190,6(3)	190,6(3)
MA-N1A	216,1(3)	209,2(3)	200,2(2)
MA-N2A	207,6(3)	200,6(2)	197,7(2)
MA-N3A	217,1(3)	209,7(3)	200,1(2)
MA-N4A	206,3(3)	199,9(2)	195,5(2)
Si1A-N2A-MA	121,8(1)	122,0(0)	122,9(1)
C8A-N2A-Si1A	126,3(2)	126,1(2)	125,4(2)
C8A-N2A-MA	111,4(2)	111,5(2)	111,3(2)
N1A-MA-N2A	81,1(1)	83,2(1)	84,11(8)
N2A-MA-N3A	111,9(1)	110,00(9)	109,19(9)
N3A-MA-N4A	80,9(1)	82,8(1)	84,63(9)
N1A-MA-N3A	98,3(1)	96,7(1)	98,12(9)
N2A-MA-N4A	149,2(1)	150,3(1)	148,43(9)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von Verbindung **42b** [Co{N(SiPr<sub>3</sub>)Ch}<sub>2</sub>], die Abkürzung N(SiPr<sub>3</sub>)Ch beschreibt den anionischen Liganden 8-(Triisopropylsilylamido)chinolin.

<b>Bindungslängen</b>			
N1A-C1A	132,5(3)	Si1A-C10A	191,1(2)
N1A-C9A	136,9(3)	Si1A-C13A	189,4(2)
C8A-C9A	144,7(3)	Si1A-C16A	189,8(2)
N2A-C8A	137,5(3)	CoA-N1A	204,1(2)
N2A-Si1A	174,0(2)	CoA-N2A	198,1(2)
<b>Bindungswinkel</b>			
N1A-CoA-N2A	83,98(7)	Si1A-N2A-CoA	125,1(1)
N2A-CoA-N1AA	123,28(7)	C8A-N2A-Si1A	124,1(2)
N1A-CoA-N1AA	112,06(9)	C8A-N2A-Si1A	110,1(1)
N2A-CoA-N2AA	133,24(9)		

### 2.10.5 Spektroskopische Charakterisierung

Die Chinolin-Einheiten des heteroleptischen dimeren Komplexes **35** können, vom zentralen Zn<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Viering aus betrachtet, sowohl transannular *trans*-ständig (**35A**) als auch transannular *cis*-ständig (**35B**) angeordnet sein (siehe Abbildung 112). Im Festkörper wurde im Fall des Eisens und Zinks bisher nur die zentrosymmetrischen Isomere **34A** und **35A** beobachtet. Im Gegensatz zur paramagnetischen Verbindung **34** ermöglicht der diamagnetische Zinkkomplex die Untersuchung der Eigenschaften der dimeren Bis[8-amidochinolinmetall(II)-bis(trimethylsilyl)amid]-Komplexe in Lösung.

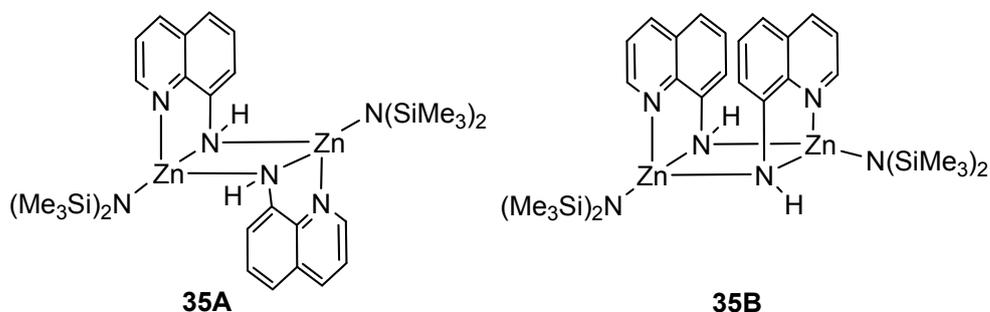


Abbildung 112: Transannulare *trans*-Anordnung (**35A**) und transannulare *cis*-Anordnung (**35B**) der Chinolin-Einheiten von Verbindung **35**.

Temperaturabhängige NMR-Experimente zeigen, dass eine starke Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  besteht. Dabei können vordergründig zwei Effekte beobachtet werden, die sich als Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der transannularen *cis-trans*-Isomerisierung und als Temperaturabhängigkeit des *cis-trans*-Isomerenverhältnisses interpretieren lassen. Dies lässt sich besonders gut am verbliebenen NH-Proton und den Wasserstoffatomen der Bis(trimethylsilyl)gruppe beobachten. Bei 330K wird jeweils nur ein Signal für diese beiden Gruppen beobachtet (NH 4,09 ppm,  $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  0,01 ppm). Da die Koaleszenztemperatur bei ungefähr 293 K vermutet werden kann, könnte es sich dabei um in der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala gemittelte Signale des *cis*- und *trans*-Isomers **35A** und **35B** handeln. Bei 193K sind für beide Moleküle jeweils zwei Signalesätze vorhanden (siehe Abbildung 113). Die Verschiebungen der NH-Protonen liegen bei 4,73 ppm und 4,60 ppm und für die Trimethylsilylgruppen bei -0,01 und -0,38 ppm. Da das *trans*-Isomer als energetisch stabiler beschrieben wird<sup>[46]</sup>, kann angenommen werden, dass das mehr im Tieffeld liegende Signal dem *trans*-Isomer und das vergleichsweise im Hochfeld liegende Signal dem *cis*-Isomer zugeordnet werden kann. Mit steigender Temperatur erfährt das Signal der NH-Gruppe zusätzlich eine Hochfeldverschiebung. Das in jedem Spektrum enthaltene, vom HMDS-stammende, Protonen-Signal liegt bei 330K bei 0,05 ppm und erfährt ebenfalls eine Hochfeldverschiebung durch die Temperaturänderung und liegt bei 193 K bei 0,02 ppm. Die Signalintensität bleibt jedoch unverändert. Tabelle 33 bietet einen vergleichenden Überblick der NMR-Daten der in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelösten Verbindungen **35**, **36**, **37** und des freien Liganden 8-Aminochinolin ( $\text{NH}_2\text{Ch}$ ) (zum Nummerierungsschema des Chinolingerüsts siehe Abbildung 114). Im Vergleich zum freien Liganden ( $\delta(\text{NH})$  5,59 ppm) erfahren die NH-Protonen in der dimeren Zinkverbindung **35**, im einkernigen Zinkkomplex **36** und in der einkernigen Nickel(II)-Verbindung **37** durch die Deprotonierung eine Hochfeldverschiebung zu 4,50 ppm (**36**) und 2,08 ppm (**37**). Das trifft auch auf alle Protonen-Signale des Chinolingerüsts zu, das H3-Atom des Chinolinsubstituenten in **36** bildet eine Ausnahme und ist im Vergleich zum freien Liganden ( $\delta(\text{H3})$  8,04 ppm) um 0,1 ppm zu tieferem Feld ( $\delta(\text{H3})$  8,14 ppm) verschoben.

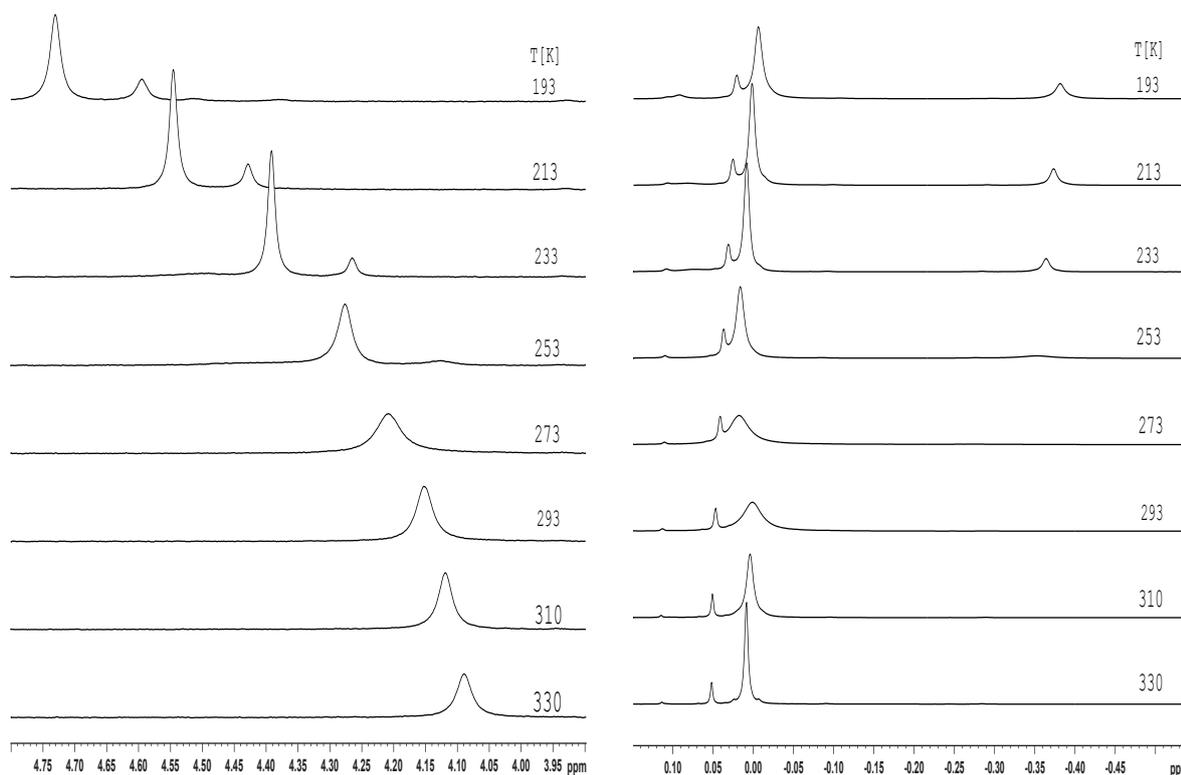


Abbildung 113: Verlauf des dynamischen  $^1\text{H}$ -NMR-Experiments, das die Abhängigkeit des *cis-trans*-Isomeren-Verhältnisses und die Abhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von der Temperatur zeigt (links das NH-Proton, rechts die Wasserstoffatome der Bis(trimethylsilyl)gruppen).

Das NH-Signal des in Abbildung 96 gezeigten lithiierten 8-Aminochinolins befindet sich bei 4,62 ppm<sup>[145]</sup> und weist damit eine ähnliche chemische Verschiebung wie die NH-Gruppen der Zinkverbindungen **35** und **36** auf. Damit ist die Hochfeldverschiebung der NH-Protonen innerhalb des Nickel(II)-Komplexes **37** besonders stark ausgeprägt. *Alvares et al.*<sup>[144]</sup> fanden in der strukturell ähnlichen dimeren Mangan(II)-Verbindung [ $\{\text{CpMn}(\text{8-}\mu\text{-NHCh}\}_2$ ] ein im Vergleich zum Lithiumsalz<sup>[145]</sup> sowie zum freien Liganden ( $\text{NH}_2\text{Ch}$ ) hochfeldverschobenes  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des verbliebenen Amidprotons von 3,28 ppm (die Messung erfolgte in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ).

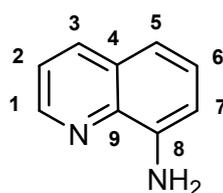


Abbildung 114: Nummerierungsschema des Chinolingerüsts zur Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten.

Tabelle 33:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **35**, **36** und **37** sowie des unkoordinierten 8-Aminochinolins ( $\text{NH}_2\text{Ch}$ ). Die NMR-Spektren von **36** und **37** wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei Raumtemperatur aufgenommen, die Daten von Verbindung **35** bei 330 K bestimmt. Die chemische Verschiebung ist in ppm, die zugeordneten Fragmente sind in Klammern angegeben. Bei den Verbindungen **36** und **37** erfolgte die Zuordnung der Signale anhand von zweidimensionalen NMR-Experimenten ( $\text{H,H-COSY}$ ,  $\text{HSQC}$  und  $\text{HMBC}$ ). Die Abkürzung  $\text{NHCh}$  beschreibt das Amid 8-Amidochinolin.

Verbindung	$\text{NH}_2\text{Ch}$	<b>35</b> [ $\text{Zn}_2(\text{NHCh})_2$ { $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ } $_2$ ]	<b>36</b> [ $\text{Zn}(\text{NHCh})_2$ ]	<b>37</b> [ $\text{Ni}(\text{NHCh})_2$ ]
<b><math>^1\text{H}</math></b>				
$\delta(\text{H1})$	8,67 dd	7,94 d	8,16 dd	8,05 d
$\delta(\text{H2})$	7,32 dd	6,96 m	7,29 dd	7,21 dd
$\delta(\text{H3})$	8,04 dd	7,68 s	8,14 dd	8,01 d
$\delta(\text{H5})$	7,01 dd	7,22 m	6,62 dd	6,33 d
$\delta(\text{H6})$	7,25 dd	7,36 t	7,19 t	7,02 t
$\delta(\text{H7})$	6,83 dd	6,96 m	6,69 dd	6,34 d
$\delta(\text{NH})$	5,59 s	4,10 s	4,50 s	2,08 s
$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$	-	0,01 s	-	-
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math></b>				
$\delta(\text{C1})$	147,4	139,2	144,4	138,2
$\delta(\text{C2})$	121,7	121,2	121,6	121,3
$\delta(\text{C3})$	136,2	146,4	139,1	146,5
$\delta(\text{C4})$	129,8	130,3	131,1	131,3
$\delta(\text{C5})$	114,8	117,9	106,9	105,5
$\delta(\text{C6})$	128,1	129,4	130,7	130,8
$\delta(\text{C7})$	109,3	115,6	109,9	108,6
$\delta(\text{C8})$	146,3	152,5	156,4	159,7
$\delta(\text{C9})$	139,2	141,0	139,4	146,0
$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$	-	5,7	-	-

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, in einer Argonatmosphäre (Fa. Linde, Reinheitsgrad 4,8) durchgeführt. Die Inertgasatmosphäre wurde durch die Verwendung einer YOUNG-Hahnleise und einer Drehschieberpumpe ( $< 10^{-6}$  bar) gewährleistet. Glasgeräte und Kieselgur wurden vor ihrer Verwendung im Vakuum ausgeheizt. Die Reaktionen wurden mit der Standard-SCHLENK-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel Diethylether, THF, Hexan, Pentan und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon in einer Argonatmosphäre getrocknet und anschließend unter Argon abdestilliert. Das Auftreten des blauen Benzophenon-Ketylradikals bestätigte die Wasserfreiheit der Lösungsmittel. Die Lösungsmittel *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin und Methylenchlorid wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert. Deutertes Benzol und THF wurde in einer Argonatmosphäre über Natrium getrocknet und unter Argon abdestilliert und aufbewahrt.

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit den Geräten Avance 200 und Avance 400 der Firma Bruker. Als interner Standard für die Messung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren dienen die Restwasserstoff-Signale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bezogen auf Tetramethylsilan. Zur Festlegung der chemischen Verschiebung ( $\delta$ ) der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde 85-prozentige Phosphorsäure als externer Standard verwendet. Falls nicht anders angegeben, erfolgte die Messung bei Raumtemperatur. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde nicht bestimmt. Im Fall der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten wurde eine Frequenz von 200 MHz oder 400 MHz verwendet, die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung erfolgte mit einer Frequenz von 50 MHz oder 100 MHz, die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten wurden mit einer Frequenz von 81 MHz bestimmt. Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der Multiplizität der NMR-Signale verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, t = Triplett, dt = Dublett von Triplett, m = nicht aufgelöstes Multipllett, br = breites Signal. Die Zuordnung der Kernresonanz-Signale erfolgte nach dem in Abbildung 115 gezeigten Schema.

Die Aufzeichnung und Bearbeitung der Schwingungsspektren erfolgte mit dem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer Perkin Elmer System 2000. Die Proben wurden unter inerten Bedingungen präpariert. Flüssigkeiten wurden in Reinsubstanz und Feststoffe

als Nujol-Verreibung zwischen Kaliumbromid-Scheiben vermessen. Die vom Nujol-Spektrum überlagerten Banden wurden nicht angegeben. Zur Abschätzung der Intensitäten der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breites Signal.

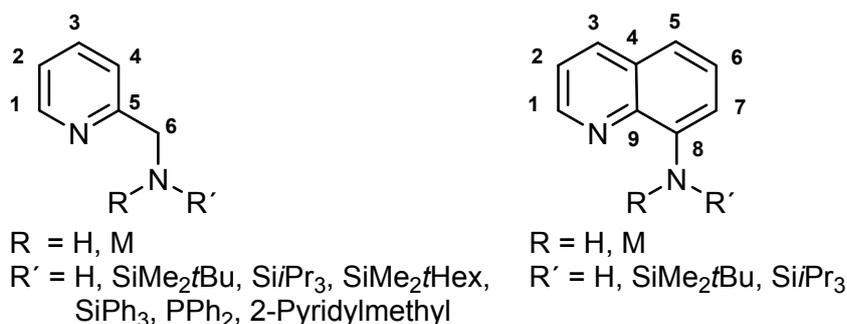


Abbildung 115: Nummerierungsschema der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zur Zuordnung der Kernresonanzsignale.

Die Elementaranalysen wurden vom Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller Universität Jena mit einem ELEMENTAR Vario EL III Gerät durchgeführt. Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt wurde mit der Verbrennungsmethode bestimmt.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT SSQ 710 des Herstellers Finnigan aufgenommen.

Zur Schmelzpunktbestimmung wurden die Substanzen in einer Argonatmosphäre in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte mit dem Gerät Melting Point SMP3 der Firma Stuart.

Temperaturabhängige X-Band EPR-Spektren wurden mit dem Gerät ESP 300E vom Hersteller Bruker, ausgestattet mit einem Helium-Kryostaten aufgenommen.

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem MPMSR-5S-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt. Das Gerät ist mit einem 5-Tesla-Magneten ausgestattet und die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Die homo-

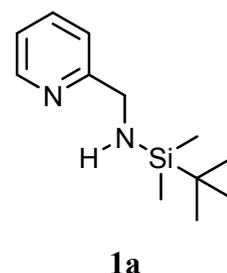
genisierten Proben wurden in einer Argonatmosphäre in Gelatinekapseln eingewogen und in einen nichtmagnetischen Probenhalter fixiert. Die erhaltenen Werte wurden um die Kapsel-Suszeptibilitäten korrigiert.

Die Synthese des Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin erfolgte nach Literatur [70], *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin wurde nach Literatur [101] dargestellt. Die in Literatur [100] beschriebene Synthese von Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan wurde modifiziert. Die Trialkylsilyl-substituierten 8-Aminochinolin-Derivate 8-(*tert*-Butyldimethylsilyl)aminochinolin und 8-(Triisopropylsilyl)aminochinolin wurden nach Literatur [134] und [44] synthetisiert. Die Ausgangsverbindungen Eisen(II)- und Kobalt(II)-bis(trimethylsilyl)amid wurden nach Literatur [74,76] erhalten. Die Synthese von Zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid und  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{fhf})]$  erfolgte nach Literatur [78] und [68]. (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin)dimethylnickel(II) wurde nach *Kaschube et al.*<sup>[105]</sup> synthetisiert. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) konnte nach Literatur [114] dargestellt werden.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung

### 3.2.1 (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (**1a**)<sup>[39]</sup>

Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 31,3 mL (50,08 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan langsam zu einer Lösung von 5,4 g (49,9 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 50 mL THF getropft. Die resultierende violette Lösung wird 5 Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird 7,53 g (49,96 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, gelöst in 10 mL THF, langsam bei  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird 17 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der violette Rückstand gründlich im Hochvakuum getrocknet. Nun werden 20 mL Pentan hinzugefügt und das ausfallende Lithiumchlorid über Kieselgur abfiltriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden erneut entfernt. Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum wird ein farbloses Öl erhalten.



*Ausbeute:* 9,25 g (41,40 mmol, 83% der Th.).

*Siedepunkt:* 123-125°C bei  $10^{-3}$  mbar.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz, ppm):  $\delta = 8,47$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4,2$  Hz, 1 H, H1), 7,58 (dt,  $^3J(\text{H3},\text{H2}/4) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H3},\text{H1}) = 1,6$  Hz, 1 H, H3), 7,31 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7,8$  Hz, 1 H, H4) 7,08 – 7,02 (m, 1 H, H2), 4,05 (d,  $^3J(\text{CH},\text{NH}) = 8,0$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1,17 (s br, 1 H, NH), 0,84 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 0,01 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 50 MHz, ppm):  $\delta = 163,5$  (C5), 149,2 (C1), 135,8 (C3), 121,3 (C2), 120,7 (C4), 48,5 (CH<sub>2</sub>), 26,6 (CCH<sub>3</sub>), 18,7 (CCH<sub>3</sub>), -4,9 (SiCH<sub>3</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz, ppm):  $\delta = 8,43$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4,4$  Hz, 1 H, H1), 7,60 (dt,  $^3J(\text{H3},\text{H2}/4) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H3},\text{H1}) = 1,6$  Hz, 1 H, H3), 7,35 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 8,0$  Hz, 1 H, H4) 7,08 – 7,05 (m, 1 H, H2), 4,05 (d,  $^3J(\text{CH},\text{NH}) = 7,6$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1,17 (s, 1 H, NH), 0,89 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0,08 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

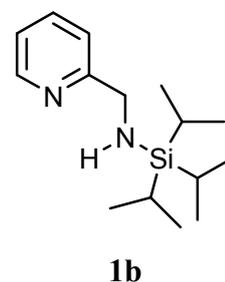
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF, 100 MHz, ppm):  $\delta = 163,3$  (C5), 148,5 (C1), 135,5 (C3), 120,8 (C2), 120,3 (C4), 47,9 (CH<sub>2</sub>), 20,2 (CCH<sub>3</sub>), 18,0 (CCH<sub>3</sub>), -3,5 (SiCH<sub>3</sub>).

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3372$  m br, 3068 w, 3010 w, 2953 s, 2927 s, 2883 s, 2854 s, 1592 s, 1570 m, 1471 s, 1433 s, 1405 s, 1360 m, 1343 w, 1253 s, 1215 w, 1125 s, 1084 m, 1047 m, 1006 m, 994 w, 937 w, 831 s br, 776 s br, 662 s, 628 w, 595 w, 564 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 222$  ( $\text{M}^+$ , 14%), 221 ( $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 29%), 165 ( $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 85%), 107 ( $[\text{M} - \text{SiMe}_2t\text{Bu}]^+$ , 35%), 93 ( $[\text{M} - \text{NHSiMe}_2t\text{Bu}]$ , 89%).

### 3.2.2 (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (**1b**)<sup>[39]</sup>

Eine Lösung von 3,24 g (29,96 mol) 2-Aminomethylpyridin in 20 mL THF wird bei -78°C mit 12 mL (30,00 mmol) einer 2,5 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach fünfminütigem Rühren bei -78°C wird eine Lösung von 5,78 g (30,00 mol) Triisopropylsilylchlorid in 5 mL THF bei -78°C zugetropft. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung erwärmt sich auf Raumtemperatur, anschließend wird 17 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile erst mittels Kälte-destillation und anschließend durch Anlegen eines Vakuums entfernt. Der violette Rückstand wird in 20 mL Pentan aufgenommen und alle festen Bestandteile durch Filtration über Kieselgur entfernt. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels wird das vorliegende violette Öl im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin wird als farbloses Öl erhalten.



*Ausbeute:* 7,04 g (26,60 mmol, 89% der Th.).

*Siedepunkt:* 125 - 130°C bei 10<sup>-3</sup> mbar.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 200 MHz, ppm): δ = 8,44 (d, <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4,8 Hz, 1 H, H1), 7,12 (dt, <sup>3</sup>J(H3,H2/4) = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J(H3,H1) = 1,6 Hz, 1 H, H3)), 7,07 – 7,02 (m, 1 H, H4), 6,64 (dd, <sup>3</sup>J(H2,H1/3) = 6,0 Hz und 5,8 Hz, 1 H, H2), 4,11 (d, <sup>3</sup>J(CH,NH) = 7,6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1,28 (s br, 1 H, NH), 1,02 (m, 21 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

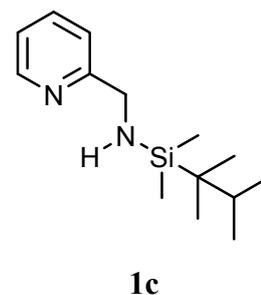
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 50 MHz, ppm): δ = 163,2 (C5), 149,3 (C1), 135,8 (C3), 121,3 (C2), 120,7 (C4), 48,6 (CH<sub>2</sub>), 18,7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12,2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*IR* (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3372 w br, 3067 w, 3009 w, 2941 vs, 2890 vs, 2864 vs, 1591 s, 1570 m, 1463 vs, 1433 s, 1406 s, 1365 w, 1342 w, 1318 w, 1245 w, 1211 w, 1125 s, 1071 m, 1047 m, 1012 m, 993 m, 918 w, 882 vs, 842 w, 799 s, 752 s, 728 w, 679 s br, 653 m, 601 w, 551 w, 501 m, 462 w.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 264$  ( $M^+$ , 1%),  $221$  ( $[M - C_3H_7]^+$ , 100%),  $135$  (16%).

### 3.2.3 (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin (**1c**)<sup>[40]</sup>

8,0 mL (20 mmol) einer 2,5 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren zu einer Lösung von 2,20 g (20 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 10 mL THF getropft. Anschließend wird bei  $-78^\circ\text{C}$  3,60 g (20 mmol) 1,1,2-Trimethylpropyldimethylsilylchlorid gelöst in 5 mL THF tropfenweise hinzugefügt. Das Kältebad wird entfernt und nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hat, wird 20 Stunden gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung erst mittels Kälte-destillation und dann durch Trocknen im Hochvakuum entfernt. Der resultierende violette Rückstand wird mit 10 mL Pentan versetzt. Das unlösliche Lithiumchlorid wird durch Filtration über Kieselgur abgetrennt und das Lösungsmittel erneut entfernt. Durch eine fraktionierte Destillation im Hochvakuum wird ein farbloses Öl erhalten.



*Ausbeute:* 4,45 g (17,80 mmol, 89% der Th.).

*Siedepunkt:*  $100^\circ\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz, ppm):  $\delta = 8,42$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4,4$  Hz, 1 H, H1),  $7,12$  (dd,  $^3J(\text{H3},\text{H2}/4) = 7,3$  Hz, 1 H, H3),  $7,01$  (d,  $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7,6$  Hz, 1 H, H4),  $6,63$  (dd,  $^3J(\text{H2},\text{H1}/3) = 6,0$  Hz und  $5,9$  Hz, 1 H, H2),  $4,09$  (d,  $^3J(\text{CH},\text{NH}) = 7,6$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ),  $1,58$  (hept,  $^3J(\text{CH},\text{CH}_3) = 6,8$  Hz, 1 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $1,22$  (s br, 1 H, NH),  $0,83$  (s, 6 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0,86$  (d,  $^3J(\text{CH}_3,\text{CH}) = 6,8$  Hz, 6 H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $0,05$  (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

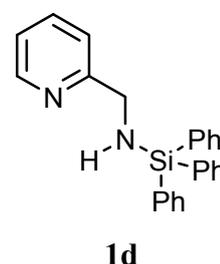
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 50 MHz, ppm):  $\delta = 163,7$  (C5),  $149,2$  (C1),  $135,9$  (C3),  $121,3$  (C2),  $120,8$  (C4),  $48,7$  ( $\text{CH}_2$ ),  $34,7$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $24,7$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $21,1$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $18,9$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2,4$  ( $\text{SiCH}_3$ ).

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3374$  vs, 3067 w, 2957 vs, 2865 vs, 1591 vs, 1570 s, 1468 vs, 1433 vs, 1404 vs, 1377 s, 1343 w, 1316 w, 1249 vs, 1197 w, 1124 vs, 1085 s, 1047 m, 994 m, 971 w, 873 s, 825 vs, 775 vs, 678 w, 659 m, 28 w, 603 w, 494 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 249$  ( $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 5%), 165 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

### 3.2.4 (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin (1d)

1,1 g (10,20 mmol) 2-Aminomethylpyridin wird in 10 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 6,3 mL (10,10 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert. Anschließend wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 3,0 g (19,57 mmol) Triphenylsilylchlorid in 15 mL THF tropfenweise hinzugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird weitere 20 Stunden gerührt. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der violette Rückstand wird in 15 mL Toluol aufgenommen und der ausfallende Feststoff durch Filtration über Kieselgur abgetrennt. Das Entfernen des Lösungsmittels führt zu einem violetten Feststoff, der eine ausreichende Reinheit aufweist. Einkristalle können aus der Toluol-Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten werden.



*Ausbeute*: 3,48 g (9,48 mmol, 95% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $93^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz, ppm):  $\delta = 8,39$  (d,  $^3\text{J}(\text{H1},\text{H2}) = 4,4$  Hz, 1 H, H1), 7,69-7,67 (m, 5 H, o-Ph), 7,15-7,10 (m, 10 H, m-Ph, p-Ph), 6,94 (dt,  $^3\text{J}(\text{H3},\text{H2},4) = 8,0$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H3},\text{H1}) = 4,0$  Hz, 1 H, H3), 6,70 (d,  $^3\text{J}(\text{H4},\text{H3}) = 7,6$  Hz, 1 H, H4), 6,54 (dd,  $^3\text{J}(\text{H2},\text{H1},3) = 6,8$  Hz und 7,2 Hz, 1 H, H2), 4,22 (d,  $^3\text{J}(\text{CH},\text{NH}) = 7,2$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2,53 (s br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 50 MHz, ppm):  $\delta = 161,8$  (C5), 149,2 (C1), 136,2 (C3), 136,0 (o-Ph), 129,8 (p-Ph), 128,0 (m-Ph), 121,1 (C2), 119,2 (C4), 48,2 (CH<sub>2</sub>).

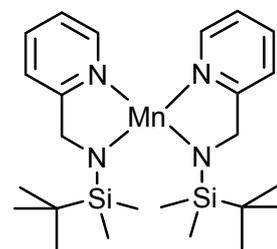
IR (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3370$  s, 3063 s, 2666 w, 1957 w br, 1892 w br, 1827 w br, 1585 s, 1568 m, 1471 s, 1426 vs, 104 s, 1308 w, 1276 w, 1203 w, 1180 w, 1143 m, 1113 vs, 1085 s, 1064 w, 1046 w, 1029 w, 994 m, 894 w, 843 s, 819 s, 763 s, 747 s, 738 s, 706 vs, 674 w, 620 w, 596 m, 523 s, 504 vs, 492 s, 455 m.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 365$  (M<sup>+</sup>, 2%), 290 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiPh<sub>2</sub>H + H]<sup>+</sup>, 98%), 259 ([SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100%), 211 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiPh<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 34%), 181 (Pyr-CH-NPh – H]<sup>+</sup>, 30%), 108 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NH]<sup>+</sup>, 7%).

Elementaranalyse (berechnete Werte für C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Si in Klammern; 366,53 g mol<sup>-1</sup>): C: 77,82% (78,64%), H: 5,95% (6,05%), N: 7,60% (7,64%).

### 3.2.5 Mangan(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (2)

Mangan(II)chlorid (0,28 g, 2,2 mmol) wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 20 mL THF suspendiert. (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (1,03 g, 4,6 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 2,9 mL einer 1,6 molaren (4,6 mmol) *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Anschließend wird diese Lösung zu der Suspension des Mangan(II)chlorids gegeben und das Kältebad entfernt. Das Man-



2

gan(II)chlorid setzt sich bei Raumtemperatur um. Das Lösungsmittel wird mittels Kälte-destillation entfernt und der gelbe Rückstand gründlich im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird der Rückstand in 40 mL Hexan aufgenommen. Das ausfallende Lithiumchlorid wird über Kieselgur abfiltriert und der Filterkuchen zweimal mit je 5 mL Hexan extrahiert. Im Filtrat entstehen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle.

*Ausbeute:* 0,87 g (1,79 mmol, 79% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $110^{\circ}\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3373$  w br, 3129 w, 3063 m sh, 2756 m sh, 2674 m, 1657 m, 1627 w, 1593 s, 1569 m, 1405 m, 1348 m, 1278 m, 1249 s, 1207 m, 1150 m, 1122 s br, 1045 m, 1004 m, 936 m, 894 m br, 830 vs br, 752 s, 656 m, 642 m, 609 m, 564 m, 501 m, 467 m.

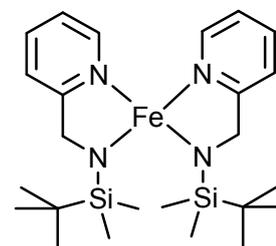
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 497$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 482 ( $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 8%), 440 ( $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 69%), 165 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 44%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{MnN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $497,73$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 57,03% (57,91%), H: 8,73% (8,50%), N: 11,16% (11,26%).

*Paramagnetismus:*  $\chi_{\text{mol}} = 1,138 \cdot 10^{-2}$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 5,14$   $\mu_{\text{B}}$ , 290 K.

### 3.2.6 Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (3a)

(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (1,35g, 6,08 mmol) wird in 40 mL THF gelöst. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  werden tropfenweise unter Rühren 3,8 mL (6,08 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben. Anschließend wird Eisen(II)chlorid (0,39 g, 3,04 mmol) hinzugegeben und das Kältebad entfernt, nach Erreichen der Raumtemperatur wird mehrere Stunden bis zur vollständigen Umsetzung des Eisen(II)chlorids gerührt. Nun wird mittels Kälte-destillation das Lösungsmittel entfernt und der dunkelrote Rückstand gründlich im Hochvakuum getrocknet. Anschließend werden 20 mL Hexan hinzugefügt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende Lithiumchlorid wird über Kieselgur abfiltriert und der Filterkuchen zweimal mit 5 mL Hexan extrahiert. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  entstehen farblose Kristalle aus den vereinigten Filtraten.



**3a**

*Ausbeute:* 0,83 g (1,66 mmol, 55% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $58^{\circ}\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1602 \text{ m}, 1568 \text{ w}, 1480 \text{ m}, 1278 \text{ w}, 1241 \text{ s}, 1152 \text{ w}, 1054 \text{ m}, 1037 \text{ s}, 1003 \text{ vs}, 956 \text{ m}, 826 \text{ vs}, 772 \text{ s}, 762 \text{ s}, 661 \text{ m}, 631 \text{ m}, 516 \text{ m}$ .

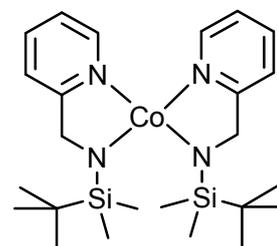
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 498 (\text{M}^+, 94\%), 483 ([\text{M} - \text{Me}]^+, 13\%), 441 ([\text{M} - t\text{Bu}]^+, 65\%), 221 ([\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}t\text{Bu}]^+, 7\%), 165 ([\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{FeN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $498,65 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 57,12% (57,81%), H: 8,97% (8,49%), N: 9,69% (11,24%).

*Paramagnetismus:*  $\chi_{\text{mol}} = 9,36 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 4,7 \mu_{\text{B}}$ , 290 K.

### 3.2.7 Kobalt(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (4)

(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (1,86 g, 8,4 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 5,3 mL (8,5 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Es wird bei tiefer Temperatur gerührt, bis das Lithiumsalz des Liganden ausfällt. Diese Suspension wird nun mit weiteren 10 mL THF verdünnt, wobei sich der farblose Feststoff wieder löst. Die kalte klare



4

Lösung wird nun bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von Kobalt(II)chlorid (0,54 g, 4,2 mmol) in 20 mL THF gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzt sich das Kobalt(II)chlorid um und es entsteht eine klare braune Lösung. Es wird 30 Minuten weiter gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gründlich im Vakuum getrocknet. Nun wird mit 25 mL Hexan versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am darauffolgenden Tag wird das ausgefallene Lithiumchlorid über Kieselgur abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit 5 mL Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mittels Kälte-destillation auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelagert. Das Produkt kann am folgenden Tag abfiltriert, mit kaltem Hexan von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet werden. Es werden braune Kristalle erhalten, die beim Verreiben und unter dem Mikroskop jedoch grün erscheinen.

*Ausbeute:* 1,35 g (2,7 mmol, 64% der Th.).

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

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1592 \text{ m}, 1570 \text{ w}, 1463 \text{ vs}, 1405 \text{ m}, 1378 \text{ m}, 1251 \text{ s}, 1122 \text{ s}, 1046 \text{ w}, 1006 \text{ w}, 937 \text{ w}, 890 \text{ w}, 830 \text{ vs}, 772 \text{ m}, 753 \text{ m}, 661 \text{ m}$ .

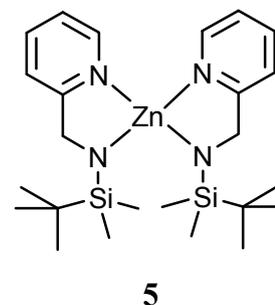
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 501 (\text{M}^+, 100\%), 486 ([\text{M} - \text{Me}]^+, 12\%), 444 ([\text{M} - t\text{Bu}]^+, 94\%), 223 ([\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_t\text{Bu}]^+, 4\%), 163 ([\text{Pyr-CH}_2\text{-NSiMe}_2]^+, 18\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $501,73 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 57,12% (57,45%), H: 8,79% (8,44%), N: 11,09% (11,17%).

*Paramagnetismus:*  $\chi_{\text{mol}} = 7,90 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 4,28 \mu_{\text{B}}$ , 289 K.

### 3.2.8 Zink(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (5)

(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (1,70g, 7,66 mmol) wird in 40 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 4,8 mL (7,68 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird Zink(II)chlorid (0,51 g, 3,80 mmol) hinzugefügt. Das Kältebad wird entfernt und nach dem Erreichen der Raumtemperatur wird noch weitere 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird



mittels Kälte-destillation entfernt und der wachsartige Rückstand gründlich im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 60 mL Hexan aufgenommen. Das ausfallende Lithiumchlorid wird über Kieselgur abfiltriert. Bei  $-20^\circ\text{C}$  entstehen farblose Kristalle, diese werden abfiltriert, mit 5 mL Hexan von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet.

*Ausbeute:* 1,21 g (2,38 mmol, 63% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $110^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 200 MHz, ppm):  $\delta = 7,95$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5,0$  Hz, 1 H, H1), 6,84 (dt,  $^3J(\text{H3},\text{H2},4) = 8,0$  Hz,  $^4J(\text{H3},\text{H1}) = 1,8$  Hz, 1 H, H3), 6,64 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 8,0$  Hz, 1 H, H4), 6,39 (t, 1 H, H2), 4,94 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1,23 (s, 9 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0,33 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,27 (s, 3 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 50 MHz, ppm):  $\delta = 166,6$  (C5), 149,2 (C1), 136,9 (C3), 122,3 (C2), 121,4 (C4), 54,6 ( $\text{CH}_2$ ), 28,3 ( $\text{CCH}_3$ ), 21,6 ( $\text{CCH}_3$ ), -3,02 ( $\text{SiCH}_3$ ), -2,87 ( $\text{SiCH}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz, ppm):  $\delta = 8,18$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5,2$  Hz, 1 H, H1), 7,76 (dt,  $^3J(\text{H3},\text{H2}/4) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H3},\text{H1}) = 1,6$  Hz, 1 H, H3), 7,38 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 8,0$  Hz, 1 H, H4), 7,20 (dt,  $^3J(\text{H2},\text{H1}/3) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 0,8$  Hz, 1 H, H2), 4,65 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 0,94 (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ), 0,03 (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0,16 (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF, 100 MHz, ppm):  $\delta = 167,1$  (C5), 146,6 (C1), 136,2 (C3), 122,4 (C2), 122,9 (C4), 55,1 ( $\text{CH}_2$ ), 28,2 ( $\text{CCH}_3$ ), 28,0 ( $\text{CCH}_3$ ), -3,3 ( $\text{SiCH}_3$ ), -5,0 ( $\text{SiCH}_3$ ).

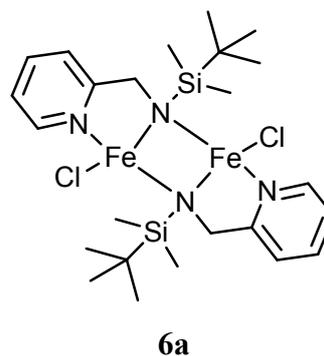
IR (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3371$  w, 2929 s, 2854 s, 1592 s, 1570 s, 1463 s, 1377 s, 1252 s, 1124 s, 937 m, 830 s, 776 s, 662 m, 628 w, 593 w.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 506$  ( $\text{M}^+$ , 8%), 491 ( $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 3%), 449 ( $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 100%), 195 (48%), 164 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NSiMe}_2]^+$ , 95%).

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Zn}$  in Klammern;  $508,17$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 56,01% (56,73%), H: 8,22% (8,33%), N: 10,87% (11,03%).

### 3.2.9 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (6a)

Eine Lösung von 1,58 g (7,09 mmol) (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin in 20 mL THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit 4,5 mL einer 1,6 molaren (7,20 mmol) *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Es wird eine Suspension von Eisen(II)chlorid (0,90 g, 7,09 mmol) in 20 mL THF hergestellt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Lösung des deprotonierten (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)-



amins wird unter Rühren und weiterer Kühlung zur Suspension des Eisen(II)chlorids gegeben. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung erst dunkelrot, dann braungelb. Das Kältebad wird entfernt, bei Raumtemperatur wird bis zur nahezu vollständigen Umsetzung des Eisen(II)chlorids gerührt. Es wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat mittels Kälte-destillation bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Bei Raumtemperatur entstehen gelbe stäbchenförmige Kristalle.

Das Produkt ist auch in Hexan löslich, kristallisiert dann jedoch mit einem Molekül Hexan in der Elementarzelle.

Ausbeute: 0,50 g (0,90 mmol, 25% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 179°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1608 m, 1569 w, 1487 m, 1286 w, 1255 m, 1155 w, 1104 w, 1026 m, 991 m, 965 w, 899 w, 823 s, 780 vs, 754 w, 660 m, 638 w, 525 m, 461 w.

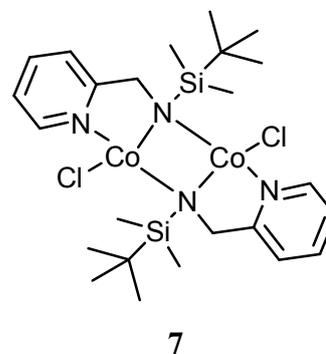
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 625 ( $\text{M}^+$ , 1%), 567 ( $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 1%), 498 ( $[\text{M} - \text{FeCl}_2]^+$ , 4%), 441 ( $[\text{M} - \text{FeCl}_2 - t\text{Bu}]^+$ , 9%), 165 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $625,71 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 45,53% (46,07%), H: 6,59% (6,77%), N: 8,81% (8,95%).

*Paramagnetismus:*  $\chi_{\text{mol}} = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3,20 \mu_{\text{B}}$ , 293 K.

### 3.2.10 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-kobalt(II)chlorid] (7)

**Methode A:** 2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid (0,96 g, 4,30 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2,7 mL (4,32 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Diese kalte klare Lösung wird nun bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Kobalt(II)chlorid (0,56 g, 4,3 mmol) in 20 mL THF gegeben. Nun wird das Kältebad entfernt; nachdem Raumtemperatur erreicht ist, wird bis zur nahezu



vollständigen Umsetzung des Kobalt(II)chlorids gerührt. Es liegt eine klare moosgrüne Lösung vor, die zügig über Kieselgur filtriert werden muss. Im Filtrat bilden sich sofort grüne stäbchenförmige Kristalle.

*Ausbeute:* 0,45 g (0,7 mmol, 33% der Th.).

**Methode B:** 0,39 g (0,8 mmol) Kobalt(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid], wird in 5 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von Kobalt(II)chlorid (0,10 g, 0,78 mmol) in 5 mL THF gegeben. Nach etwa 10 Mi-

nuten Rühren ist das Kobalt(II)chlorid fast vollständig umgesetzt. Nun muss die moosgrüne Reaktionslösung zügig über Kieselgur filtriert werden, weil das Produkt auszufallen beginnt. Das Filtrat wird bei 0°C gelagert; nach einigen Stunden kann das Produkt abfiltriert, mit THF von der anhaftenden Mutterlauge befreit, im Hochvakuum getrocknet und als grünes Pulver erhalten werden.

*Ausbeute:* 0,19 g (0,3 mmol, 38% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 245°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1608 m, 1570 m, 1488 m, 1464 s, 1437 m, 1362 m, 1285 m, 1257 m, 1155 m, 1105 w, 1059 w, 1027 s, 1018 m, 989 m, 965 m, 899 w, 828 vs, 811 s, 782 s, 771 m, 759 m, 712 w, 603 m, 633 m, 520 m, 471 m, 459 m.

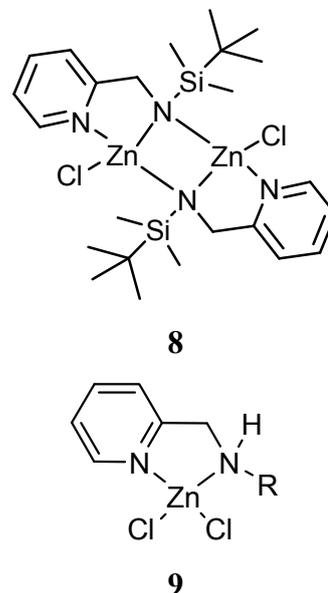
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 630 ( $M^+$ , < 1%), 573 ( $[M - t\text{Bu}]^+$ , 2%), 444 ( $[M - \text{CoCl}_2 - t\text{Bu}]^+$ , 3%), 165 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  in Klammern; 631,56 g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 46,52% (45,64%), H: 7,00% (6,70%), N: 8,59% (8,87%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 4,20 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.11 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-zink(II)chlorid] (8) und (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino-zink(II)dichlorid (9)

**Methode A:** Zink(II)chlorid (0,35 g, 2,55 mmol) wird in 7 mL THF gelöst. Es wird eine Lösung von 0,57 g (2,55 mmol) (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid in 7 mL THF hergestellt; bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird mit 1,6 mL (2,56 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung (in Hexan) deprotoniert. Das gelöste Lithiumsalz des Liganden wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Lösung des Zink(II)chlorids gegeben. Nach dem Entfernen des Kältebads wird bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt, ein farbloser Feststoff fällt aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Am Folgetag werden die entstandenen farblosen nadelförmigen Kristalle isoliert. Das Produkt enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 66-60% Bis[(2pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethyl)amido-zink(II)chlorid] (8) und 33-40% (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amino-zink(II)-dichlorid (9).



*Ausbeute:* 0,382 g ( 0,59 mmol, 46,5% der Th.).

**Methode B:** Es wird eine Lösung von 0,58 g (1,14 mmol) Zink(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] in 10 mL THF hergestellt. Anschließend wird Zink(II)chlorid (0,15 g, 1,13 mmol) in Form von Schmelzperlen (-10 mesh) hinzugegeben und bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Lösen des Zink(II)chlorids gerührt. Das Produkt beginnt in Form eines farblosen feinkristallinen Feststoffs auszufallen. Nach dem Lagern der Reaktionsmischung über Nacht wird abfiltriert und der weiße Feststoff mit wenig THF von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet.

*Ausbeute:* 0,352 g (0,55 mmol, 48% der Th.).

NMR-Daten von **8**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz, ppm):  $\delta = 8,59$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 5,2$  Hz, 1 H, H1), 8,00 (dt,  $^3J(\text{H3},\text{H2},4) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H3},\text{H1}) = 1,6$  Hz, 1 H, H3), 7,58 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 8,0$  Hz, 1 H, H4), 7,52 (t,  $^3J(\text{H2},\text{H1},3) = 6,4$  Hz, 1 H, H2), 5,06 (d,  $^2J(\text{H}\alpha,\text{H}\beta) = 19,2$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4,51 (d,  $^2J(\text{H}\beta,\text{H}\alpha) = 19,2$  Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 0,99 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), -0,28 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>), -0,32 (s, 3 H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF, 100 MHz, ppm):  $\delta = 164,9$  (C5), 147,7 (C1), 140,8 (C3), 124,2 (C2), 123,8 (C4), 52,6 (CH<sub>2</sub>), 28,6 (CCH<sub>3</sub>), 21,1 (CCH<sub>3</sub>), -3,0 (SiCH<sub>3</sub>), -5,0 (SiCH<sub>3</sub>).

NMR-Daten von **9**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz, ppm):  $\delta = 8,50$  (d,  $^3J(\text{H1},\text{H2}) = 4,8$  Hz, 1 H, H1), 7,77 (t,  $^3J(\text{H3},\text{H2},4) = 7,6$  Hz, 1 H, H3), 7,44 (d,  $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7,6$  Hz, 1 H, H4), 7,27 (t,  $^3J(\text{H2},\text{H1},3) = 6,0$  Hz, 1 H, H2), 4,14 (d,  $^3J(\text{CH},\text{NH}) = 7,6$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,45 (s, br, 1 H, NH), 0,97 (s, 9 H, CCH<sub>3</sub>), 0,19 (s, 6 H, SiCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF, 100 MHz, ppm):  $\delta = 164,9$  (C5), 148,9 (C1), 140,6 (C3), 124,2 (C2), 123,8 (C4), 48,5 (CH<sub>2</sub>), 26,8 (CCH<sub>3</sub>), 19,2 (CCH<sub>3</sub>), -5,1 (SiCH<sub>3</sub>).

Die folgenden Daten wurden mit der nach **Methode B** hergestellten Substanz von Verbindung **8** bestimmt.

*Schmelzpunkt*: 240°C.

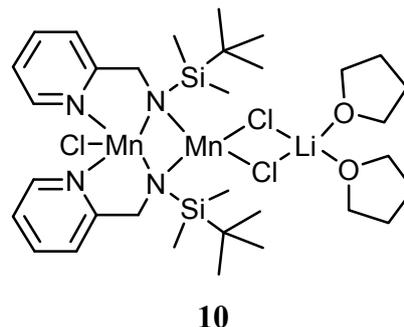
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3070$  w, 3031 w, 1610 s, 1572 m, 1490 m, 1464 s, 1437 s, 1416 w, 1357 m, 1290 m, 1258 m, 1258 m, 1249, 1157 m, 1107 w, 1060 w, 1033 s, 1007 m, 993 m, 965 m, 937 vw, 901 w, 830 vs, 782 s, 771 s, 759 m, 714 w, 679 vw, 663 vw, 654 m, 636 m, 567 vw, 521 m, 470 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 631$  ( $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , < 1%), 587 ( $[\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 1%), 449 ( $[\text{M} - \text{ZnCl}_2 - t\text{Bu}]^+$ , 6%), 165 ( $[\text{Pyr} - \text{CH}_2 - \text{NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{24}H_{42}Cl_2N_4Si_2Zn_2$  in Klammern;  $644,51 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 45,49% (44,72%), H: 6,06% (6,57%), N: 8,75% (8,69%).

### 3.2.12 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)chlorid]-lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran-*O*) (10)

Mangan(II)chlorid (1,28 g, 10,20 mmol) wird in 30 mL THF suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (2,26 g, 10,16 mmol) wird in 30 mL THF gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 6,4 mL (10,24 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert. Nachdem 30 Minuten bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt wurde, wird diese Lösung zu der Suspension des



Mangan(II)chlorids gegeben. Das Kältebad wird entfernt und nach dem Erreichen der Raumtemperatur solange gerührt, bis sich das Mangan(II)chlorid nahezu vollständig umgesetzt hat. Die Reaktionsmischung wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  werden schwach gelbe stäbchenförmige Kristalle erhalten.

*Ausbeute:* 1,61 g (1,99 mmol, 39% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $321^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1601 \text{ m}, 1570 \text{ m}, 1538 \text{ vw}, 1344 \text{ m}, 1296 \text{ m}, 1262 \text{ m}, 1245 \text{ m}, 1207 \text{ m}, 1173 \text{ m}, 1102 \text{ m}, 1034 \text{ m}, 984 \text{ m}, 973 \text{ m}, 961 \text{ m}, 937 \text{ m}, 917 \text{ m}, 891 \text{ m}, 844 \text{ m}, 770 \text{ m}, 675 \text{ m}, 658 \text{ m}, 638 \text{ m}, 567 \text{ m}, 516 \text{ m}, 467 \text{ m}.$

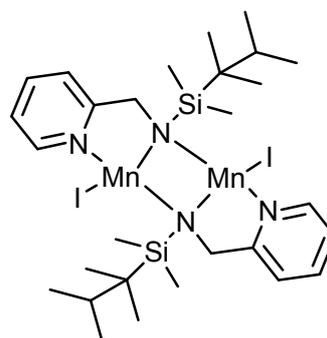
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 497$  ( $[\text{M} - \text{MnCl}_2 - \text{LiCl} - 2\text{THF}]^+$ , < 1%),  $440$  ( $[\text{M} - \text{MnCl}_2 - \text{LiCl} - t\text{Bu} - 2\text{THF}]^+$ , < 1%),  $223$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NSiMe}_2t\text{Bu}]^+$ , 2%),  $207$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NSiMe}_2]^+$ , 4%),  $165$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 100%),  $42$  ( $[\text{LiCl}]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{32}H_{58}Cl_3LiMn_2N_4O_2Si_2$  in Klammern; 810,18 g mol<sup>-1</sup>): C: 47,13% (47,13%), H: 7,00% (7,22%), N: 6,91% (6,92%).

*Paramagnetismus*:  $\chi_{mol} = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\mu_{eff} = 5,65 \mu_B$ , 291 K.

### 3.2.13 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] (11)

(0,50 g, 1,99 mmol) (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin wird in 15 mL THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 1,3 mL (2,08 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Mangan(II)iodid-2-THF-Addukt (0,91 g, 2,0 mmol) wird in 15 mL THF suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Suspension wird bei tiefer Temperatur die Lösung des deprotonierten (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amins gegeben. Das Kältebad wird entfernt



11

und bei Raumtemperatur bis zur nahezu vollständigen Umsetzung des Mangan(II)iodids-2-THF-Adduks gerührt. Anschließend wird über Kieselgur filtriert. Im stark eingeeengten Filtrat entstehen bei Raumtemperatur schwach rote plättchenförmige Kristalle.

*Ausbeute*: 0,14 g (0,16 mmol, 16% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $274^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1604 \text{ s}, 1568 \text{ m}, 1321 \text{ m}, 1289 \text{ m}, 1254 \text{ s}, 1172 \text{ w}, 1152 \text{ m}, 1125 \text{ m}, 1105 \text{ m}, 1084 \text{ m}, 1051 \text{ m}, 1022 \text{ s br}, 987 \text{ m}, 957 \text{ m}, 912 \text{ w}, 891 \text{ m}, 867 \text{ m}, 810 \text{ s br}, 762 \text{ vs br}, 701 \text{ m}, 660 \text{ s}, 636 \text{ s}, 600 \text{ m}, 517 \text{ s}, 464 \text{ s}$ .

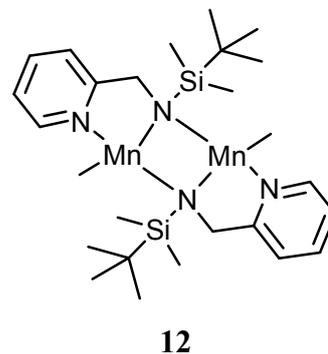
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 862 (M^+, < 1\%), 777 ([M - tHex]^+, < 1\%), 468 ([M - MnI_2 - tHex]^+, 2\%), 346 ([M - MnI - (Pyr-CH_2-NSiMe_2tHex) - tHex]^+, 2\%), 165 ([Pyr-CH_2-NHSiMe_2]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{28}H_{50}I_2Mn_2N_4Si_2$  in Klammern;  $862,58 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 38,66% (38,81%), H: 6,08% (6,28%), N: 6,46% (6,46%).

*Paramagnetismus*:  $\mu_{\text{eff}} = 4,75 \mu_B$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.14 Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (12)

Mangan(II)-bis[(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (0,35 g, 0,70 mmol) wird in 40 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird Mangan(II)iodid (0,22 g, 0,71 mmol) hinzugefügt. Es wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die überstehende Lösung nahezu farblos und ein schwach rosafarbener Feststoff ausgefallen ist. Bei Raumtemperatur werden nun 0,9 mL (1,44 mol) einer MeLi-Lösung in Diethylether hinzugegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung und der Feststoff löst sich fast vollständig auf. Anschließend wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und über Kieselgur filtriert. Einengen des Filtrats und Lagerung bei Raumtemperatur führt zu gelben stäbchenförmigen Kristallen; das enthaltene Lithiumiodid kristallisiert ebenfalls aus. Zum Entfernen des Lithiumiodids wird das Lösungsmittel mittels Kälteedestillation entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Hexan lässt sich das Produkt Lithiumiodid-frei gewinnen. Aus der Hexan-Fraktion fällt bei  $-20^\circ\text{C}$  ein mikrokristallines, hoch pyrophores gelbes Pulver aus.



*Ausbeute*: 0,194 g (0,33 mmol, 48% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $217^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1604 \text{ m}, 1567 \text{ m}, 1538 \text{ w}, 1282 \text{ m}, 1253 \text{ m}, 1208 \text{ m}, 1155 \text{ m}, 1116 \text{ m}, 1104 \text{ w}, 1020 \text{ m br}, 960 \text{ m}, 936 \text{ m}, 890 \text{ w}, 830 \text{ m}, 772 \text{ m}, 666 \text{ m}, 620 \text{ m}, 564 \text{ w}, 526 \text{ m}, 502 \text{ m}, 488 \text{ m}$ .

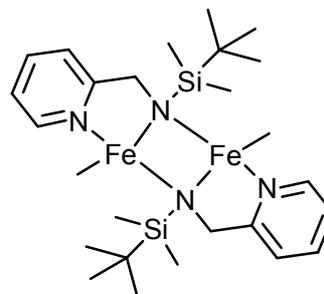
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 221$  ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiMe<sub>2</sub>*t*Bu]<sup>+</sup>, 100%), 207 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NSiMe*t*Bu]<sup>+</sup>, 35%), 165 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 58%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> in Klammern; 582,72 g mol<sup>-1</sup>): C: 55,30% (53,59%), H: 7,94% (8,30%), N: 9,71% (9,61%).

*Paramagnetismus*: Durch die phyrophoren Eigenschaften von **12** war eine SQUID-Messung nicht möglich.

### 3.2.15 Bis[methyleisen-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**13**)

Bis[(2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido]eisen(II)-chlorid (0,37 g, 0,59 mmol) und Eisen(II)chlorid (0,08 g, 0,63 mmol) werden in 15 mL Diethylether suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 1,5 mL (2,40 mmol) einer 1,6 molaren MeLi-Lösung in Diethylether hinzugefügt. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der entstandene dunkle Feststoff wird über Kieselgur abgetrennt. Das Lösungsmittel wird mittels Kälte-destillation entfernt. Der resultierende Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 20 mL Hexan aufgenommen. Bei Raumtemperatur bilden sich schwach braune säulenförmige Kristalle.



**13**

*Ausbeute*: 0,14 g (0,24 mmol, 40% der Th.).

*IR* (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1601$  m, 1567 m, 1407 m, 1360 m, 1347 m, 1279 m, 1249 s, 1152 m, 1122 m, 1102 w, 1053 m, 1034 m br, 1007 m, 987 m br, 955 m, 936 m, 881 m, 828 vs br, 765 s br, 710 m, 659 m, 631 m, 544 m br, 512 m br, 479 m.

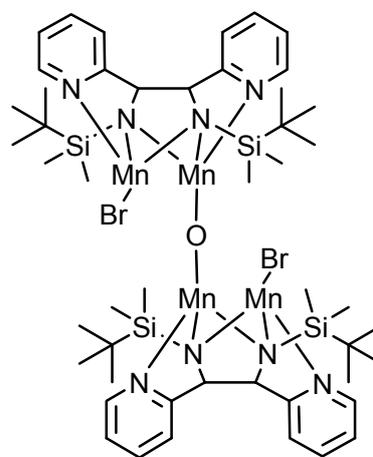
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 584$  (M<sup>+</sup>, < 1%), 567 ([M - Me]<sup>+</sup>, 4%), 554 ([M - 2Me]<sup>+</sup>, 2%), 498 ([M - FeMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 9%), ([M - FeMe<sub>2</sub> - Me]<sup>+</sup>, 1%), 441 (M - FeMe<sub>2</sub> - *t*Bu]<sup>+</sup>, 7%), 165 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{26}H_{48}Fe_2N_4Si_2$  in Klammern;  $584,55 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 51,02% (53,42%), H: 8,58% (8,28%), N: 9,40% (9,58%).

*Paramagnetismus*:  $\mu_{\text{eff}} = 4,5 \mu_B$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.16 $\mu_2$ -Oxido-bis[bromo(1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamido)-ethan)-dimangan(II)] (14)

Mangan(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)-amid] (**2**) (0,56 g, 1,1 mmol) wird in 20 ml Diethylether gelöst. Nach der Zugabe von Mangan(II)iodid (0,67 g, 2,18 mmol) wird solange zum Sieden erhitzt, bis die gelbe Farbe der monomeren Verbindung **2** nicht mehr vorhanden und der zweikernige Komplex Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] als rosa Feststoff ausgefallen ist. Nun wird bei Raumtemperatur tropfenweise 2,8 mL (4,52 mmol) einer 1,6 molaren MeLi-Lösung hinzu gegeben. Am Ende der Zugabe hat sich der



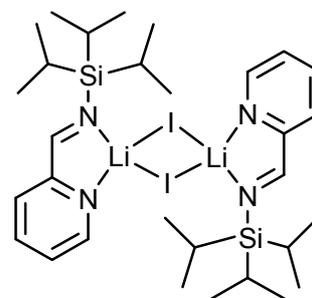
**14**

rosafarbene Feststoff komplett gelöst und ein schwach gelber Feststoff bildet sich. Es wird 38 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit fällt aus der gelben Lösung ein dunkelgrauer Feststoff aus. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der resultierende Rückstand gründlich im Vakuum getrocknet. Nach dem Hinzufügen von 40 mL Hexan, wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat anschließend bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Bei Raumtemperatur entstehen nadelförmige schwach gelbe Kristalle, die jedoch nur die Bestimmung der Zellkonstanten erlauben ( $a$ : 1023,40 pm,  $b$ : 2238,52 pm,  $c$ : 2659,67 pm,  $\alpha$ :  $89,962^\circ$ ,  $\beta$ :  $79,746^\circ$ ,  $\gamma$ :  $89,810^\circ$ ). Wird das Filtrat mehrer Wochen bei Raumtemperatur gelagert, entstehen kleine gelbe Kristalle von Verbindung **14**.

### 3.2.17 Bis[(2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (**15**) und (1*S*,2*S*)- sowie (1*R*,2*R*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)1,2-dipyridylethan (**16**)

#### Darstellung von **15**:

(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (0,69 g, 2,22 mmol) wird in 20 mL THF gelöst und bei -20°C mit 4,4 mL einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung lithiiert. Anschließend wird bei Raumtemperatur 0,59 g (2,22 mmol) Mangan(II)iodid hinzugefügt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand gründlich getrocknet. Nachdem der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen wurde, wird 0,41 g (1,32 mmol) Mangan(II)iodid und 3,0 mL einer 1,6 molaren MeLi-Lösung hinzu gegeben. Nun wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Aus der rotbraunen Lösung fällt ein grauer Feststoff aus, die Wand des Reaktionsgefäßes ist mit einem Metallspiegel überzogen. In den ersten Stunden nach Reaktionsbeginn kann eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wird über Kieselgur filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet. Der resultierende Feststoff wird gründlich im Vakuum getrocknet und anschließend in Toluol aufgenommen. Nach erneuter Filtration über Kieselgur, kristallisiert Verbindung **15** in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen bei Raumtemperatur.

**15****16**

#### Darstellung von **16**:

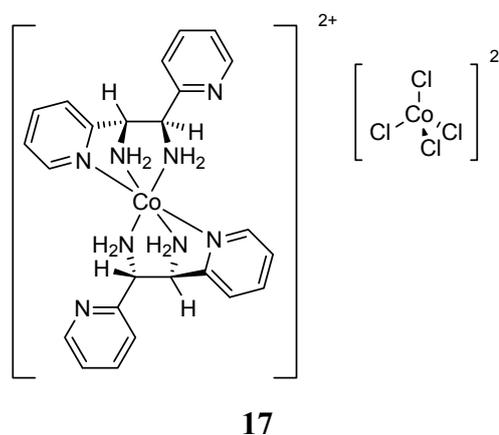
(2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin (0,63 g, 2,40 mmol) wird in 10 mL THF gelöst und bei -78°C unter Rühren mit 1,5 mL (2,40 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung versetzt. Diese Lösung wird bei -78°C zu einer Suspension von 0,15 g (1,2 mmol) Mangan(II)chlorid in 10 ml THF gegeben. Nun wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gründlich im Vakuum getrocknet. Der gelbe Rückstand wird in Hexan aufgenommen, das ausgefallene Lithiumchlorid über Kieselgur abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. Nach erneutem Trocknen im Vakuum

kann 0,66 g (1,13 mmol, 94% der Th.) Mangan(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amid] isoliert werden.

Das gelbe Produkt wird in 30 mL Diethylether aufgenommen und mit 0,70 g (2,26 mmol) Mangan(II)iodid und 2,8 mL (4,48 mmol) einer 1,6 molaren MeLi-Lösung in Diethylether versetzt. Nachdem 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, liegen eine schwach gelbe Lösung und ein metallischer Feststoff vor, die Wand des Reaktionsgefäßes ist mit einem Metallspiegel überzogen. Das Lösungsmittel wird gründlich entfernt und der resultierende Rückstand mit 20 mL Hexan versetzt. Anschließend wird der ausgefallene Feststoff mittels Filtration über Kieselgur entfernt. Bei Raumtemperatur kristallisieren im Filtrat schwach gelbe nadelförmige Kristalle von **16**. Das Produkt weist äußerst pyrophore Eigenschaften auf, dies erschwert die weitere Charakterisierung.

### 3.2.18 [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (**17**)

Der Ligand (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan (dpdae) wird durch Alkohololyse von (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-1,2-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan mit Methanol gewonnen. Es werden 0,32 g (0,73 mmol) in 10 mL Methanol gelöst und die entstehende trübe Lösung anschließend über Kieselgur filtriert. Zum klaren Filtrat wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,09 g (0,72 mmol) Kobalt(II)chlorid in 5 mL Methanol getropft. Aus der königsblauen Lösung fällt ein hellblauer Niederschlag aus. Dieser wird sofort durch Filtration entfernt und das Filtrat bei Raumtemperatur gelagert. Es entstehen hellblaue nadelförmige Kristalle.



*Schmelzpunkt*: 284°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3417 \text{ m}, 3302 \text{ m}, 3250 \text{ s}, 1608 \text{ m}, 1586 \text{ s}, 1570 \text{ m}, 1309 \text{ m}, 1175 \text{ m}, 1067 \text{ m}, 1027 \text{ s}, 1017 \text{ m}, 997 \text{ m}, 977 \text{ m}, 802 \text{ m}, 761 \text{ s}, 734 \text{ m}, 636 \text{ m}, 513 \text{ m}.$

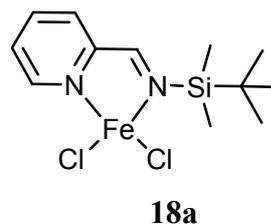
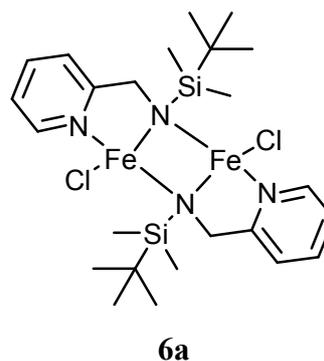
MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 286$  ([dpdae – py – NH<sub>3</sub> + Co + Cl]<sup>+</sup>, 37%), 108 ([amp]<sup>+</sup>, 64%), 79 ([pyr]<sup>+</sup>, 100%), 52 ([C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 33%).

Elementaranalyse (berechnete Werte für C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>ON<sub>8</sub> in Klammern; 720,18 g mol<sup>-1</sup>): C: 39,89% (41,69%), H: 4,36% (4,48%), N: 14,62% (15,56%).

Paramagnetismus:  $\mu_{\text{eff}} = 6,85 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.19 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (**6a**) und (2-Pyridylmethyliden)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (**18a**)

**Methode A:** Eine Lösung von 0,20 g (0,97 mmol) (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin in 5 mL THF wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,47 g (0,97 mmol) [FeCl{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(thf)] in 15 mL THF getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen der grünbraunen Lösung wird auf 10 mL reduziert. Nach erfolgter Filtration über Kieselgur, entstehen bei Raumtemperatur im Filtrat schwach gelbe, stäbchenförmige Kristalle (**6a**). Das Volumen der Lösung wird weiter reduziert; bei Raumtemperatur entsteht eine weitere Fraktion von **6a**. Starkes Einengen der Reaktionsmischung führt zur Kristallisation von roten Blättchen von **18b**. Diese werden abfiltriert und mit wenig THF von der anhaftenden Mutterlauge befreit.



Ausbeute: **6a** 0,13 g (0,21 mmol, 43% der Th.).

**18a** 0,03 g (0,09 mmol, 9% der Th.).

**Methode B:** (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amin (0,40 g, 1,80 mmol) wird in 5 mL THF gelöst und bei -78°C mit 1,1 mL einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung lithiiert. Diese Lösung wird tropfenweise bei -78°C zu 0,15 g (0,90 mmol) Eisen(III)chlorid gelöst

in 5 mL THF hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird weitere 20 Stunden gerührt. Nachdem die braune Lösung über Kieselgur filtriert wurde, wird das Volumen des Filtrats mittels Kälte­destillation halbiert. Bei Raumtemperatur entstehen dünne gelbe nadelförmige Kristalle (**6a**).

*Ausbeute:* **6a** 0,05 g (0,08 mmol, 17% der Th.).

Die Daten von **6a** sind unter dem Gliederungspunkt 3.2.19 angegeben.

Daten von **18a**:

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1622 \text{ m}, 1593 \text{ s}, 1568 \text{ w}, 1298 \text{ m}, 1255 \text{ m}, 1222 \text{ m}, 1156 \text{ w}, 1102 \text{ w}, 1020 \text{ m}, 889 \text{ m}, 840 \text{ s}, 777 \text{ s}, 681 \text{ w}, 646 \text{ w}$ .

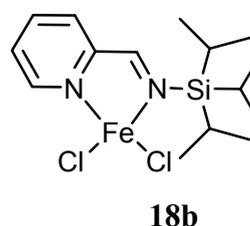
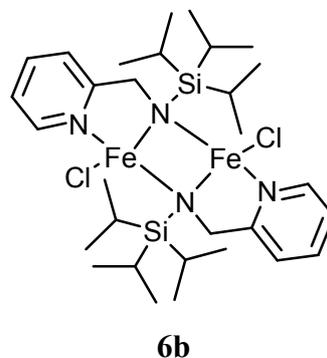
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 346 (\text{M}^+, 5\%), 311 ([\text{M} - \text{Cl}]^+, 11\%), 221 ([\text{Pyr-CH=NSiMe}_2\text{tBu}]^+, 32\%), 205 ([\text{Pyr-CH=NSiMe}_2\text{Bu}]^+, 72\%), 164 ([\text{Pyr-CH=NSiMe}_2]^+, 98\%), 149 ([\text{Pyr-CH=NSiMe}_2]^+, 72\%), 136 ([\text{Pyr-CH=NSiH}]^+, 85\%), 106 ([\text{Pyr-CH=NH}]^+, 82\%), 79 ([\text{Pyr}]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{Si}$  in Klammern;  $347,14 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 40,69% (41,52%), H: 5,40% (5,81%), N: 7,63% (8,07%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 5,1 \mu_{\text{B}}, 300 \text{ K}$  (SQUID).

### 3.2.20 Bis[(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (**6b**) und (2-Pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (**18b**)

**Methode A:** Eine Lösung von 0,34 g (1,29 mmol) (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin in 20 mL THF wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,63 g (1,29 mmol)  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  in 10 mL THF gegeben. Nach 24-stündigem Rühren, wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert und über Kieselgur filtriert. Lagern des Filtrats bei  $-20^\circ\text{C}$  führt zu schwachgelben stäbchenförmigen Kristallen (**6b**). Durch Wiederholen dieses Schritts kann eine weitere Fraktion von **6b** erhalten werden. Starkes Einengen des Filtrats und Lagerung bei Raumtemperatur führt zu violetten blättchenförmigen Kristallen **18b**.



*Ausbeute:* **6b** 0,10 g (0,14 mmol, 22% der Th.).

**18b** 0,09 g (0,23 mmol, 18% der Th.).

**Methode B:** Die Reaktion von 0,8 mL (1,28 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan mit 0,34 g (1,29 mmol) (2-Pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amin in 5 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  führt zum korrespondierenden Lithiumamid, diese Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0,21 g (1,30 mmol) Eisen(III)chlorid in 5 mL THF hinzugefügt. Nachdem die Temperatur der Reaktionsmischung  $-20^\circ\text{C}$  erreicht hat, wird weitere 3 Stunden bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend wird bei  $-20^\circ\text{C}$  über Kieselgur filtriert. Das Volumen des Filtrats wird bei  $-20^\circ\text{C}$  reduziert und bei dieser Temperatur gelagert. Es entstehen violette nadelförmige Kristalle (**18b**). Wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur aufgearbeitet, dann reduziert sich die Ausbeute an **18b** drastisch.

*Ausbeute:* **18b** 0,06 g (0,15 mmol, 12% der Th.).

Daten von **6b**:

*Schmelzpunkt*: 179°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1605 m, 1570 m, 1480 m, 1437 s, 1281 m, 1249 w, 1153 w, 1105 w, 1051 w, 1026 m, 1001 m, 976 m, 917 w, 882 m, 822 w, 771 vs, 751 s, 707 m, 666 m, 650, 510 m, 471 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 709 ( $M^+$ , < 1%), 666 ( $[M - iPr]^+$ , < 1%), 582 ( $[M - FeCl_2]^+$ , < 1%), 539 ( $[M - FeCl_2 - iPr]^+$ , 1%), 264 ( $[Pyr-CH_2-NHSi(iPr)_3]^+$ , 6%), 220 ( $[Pyr-CH_2-NSi(iPr)_2]^+$ , 100%), 135 ( $[Pyr-CH=NSi]^+$ , 90%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{30}H_{54}Cl_2Fe_2N_2Si_2$  in Klammern; 709,54  $\text{g mol}^{-1}$ ):  
C: 50,56% (50,78%), H: 7,62% (7,67%), N: 8,10% (7,90%).

*Paramagnetismus*:  $\mu_{\text{eff}} = 9,0 \mu_B$ , 300 K (SQUID).

Daten von **18b**:

*Schmelzpunkt*: 226°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1615 m, 1591 s, 1566 w, 1300 m, 1221 w, 1102 w, 1020 m, 883 s, 789 m, 776 m, 692 m, 655 w, 623 w, 508 w, 489 w.

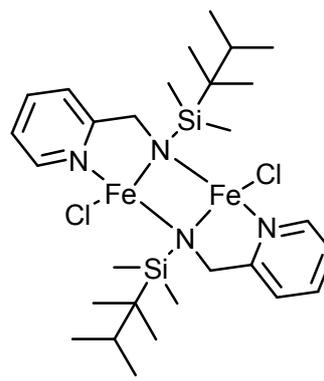
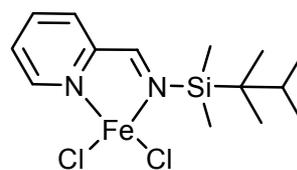
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 388 ( $M^+$ , 40%), 353 ( $[M - Cl]^+$ , 98%), 345 ( $[M - iPr]^+$ , 28%), 310 ( $[M - iPr - Cl]^+$ , 45%), 261 ( $[Pyr-CH=NSi(iPr)_3]^+$ , 13%), 218 ( $[Pyr-CH=NSi(iPr)_2]^+$ , 100%), 176 ( $[Pyr-CH=NSiPr]^+$ , 16%), 133 ( $[Pyr-CH=NSi]^+$ , 88%), 106 ( $[Pyr-CH=NH]^+$ , 71%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{15}H_{26}Cl_2FeN_2Si$  in Klammern; 389,22  $\text{g mol}^{-1}$ ):  
C: 44,57% (46,29%), H: 6,43% (6,73%), N: 7,40% (7,20%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.21 Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (**6c**) und (2-Pyridylmethyliden)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid (**18c**)

**Methode A:** Eine Lösung von 0,27 g (1,10 mmol) (2-Pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin in 10 mL THF wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,52 g (1,10 mmol)  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  in 10 mL THF getropft. Nachdem 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Volumen der Lösung auf ein Drittel des Ausgangsvolumens reduziert. Bei Raumtemperatur kristallisieren gelbe Plättchen (**6c**) und braune Nadeln (**6c**). Mittels Röntgenstrukturanalyse wird die Übereinstimmung der Raumgruppe beider Kristallformen nachgewiesen. Die Kristalle werden isoliert und mit wenig THF von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet. Durch starkes Einengen der Mutterlauge und lagern bei Raumtemperatur können orangerote nadelförmige Kristalle (**18c**) erhalten werden.

**6c****18c**

*Ausbeute:* **6c** 0,07 g (0,10 mmol, 18% der Th.).

**18c** 0,04 g (0,10 mmol, 10% der Th.).

**Methode B:** Mit 1,0 mL (1,6 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan wird 0,37 g (1,5 mmol) (2-Pyridyl-methyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amin gelöst in 5 mL THF bei  $-78^\circ\text{C}$  deprotoniert. Diese Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0,24 g (1,5 mmol) Eisen(III)chlorid in 5 mL THF gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf  $-20^\circ\text{C}$  temperiert und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Darauf folgend wird über Kieselgur filtriert und das Volumen des Filtrats bei  $-20^\circ\text{C}$  auf wenige Milliliter reduziert. Lagerung des Filtrats bei  $-20^\circ\text{C}$  führt zu orangeroten nadelförmigen Kristallen

von **18c**. Erreicht die Reaktionsmischung bei der Aufarbeitung Raumtemperatur, dann reduziert sich die Ausbeute an **18c** drastisch.

*Ausbeute:* **18c** 0,03 g (0,08 mmol, 6% der Th.).

Daten von **6c**:

*Schmelzpunkt:* 166°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1606 m, 1570 w, 1438 s, 1278 w, 1250 m, 1161 w, 1027 s, 993 w, 813 s, 775 vs, 744 w, 705 w, 659 w, 637 w, 528 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 680 ( $M^+$ , < 1%), 595 ( $[M - t\text{Hex}]^+$ , < 1%), 554 ( $[M - \text{FeCl}_2]^+$ , < 5%), 469 ( $[M - \text{FeCl}_2 - t\text{Hex}]^+$ , 10%), 165 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $681,49 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 47,54% (49,35%), H: 7,32% (7,40%), N: 7,85% (8,22%).

Daten von **18c**:

*Schmelzpunkt:* 270°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1617 w, 1590 m, 1297 m, 1259 s, 1222 w, 1155 w, 1099 m br, 1021 m br, 891 m, 822 s br, 789 m, 771 m, 723 w, 672 w.

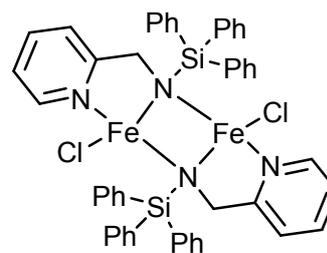
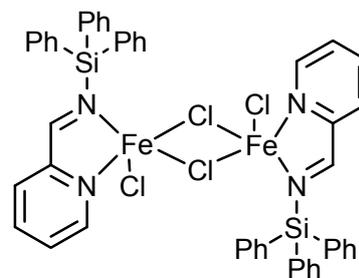
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 374 ( $M^+$ , 1%), 339 ( $[M - \text{Cl}]^+$ , 2%), 289 ( $[M - t\text{Hex}]^+$ , 2%), 254 ( $[M - t\text{Hex} - \text{Cl}]^+$ , 2%), 233 ( $[\text{Pyr-CH=NSiMe}_2t\text{Hx}]^+$ , 6%), 165 ( $[\text{Pyr-CH-NHSiMe}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{FeN}_2\text{Si}$  in Klammern;  $375,24 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 43,73% (44,81%), H: 6,35% (6,46%), N: 7,11% (7,47%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.22 Bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] (**6d**) und Bis[(2-Pyridylmethylen)(triphenylsilyl)amineisen(II)dichlorid] (**18d**)

**Methode A:** Eine Lösung von 0,27 g (0,73 mmol) (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin in 10 mL THF wird bei Raumtemperatur zu 0,37 g (0,75 mmol)  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ , gelöst in 10 mL THF, hinzugefügt. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Volumen der Lösung mittels Kälte destillation auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert. Nach 2 Tagen entstehen im Filtrat bei Raumtemperatur gelbe plättchenförmige Kristalle (**6d**). Weiteres Einengen der Mutterlösung führt zur Kristallisation von blauen Nadeln (**18d**) und weiteren Plättchen von **6d**. Die fraktionierte Kristallisation ist unter den gewählten Bedingungen nicht möglich.

**6d****18d**

*Ausbeute:* **6d** 0,12 g (0,13 mmol, 36% der Th.).

**18d** n.b.

**Methode B:** Eine Lösung von 0,60 g (1,64 mmol) (2-Pyridylmethyl)(triphenylsilyl)amin in 5 mL THF wird zu einer Lösung von 0,66 g (0,88 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  in 5 mL THF getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann über Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird mit 5 mL THF und darauf folgend mit einer Lösung von 0,26 g (1,63 mmol) Eisen(III)chlorid, gelöst in 5 mL THF, überschichtet. Diffusion bei Raumtemperatur führt zur Kristallisation von **6d** und **18d** sowie von  $\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6$  in Form von farblosen würfelförmigen Kristallen. Die fraktionierte Kristallisation gelang unter den gewählten Bedingungen nicht. Die würfelförmigen farblosen Kristalle wurden durch den Vergleich der Elementarzellenkonstanten<sup>[94]</sup> ( $a = 1044,9(3)$  pm,

$b = 1089,3(4)$  pm,  $c = 993,9(3)$  pm,  $\alpha = 111,75(2)^\circ$ ,  $\beta = 97,42(3)^\circ$ ,  $\gamma = 63,47(2)^\circ$ ) als  $\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6$  identifiziert.

Daten von **6d**:

*Schmelzpunkt*:  $120^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3065$  m, 3042 m, 2683 w br, 1976 w br, 1906 w br, 1831 w br, 1605 s, 1587 m, 1570 m, 1483 s, 1440 s, 1426 s, 1281 m, 1259 m, 1188 w, 1161 m, 1110 s br, 1068 m, 1026 s, 988 m, 911 w, 889 w, 820 w, 781 vs, 748 s, 710 vs, 670 w, 650 m, 636 s, 550 vs, 516 vs, 495 s, 485 m, 459 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 365$  ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 4%), 289 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NHSiPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%), 256 ([SiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 97%), 181 ([SiPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 59%), 105 ([SiPh]<sup>+</sup>, 40%), 78 ([Ph + H]<sup>+</sup>, 20%).

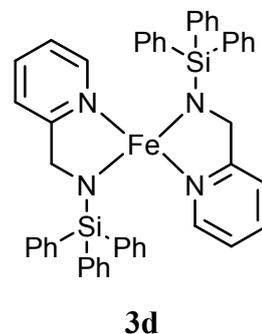
*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> in Klammern; 913,64 g mol<sup>-1</sup>): C: 63,10% (62,90%), H: 4,63% (5,26%), N: 6,13% (5,79%).

Daten von **18d**:

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 492$  ([M/2]<sup>+</sup>, < 1%), 456 ([M/2-Cl]<sup>+</sup>, < 1%), 364 ([Py-CH=NSiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2%).

### 3.2.23 Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triphenylsilylamid)] (3d)

Zu einer Lösung von 0,47 g (0,63 mmol)  $\{\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  in 5 mL Toluol wird 0,46 g (1,25 mmol) (2-Ppyridylmethyl)-(triphenylsilyl)amin gelöst in 5 mL Toluol hinzugefügt. Nun wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats werden im Vakuum entfernt. Nachdem der verbleibende Rückstand in Diethylether gelöst wurde, entstehen bei Raumtemperatur orange plättchenförmige Kristalle.



*Ausbeute:* 0,35 g (0,44 mmol, 70% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 195°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3043$  m sh, 2013 w, 1952 w, 1880 w, 1826 w, 1765 w, 1713 w, 1598 m, 1562 m, 1341 m, 1302 m, 1276 m, 1186 w, 1150 m, 113 m br, 1045 m, 977 m, 952 m, 887 m br, 806 m, 737 s br, 700 s br, 609 m, 563 m, 500 m br.

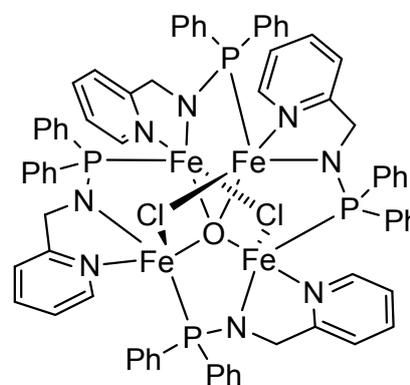
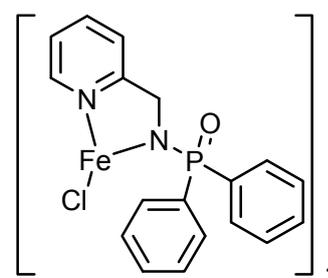
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 786$  ( $\text{M}^+$ , 5%), 709 ( $[\text{M} - \text{Ph}]^+$ , 1%), 631 ( $[\text{M} - 2\text{Ph}]^+$ , 1%), 420 ( $[\text{M} - (\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{NHSiPh}_3)]^+$ , 5%), 289 ( $[\text{Pyr}-\text{CH}_2-\text{NSiPh}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{FeN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $786,89$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 72,76% (73,26%), H: 5,44% (5,28%), N: 6,89% (7,12%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 6,3 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.24 $[\text{Fe}_4(\text{ampPPh}_2)_4\text{Cl}_2(\mu_4\text{-O})]$ (**19**) und *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (**20**)

0,62 g (1,30 mmol)  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  werden mit 10 mL THF versetzt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0,38 g (1,30 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin in 10 mL THF hinzugegeben. Es wird 43 Stunden im geschlossenen Kolben bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 15 mL des Lösungsmittels mittels Kälteedestillation entfernt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gelagert, nach einigen Tagen beginnt Verbindung **19** in Form von dunkelroten oktaederförmigen Kristallen auszufallen. Nach dem Abtrennen von **19** entstehen durch weitere Lagerung bei Raumtemperatur farblose perlmuttglänzende Nadeln der Verbindung **20**.

**19****20**

*Ausbeute:* **19** 0,08 g (0,05 mmol, 15% der Th.).

**20** n.b.

Daten von **19**:

*Schmelzpunkt:* 180°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3086 \text{ w}, 1601 \text{ m}, 1568 \text{ w}, 1435 \text{ m}, 1282 \text{ w}, 1125 \text{ s}, 1097 \text{ m}, 1048 \text{ m}, 907 \text{ s}, 820 \text{ w}, 744 \text{ s}, 696 \text{ s}, 641 \text{ m}, 563 \text{ m}, 508 \text{ w}.$

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 797$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NPOPh}_2)_2\text{Fe}_2\text{Cl}_2]^+$ , <1%),  $760$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NPOPh}_2)_2\text{Fe}_2\text{Cl}]^+$ , <1%),  $670$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NPOPh}_2)_2\text{Fe}]^+$ , 1%),  $578$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NPOPh}_2)(\text{NPOPh}_2)\text{Fe}]^+$ , <1%),  $292$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPPH}_2]^+$ , 56%),  $200$  ( $[\text{HNPPH}_2]^+$ , 100%),  $107$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{80}H_{80}Cl_2Fe_4N_8O_3P_4$  in Klammern; 1619,72 g mol<sup>-1</sup>): C: 56,70% (59,32%), H: 5,36% (4,98%), N: 6,89% (6,92%).

Daten von **20**

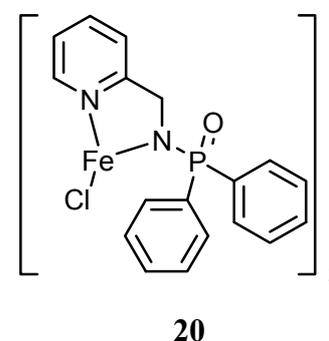
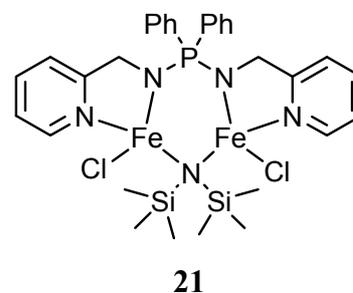
*IR* (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1605 s, 1568 m, 1482 m, 1438 s, 1359 m, 1285 m, 1258 w, 1216 w, 1153 m, 1127 vs br, 1059 s, 1021 m, 998 m, 944 s, 834 m, 767 m, 726 vs, 701 s, 650 m, 626 m, 576 s, 536 s.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern): m/z = 796 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NPOPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13%), 760 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NPOPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 34%), 670 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NPOPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup>, 22%), 363 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NPOPh<sub>2</sub>)Fe]<sup>+</sup>, 3%), 306 ([Pyr-CH-NPOPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 3%), 201 ([POPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 21%), 107 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NH]<sup>+</sup>, 24%), 44 ([C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>, 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{36}H_{32}Cl_2Fe_2N_4O_2P_2$  in Klammern; 797,21 g mol<sup>-1</sup>): C: 54,46% (54,10%), H: 4,30% (4,29%), N: 6,84% (7,01%).

### 3.2.25 $[\text{Fe}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{amp})_2\}\text{Cl}_2\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**21**) und *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (**20**)

0,59 g (1,22 mmol)  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  werden mit 8 mL THF versetzt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0,33 g (1,12 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin gelöst in 10 mL THF hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur beginnenden Kristallisation mittels Kälteedestillation eingeeengt. Bei Raumtemperatur entstehen schwach gelbe stäbchenförmige Kristalle; diese werden mit wenig THF von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet. In der Mutterlauge entstehen bei Raumtemperatur nach einigen Tagen farblose perlmuttglänzende Nadeln der Verbindung **20**.



*Ausbeute:* **21** 0,11 g (0,14 mmol, 25% der Th.).

**20** n.b.

Daten von **21**:

*Schmelzpunkt:* 175°C.

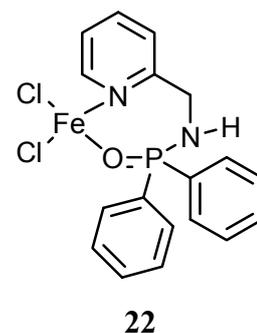
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1606 m, 1569 w, 1483 m, 1437 m, 1287 m, 1246 m, 1145 s, 1112 m, 1065 w, 1050 w, 1019 w, 943 m, 871 s, 846 m br, 757 m, 720 m, 699 m, 674 w, 650 w, 599 w, 567 m, 537 m, 512 m, 488 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 488 ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})_2\text{PPh}_2\text{FeCl}]^+$ , 10%), 452 ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})_2\text{PPh}_2\text{Fe}]^+$ , 5%), 161 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 50%), 146 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 97%), 130 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - 2\text{Me}]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{34}H_{48}Cl_2Fe_2N_5OPSi_2$  in Klammern;  $812,52 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 49,88% (50,26%), H: 5,78% (5,95%), N: 8,96% (8,62%).

### 3.2.26 *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorid (22)

Eine Lösung von 0,34 g (1,15 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin in 10 mL THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 0,7 mL einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung (1,12 mmol) versetzt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird die resultierende rotviolette Lösung zu einer Suspension von 0,19 g (1,15 mmol) Eisen(III)chlorid in 10 mL THF gegeben. Das Kältebad wird entfernt und nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird 24 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung mittels Kälte-destillation und Trocknen im Hochvakuum entfernt und der feste, mit Blasen durchsetzte Rückstand in 20 mL Methylenchlorid aufgenommen. Der ausfallende unlösliche Rückstand wird durch Filtration entfernt. Im Filtrat entstehen bei Raumtemperatur farblose nadelförmige Kristalle.



*Ausbeute*: 0,05 g (0,11 mmol, 9% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $219^\circ\text{C}$ .

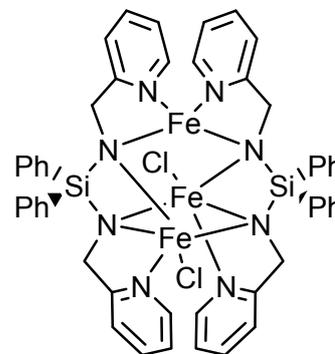
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3220 \text{ s}, 1604 \text{ m}, 1589 \text{ w}, 1571 \text{ w}, 1480 \text{ m}, 1439 \text{ s}, 1309 \text{ m}, 1203 \text{ w}, 1143 \text{ s}, 1129 \text{ m}, 1099 \text{ m}, 1083 \text{ m}, 1069 \text{ m}, 1023 \text{ w br}, 996 \text{ w}, 976 \text{ w}, 968 \text{ w}, 889 \text{ w}, 860 \text{ m}, 762 \text{ m}, 729 \text{ s}, 698 \text{ m}, 608 \text{ m}, 564 \text{ m}, 519 \text{ s}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 398$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPOPh}_2)\text{FeCl}]^+$ , 4%),  $362$  ( $[(\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPOPh}_2)\text{Fe}]^+$ , 2%),  $308$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPOPh}_2]^+$ , 4%),  $201$  ( $[\text{POPh}_2]^+$ , 48%),  $107$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{18}H_{17}Cl_2FeN_2OP$  in Klammern;  $435,07 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 47,33% (49,62%), H: 4,15% (3,94%), N: 6,68% (6,44%).

### 3.2.27 $[\text{Fe}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{amp})_2\}_2\text{Cl}_2]$ (**23**)

Eine Lösung von 0,50 g (1,23 mmol) Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan in 10 mL THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1,6 mL einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan (2,56 mmol) versetzt. Die violette Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0,24 g (1,88 mmol) Eisen(II)chlorid in 10 mL THF hinzugefügt. Anschließend wird ohne weitere Kühlung bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Nun wird über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat mittels Kälte-destillation auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert. Bei Raumtemperatur entstehen schwarzbraune stäbchenförmige Kristalle. Diese werden isoliert und im Hochvakuum getrocknet.

**23**

*Ausbeute:* 0,39 g (0,38 mmol, 60% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $215^\circ\text{C}$ .

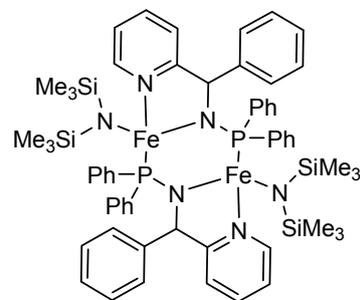
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3042 \text{ m}, 1602 \text{ w}, 1565 \text{ w}, 1427 \text{ s}, 1280 \text{ w}, 1150 \text{ w}, 1113 \text{ s}, 1083 \text{ vs}, 1048 \text{ m}, 802 \text{ s}, 762 \text{ m}, 738 \text{ m}, 701 \text{ s}, 608 \text{ w}, 540 \text{ m}, 504 \text{ m}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 486$  ( $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})_2\text{FeCl}]^+$ , 4%), 448 ( $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})_2\text{Fe}]^+$ , 10%), 319 ( $[\text{PhSi}(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})_2]^+$ , 25%), 289 ( $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Pyr-CH}_2\text{-N})]$ , 100%), 198 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHFeCl}]^+$ , 35%), 181 ( $[\text{Ph}_2\text{Si}]^+$ , 15%), 137 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHSiH}_2]^+$ , 15%), 108 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}_2]^+$ , 100%), 79 ( $[\text{Py}]^+$ , 85%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{Fe}_3\text{N}_8\text{Si}_2$  in Klammern;  $1027,52 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 55,42% (56,10%), H: 4,58% (4,32%), N: 10,43% (10,91%).

### 3.2.28 Bis[bis(trimethylsilyl)amido-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (24)

0,88 g (1,33 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 10 mL Toluol werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,70 g (1,91 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin, gelöst in 15 mL Toluol, umgesetzt. Nun werden alle flüchtigen Bestandteile der dunkelgrünen Reaktionsmischung mittels Kälte­destillation entfernt und der resultierende dunkelgrüne Rückstand gründlich im Vakuum getrocknet.



24

Anschließend wird der Rückstand in 15 mL Diethylether gelöst. Innerhalb von zwei Stunden entstehen bei Raumtemperatur gelbe plättchenförmige Kristalle. Diese werden isoliert und im Vakuum getrocknet.

*Ausbeute:* 0,37 g (0,32 mmol, 34% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 190°C.

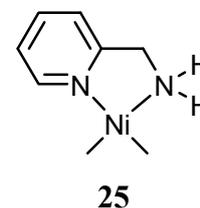
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1952 w, 1891 w, 1769 w, 1601 m, 1567 m, 1306 w, 1281 w, 1240 s, 1199 w, 1177 w, 1154 m, 1083 m br, 1065 m, 1028 m, 1012 w, 967 s br, 927 s, 868 s br, 815 s br, 779 s, 737 vs, 693 s, 671 m, 641 m, 613 m, 585 m, 527 m, 505 m, 467 w, 455 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 605 ( $[(\text{Pyr-CHPh-NPPH}_2)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Fe}]^+$ , <1%), 368 ( $[\text{Pyr-CHPh-NPPH}_2]^+$ , 40%), 291 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{NPPH}_2]^+$ , 28%), 200 ( $[\text{HNPPH}_2]^+$ , 100%), 146 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 46%),

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{60}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{P}_2\text{Si}_4$  in Klammern; 1167,26 g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 60,30% (61,73%), H: 6,72% (6,56%), N: 6,95% (7,20%).

**3.2.29 (2-Pyridymethylamin-*N,N'*)dimethylnickel(II) (25)**

Eine Lösung von 0,09 g (0,45 mmol) [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] in 5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,08 g (0,78 mmol) 2-Aminomethylpyridin in 7 mL Toluol überschichtet. Diffusion bei Raumtemperatur führt zu roten Nadeln, diese werden isoliert, mit wenig Toluol von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren in THF werden röntgenfähige Einkristalle erhalten.



*Ausbeute:* 0,06 g (0,30 mmol, 68% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 136°C.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, ppm): δ = 8,31 (d, 1 H, H1), 7,62 (t, 1 H, H3), 7,07 (m, 2 H, H2, H4), 3,91 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2,91 (s br, 2 H, NH<sub>2</sub>), -0,83 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), -1,01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 50 MHz, ppm): δ = 163,7 (C5), 147,6 (C1), 135,1 (C3), 123,3 (C2), 120,7 (C4), 48,2 (CH<sub>2</sub>), -9,2 (CH<sub>3</sub>), -15,1 (CH<sub>3</sub>).

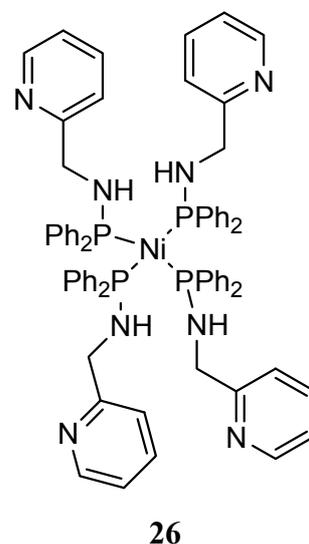
IR (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3331 s, 3160 w, 3085 m br, 1604 m, 1446 s, 1275 m, 1154 m, 1063 s, 1027 m, 932 w, 750 vs, 667 m, 526 m.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern): m/z = 181 ([M - Me]<sup>+</sup>, 4%), 211 ([M - 2Me]<sup>+</sup>, 46%), 108 ([Pyr-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Ni in Klammern; 196,90 g mol<sup>-1</sup>): C: 47,78% (48,80%), H: 7,12% (7,17%), N: 14,16% (14,23%).

### 3.2.30 Tetrakis(*N*-diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) (26)

**Methode A:** Zu einer Lösung von 0,08 g (0,36 mmol) [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] in 6 mL THF wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,43 g (1,46 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin in 14 mL THF getropft. Nachdem die Gasentwicklung abgeschlossen ist, wird 14 Stunden im geschlossenen Kolben gerührt. Mittels Kälte-destillation wird die Reaktionslösung stark eingeeengt und anschließend über Kieselgur filtriert. Bei -20°C entstehen gelbe quaderförmige Kristalle, diese werden abfiltriert, mit wenig THF von der anhaftenden Reaktionslösung befreit und im Vakuum getrocknet. Durch erneutes Einengen des Filtrats kann eine zweite Fraktion Tetrakis(*N*-diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) gewonnen werden.



*Ausbeute:* 0,18 g (0,15 mmol, 40% der Th.).

**Methode B:** 0,12 g (0,45 mmol) [(cod)<sub>2</sub>Ni] wird in 10 mL Toluol gelöst, zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,51 g (1,7 mmol) *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin in 10 mL Toluol tropfenweise hinzugefügt. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Kieselgur filtriert. Lagerung des Filtrats bei -20°C führt zur Kristallisation des Tetrakis(*N*-diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0). Die gelben Kristalle werden isoliert und mit wenig Toluol vom anhaftenden COD befreit und im Hochvakuum getrocknet.

*Ausbeute:* 0,30 g (0,24 mmol, 53% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 192°C.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 400 MHz, ppm): δ = 8,37 (d, <sup>3</sup>J(H1,H2) = 4,0 Hz, 4 H, H1), 7,56 (s br, 16 H, Ph), 6,97 (m br, 28 H, H3, Ph), 6,73 (d, <sup>3</sup>J(H4,H3) = 7,8 Hz, 4 H, H4), 6,60 (t, <sup>3</sup>J(H2,H1/3) = 6,0 Hz, 4 H, H2), 3,78 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3,37 (m br, 4 H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 50 MHz, ppm):  $\delta = 161,1$  (C5), 149,3 (C1), 141,6 (br, Ph), 135,6 (C3), 131,5 (br, Ph), 128,3 (Ph), 121,8 (C4), 121,2 (C2), 50,3 ( $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 81 MHz, ppm):  $\delta = 69,3$  ( $\text{PPh}_2$ ).

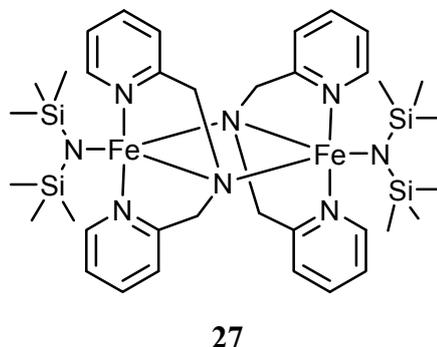
IR (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3400$  m, 3382 s, 3365 s, 3051 m, 1964 w, 1903 w, 1586 s, 1569 m, 1432 vs, 1402 m, 1336 w, 1308 w, 1276 w, 1207 m, 1154 m, 1102 s, 1075 vs, 1027 m, 994 m, 911 m br, 836 m br, 802 m br, 750 s, 707 s, 696 vs, 680 m, 630 w, 620 w, 596 m, 543 m, 518 s, 486 m, 463 s.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 292$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPPh}_2]^+$ , 100%), 215 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NHPPh}]^+$ , 100%), 200 ( $[\text{HNPPh}_2]^+$ , 100%).

Elementaranalyse (berechnete Werte für  $\text{C}_{72}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{NiP}$  in Klammern;  $1227,95 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 69,20% (70,42%), H: 6,21% (5,58%), N: 7,87% (9,13%).

### 3.2.31 Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (27)

Eine Lösung von 0,29 g (0,39 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 12 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,15 g (0,78 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden entstehen magentafarbene stäbchenförmige Kristalle. Diese werden sofort isoliert und im Hochvakuum getrocknet.



*Ausbeute:* 0,15 g (0,18 mmol, 47% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 180°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1600 m, 1570 w, 1435 m, 1339 w, 1276 m, 1247 m, 1236 s, 1150 m, 1134 m, 1098 w, 1048 w, 1032 m, 974 vs, 875 s, 830 s, 778 m, 750 s, 727 m, 658 m, 608 w.

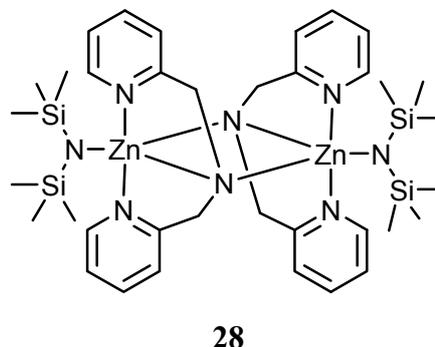
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 448 ( $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2)_2]^+$ , 11%), 414 ( $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CH}_2\text{Pyr})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 10%), 161 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 7%), 146 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{Si}_4$  in Klammern;  $828,95 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 51,82% (52,16%), H: 6,91% (7,30%), N: 13,46% (13,52%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 7,5 \mu_{\text{B}}$ , 300 K.

### 3.2.32 Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (28)

Eine Lösung von 0,48 g (1,24 mmol)  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in 4 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 0,25 g (1,34 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin gelöst in 2 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden entstehen farblose stäbchenförmige Kristalle, diese werden isoliert und anschließend im Hochvakuum getrocknet.



*Ausbeute:* 0,40 g (0,48 mmol, 77% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 133°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz, 253 K, ppm):  $\delta = 8,40$  (d br,  $^3J(\text{H}1,\text{H}2) = 5,0$  Hz, 1 H, H1), 7,43 (dt,  $^3J(\text{H}3,\text{H}2/4) = 7,6$  Hz,  $^4J(\text{H}3,\text{H}1) = 1,6$  Hz, 1 H, H3), 6,95 (m, 1 H, H2), 6,86 (d br,  $^3J(\text{H}4,\text{H}3) = 7,8$  Hz, 1 H, H4), 0,04 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

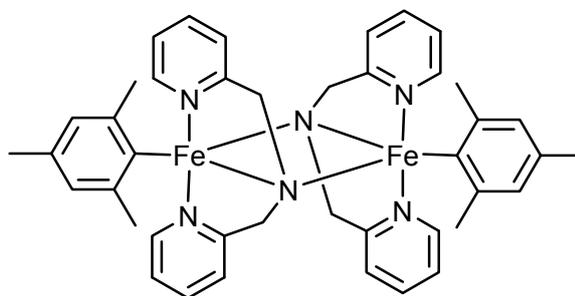
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2732$  m, 2672 w, 1602 s, 1575 m, 1480 m, 1435 s, 1342 m, 1278 m, 1247 s, 1235 s, 1149 m, 1139 m, 1099 m, 1048 m, 1038 m, 1011 m, 985 vs, 881 s, 830 vs, 780 m, 752 s, 729 m, 659 m, 636 m, 609 m, 496 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 456$  ( $[\text{Zn}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2)_2]^+$ , 3%), 161 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 7%), 146 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 45%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{Si}_4\text{Zn}_2$  in Klammern;  $848,08$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C: 50,39% (50,98%), H: 7,05% (7,13%), N: 13,32% (13,21%).

**3.2.33 Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mesityl-eisen(II)] (29)**

Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird 0,28 g (0,94 mmol) Bis(mesityl)eisen(II) in 10 mL Toluol gelöst, diese Lösung wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0,19 g (0,94 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 13 mL Toluol überschichtet. Durch Diffusion bei  $20^{\circ}\text{C}$  werden innerhalb von 3 Tagen schwarze Kristalle erhalten. Diese werden abfiltriert, mit wenig kaltem Toluol von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet. Das im Kristall eingelagerte Toluol verlässt den Kristall während der Trocknung, deshalb zerfallen die Kristalle bei diesem Arbeitsschritt.

**29**

*Ausbeute:* 0,24 g (0,30 mmol, 69% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $288^{\circ}\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2789 \text{ m}, 2725 \text{ w}, 1597 \text{ m}, 1567 \text{ m}, 1478 \text{ s}, 1456 \text{ vs}, 1435 \text{ vs}, 1337 \text{ m}, 1274 \text{ m}, 1210 \text{ w}, 1151 \text{ m}, 1127 \text{ m}, 1097 \text{ m}, 1067 \text{ m}, 1046 \text{ m}, 1029 \text{ m}, 1009 \text{ m}, 981 \text{ w}, 909 \text{ w}, 848 \text{ m}, 763 \text{ m}, 751 \text{ s}, 726 \text{ m}, 648 \text{ w}, 642 \text{ w}, 636 \text{ w}, 629 \text{ w}, 536 \text{ w}, 485 \text{ w}$ .

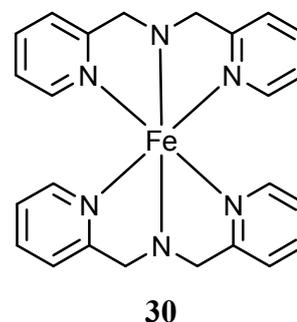
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 448$  ( $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2)_2]^+$ , 5%), 200 ( $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2 + \text{H}]^+$ , 82%), 120 ( $[\text{Mes} + \text{H}]^+$ , 93%), 105 ( $[\text{Mes} - \text{Me}]^+$ , 93%), 93 ( $[\text{Pyr-CH}_3]^+$  100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Fe}_2\text{N}_6$  in Klammern;  $764,55 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 64,12% (67,57%), H: 6,21% (6,21%), N: 11,55% (11,26%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 8,0 \mu_{\text{B}}, 300 \text{ K}$ .

**3.2.34 Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]eisen(II) (30)**

Eine Lösung von 0,21 g (0,28 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 2 mL THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung von 0,22 g (1,12 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5 mL Diethylether zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  temperiert und unter Kühlung über Kieselgur filtriert. Das blaue Filtrat wird in einem auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Schlenkgefäß aufgefangen und anschließend bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Innerhalb von wenigen Tagen entstehen lange nadelförmige farblose Kristalle, diese werden isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Die Kristalle zerfallen bei diesem Arbeitsschritt die kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle (THF und Diethylether) den Kristall verlassen.



*Ausbeute:* 0,12 g (0,26 mmol, 40% der Th.).

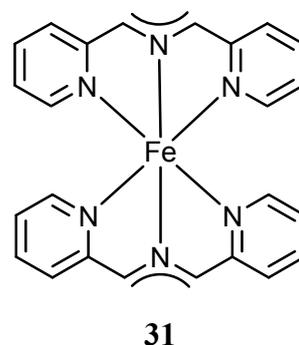
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1590 s, 1569 m, 1429 s, 1175 w, 1133 m, 1047 m, 994 m, 753 s, 626 w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 448 ( $[\text{Fe}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2)_2]^+$ , 2%), 200 ( $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2 + \text{H}]^+$ , 82%), 107 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}]^+$ , 55%), 93 ( $[\text{Pyr-CH}_3]^+$ , 100%).

Aufgrund des hohen Lösungsmittelgehalts war weder eine Elementaranalyse noch eine SQUID-Messung möglich.

**3.2.35 Eisen(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (31)**

Eine Lösung von 0,44 g (0,59 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 5 mL THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0,24 g (1,19 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin in 5 mL Diethylether versetzt. Das Kältebad wird entfernt und nach dem Erreichen der Raumtemperatur wird weitere 30 Minuten gerührt. Die resultierende Lösung wird über Kieselgur filtriert und das Volumen des Filtrats mittels Kälte-destillation auf die Hälfte reduziert. Lagerung des Filtrats bei Raumtemperatur führt zu farblosen plättchenförmigen Kristallen. Diese werden isoliert und im Hochvakuum getrocknet.



*Ausbeute:* 0,14 g (0,31 mmol, 52% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $335^\circ\text{C}$ .

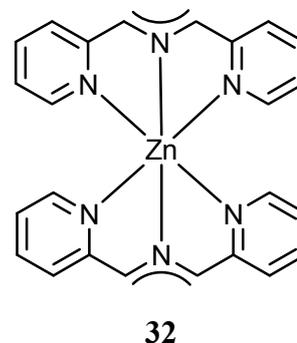
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1585, 1542$  m br,  $1382$  vs br,  $1320$  m,  $1285$  m,  $1261$  m,  $1176$  s,  $1132$  vs,  $1022$  m,  $1005$  s,  $844$  w,  $757$  m,  $732$  m,  $684$  m,  $537$  w,  $517$  w,  $479$  w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 448$  ( $[\text{M}]^+$ , 63%),  $252$  ( $[\text{FeN}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2]^+$ , 45%),  $107$  ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}]^+$ , 45%),  $93$  ( $[\text{Pyr-CH}_3]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{FeN}_6$  in Klammern;  $448,30$  g  $\text{mol}^{-1}$ ):  
C: 63,40% (64,30%), H: 4,62% (4,50%), N: 18,54% (18,75%).

### 3.2.36 Zink(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] (**32**)

Eine Lösung von 0,65 g (1,73 mmol) Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] in 15 mL Toluol wird mit 0,34 g (1,73 mmol) Di(2-pyridylmethyl)amin versetzt. Diese Lösung wird 2 Stunden bei 60°C gerührt und färbt sich schon zu Beginn der Reaktionszeit tiefviolett. Durch Lagerung bei Raumtemperatur entstehen goldfarbene plättchenförmige Kristalle, diese werden abfiltriert und mit wenig Toluol von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet.

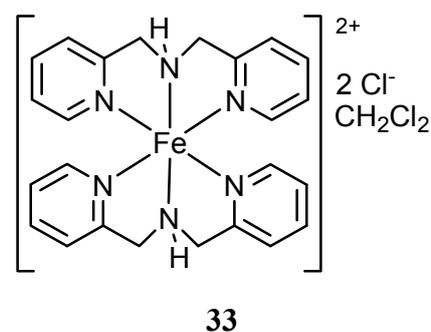


*Ausbeute:* 0,05 g (0,11 mmol, 6,4% der Th.).

Die zur Charakterisierung notwendigen Daten von **32** können der Dissertation von *Kneifel*<sup>[120,121]</sup> entnommen werden.

### 3.2.37 Dichloro-bis[bis(2-pyridylmethyl)amin]eisen(II) (**33**)

0,37 g (1,89 mmol) Bis(2-pyridylmethyl)amin wird bei -78°C in 10 mL THF gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 1,2 mL (1,92 mmol) einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Diese Lösung wird bei -78°C zu einer Suspension von 0,24 g (1,89 mmol) Eisen(II)chlorid in 10 mL THF hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und mit dem Erreichen der



Raumtemperatur fällt aus der dunkelblauen Lösung ein roter Feststoff aus, dieser wird isoliert und im Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisieren in Methylenechlorid werden rote Einkristalle erhalten. Aus dem blauschwarzen Filtrat der Reaktionsmischung kristallisiert bei Raumtemperatur, nach dem Einengen mittels Kälte-destillation, Eisen(II)-bis[1,3-bis(2-pyridyl)-2-azapropenid] **31** in Form von farblosen plättchenförmigen Kristallen.

*Ausbeute:* 0,45 g (0,86 mmol, 93% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 223°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3400 w br, 3109 m, 3084 m, 2724 w, 1607 m, 1570 w, 1513 w, 1484 s, 1312 m, 1283 m, 1153 w, 1133 m, 1109 w, 1076 w, 1064 w, 1021 w, 973 w, 945 w, 912 m, 892 w, 820 w, 773 s, 724 vs, 691 m, 649 w, 524 w.

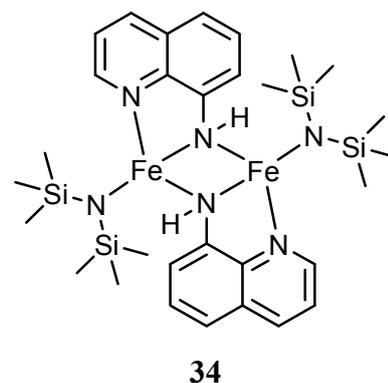
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z$  = 291 ( $[\text{FeClHN}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2]^+$ , <%), 200 ( $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{-Pyr})_2 + \text{H}]^+$ , 66%), 107 ( $[\text{Pyr-CH}_2\text{-NH}]^+$ , 95%), 93 ( $[\text{Pyr-CH}_3]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{FeN}_6$  in Klammern;  $610,19 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 46,42% (49,06%), H: 4,34% (4,61%), N: 12,37% (13,73%).

Durch fehlende Massenkonstanz konnte keine bessere Elementaranalyse erhalten und keine SQUID-Messung durchgeführt werden. Mehrmaliges Umkristallisieren führte zu keiner Verbesserung der CHN-Werte.

### 3.2.38 Bis[8-amidochinolin-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (34)

Die Reaktion wird in einen 35 mL Schlenk-Gefäß mit geringem Durchmesser durchgeführt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird eine Lösung von 0,49 g (0,66 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 10 mL Diethylether mit einer Lösung von 0,19 g (1,33 mmol) 8-Aminochinolin in 10 mL Diethylether überschichtet. Das Schlenk-Gefäß wird nun bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Diffusion führt innerhalb von 24 Stunden zur Bildung von roten nadelförmigen Kristallen.



*Ausbeute:* 0,12 g (0,17 mmol, 25% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $50^\circ\text{C}$ , Zersetzung.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3366 \text{ w}, 3300 \text{ w}, 3250 \text{ w}, 1594 \text{ w}, 1567 \text{ m}, 1502 \text{ vs}, 1427 \text{ m}, 1343 \text{ m}, 1328 \text{ m}, 1248 \text{ m br}, 1178 \text{ w}, 1103 \text{ m}, 1062 \text{ w}, 1034 \text{ w}, 980 \text{ m}, 931 \text{ w}, 872 \text{ w}, 818 \text{ m}, 804 \text{ m}, 785 \text{ s}, 680 \text{ m br}, 643 \text{ m}, 520 \text{ w}$ .

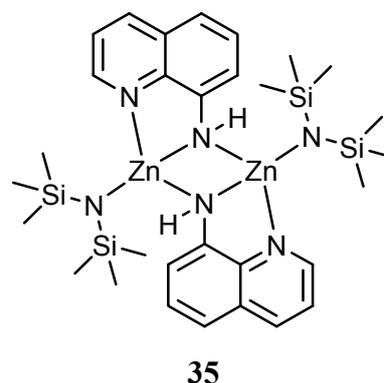
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 146$  ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 96%),  $117$  ( $[\text{ach} - \text{C}_2\text{H}_2]^+$ , 88%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{Si}_4$  in Klammern;  $718,79 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 51,50% (50,13%), H: 6,26% (7,01%), N: 12,34% (11,69%).

*Paramagnetismus*:  $\mu_{\text{eff}} = 5,25 \mu_{\text{B}}$ , 300 K (SQUID).

### 3.2.39 Bis[8-amidochinolin-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (35)

Bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 0,47 g (1,21 mmol)  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in 2 mL Diethylether erst mit 2 mL Diethylether und anschließend mit einer Lösung von 0,18 g (1,20 mmol) 8-Aminochinolin in 10 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von 24 Stunden bilden sich farblose stäbchenförmige Kristalle, die abfiltriert mit wenig Diethylether gereinigt und im Vakuum getrocknet werden. Die Substanz ist extrem empfindlich und färbt sich innerhalb von wenigen Tagen orange.



*Ausbeute*: 0,36 g (0,48 mmol, 81% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $50^\circ\text{C}$ , Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 400 MHz, 330K, ppm):  $\delta = 7,94$  (d, 1 H, Ch1),  $7,68$  (s, br, 1 H, Ch3),  $7,36$  (t,  $^3\text{J}(\text{H}_6, \text{H}_5/7) = 7,8 \text{ Hz}$ , 1 H, Ch6),  $7,22$  (m, 1 H, Ch5),  $6,96$  (m, 2 H, Ch2, Ch7),  $4,10$  (s, NH),  $0,00$  (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 200 MHz, 193 K, ppm):  $\delta$  h= 8,99 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,4$  Hz, 1 H, Ch-H), 8,60 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8,6$  Hz, 1 H, Ch-H), 8,04 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7,6$  Hz, 3,5 H, Ch-H), 7,80 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$  Hz, 0,7 H, Ch-H), 7,76 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$  Hz, 0,7 H, Ch-H), 7,56-7,32 (m, 13,9 H, Ch-H), 7,10 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7,0$  Hz, 3,9 H, Ch-H), 6,96 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$  Hz, 2 H, Ch-H), 6,91 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4,6$  Hz, 2 H, Ch-H), 4,73 (s, 3,2 H, NH), 4,60 (s, 1,1 H, NH), 0,01 (s, 70,8 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), -0,38 (s, 15,7 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

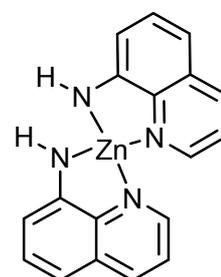
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]$ THF, 50 MHz, 330 K, ppm):  $\delta = 152,5$  (C8), 146,4 (C3), 141,0 (C9), 139,2 (C1), 130,3 (C4), 129,4 (C6), 121,2 (C2), 117,9 (br, C5), 115,6 (br, C7), 5,7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

IR (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3405$  w, 3336 m, 1596 w, 1581 m, 1571 m, 1501 s, 1430 m, 1349 m, 1327 m, 1269 m, 1244 m, 1226 m, 1171 m, 1098 m, 1065 w, 1035 m, 993 vs, 931 w, 879 m, 820 s, 788 s, 753 m, 732 m, 701 m, 669 m, 642 w, 612 w, 595 w, 530 w, 505 m.

MS (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 369$  ( $[\text{M}/2]^+$ , 32%), 352 ( $[\text{M}/2 - \text{Me}]^+$ , 20%), 161 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 12%), 146 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{Me}]^+$ , 96%), 130 ( $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2 - 2\text{Me}]^+$ , 52%).

### 3.2.40 Bis(8-amidochinolin)zink(II) (36)

Eine Lösung von 0,57 g (1,47 mmol)  $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  in 2 mL THF wird bei Raumtemperatur mit 2 mL THF überschichtet. Anschließend wird auf dieses Zwei-Phasen-System vorsichtig eine Lösung von 0,42 g (2,94 mmol) 8-Aminochinolin in 6 mL THF gegeben. Diffusion bei Raumtemperatur führt innerhalb von 24 Stunden zu roten Kristallen.



36

Ausbeute: 0,32 g (0,92 mmol, 63% der Th.).

Schmelzpunkt: 275°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 400 MHz, ppm):  $\delta = 8,16$  (dd,  $^3\text{J}(\text{H1},\text{H2}) = 4,6$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H1},\text{H3}) = 1,5$  Hz, 1 H, Ch1),  $8,14$  (dd,  $^3\text{J}(\text{H3},\text{H2}) = 8,4$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H3},\text{H1}) = 1,5$  Hz, 1 H, Ch3),  $7,29$  (dd,  $^3\text{J}(\text{H2},\text{H1}/3) = 4,6$  Hz und  $8,0$  Hz, 1 H, Ch2),  $7,19$  (t,  $^3\text{J}(\text{H6},\text{H5}) = 7,8$  Hz, 1 H, Ch6),  $6,69$  (dd,  $^3\text{J}(\text{H7},\text{H6}) = 7,6$  Hz  $^4\text{J}(\text{H7},\text{H5}) = 0,7$  Hz, 1 H, Ch7),  $6,62$  (dd,  $^3\text{J}(\text{H5},\text{H6}) = 8,0$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H5},\text{H7}) = 0,7$  Hz, 1 H, Ch5),  $4,50$  (s, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_8]$ THF, 100 MHz, ppm):  $\delta = 156,4$  (C8),  $144,4$  (C1),  $139,4$  (C9),  $139,1$  (C3),  $131,1$  (C4),  $130,7$  (C6),  $121,6$  (C2),  $109,9$  (C7),  $106,9$  (C5).

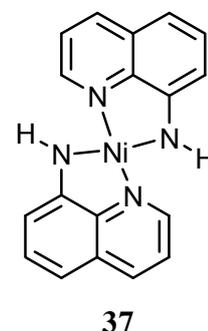
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3404$  m,  $1595$  m,  $1570$  s,  $1498$  s,  $1464$  vs,  $1428$  m,  $1396$  w,  $1370$  vs,  $1348$  s,  $1289$  w,  $1244$  m,  $1229$  w,  $1194$  m,  $1167$  w,  $1135$  w,  $1102$  s,  $1063$  m,  $1035$  m,  $980$  w,  $842$  w,  $817$  s,  $802$  m,  $788$  s,  $750$  s,  $730$  s,  $645$  w,  $636$  w,  $618$  w,  $584$  w,  $544$  s,  $530$  s,  $497$  w,  $466$  w.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 354$  ( $[\text{M}]^+$ , 28%),  $211$  ( $[\text{M} - \text{ach}]^+$ , 20%),  $144$  ( $[\text{ach} + \text{H}]^+$ , 97%),  $117$  ( $[\text{ach} - \text{C}_2\text{H}_2]^+$ , 100%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Zn}$  in Klammern;  $353,77$  g  $\text{mol}^{-1}$ ): C:  $60,61\%$  ( $61,46\%$ ), H:  $4,43\%$  ( $4,01\%$ ), N:  $16,46\%$  ( $15,93\%$ ).

### 3.2.41 Bis(8-amidochinolin)nickel(II) (37)

Die Reaktion wird in einem 35 mL Schlenk-Gefäß mit geringem Durchmesser durchgeführt. Eine Lösung von 0,31 g (1,5 mmol) [(tmeda)NiMe<sub>2</sub>] in 6 mL THF wird langsam mit 9 mL THF überschichtet. Anschließend wird eine THF-Lösung von 0,43 g (3,0 mmol) 8-Aminochinolin vorsichtig auf die THF-Schicht gegeben. In der Grenzschicht entsteht ein grüner Ring, dessen Farbe nach einigen Minuten nach dunkelblau wechselt. Der notwendige Gasauslass wird durch einen aufgesetzten Blasenähler ermöglicht. Diffusion bei Raumtemperatur führt innerhalb von zwei Tagen zu blauschwarzen quaderförmigen Kristallen.



*Ausbeute:* 0,42 g (1,23 mmol, 82% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 318°C.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, ppm): δ = 8,05 (d, <sup>3</sup>J(H1,H2) = 8,1 Hz, 1 H, Ch1), 8,01 (d, <sup>3</sup>J(H3,H2) = 5,1 Hz, 1 H, Ch3), 7,21 (dd, <sup>3</sup>J(H2,H1/3) = 8,0 und 5,2 Hz, 1 H, Ch2), 7,02 (t, <sup>3</sup>J(H6,H5) = 7,8 Hz, 1 H, Ch6), 6,33 (d, <sup>3</sup>J(H7,H6) = 7,6 Hz, 1 H, Ch7), 6,32 (d, <sup>3</sup>J(H5,H6) = 8,0 Hz, 1 H, Ch5), 2,08 (s, NH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100 MHz, ppm): δ = 159,7 (C8), 146,5 (C3), 146,0 (C9), 138,2 (C1), 131,3 (C4), 130,8 (C6), 121,3 (C2), 108,6 (C7), 105,5 (C5).

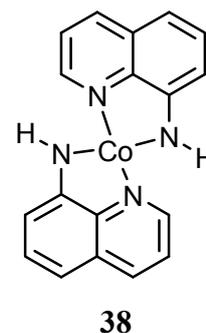
*IR* (in Nujol zwischen KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3386 s, 1589 s, 1566 vs, 1504 vs, 1353 s, 1224 m, 1203 m, 1165 m, 1114 m, 975 w br, 918 w, 823 w, 809 m, 776 s, 747 m, 733 m, 724 m, 667 w, 637 m, 535 m, 514 w, 485 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern): m/z = 344 ([M]<sup>+</sup>, 100%), 201 ([M - ach]<sup>+</sup>, 56%), 144 ([ach]<sup>+</sup>, 96%), 117 ([ach - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 46%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{18}H_{14}N_4Ni$  in Klammern;  $345,02 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 62,27% (62,66%), H: 4,22% (4,10%), N: 16,29% (16,24%).

### 3.2.42 Bis(8-amidochinolin)kobalt(II) (38)

Zu einer Lösung von 0,43 g (0,57 mmol)  $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$  in 10 mL Diethylether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0,33 g (2,27 mmol) 8-Aminochinolin in 5 mL Diethylether unter Rühren zugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktionsmischung auf  $-20^\circ\text{C}$  temperiert. Innerhalb von 2 Tagen entsteht ein braunes mikrokristallines Pulver, es wird isoliert und im Hochvakuum getrocknet.



*Ausbeute*: 0,42 g (0,85 mmol, 75% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $275^\circ\text{C}$ .

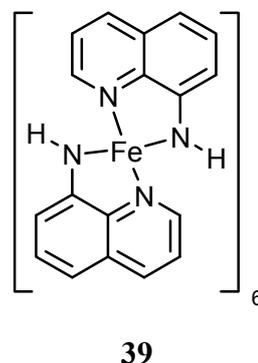
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3364 \text{ m}, 1586 \text{ m}, 1599 \text{ s}, 1502 \text{ vs}, 1431 \text{ m}, 1343 \text{ s}, 1286 \text{ w}, 1223 \text{ w}, 1170 \text{ w}, 1111 \text{ m}, 1036 \text{ w}, 916 \text{ w}, 815 \text{ m}, 805 \text{ m}, 780 \text{ m}, 753 \text{ m}, 670 \text{ m}, 645 \text{ m}, 606 \text{ w}, 592 \text{ m}, 540 \text{ m}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 345 ([M]^+, 100\%), 202 ([M - \text{ach}]^+, 15\%), 144 ([\text{ach}]^+, 100\%), 117 ([\text{ach} - C_2H_2]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{18}H_{14}CoN_4$  in Klammern;  $345,26 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 60,79% (62,60%), H: 4,38% (4,07%), N: 15,50% (16,23%).

### 3.2.43 Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (39)

Es wird eine Lösung von 0,40 g (0,53 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 8 mL Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt. Nun wird sehr langsam eine Lösung von 0,30 g (2,1 mmol) 8-Aminochinolin in 10 mL Diethylether hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf  $40^\circ\text{C}$  temperiert und nun unbewegt bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Bei dieser Temperatur entstehen innerhalb von wenigen Tagen lange schwarze nadelförmige Kristalle.



*Ausbeute:* 0,22 g (0,12 mmol, 60% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $168^\circ\text{C}$ .

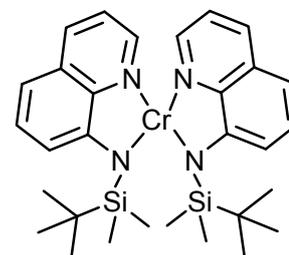
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3472$  w, 3371 w, 3323 w, 3284 m, 1595 m, 1564 s, 1501 s, 1424 m, 1331 s, 1276 m, 1212 w, 1099 m, 1063 w, 1033 w, 854 w, 817 m, 802 m, 786 s, 748 m br, 683 w, 650 w, 587 w, 495 m.

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 144$  ( $[\text{ach}]^+$ , 100%), 117 ( $[\text{ach} - \text{C}_2\text{H}_2]^+$ , 74%).

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{Fe}_6\text{N}_{24}$  in Klammern;  $2053,05 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 61,18% (63,18%), H: 4,04% (4,12%), N: 15,99% (16,29%).

**3.2.44 Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]chrom(II) (40)**

Eine Lösung von 0,86 g (1,7 mmol)  $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$  in 15 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,86 g (3,33 mmol) *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolin in 15 mL Diethylether überschichtet. In der Grenzfläche der Grenzfläche zwischen beiden Phasen bildet sich eine braunviolette Schicht aus. Diffusion bei Raumtemperatur führt zur Bildung von schwarzen nadelförmigen Kristallen.

**40**

*Ausbeute:* 0,67 g (1,2 mmol, 71% der Th.).

*Schmelzpunkt:* 296°C.

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1557 \text{ m}, 1494 \text{ s}, 1421 \text{ m}, 1360 \text{ m}, 1311 \text{ vs}, 1278 \text{ m}, 1257 \text{ m}, 1247 \text{ m}, 1220 \text{ m}, 1113 \text{ s}, 1075 \text{ w}, 1041 \text{ w}, 1004 \text{ w}, 932 \text{ m}, 856 \text{ m}, 828 \text{ s br}, 804 \text{ m}, 789 \text{ s}, 742 \text{ m}, 666 \text{ m}, 647 \text{ w}, 632 \text{ w}, 572 \text{ w}, 532 \text{ m}, 523 \text{ m}, 457 \text{ w}.$

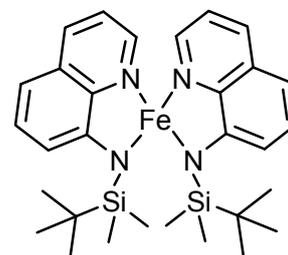
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 567 (\text{M}^+, 2\%), 551 ([\text{M} - \text{Me}]^+, 2\%), 509 ([\text{M} - t\text{Bu}]^+, 2\%), 258 ([\text{achSiMe}_2t\text{Bu}]^+, 75\%), 223 ([\text{Cr}(\text{achSi})]^+, 8\%), 200 ([\text{achSiMe}_2 - \text{H}]^+, 75\%), 171 ([\text{achSi}]^+, 100\%).$

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{CrN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $566,85 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 62,70% (63,57%), H: 7,56% (7,47%), N: 9,72% (9,88%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 4,5 \mu_{\text{B}}, 292 \text{ K}.$

### 3.2.45 Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]eisen(II) (41a)

**Methode A:** Eine Lösung von 0,31 g (0,41 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 5 mL Diethylether wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam 0,42 g (1,64 mmol) *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolin, gelöst in 5 mL Diethylether, hinzugefügt. Nach erfolgter Zugabe wird das Kältebad entfernt, damit die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht. Es bilden sich rote nadelförmige Kristalle, die isoliert und im Hochvakuum getrocknet werden.

**41a**

*Ausbeute:* 0,35 g (0,62 mmol, 76% der Th.).

**Methode B:** Eine Lösung von 0,41 g (0,60 mmol)  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 5 mL Diethylether wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,57 g (2,2 mmol) *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolin 8 mL Diethylether überschichtet. Diffusion führt zur Bildung von roten nadelförmigen Kristallen, welche abfiltriert, mit Diethylether von der anhaftenden Mutterlauge befreit und im Hochvakuum getrocknet werden.

*Ausbeute:* 0,51 g (0,90 mmol, 81% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $239^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1568 \text{ m}, 1494 \text{ m}, 1314 \text{ s}, 1278 \text{ m}, 1248 \text{ m}, 1112 \text{ s}, 1074 \text{ w}, 1040 \text{ w}, 1006 \text{ w}, 935 \text{ m}, 835 \text{ m br}, 818 \text{ m}, 804 \text{ w}, 788 \text{ s}, 742 \text{ m}, 666 \text{ m}, 646 \text{ w}, 634 \text{ w}, 572 \text{ w}, 532 \text{ w}$ .

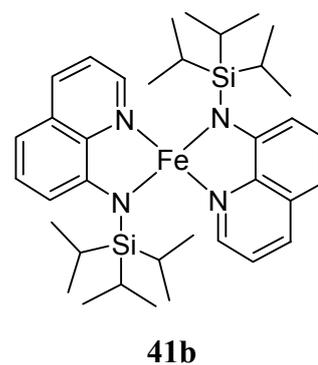
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 570 (\text{M}^+, 5\%), 555 ([\text{M} - \text{Me}]^+, 2\%), 513 ([\text{M} - t\text{Bu}]^+, 7\%), 258 ([\text{achSiMe}_2t\text{Bu}]^+, 19\%), 227 ([\text{Fe}(\text{achSi})]^+, 5\%), 201 ([\text{achSiMe}_2]^+, 100\%), 171 ([\text{achSi}]^+, 31\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{30}H_{42}FeN_4Si_2$  in Klammern;  $570,70 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 63,88% (63,14%), H: 7,18% (7,42%), N: 9,55% (9,82%).

*Paramagnetismus*:  $\mu_{\text{eff}} = 4,75 \mu_B$ , 294 K.

### 3.2.46 Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]eisen(II) (41b)

Eine Lösung von 0,59 g (1,96 mmol) *N*-Triisopropylsilyl-8-Aminochinolin in 10 mL Diethylether wird bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 0,36 g (0,49 mmol)  $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$  in 10 mL Diethylether getropft. Anschließend wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung erreicht Raumtemperatur. Danach wird weitere 17 Stunden gerührt. Nun wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte des Ausgangsvolumens reduziert. Es entstehen kleine rote Kristalle. Diese werden isoliert und im Vakuum getrocknet.



*Ausbeute*: 0,27 g (0,42 mmol, 43% der Th.).

*Schmelzpunkt*:  $132^\circ\text{C}$ .

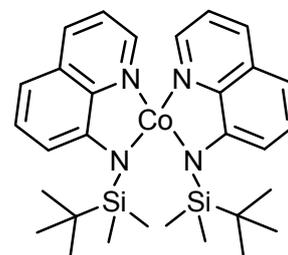
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1563 \text{ m}, 1508 \text{ w}, 1495 \text{ m}, 1311 \text{ s}, 1274 \text{ m}, 1222 \text{ w}, 1111 \text{ m}, 1074 \text{ w}, 1041 \text{ w}, 1012 \text{ w}, 927 \text{ m}, 881 \text{ m}, 818 \text{ s}, 789 \text{ m}, 755 \text{ m}, 741 \text{ m}, 670 \text{ w br}, 647 \text{ w}, 588 \text{ w}, 559 \text{ w}, 531 \text{ w}, 500 \text{ w}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 654 (M^+, 2\%), 611 ([M - iPr]^+, 2\%), 300 ([achiPr_3]^+, 28\%), 257 ([achiPr_2]^+, 100\%), 171 ([achSi]^+, 74\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $C_{36}H_{54}FeN_4Si_2$  in Klammern;  $651,95 \text{ g mol}^{-1}$ ):  
C: 65,99% (66,22%), H: 8,38% (8,34%), N: 8,23% (8,27%).

**3.2.47 Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (42a)**

Eine Lösung von 0,62 g (0,82 mmol)  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 5 mL Toluol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiert; nun wird tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0,73 g (2,82 mmol) *N-tert*-Butyldimethylsilyl-8-aminochinolin, gelöst in 4 mL Toluol, zu gegeben. Nach dem Entfernen des Kältebads wird ab dem Zeitpunkt des Erreichens der Raumtemperatur eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der resultierende braunorange Rückstand mit Hexan versetzt. Es entsteht ein unlöslicher Feststoff, dieser wird abfiltriert und mit wenig Hexan von der anhaftenden Mutterlösung befreit.

**42a**

*Ausbeute:* 0,61 g (1,07 mmol, 76% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $186^\circ\text{C}$ .

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1562 \text{ m}, 1494 \text{ m}, 1456 \text{ vs}, 1316 \text{ s}, 1280 \text{ m}, 1248 \text{ m}, 1114 \text{ s}, 1041 \text{ w}, 1006 \text{ w}, 938 \text{ m}, 833 \text{ m br}, 818 \text{ m}, 786 \text{ s}, 742 \text{ m}, 666 \text{ w}, 646 \text{ w}, 572 \text{ w}, 532 \text{ w}, 455 \text{ w}$ .

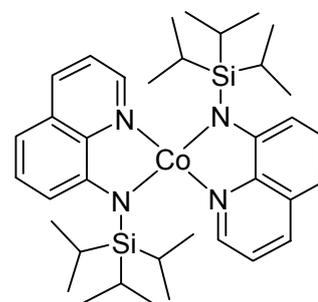
*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 574 (\text{M}^+, 18\%), 559 ([\text{M} - \text{Me}]^+, 2\%), 518 ([\text{M} - t\text{Bu}]^+, 27\%), 258 ([\text{achSiMe}_2t\text{Bu}]^+, 100\%), 230 ([\text{Co}(\text{achSi})]^+, 42\%), 201 ([\text{achSiMe}_2]^+, 92\%), 171 ([\text{achSi}]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{CoN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $573,79 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 65,40% (65,92%), H: 6,95% (8,30%), N: 8,45% (8,24%).

*Paramagnetismus:*  $\mu_{\text{eff}} = 4,26 \mu_{\text{B}}, 295 \text{ K}$ .

**3.2.48 Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (42b)**

Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird eine Lösung von 0,71 g (2,40 mmol) *N*-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin in 8 mL Diethylether zu einer Lösung von 0,46 g (0,60 mmol)  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  in 10 mL Diethylether getropft. Nach erfolgter Zugabe wird das Kältebad entfernt damit die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht. Die orangebraune Reaktionsmischung wird weitere 3 Stunden gerührt. Anschließend wird die Lösung bis zur be-

**42b**

ginnenden Kristallisation eingengt. Das braune mikrokristalline Pulver wird abfiltriert und mit wenig Diethylether gereinigt und im Vakuum getrocknet. Durch die Lagerung des Filtrats bei Raumtemperatur können braune plättchenförmige Einkristalle erhalten werden.

*Ausbeute:* 0,35 g (0,54 mmol, 45% der Th.).

*Schmelzpunkt:*  $233^{\circ}\text{C}$ .

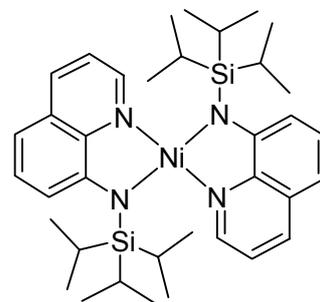
*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1566 \text{ m}, 1495 \text{ m}, 1363 \text{ m}, 1312 \text{ vs}, 1275 \text{ m}, 1222 \text{ w}, 1112 \text{ s}, 1075 \text{ w}, 1011 \text{ w}, 931 \text{ m}, 880 \text{ w}, 855 \text{ w}, 825 \text{ m}, 815 \text{ m}, 785 \text{ m}, 755 \text{ m}, 737 \text{ m}, 675 \text{ w}, 649 \text{ w}, 629 \text{ w}, 553 \text{ w}, 528 \text{ w}, 492 \text{ w}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 657 (\text{M}^+, 11\%), 614 ([\text{M} - i\text{Pr}]^+, 32\%), 570 ([\text{M} - 2i\text{Pr}]^+, 4\%), 357 ([\text{M} - \text{ach}i\text{Pr}_3]^+, 12\%), 300 ([\text{ach}i\text{Pr}_3]^+, 14\%), 257 ([\text{ach}i\text{Pr}_2]^+, 91\%), 171 ([\text{ach}i\text{Si}]^+, 100\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{CoN}_4\text{Si}_2$  in Klammern;  $655,95 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 60,97% (62,80%), H: 7,23% (7,38%), N: 9,68% (9,76%).

**3.2.49 Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]nickel(II) (43)**

0,46 g (1,54 mmol) *N*-Triisopropylsilyl-8-aminochinolin gelöst in 10 mL THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 1 mL einer 1,6 molaren *n*-BuLi-Lösung (in Hexan) lithiiert. Diese Lösung wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0,15 g (1,54 mmol)  $[\text{Cp}_2\text{Ni}]$  in 13 mL THF versetzt. Das Kältebad wird entfernt und nachdem die rotbraune Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hat, wird 12 Stunden gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen

**43**

Bestandteile der Reaktionsmischung erst mittels Kälte­destillation und dann im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 mL Diethylether versetzt und alle unlösliche Bestandteile durch Filtration über Kieselgur entfernt. Das Volumen des Filtrats wird auf die Hälfte reduziert. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  entstehen rotbraune Kristalle.

*Ausbeute:* 0,10 g (0,15 mmol, 21% der Th.).

*IR* (in Nujol zwischen KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1562 \text{ m}, 1508 \text{ m}, 1496 \text{ m}, 1365 \text{ m}, 1315 \text{ s}, 1280 \text{ m}, 1261 \text{ m}, 1224 \text{ w}, 1115 \text{ m}, 1096 \text{ m}, 1015 \text{ m}, 934 \text{ m}, 913 \text{ w}, 882 \text{ m}, 819 \text{ s}, 790 \text{ m}, 757 \text{ m}, 739 \text{ m}, 673 \text{ w}, 648 \text{ w}, 621 \text{ w}, 588 \text{ w}, 561 \text{ w}, 532 \text{ w}, 500 \text{ w}$ .

*MS* (DEI, rel. Intensität in Klammern):  $m/z = 656 (\text{M}^+, 5\%), 614 ([\text{M} - i\text{Pr}]^+, 4\%), 300 ([\text{ach}i\text{Pr}_3]^+, 22\%), 257 ([\text{ach}i\text{Pr}_2]^+, 100\%), 171 ([\text{achSi}]^+, 58\%)$ .

*Elementaranalyse* (berechnete Werte für  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{NiSi}_2$  in Klammern;  $657,71 \text{ g mol}^{-1}$ ): C: 62,82% (65,74%), H: 9,00% (8,28%), N: 7,48% (8,52%).

### 3.3 Kristallographische Arbeiten

Die Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen **1d**, **2**, **3a**, **3d**, **4**, **6a**, **6b**, **6c**, **6d**, **7**, **8**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18a**, **18b**, **18c**, **18d**, **19**, **21**, **22**, **23**, **24**, **25**, **26**, **27**, **28**, **29**, **30**, **31**, **33**, **34**, **35**, **36**, **37**, **39**, **40**, **41a**, **41b**, **42b** und **43** wurden von Dr. H. Görls vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller Universität Jena an einem NONIUS Kappa Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gemessen. Es wurde graphitmonochromatisierte Mo-K $\alpha$ Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 71,073$  pm verwendet. Zur Messung wurden die Kristalle im Inertgasstrom mit perfluoriertem Polyetheröl ummantelt und auf eine Glaskapillare montiert. Die Messung erfolgte im kühlenden Stickstoff-Strom bei etwa  $-80^\circ\text{C}$ . Die ermittelten Werte wurden auf Lorentz Polarisation und Absorptionseffekte hin überprüft und korrigiert <sup>[153,154]</sup>. Die erhaltenen Strukturdaten wurden mittels direkter Methoden (SHELXS <sup>[155]</sup>) und Differenzfouriersynthese gelöst und durch „full-matrix least squares“ Techniken gegen  $F_o^2$  verfeinert (SHELXL-97 <sup>[156]</sup>). Wenn nicht anders angegeben, können Einzelheiten wie Ortkoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, CB2 IEZ, UK (Fax: +44(0)1223/336033; Email: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter den angegebenen Hinterlegungsnummern (CCDC) angefordert werden (siehe Tabelle 34). Zur Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm ORTEP 3v2 <sup>[157]</sup> verwendet.

Tabelle 34: CCDC-Hinterlegungsnummern der bisher im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichten Verbindungen.

Verbindung	Hinterlegungsnummer	Verbindung	Hinterlegungsnummer
<b>1d</b>	676619	<b>23</b>	798045
<b>2</b>	609815	<b>25</b>	669029
<b>3a</b>	609816	<b>26</b>	669030
<b>3d</b>	736366	<b>27</b>	763997
<b>4</b>	609817	<b>28</b>	763998
<b>6a</b>	609820	<b>29</b>	763999
<b>6a·Hexan</b>	676620	<b>30</b>	763900
<b>6b</b>	676622	<b>33</b>	763994
<b>6c</b>	676621	<b>34</b>	672194
<b>6d</b>	676623	<b>35</b>	651242
<b>18a</b>	676624	<b>36</b>	651243
<b>18b</b>	676626	<b>37</b>	651244
<b>18c</b>	676625	<b>39</b>	672197
<b>18d</b>	736365	<b>40</b>	680529
<b>19</b>	798042	<b>41a</b>	680532
<b>21</b>	798041	<b>41b</b>	680533
<b>22</b>	798044	<b>42b</b>	680534

	<b>1d</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> MnN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> FeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	366,53	497,74	498,65
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,04 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,04	0,04 x 0,03 x 0,03
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
a [Å]	6,4898(3)	18,0321(6)	17,8671(7)
b [Å]	10,3387(6)	8,1985(3)	8,2359(3)
c [Å]	15,1982(8)	20,7467(8)	20,7118(8)
$\alpha$ [°]	93,801(2)	90	90
$\beta$ [°]	100,954(3)	111,769(2)	112,016(2)
$\gamma$ [°]	99,192(3)	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	983,38(9)	2848,4(2)	2825,5(2)
Z	2	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,238	1,161	1,172
Messbereich [°]	4,02 < 2 $\theta$ < 55,06	5,54 < 2 $\theta$ < 54,94	4,92 < 2 $\theta$ < 57,94
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	1,3	5,65	6,36
F(000)	388	1068	1072
Reflexe <sub>ges.</sub>	6965	9248	9318
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	2950	2660	2509
Reflexe <sub>unabh.</sub>	4448	3252	3240
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	248	146	146
R <sub>int.</sub>	0,0371	0,0477	0,0470
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1272	0,1026	0,0990
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0976	0,0541	0,0605
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0513	0,0396	0,0383
Gütefaktor s	1,013	1,024	1,008
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,277/-0,303	0,408/-0,479	0,330/-0,372

	<b>3d</b>	<b>4</b>	<b>6a</b>
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> FeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> CoN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	786,89	501,73	625,71
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,03	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Fdd2 (Nr. 43)	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [Å]	22,4134(8)	21,996(1)	8,4881(3)
b [Å]	37,359(2)	7,9336(5)	17,4027(7)
c [Å]	9,6921(5)	18,4995(8)	10,9503(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	118,653(3)	94,444(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	8115,7(6)	2832,9(3)	1612,7(1)
Z	8	4	2
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,288	1,176	1,288
Messbereich [°]	4,36 < 2θ < 54,96	4,76 < 2θ < 54,92	4,40 < 2θ < 54,94
μ [cm <sup>-1</sup> ]	4,7	7,07	11,58
F(000)	3296	1076	656
Reflexe <sub>ges.</sub>	14135	9689	6958
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2σ(I)]	3281	2539	2604
Reflexe <sub>unabh.</sub>	4559	3225	3698
Restains	1	0	0
Zahl der Parameter	249	141	159
R <sub>int.</sub>	0,0796	0,0373	0,0414
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,0851	0,0989	0,0954
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0848	0,0552	0,0737
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0428	0,0371	0,0395
Gütefaktor s	0,977	1,021	1,005
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,271/-0,232	0,326/-0,337	0,288/-0,459

	<b>6a·Hexan</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>
Summenformel	$C_{24}H_{42}Cl_2Fe_2N_4Si_2$ $\cdot C_6H_{14}$	$C_{30}H_{54}Cl_2Fe_2N_4Si_2$	$C_{28}H_{50}Cl_2Fe_2N_4Si_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	711,57	709,55	681,50
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,10 x 0,10 x 0,09	0,06 x 0,06 x 0,04	0,06 x 0,06 x 0,05
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [Å]	8,4163(7)	9,6409(4)	10,3393(5)
b [Å]	10,992(1)	11,7277(7)	11,7681(3)
c [Å]	11,033(1)	17,5459(9)	14,5255(7)
$\alpha$ [°]	112,081(5)	73,23(3)	90
$\beta$ [°]	99,969(6)	88,47(3)	99,333(2)
$\gamma$ [°]	94,411(6)	70,86(3)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	920,2(2)	1789,4(2)	1744,0(1)
Z	1	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,284	1,317	1,298
Messbereich [°]	5,70 < 2 $\theta$ < 54,82	4,84 < 2 $\theta$ < 54,92	4,48 < 2 $\theta$ < 54,92
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	10,23	10,52	10,77
F(000)	378	752	720
Reflexe <sub>ges.</sub>	6066	12389	12182
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	2902	5781	3025
Reflexe <sub>unabh.</sub>	4028	8068	3986
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	189	373	172
R <sub>int.</sub>	0,0319	0,0311	0,0463
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1018	0,1125	0,0977
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0758	0,0763	0,0589
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0431	0,0448	0,0373
Gütefaktor s	1.007	0,996	1,013
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,334/-0,422	0,814/-0,437	0,296/-0,375

	<b>6d</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> · 0,5 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	949,69	631,56	644,44
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,06 x 0,05	0,06 x 0,06 x 0,03	0,06 x 0,06 x 0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [Å]	20,0652(8)	8,4202(4)	8,4619(5)
b [Å]	14,6411(7)	16,9396(8)	16,947(1)
c [Å]	16,8566(6)	11,1832(6)	11,2471(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	104,800(3)	94,258(3)	96,091(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	4787,8(3)	1590,7(1)	1603,7(2)
Z	4	2	2
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,318	1,319	1,335
Messbereich [°]	4,60 < 2θ < 54,94	5,42 < 2θ < 54,96	6,04 < 2θ < 54,98
μ [cm <sup>-1</sup> ]	8,07	13,05	17,55
F(000)	1968	660	672
Reflexe <sub>ges.</sub>	16771	10221	9464
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2σ(I)]	3358	2743	2447
Reflexe <sub>unabh.</sub>	5453	3621	3627
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	272	159	159
R <sub>int.</sub>	0,0730	0,0833	0,0667
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1800	0,1428	0,1429
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1072	0,0750	0,0923
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0567	0,0522	0,0526
Gütefaktor s	1,019	1,066	1,020
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,894/-0,450	0,841/-0,907	2,072/-0,649

	10	11	12
Summenformel	$C_{32}H_{58}Cl_3LiMn_2N_4O_2Si_2$	$C_{28}H_{50}I_2Mn_2N_4Si_2$	$C_{26}H_{48}Mn_2N_4Si_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	810,17	862,58	582,74
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,04 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,04
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	9,2729(4)	9,2532(3)	8,5359(5)
b [Å]	12,6869(5)	11,9968(4)	10,0943(8)
c [Å]	18,4077(6)	15,864(5)	10,5794(9)
$\alpha$ [°]	89,399(2)	90	71,597(4)
$\beta$ [°]	88,142(2)	91,736(2)	83,794(4)
$\gamma$ [°]	75,013(2)	90	68,276(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	20908(1)	1760,4(1)	803,5(1)
Z	2	2	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,287	1,627	1,204
Messbereich [°]	6,62 < 2 $\theta$ < 54,74	6,08 < 2 $\theta$ < 54,92	6,52 < 2 $\theta$ < 55,04
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	8,84	25,62	8,8
F(000)	852	860	310
Reflexe <sub>ges.</sub>	14493	12175	5813
Reflexe <sub>beob.</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	5858	3302	2316
Reflexe <sub>unabh.</sub>	9385	4009	3649
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	425	178	154
R <sub>int.</sub>	0,0405	0,0349	0,0416
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1151	0,0673	0,1173
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1007	0,0412	0,1034
R <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0481	0,0283	0,0474
Gütefaktor s	0,973	0,991	0,998
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,452/-0,368	0,406/-0,792	0,349/-0,415

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Summenformel	$C_{26}H_{48}Fe_2N_4Si_2$	$C_{24}H_{40}BrMn_2N_4O_{0,5}Si_2$	$C_{30}H_{52}I_2Li_2N_4Si_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	584,56	638,57	792,62
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-140(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,05	0,04 x 0,04 x 0,03	0,04 x 0,04 x 0,04
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	7,7266(4)	12,630(3)	8,8869(4)
b [Å]	10,7291(4)	17,36984)	10,2309(4)
c [Å]	10,9554(5)	14,484(3)	11,178(4)
$\alpha$ [°]	115,830(2)	90	69,354(2)
$\beta$ [°]	91,942(2)	92,44(3)	75,380(2)
$\gamma$ [°]	104,267(2)	90	84,816(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	781,79(6)	3175(1)	919,82(6)
Z	1	4	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,242	1,336	1,431
Messbereich [°]	6,36 < 2 $\theta$ < 54,90	5,48 < 2 $\theta$ < 54,96	5,44 < 2 $\theta$ < 54,96
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	10,24	21,49	17,98
F(000)	312	1316	400
Reflexe <sub>ges.</sub>	5301	21185	6241
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	2849	4902	3579
Reflexe <sub>unabh.</sub>	3491	7236	4154
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	161	105	181
R <sub>int.</sub>	0,0223	0,0525	0,0229
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,0942	0,3648	0,0607
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0486	0,1608	0,0394
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0347	0,1205	0,0284
Gütefaktor s	1,003	1,113	0,978
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,288/-0,459	1,786/-2,323	0,534/-0,561

	16	17	18a
Summenformel	C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ·CH <sub>4</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> Si
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	664,88	720,25	347,14
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,03	0,05 x 0,02 x 0,02	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [Å]	21,4464(9)	9,9058(9)	16,8690(9)
b [Å]	9,6467(5)	10,5897(8)	13,2269(5)
c [Å]	18,2908(7)	14,828(2)	7,8214(5)
$\alpha$ [°]	90	84,422(5)	90
$\beta$ [°]	103,411(3)	79,604(5)	100,908(3)
$\gamma$ [°]	90	89,995(6)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3680,9(3)	1522,4(2)	1713,6(2)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,200	1,571	1,346
Messbereich [°]	4,98 < 2 $\theta$ < 55,06	4,18 < 2 $\theta$ < 54,98	3,94 < 2 $\theta$ < 55,02
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	7,76	14,75	12,48
F(000)	1424	736	720
Reflexe <sub>ges.</sub>	12574	9792	11398
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	1995	4162	2832
Reflexe <sub>unabh.</sub>	4233	6536	3899
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	188	377	168
R <sub>int.</sub>	0,1257	0,0484	0,0497
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1451	0,1465	0,1171
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1629	0,1060	0,0755
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0571	0,0558	0,0473h
Gütefaktor s	0,943	1,014	1,013
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,370/-0,380	0,487/-0,564	0,593/-0,374

	<b>18b</b>	<b>18c</b>	<b>18d</b>
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> Si	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> Si	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> FeN <sub>2</sub> Si·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	389,22	375,19	506,36
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,06 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,02	0,06 x 0,04 x 0,03
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [Å]	17,762(2)	7,2991(5)	9,0029(4)
b [Å]	7,6925(5)	8,0232(5)	18,7006(7)
c [Å]	15,805(1)	17,741(1)	15,8979(4)
$\alpha$ [°]	90	81,560(5)	90
$\beta$ [°]	112,645(3)	80,001(4)	91,290(2)
$\gamma$ [°]	90	64,211(4)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1992,9(3)	918,3(1)	2675,9(2)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,297	1,357	1,398
Messbereich [°]	5,88 < 2 $\theta$ < 54,9	5,66 < 2 $\theta$ < 54,92	5,12 < 2 $\theta$ < 54,94
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	10,81	11,7	8,32
F(000)	816	392	1168
Reflexe <sub>ges.</sub>	12798	5715	1785
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	3588	3280	4170
Reflexe <sub>unabh.</sub>	4424	3947	6082
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	196	187	315
R <sub>int.</sub>	0,0358	0,0268	0,0601
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1048	0,1182	0,1155
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0516	0,0588	0,0836
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0372	0,0444	0,0454
Gütefaktor s	1,074	1,002	1,008
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,364/-0,384	0,918/-0,776	0,555/-0,431

	19	21	22
Summenformel	$C_{72}H_{64}Cl_2Fe_4N_8OP_4 \cdot 4(C_4H_8O)$	$C_{30}H_{40}Cl_2Fe_2N_5PSi_2 \cdot C_4H_8O$	$C_{36}H_{34}Cl_4Fe_2N_4O_2P_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1763,91	812,52	870,11
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,06 x 0,06	0,06 x 0,06 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,03
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a (Nr. 88)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 <sub>1</sub> n (Nr. 14)
a [Å]	17,2104(4)	11,4040(5)	12,9227(7)
b [Å]	17,2104(4)	13,0271(6)	11,6608(7)
c [Å]	34,3545(8)	14,3238(5)	13,7635(7)
$\alpha$ [°]	90	100,878(3)	90
$\beta$ [°]	90	105,210(2)	113,760(3)
$\gamma$ [°]	90	100,136(2)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	10175,7(4)	1958,6(1)	1898,2(2)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,151	1,378	1,522
Messbereich [°]	4,1 < 2 $\theta$ < 54,96	3,28 < 2 $\theta$ < 55	5,06 < 2 $\theta$ < 55
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	7,21	10,13	11,69
F(000)	3672	848	888
Reflexe <sub>ges.</sub>	34376	13406	12552
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	4177	5344	2737
Reflexe <sub>unabh.</sub>	5822	8860	4326
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	246	430	230
R <sub>int.</sub>	0,0533	0,0392	0,0746
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,2307	0,1277	0,1047
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0938	0,1115	0,0945
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0665	0,0511	0,0443
Gütefaktor s	1,031	1,006	0,998
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	1,043/-0,498	0,424/-0,420	0,424/-0,366

	23	24	25
Summenformel	$C_{48}H_{44}Cl_2Fe_3N_8Si_2 \cdot 1,25 (C_4H_8O)$	$C_{60}H_{76}Fe_2N_6P_2Si_4 \cdot 2 (C_4H_{10}O)$	$C_8H_{14}N_2Ni$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1117,67	1315,51	196,92
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,05	0,06 x 0,05 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
a [Å]	29,0168(6)	25,8192(6)	12,8428(4)
b [Å]	14,3573(2)	12,0594(4)	7,2276(4)
c [Å]	29,3947(7)	25,1325(6)	18,9577(9)
α [°]	90	90	90
β [°]	110,805(1)	112,091(2)	91,159(3)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	11447,4(4)	7250,9(3)	1759,3(1)
Z	8	4	8
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,297	1,205	1,487
Messbereich [°]	5,26 < 2θ < 54,94	4,42 < 2θ < 55	3,18 < 2θ < 54,98
μ [cm <sup>-1</sup> ]	9,29	5,55	21,42
F(000)	4624	2800	832
Reflexe <sub>ges.</sub>	30551	24662	11960
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2σ(I)]	8336	5482	2642
Reflexe <sub>unabh.</sub>	12827	8312	4008
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	592	387	203
R <sub>int.</sub>	0,0564	0,0749	0,0668
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,2223	0,1057	0,2633
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1211	0,0897	0,1266
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0734	0,0449	0,0880
Gütefaktor s	1,021	1,001	1,051
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	1,087/-0,647	0,313/-0,352	2,168/-1,377

	26	27	28
Summenformel	$C_{72}H_{68}N_8NiP_4 \cdot 1,5 (C_4H_8O)$	$C_{36}H_{60}Fe_2N_8Si_4 \cdot 2 (C_4H_{10}O)$	$C_{36}H_{60}N_8Si_4Zn_2 \cdot 2 (C_4H_{10}O)$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	1332,06	977,22	996,26
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,04	0,06 x 0,06 x 0,04
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2/c (Nr. 13)	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
a [Å]	26,9743(4)	14,9801(4)	14,9743(5)
b [Å]	11,7894(1)	19,5413(9)	19,5528(4)
c [Å]	25,1820(4)	18,3671(7)	18,3648(6)
α [°]	90	90	90
β [°]	116,626(1)	96,335(2)	96,619(1)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	7158,9(2)	5343,8(3)	5341,2(3)
Z	4	4	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,236	1,215	1,239
Messbereich [°]	3,46 < 2θ < 54,82	3,94 < 2θ < 54,98	4,72 < 2θ < 54,98
μ [cm <sup>-1</sup> ]	4,11	6,74	10,29
F(000)	2800	2096	2128
Reflexe <sub>ges.</sub>	81216	18112	18677
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2σ(I)]	11459	4248	4726
Reflexe <sub>unabh.</sub>	16214	6114	6110
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	843	279	279
R <sub>int.</sub>	0,0720	0,0596	0,0446
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1667	0,1019	0,0828
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0925	0,0794	0,0542
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0577	0,0421	0,0330
Gütefaktor s	1,021	1,010	1,015
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	1,091/-0,475	0,314/-0,450	0,372/-0,527

	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
Summenformel	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>6</sub> · 2 (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> FeN <sub>6</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O· 0,25 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub>
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	930,82	542,98	448,31
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,06 x 0,06 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,05	0,06 x 0,06 x 0,04
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
a [Å]	12,0971(4)	30,2251(9)	8,7860(2)
b [Å]	16,2760(7)	8,8782(3)	27,5141(9)
c [Å]	14,8301(6)	21,7397(5)	9,2461(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	111,581(2)	104,50(2)	113,754(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2715,2(2)	5647,8(3)	2045,8(1)
Z	2	8	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,139	1,277	1,456
Messbereich [°]	5 < 2θ < 54,96	5,94 < 2θ < 54,96	2,96 < 2θ < 54,94
μ [cm <sup>-1</sup> ]	5,73	5,67	7,62
F(000)	984	2292	928
Reflexe <sub>ges.</sub>	17679	18457	12410
Reflexe <sub>beob.</sub> [I>2σ(I)]	4549	4765	3240
Reflexe <sub>unabh.</sub>	6137	6433	4651
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	337	337	280
R <sub>int.</sub>	0,0532	0,0397	0,0718
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,2334	0,1769	0,1252
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0918	0,0770	0,0901
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0,0671	0,0536	0,0517
Gütefaktor s	1,002	1,027	1,011
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	1,134/-0,552	1,330/-0,451	0,525/-0,536

	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
Summenformel	$[\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{FeN}_6]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_6\text{Si}_4$	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{Si}_4\text{Zn}_2$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	695,11	718,82	737,86
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,04 x 0,04	0,06 x 0,06 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,05
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [ $\text{\AA}$ ]	9,4237(9)	8,7609(4)	8,7735(3)
b [ $\text{\AA}$ ]	14,2953(9)	9,6500(5)	9,6227(4)
c [ $\text{\AA}$ ]	11,4918(6)	11,7060(5)	11,6784(5)
$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	90	74,826(3)	74,740(2)
$\beta$ [ $^{\circ}$ ]	94,186(5)	85,188(3)	85,135(2)
$\gamma$ [ $^{\circ}$ ]	90	72,732(2)	72,461(2)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1544,0(2)	912,08(7)	906,95(6)
Z	2	1	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1,495	1,309	1,351
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$4,56 < 2\theta < 54,92$	$5,06 < 2\theta < 54,92$	$4,58 < 2\theta < 54,9$
$\mu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	10,35	9,55	14,83
F(000)	708	380	388
Reflexe <sub>ges.</sub>	10594	6260	6250
Reflexe <sub>beob.</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2325	3312	3420
Reflexe <sub>unabh.</sub>	3526	4054	3876
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	178	194	200
$R_{\text{int.}}$	0,0627	0,0240	0,0230
$wR_2$ (alle Daten, $F^2$ )	0,1679	0,0906	0,0764
$R_1$ (alle Daten)	0,1029	0,0488	0,0380
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0,0585	0,0348	0,0304
Gütefaktor s	1,042	1,033	1,020
Restelektronendichte [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	1,058/-0,431	0,384/-0,449	0,288/-0,411

	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>39</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Zn	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Ni	C <sub>108</sub> H <sub>84</sub> N <sub>24</sub> Fe <sub>6</sub> · 5 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	351,70	345,04	2423,69
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,04 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,02
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	I4 <sub>1</sub> /a (Nr. 88)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	C2/c (Nr. 15)
a [Å]	15,2955(4)	6,7065(3)	14,2276(3)
b [Å]	15,2955(4)	9,7614(5)	29,8008(6)
c [Å]	13,2066(3)	10,4571(4)	27,8578(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90,812(3)	100,041(1)
γ [°]	90	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	3089,7(1)	684,50(5)	11630,6(4)
Z	8	2	4
ρ <sub>ber.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,512	1,674	1,384
Messbereich [°]	6,7 < 2θ < 54,94	7,18 < 2θ < 54,88	5,22 < 2θ < 54,92
μ [cm <sup>-1</sup> ]	15,93	14,21	7,95
F(000)	1440	356	5064
Reflexe <sub>ges.</sub>	10322	4441	37409
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2σ(I)]	1542	1269	8045
Reflexe <sub>unabh.</sub>	174	1551	13275
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	110	134	751
R <sub>int.</sub>	0,0311	0,0318	0,0720
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,0729	0,0866	0,1422
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,0332	0,0415	0,1129
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0,0261	0,0307	0,0554
Gütefaktor s	1,022	1,041	0,988
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	0,379/-0,274	0,318/-0,458	1,103/-0,511

	<b>40</b>	<b>41a</b>	<b>41b</b>
Summenformel	$C_{30}H_{42}CrN_4Si_2$	$C_{30}H_{42}FeN_4Si_2$	$C_{36}H_{54}FeN_4Si_2$
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	566,86	570,71	654,86
Temperatur [°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,04 x 0,04 x 0,04	0,07 x 0,07 x 0,04	0,06 x 0,05 x 0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/2 (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	19,4479(9)	19,070(1)	12,3592(6)
b [Å]	7,7577(6)	8,1495(5)	17,7611(4)
c [Å]	20,6124(9)	20,102(1)	18,3606(7)
$\alpha$ [°]	90	90	69,129(2)
$\beta$ [°]	104,565(4)	103,802(3)	71,648(2)
$\gamma$ [°]	90	90	85,516(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	3009,9(3)	3033,9(3)	3571,8(2)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1,251	1,249	1,218
Messbereich [°]	6,66 < 2 $\theta$ < 54,98	4,40 < 2 $\theta$ < 54,94	4,18 < 2 $\theta$ < 54,92
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	4,85	6,01	5,19
F(000)	1208	1216	1408
Reflexe <sub>ges.</sub>	9274	9942	23855
Reflexe <sub>beob.</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	2275	2503	9757
Reflexe <sub>unabh.</sub>	3434	3463	15873
Restains	0	0	0
Zahl der Parameter	173	173	775
R <sub>int.</sub>	0,0678	0,0758	0,0455
wR <sub>2</sub> (alle Daten, F <sup>2</sup> )	0,1459	0,1237	0,1266
R <sub>1</sub> (alle Daten)	0,1033	0,0776	0,1165
R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0540	0,0468	0,0563
Gütefaktor s	0,994	1,030	1,004
Restelektronendichte [e Å <sup>3</sup> ]	1,217/-0,471	0,314/-0,507	0,360/-0,339

	<b>42b</b>	<b>43</b>
Summenformel	$C_{36}H_{54}CoN_4Si_2$	$C_{36}H_{54}N_4NiSi_2$
Molmasse [ $g\ mol^{-1}$ ]	657,94	657,72
Temperatur [ $^{\circ}C$ ]	-90(2)	-90(2)
Kristallabmessungen [mm]	0,05 x 0,05 x 0,04	0,04 x 0,04 x 0,04
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2/n (Nr. 13)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [ $\text{\AA}$ ]	20,9401(8)	12,3062(5)
b [ $\text{\AA}$ ]	8,8973(2)	17,7015(5)
c [ $\text{\AA}$ ]	21,3944(9)	18,4194(6)
$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	90	68,956(2)
$\beta$ [ $^{\circ}$ ]	117,117(1)	72,025(2)
$\gamma$ [ $^{\circ}$ ]	90	85,540(2)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	3547,8(2)	3559,6(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [ $g\ cm^{-3}$ ]	1,232	1,227
Messbereich [ $^{\circ}$ ]	$2,26 < 2\theta < 54,94$	$3,94 < 2\theta < 54,92$
$\mu$ [ $cm^{-1}$ ]	5,81	6,42
F(000)	1412	1416
Reflexe <sub>ges.</sub>	23357	25470
Reflexe <sub>beob.</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5583	12031
Reflexe <sub>unabh.</sub>	8112	15935
Restains	0	0
Zahl der Parameter	389	799
$R_{\text{int.}}$	0,0569	0,0338
w $R_2$ (alle Daten, $F^2$ )	0,1076	0,1240
$R_1$ (alle Daten)		0,0727
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0,0436	0,0475
Gütefaktor s	1,019	1,030
Restelektronendichte [ $e\ \text{\AA}^{-3}$ ]	0,316/-0,377	0,500/-0,424

## 4 Zusammenfassung

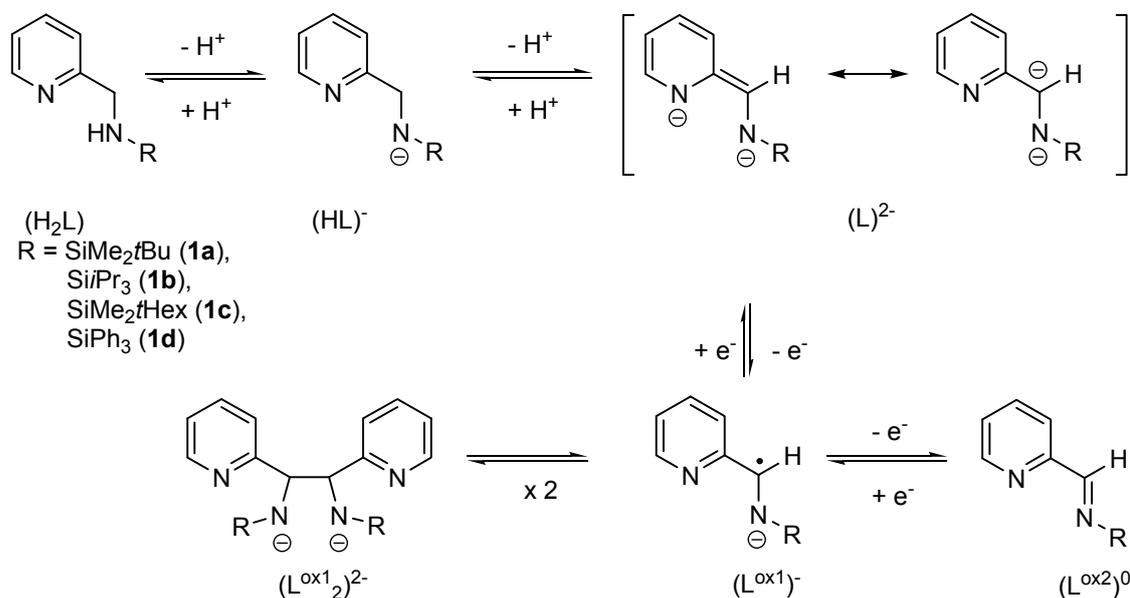


Abbildung 116: Mögliche Deprotonierungsschritte und Redoxreaktionen des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems.

Deprotonierungs- und Redoxreaktionen am 2-Pyridylmethylamin und Bis(2-pyridylmethyl)amin führen zu einem unübersichtlichen Produktspektrum, das unter anderem die Bildung des 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl)pyrazins und des 2,3,5,6-Tetra-(2-pyridyl)piperazyls umfasst. Die Einführung eines *N*-gebundenen Triorganylsilyl- oder Diphenylphosphanyl-Substituenten führt dagegen zu einer übersichtlicheren Produktverteilung und ermöglicht damit die genaue Untersuchung der Redoxchemie des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems. In dieser Arbeit wurde der *tert*-Butyldimethylsilyl- (**a**), der Triisopropylsilyl- (**b**), der *tert*-Hexyldimethylsilyl- (**c**), der Triphenylsilyl- (**d**) und der Diphenylphosphanyl-Substituent (**e**) aufgrund der unterschiedlichen Kristallisationseigenschaften (**a-d**) und des Koordinationsverhaltens (**e**) gewählt. Die Deprotonierung des *N*-(Triorganyl)silyl- und *N*-Diphenylphosphanyl-substituierten 2-Pyridylmethylamins (**1a-e**) führt zum Anion  $(HL)^-$ . Nach einer weiteren Deprotonierung an der Methylengruppe liegt das Dianion  $(L)^{2-}$  vor (siehe Abbildung 116). Über einem ersten Einelektronen-Oxidationsschritt resultiert das Radikalanion  $(L^{\text{ox}1})^-$ , dessen Dimerisierung zur Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung und damit zum Dianion  $(L^{\text{ox}1})_2^{2-}$  führt. Durch einen weiteren Einelektronen-Oxidationsschritt resultiert das neutrale Imin  $(L^{\text{ox}2})^0$ . Die Synthese des C-C-gekuppelten Liganden (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Di(2-pyridyl)-1,2-diaminoethan

gelingt mittels Dimethylzink. Durch Umsetzung mit Acetamid wird die protonierte Spezies ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) freigesetzt (siehe Abbildung 117). Die Synthese eines homobimetallischen Übergangsmetallkomplexes mit geringem Metall-Metall-Abstand durch Transaminierung oder Metallierung von ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) mit Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Bis(mesityl)-eisen(II) gelang jedoch nicht.

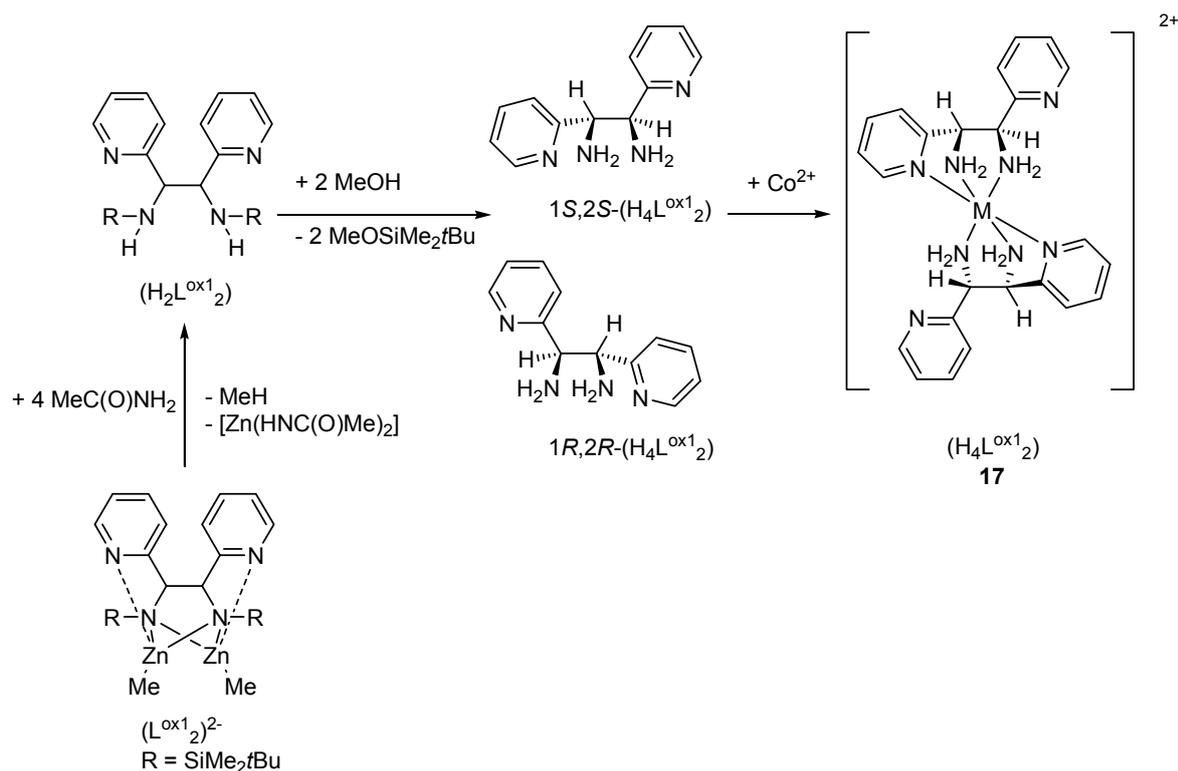


Abbildung 117: Protolyse des (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)- Racemats des zweikernigen Zinkkomplexes Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethan mit Acetamid unter Freisetzung des C-C-gekuppelten Liganden ( $\text{H}_2\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) und die anschließende Alkohololyse zum (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ). Durch Komplexierung von Kobalt(II)chlorid bildet sich die Verbindung [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (**17**).

Die N-Si-Bindung des (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-*N,N'*-1,2-Dipyridyl-di(*tert*-butyldimethylsilylamino)ethans wird durch Alkohololyse mit Methanol gespalten und es entsteht der vierzählige, ebenfalls als Racemat vorliegende Ligand (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-1,2-Dipyridyl-1,2-diaminoethan ( $\text{H}_4\text{L}^{\text{ox}1}_2$ ) (siehe Abbildung 117). In Gegenwart von Kobalt(II)chlorid wird der Komplex [Bis(1,2-dipyridyl-1,2-diaminoethan)kobalt(II)]-tetrachlorokobaltat(II) (**17**) gebildet. In Ermangelung der sterisch anspruchsvollen Silylsubstituenten, welche die Kobalt(II)-Ionen in die tetraedrische Koordinationsumgebung zwingen, ist das Kobaltzentrum in Verbindung **17** oktaedrisch koordiniert.

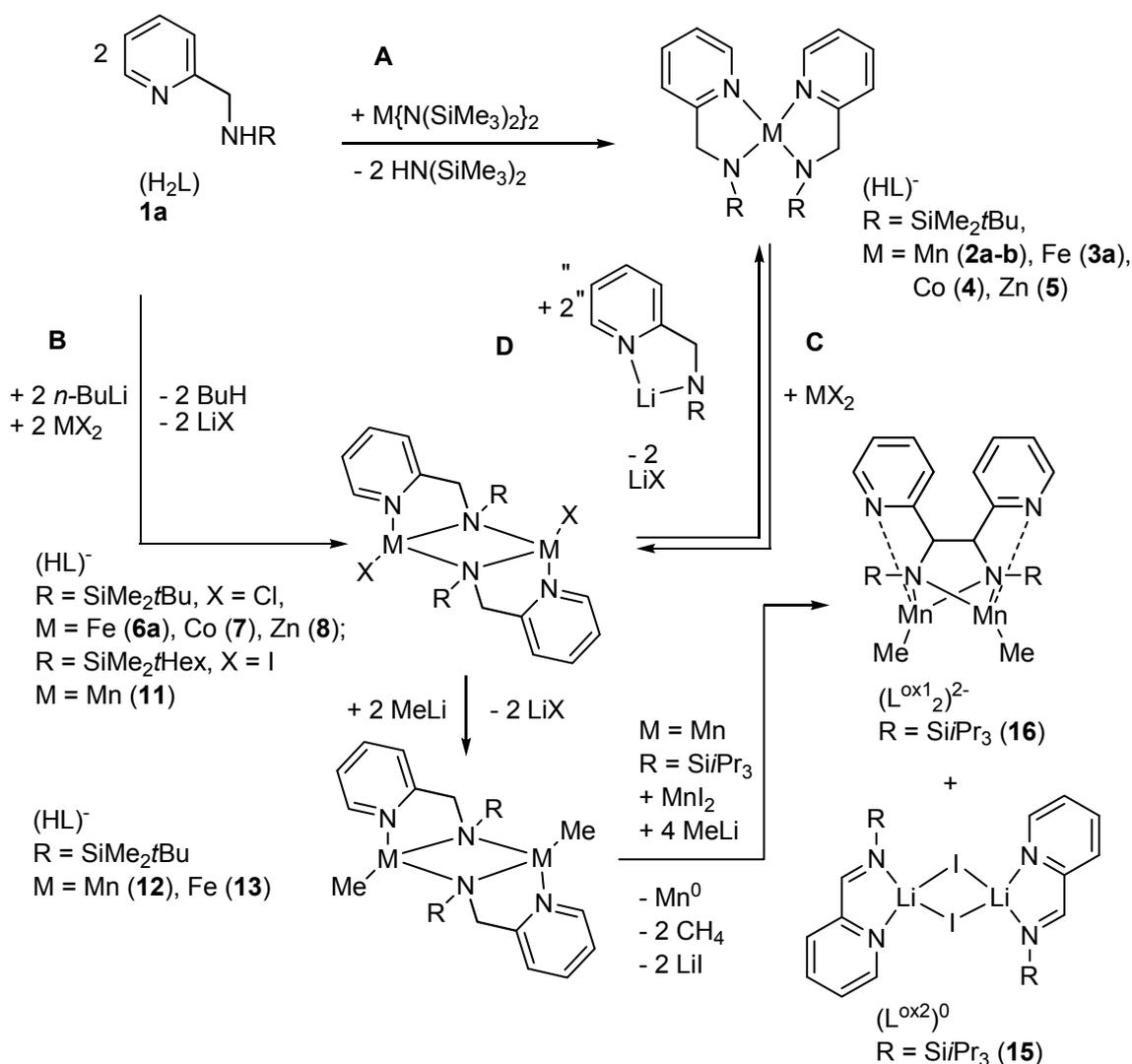


Abbildung 118: Synthesemethoden zur Darstellung von homo- und heteroleptischen 3d-Metallkomplexen mit den (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-Liganden (HL). Funktionalisierung der Halogenidsubstituenten und oxidative C-C-Kupplung mittels des *in situ* erzeugten  $\alpha$ -Komplexes Lithiumtetramethylmanganat(II).

Die homoleptischen Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido]-Verbindungen der späten 3d-Metalle können im Fall des zweiwertigen Mangans, Eisens, Kobalts und Zinks durch Transaminierung mit den entsprechenden Bis(trimethylsilyl)amido-Verbindungen dargestellt werden (siehe Syntheseweg A in Abbildung 118). Eine andere Synthesemöglichkeit ergibt sich durch Salzmetathese zwischen den entsprechenden Übergangsmetallhalogeniden und den lithiierten Liganden **1a-c**. Dies entspricht der in Abbildung 118 gezeigten Syntheseroute B. So konnten mit dem Liganden **1a** die zweikernigen Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-metall(II)chlorid]-Komplexe des Eisens (**6a**), Kobalts (**7**) und Zinks (**8**) isoliert werden. Die Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Lithium-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid führt zu homolepti-

schen Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid-Komplexen des zweiwertigen Eisens (**3a**), Kobalts (**4**) und Zinks (**5**). Diese Synthesemöglichkeit ist mit dem Syntheseweg **D** in Abbildung 118 beschrieben. Setzt man die einkernigen Verbindungen **3a**, **4** und **5** mit den entsprechenden Metall(II)chloriden um, dann erhält man über einen Lithiumchlorid-freien Weg ebenfalls die heteroleptischen Koordinationsverbindungen **6a**, **7** und **8** (siehe Syntheseweg **C** in Abbildung 118). Bei der Darstellung des Mangan-Komplexes **2** konnte als Zwischenstufe das dimere Lithiumchlorid-Addukt Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)chlorid]-lithiumchlorid-bis(tetrahydrofuran-*O*) (**10**) isoliert werden. Aus der Salzmetathese zwischen dem lithiierten Liganden **1c** und Mangan(II)iodid resultiert, trotz der Syntheseführung in THF, das lösungsmittelfreie Zwischenprodukt Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-hexyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] (**11**). Die *in situ*, nach Syntheseweg **C**, ausgehend von Komplex **2** und Mangan(II)iodid in Diethylether erzeugte Koordinationsverbindung Bis[(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido-mangan(II)iodid] reagiert mit zwei Äquivalenten Methyllithium zu dem Organometallkomplex Bis[methylmangan-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**12**). Wird Verbindung **6a** als Ausgangsverbindung gewählt erhält man das Produkt Bis[methyleisen-(2-pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amid] (**13**). Bei dieser Reaktion muss jedoch ein Äquivalent Lithiumtetramethylferrat(II) zugegen sein. Die oxidative C-C-Kupplung des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems konnte schließlich ausgehend vom dimeren *N*-Triisopropylsilyl-Derivat des Organometallkomplexes **12** unter Einsatz des  $\delta^+$ -Komplexes Lithiumtetramethylmanganat(II) erreicht werden. Die Umsetzung der einkernigen Mangan(II)-Verbindung **2b** mit zwei Äquivalenten Mangan(II)iodid und sechs Äquivalenten Methyllithium führt zum (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-Bis(methylmangan)-1,2-bis(triisopropylsilylamido)-1,2-dipyridylethan (**16**). Aus der Reaktionsmischung konnte ebenfalls das dimere Lithiumiodid-Addukt Bis[(2-pyridylmethyliden)(triisopropylsilyl)amin-lithiumiodid] (**15**) isoliert werden. Eine Möglichkeit, die zur Bildung von **15** führen könnte, stellt die Übertragung eines weiteren Elektrons auf das Manganzentrum dar. Das Elektron könnte aus dem bei der C-C-Kupplung auftretenden Radikalanionen ( $L^{ox1}$ )<sup>-</sup> (siehe Abbildung 116) stammen und unter Bildung des in Verbindung **15** vorliegenden Iminliganden ( $L^{ox2}$ )<sup>0</sup> übertragen werden.

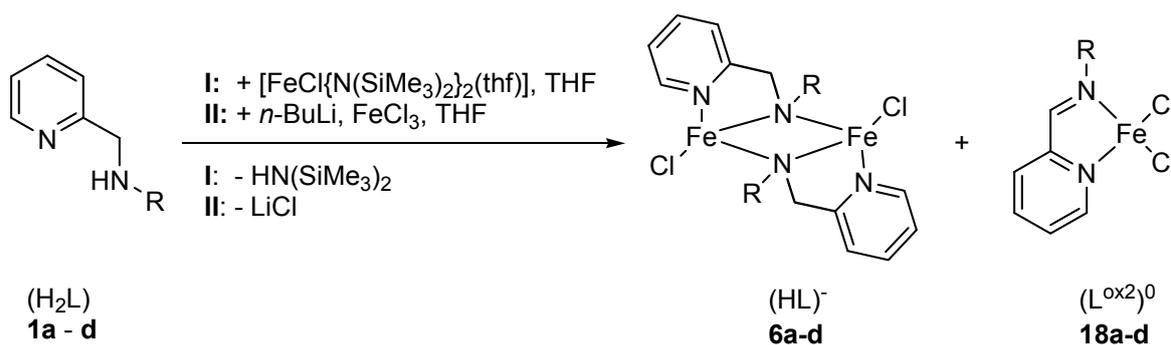


Abbildung 119: Oxidation der (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amine **1a-d** durch Eisen(III)-Verbindungen: Syntheseweg **I** besteht in der Umsetzung mit  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ , Synthesemethode **II** beinhaltet die Umsetzung der lithiierten Liganden **1a-d** mit Eisen(III)chlorid.

Die Liganden **1a-d** reagieren mit der Eisen(III)-Verbindung  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  unter Deprotonierung zum Amid  $(\text{HL})^-$  sowie unter Oxidation des Ligandensystems zum Imin  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  (siehe Abbildung 119, Syntheseweg **I**). Sowohl die Amid-Spezies  $(\text{HL})^-$  als auch die oxidierte Form  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  können am zweiwertigen Eisen koordiniert als Bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amido-eisen(II)chlorid] **6a-d** und (2-Pyridylmethyliden)(triorganylsilyl)amin-eisen(II)dichlorid **18a-d** isoliert werden. Eine weitere Synthesemöglichkeit (**II**) besteht in der Salzmetathese zwischen den lithiierten (2-Pyridylmethyl)(triorganylsilyl)aminen **1a-c** und Eisen(III)chlorid. Im Verlauf der nach Syntheseweg **I** und **II** ablaufenden Reaktionen werden die eingesetzten Eisen(III)-Ionen zum zweiwertigen Eisen reduziert.

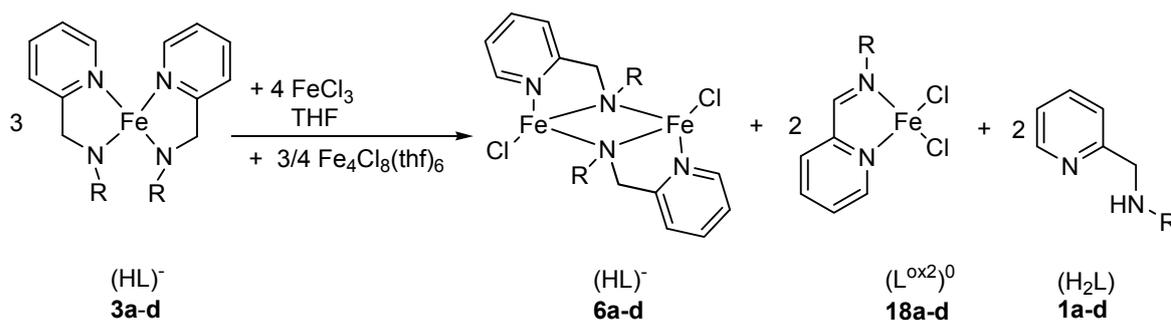


Abbildung 120: Oxidation des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems durch Umsetzung der homoleptischen Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amide] **3a-d** mit Eisen(III)chlorid (Syntheseweg **III**).

Ein dritter Syntheseweg (**III**) eröffnet sich über die Umsetzung der homoleptischen Eisen(II)-bis[(2-pyridylmethyl)(triorganylsilyl)amid]-Komplexe **3a-d** mit Eisen(III)chlorid (siehe Abbildung 120). Die einkernigen Eisen(II)-Verbindungen **3a-d** können nach der in Abbildung 118 gezeigten Synthesemethode **A** ausgehend von Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] und den entsprechenden Aminen **1a-d** dargestellt werden, wobei die

Komplexe **3b-c** *in situ* erzeugt wurden. Neben den Koordinationsverbindungen **6a-d** und **18a-d** wurde der Eisen(II)-Cluster  $\text{Fe}_4\text{Cl}_8(\text{thf})_6$  als Produkt isoliert und kristallographisch identifiziert. Auch bei den nach Synthesemethode **III** durchgeführten Umsetzungen wird der in **3a-d** vorliegende Amid-Ligand  $(\text{HL})^-$  teilweise zum Imin-Liganden  $(\text{L}^{\text{ox}2})^0$  oxidiert und ebenfalls eine Reduktion der eingesetzten Eisen(III)-Ionen zum zweiwertigen Eisen beobachtet. Die bei den beschriebenen Reaktionen **I-III** freiwerdenden Protonen können von der Amid-Form der Liganden  $(\text{HL})^-$  unter Bildung der neutralen Amine **1a-d** ( $\text{H}_2\text{L}$ ) aufgenommen werden.

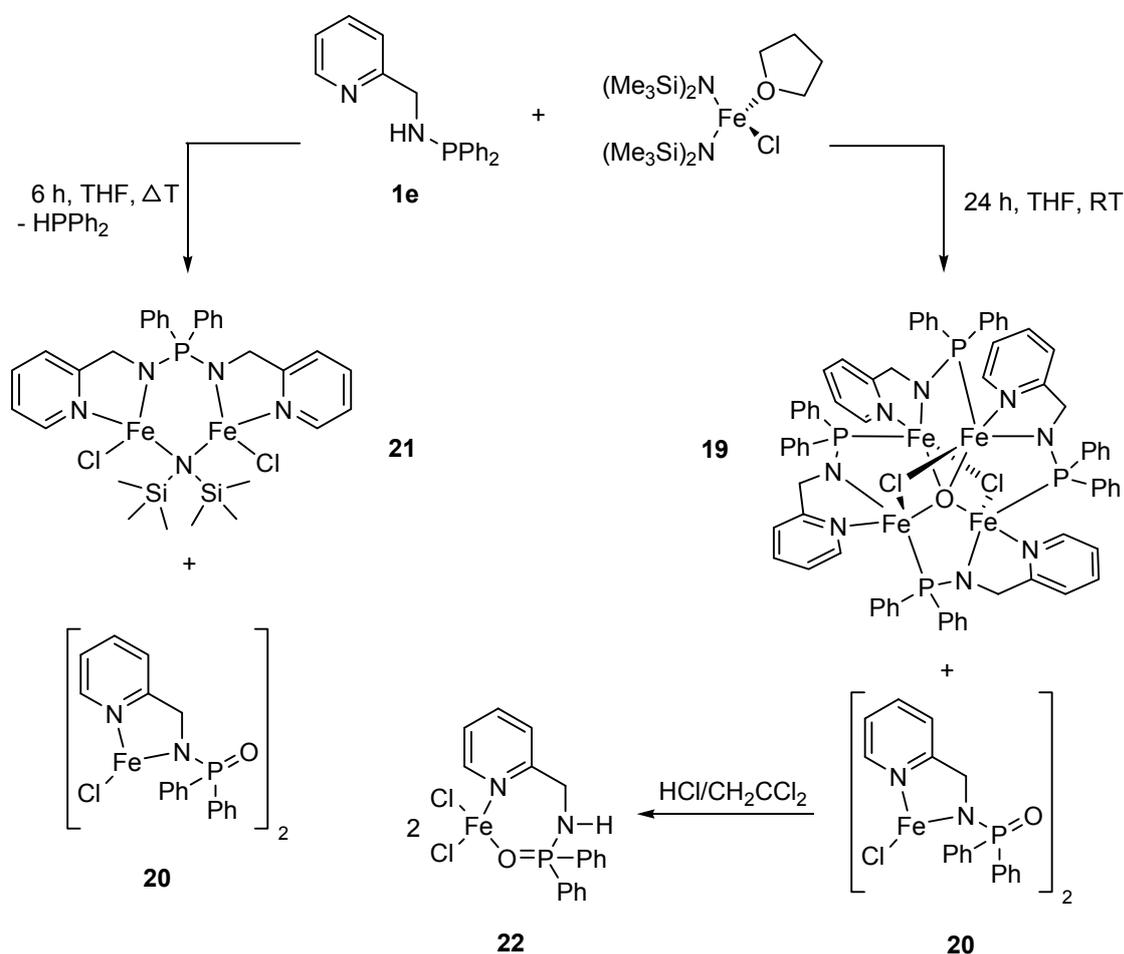


Abbildung 121: Temperaturabhängige Reaktion des Liganden *N*-Diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin (**1e**) mit  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$ . Bildung von *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)-dichlorid (**22**) durch die Addition eines Moleküls Chlorwasserstoff an *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (**20**).

Der Ligand *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1e**) bietet gegenüber den *N*-silylsubstituierten Derivaten durch das weichere Phosphoratom eine zusätzliche Koordi-

nationsstelle. Bei der Umsetzung von  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  mit **1e** im Lösungsmittel THF werden abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte isoliert. Im siedenden THF wird die zweikernige Eisen(II)-Verbindung  $[\text{Fe}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{amp})_2\}\text{Cl}_2\{\mu_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  (**21**) erhalten. Wird die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt, lässt sich die Eisen(II)-Verbindung  $[\text{Fe}_4(\text{ampPPh}_2)_4\text{Cl}_2(\mu_4\text{-O})]$  (**19**) isolieren (siehe Abbildung 121). Im Zentrum der vier tetraedrisch angeordneten Eisen(II)-Ionen befindet sich ein Oxidion. Als Sauerstoffquelle könnte das im Edukt  $[\text{FeCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})]$  am Eisen(III)-Zentrum koordinierte THF-Molekül oder ein aus dem Lösungsmittel stammendes THF-Molekül dienen. Neben den Verbindungen **19** und **21** konnte als weiteres Reaktionsprodukt der dimere Eisen(II)-Komplex *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamido-eisen(II)chlorid (**20**) sowohl bei der Reaktionsführung bei Raumtemperatur als auch im siedenden THF nachgewiesen werden. Die Abstraktion eines Moleküls Chlorwasserstoff durch **20** aus dem Lösungsmittel Methylchlorid führt, wie in Abbildung 121 gezeigt, zum *N*-(Diphenylphosphoryl)-2-pyridylmethylamino-eisen(II)dichlorid (**22**).

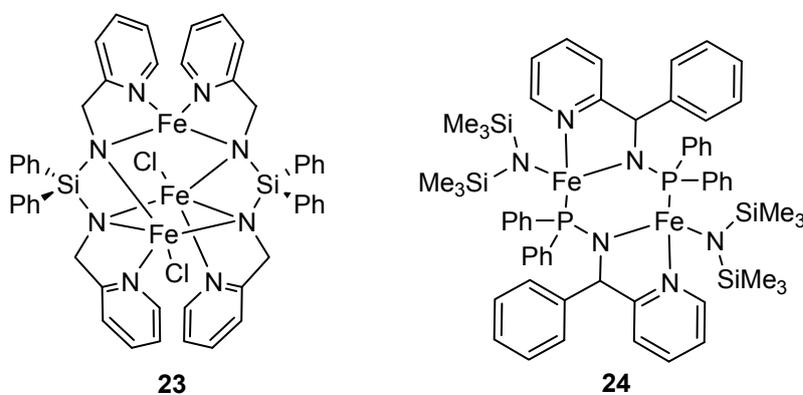


Abbildung 122: Struktur der Eisen(II)-Verbindungen  $[\text{Fe}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{amp})_2\}_2\text{Cl}_2]$  (**23**) und Bis[bis(trimethylsilyl)amido-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (**24**), in denen die deprotonierte Form der Liganden Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan (in **23**) und *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamin (**1d**) (in **24**) vorliegen.

Der vierzählige Ligand Bis(2-pyridylmethylamino)diphenylsilan ähnelt strukturell dem in Verbindung **21** vorliegenden Bis(2-pyridylmethylamido)diphenylphosphonium-Ion. Durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und die darauf folgende Salzmetathese mit Eisen(II)chlorid kann die in Abbildung 122 gezeigte dreikernige Eisen(II)-Verbindung  $[\text{Fe}_3\{\text{Ph}_2\text{Si}(\text{amp})_2\}_2\text{Cl}_2]$  (**23**) erhalten werden. Durch den Einsatz des *C*-Phenyl-substi-

tuierten-Liganden *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1d**) kann der Einfluss der Phenylsubstitution an der Methylengruppe des 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystems auf das Koordinationsverhalten des 2-Pyridylmethylamins untersucht werden. Der Ligand **1d** wird als Racemat eingesetzt. Durch Transaminierung mit Bis[eisen(II)-bis(bis(trimethylsilyl)amid)] lässt sich die in Abbildung 122 gezeigte zweikernige heteroleptische Eisen(II)-Verbindung Bis[bis(trimethylsilyl)amido-*N*-(diphenylphosphanyl)-2-pyridylbenzylamido-eisen(II)] (**24**) darstellen, deren zentraler (FeNP)<sub>2</sub>-Sechsring in der Wannenkongformation vorliegt.

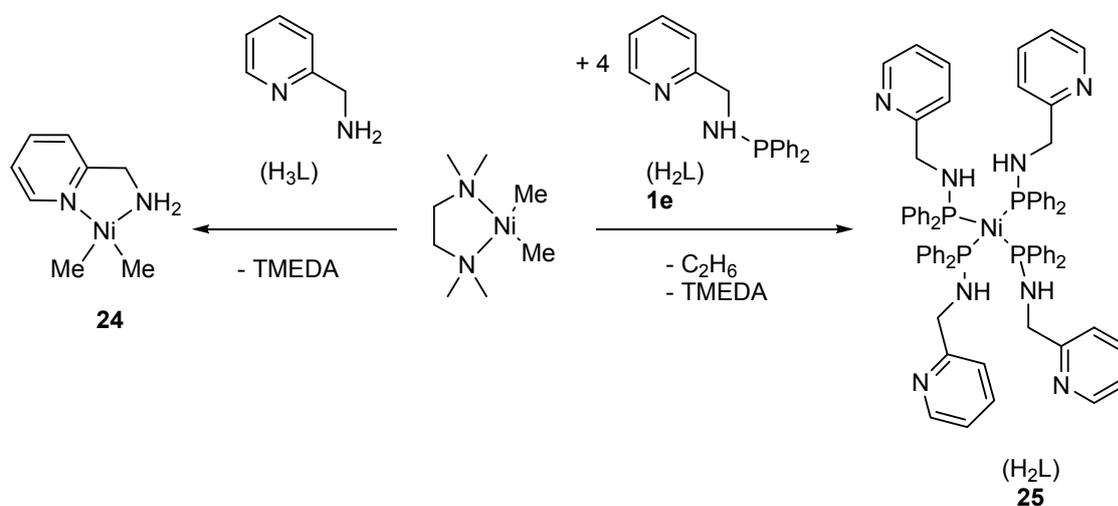


Abbildung 123: Reaktion von  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  mit Liganden des 2-Pyridylmethylamin-Typs.

Wird  $(N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin)dimethylnickel(II)  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  mit 2-Pyridylmethylamin umgesetzt, erfolgt die Verdrängung des zweizähligen TMEDA-Liganden unter Bildung des in Abbildung 123 dargestellten (2-Pyridylmethylamin-*N,N'*-)dimethylnickels(II) (**25**). Trotz thermischer Belastung konnte weder die C-H-Aktivierung noch die oxidative C-C-Kupplungsreaktion am 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem von Verbindung **25** nachgewiesen werden. Reagiert  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  mit *N*-(Diphenylphosphanyl)-2-pyridylmethylamin (**1e**), bildet sich unter reduktiver Eliminierung von Ethan der Komplex Tetrakis(*N*-diphenylphosphanyl-2-aminomethylpyridin)nickel(0) (**26**), der auch ausgehend von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) unter Substitution des COD-Liganden durch **1e** dargestellt werden kann. In Verbindung **26** wird das Nickel(0)-Zentrum von dem weicheren Phosphoratom des *N*-Diphenyl-phosphanyl-substituierten Liganden **1e** koordiniert. Der Ligand liegt als neutrales Amin ( $\text{H}_2\text{L}$ ) vor.

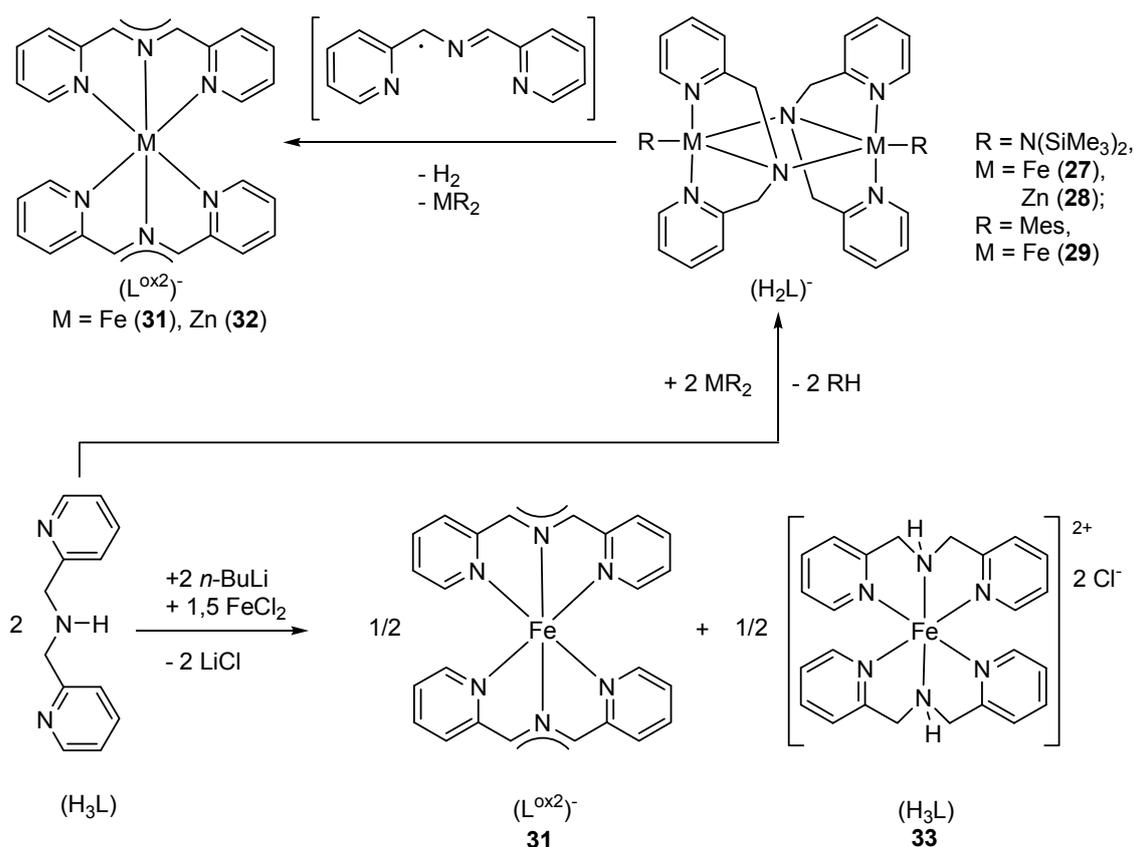


Abbildung 124: C-H-Aktivierung am Liganden Bis(2-pyridylmethyl)amin durch die Bis[bis(trimethylsilyl)amid]metall(II)-Komplexe der späten 3d-Metalle.

Wird der dreizählige Ligand Bis(2-pyridylmethyl)amin ( $H_3L$ ) mit den Bis[bis(trimethylsilyl)amid]-Verbindungen des zweiwertigen Eisens und Zinks umgesetzt, bilden sich unter Deprotonierung der Aminofunktion zunächst die in Abbildung 124 dargestellten zweiker-nigen Koordinationsverbindungen Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-bis(trimethylsilyl)amido-metall(II)] ( $M$ : Fe (27), Zn (28)). Die entsprechende Reaktion mit Bis(mesityl)-eisen(II) führt zum Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido-mesityl-eisen(II)] (29). Die dimeren Verbindungen 27-29 enthalten den anionischen Liganden Bis(2-pyridylmethyl)amid ( $H_2L$ )<sup>-</sup>. Werden sie höheren Temperaturen ausgesetzt, ist eine Umwandlung zu den Bis[1,3-di(2-pyridyl)-2-azapropenid]metall(II)-Komplexen zu beobachten ( $M$ : Fe (31), Zn (32)), in denen das zweifach oxidierte 2-Azallylsystem ( $L^{ox2}$ )<sup>-</sup> vorliegt. Im Fall der diamagnetischen Zinkverbindung 28 kann die Bildung des konjugierten 2-Azaallylsystems von ( $L^{ox2}$ )<sup>-</sup> mittels temperaturabhängiger <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das Auftreten von Hydrid-Spezies im Reaktionsverlauf konnte jedoch nicht eindeutig belegt werden. Durch Simulation mit dem Programm EasySpin gelang die exakte Interpretation des erhaltenen EPR-Spektrums des in Abbildung 124 gezeigten organischen Radikals **D**

(es ist nur eine von mehreren möglichen Resonanzformeln gezeigt). Damit kann eine Radikalzwischenstufe bei der Bildung des Azaallylsystems vermutet werden. Die Analyse des Gasraums über der Reaktionsmischung mittels Headspace-Gaschromatographie wies geringe Spuren an molekularem Wasserstoff nach. Der einkernige homoleptische Komplex Bis[bis(2-pyridylmethyl)amido]-eisen(II) **30** ist durch Transmetallierung zwischen Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und Di(2-pyridylmethyl)amin in der Stöchiometrie 1:2 bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhältlich. Reagiert Eisen(II)chlorid mit dem Lithiumsalz des Bis(2-pyridylmethyl)amins, dann lässt sich sowohl die Azaallylverbindung **31** als auch der Aminkomplex Dichloro-bis[bis(2-pyridylmethyl)amin]eisen(II) (**33**) mittels Röntgenstrukturanalyse nachweisen. Die bei dieser Reaktion anfallenden Protonen werden vom Bis(2-pyridylmethyl)amid-Anion ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) abgefangen und können über den in der Koordinationsverbindung **33** vorliegenden Bis(2-pyridylmethyl)amin-Liganden ( $\text{H}_3\text{L}$ ) eindeutig nachgewiesen werden.

Der zweizählige Ligand 8-Aminochinolin weist ähnliche Koordinationseigenschaften wie das 2-Pyridylmethylamin-Ligandensystem auf, kann jedoch aufgrund seiner relativen Oxidationsstabilität unsubstituiert eingesetzt werden. 8-Aminochinolin reagiert schrittweise unter Deprotonierung mit Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-Verbindungen der späten 3d-Metalle. Aus der äquimolaren Transaminierung zwischen Eisen(II)- und Zink(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] und 8-Aminochinolin resultieren die heteroleptischen dimeren Koordinationsverbindungen Bis[8-amidochinolin-eisen(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (**34**) und Bis[8-amidochinolin-zink(II)-bis(trimethylsilyl)amid] (**35**). Die in den Verbindungen **34** und **35** enthaltenen Bis(trimethylsilyl)amid-Gruppen können mit zwei weiteren Äquivalenten 8-Aminochinolin reagieren (siehe Abbildung 125). Im Fall des zweiwertigen Zinks kann über diesen Weg der homoleptische Komplex Bis(8-amidochinolin)zink(II) (**36**) erhalten werden, in dem das Zinkzentrum tetraedrisch koordiniert ist. Im Fall des zweiwertigen Nickels entsteht unabhängig von der gewählten Stöchiometrie Bis(8-amidochinolin)nickel(II) (**37**) wenn  $[(\text{tmeda})\text{NiMe}_2]$  als Ausgangsverbindung gewählt wird. Das Nickelion ist nahezu quadratisch planar koordiniert. Durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten 8-Aminochinolin mit Kobalt(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] wird ein Komplex erhalten, in dem das Kobalt(II)-Zentrum von zwei 8-Amidochinolin-Liganden komplexiert wird (siehe Abbildung 125). Durch den Vergleich der IR-NH-Steckschwingungen der monomeren Verbindungen **36** und **37** konnte geschlossen werden, dass die Verbindung

Bis(8-amidochinolin)kobalt(II) (**38**) ebenfalls monomer vorliegt. Wird Eisen(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid] mit zwei Äquivalenten 8-Aminochinolin umgesetzt, bildet sich das sechskernige Koordinationsoligomer Hexakis[bis(8-amidochinolin)eisen(II)] (**39**), das durch ein „Rad“ aus sechs kantenverknüpften Oktaedern beschrieben werden kann (siehe Abbildung 125).

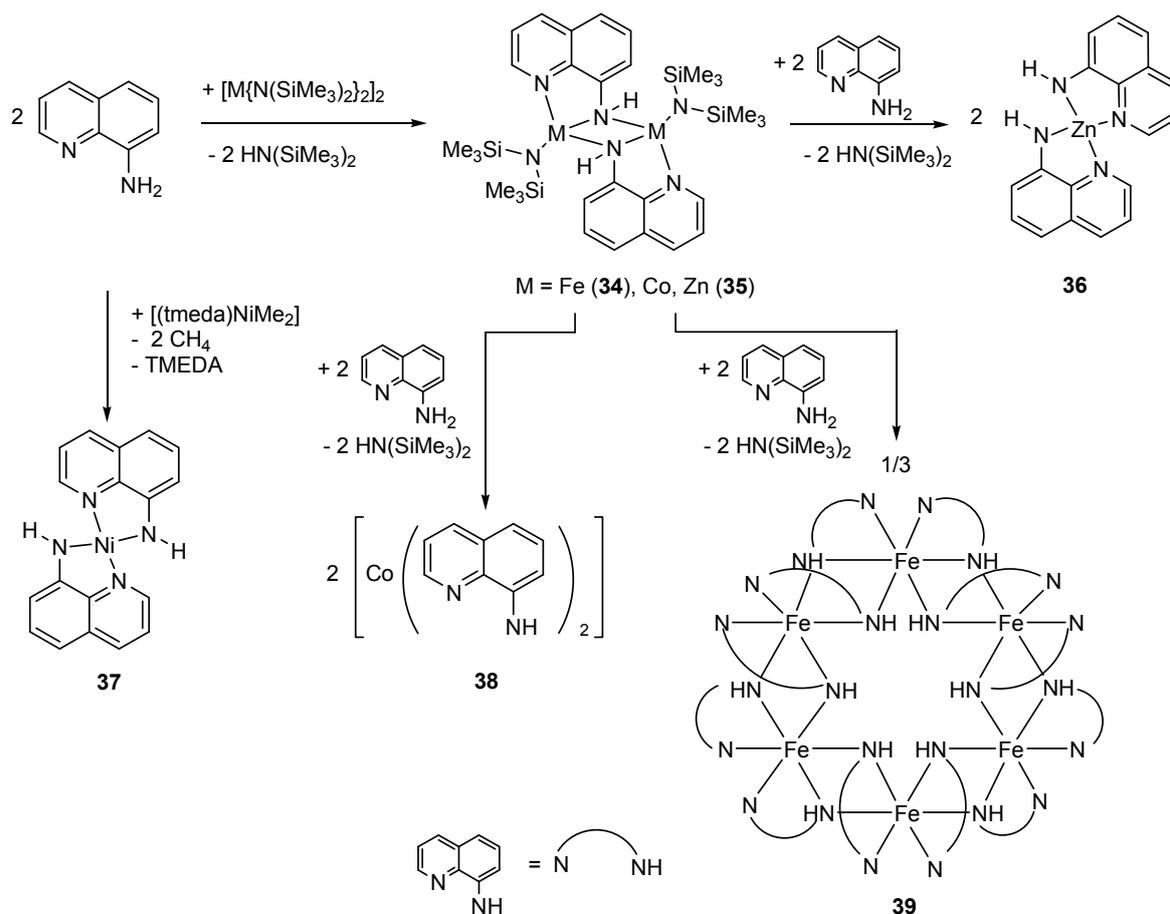


Abbildung 125: Übersicht der angestrebten Koordinationsgeometrien des unsubstituierten 8-Amidochinolin-Liganden in Abhängigkeit vom gewählten Übergangsmetallzentrum.

Des Weiteren wurde die Umsetzung der im Vergleich zum unsubstituierten 8-Aminochinolin sterisch anspruchsvolleren *N*-Trialkylsilyl-substituierten 8-Aminochinoline mit den Bis[bis(trimethylsilyl)amid]-Verbindungen der späten 3d-Metalle untersucht. Zwei Äquivalente *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-8-aminochinolin reagieren mit dem THF-Addukt des Chrom(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]s  $[Cr\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$  zur homoleptischen in Abbildung 126 gezeigten Chrom(II)-Verbindung Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]chrom(II) (**40**). Wird zusätzlich der Ligand *N*-(Triisopropylsilyl)-8-aminochinolin eingesetzt, lassen sich durch Transaminierung mit Eisen(II)- und Kobalt(II)-

bis[bis(trimethylsilyl)amid] die entsprechenden homoleptischen Verbindungen Bis[8-(*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]eisen(II) (**41a**), Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (**41b**), Bis[8-*tert*-butyldimethylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (**42a**) und Bis[8-(triisopropylsilylamido)chinolin]kobalt(II) (**42b**) wie in Abbildung 126 gezeigt darstellen.

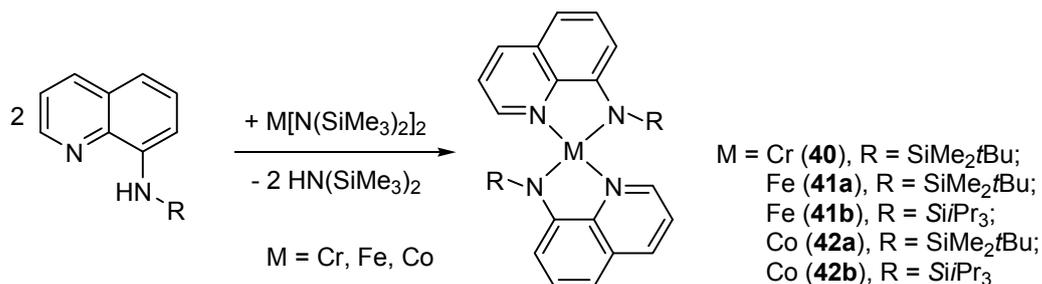


Abbildung 126: Darstellung der Bis[(trialkylsilylamido)chinolin]-metall(II)-Komplexe durch Transaminierung der Metall(II)-bis[bis(trimethylsilyl)amid]-Verbindungen des Chroms, Eisens und Kobalts.

Das Nickel(II)-Derivat Bis[8-triisopropylsilylamido)chinolin]nickel(II) (**43**) kann durch Lithiierung des Liganden *N*-(Triisopropylsilyl)-8-aminochinolin mittels *n*-Butyllithium und der darauf folgenden Umsetzung des Lithiumsalzes mit Nickelocen [Cp<sub>2</sub>Ni] unter Abspaltung Lithium-cyclopentadienid synthetisiert werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] C. Tejel, L. Asensio, M. P. del Rio, B. De Bruin, J. A. López, M. A. Ciriano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8839-8843.
- [2] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 164-178.
- [3] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275-288.
- [4] K. Hindson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 340-342.
- [5] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1838-1842.
- [6] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343-348.
- [7] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1580-1588.
- [8] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 21, 151-239.
- [9] a) W. Kaim, B. Schwerderski: *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2005, S. 120-121; b) B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947-3980.
- [10] P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794-795.
- [11] C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3181-3197.
- [12] I. Chávez, A. Alvareiz-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand, J. M. Manriquez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 126-132.
- [13] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, T. Weyhermüller, T. K. Paine, S. Mukherjee, C. Mukherjee, *Biol. Chem.* **2005**, 386, 1023-1033.
- [14] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031-3065. Das Akronym  $\text{NacNac}^-$  wird in Analogie zu  $\text{Acac}^-$  (Acetylacetonat) besonders für das Methylsubstituierte Derivat ( $[\text{MeNC}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Me})\text{NMe}]^-$ ) verwendet.
- [15] M. M. Khusniyarov, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1690-1983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1652-1655.
- [16] K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 435-443.
- [17] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033.
- [18] W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3416-3418.
- [19] J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 363-375.
- [20] K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8772-8774.

- [21] V. Lyaskovsky, B. de Bruin, *ACS Catal.* **2012**, 2, 270-279.
- [22] B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2936-2947.
- [23] H. M. Budzelaar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 530-534.
- [24] D. Zhu, I. Thapa, I. Korobkov, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9879-987.
- [25] a) J. T. B. H. Jastrzebski, J. M. Klerks, G. van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, C49-C53; b) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, 13, 2349-2356; c) E. Wissing, von der Linden, E. Rijnberg, J. Boersma, W. J.J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, 13, 2602-2608.
- [26] G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 49-61.
- [27] A. L. Spek, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Acta Cryst.* **1987**, C43, 2006-2007.
- [28] L. H. Staal, L.H. Polm, R. W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze, A. M. F. Brouwers, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3343-3351.
- [29] L. H. Polm, G. van Koten, C. J. Elsevier, K. Vrieze, B. F. K. van Santen, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 353-370.
- [30] L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, E. Roosendaal, H. Schenk, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1634-1640.
- [31] H. W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 56-57.
- [32] R. J. Baker, C. Jones, M. Kloth, D. P. Mills, *New. J. Chem.* **2004**, 28, 207-213.
- [33] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, 9, 2763-2765.
- [34] K. Kutlescha, T. Irrgang, R. Kempe, *New. J. Chem.* **2010**, 34, 1954-1960.
- [35] K. Ogura, Y. Kurasawa, Y. Yamaguchi, Y. Okamoto, *Heterocycles* **2003**, 59, 283-291.
- [36] Y. Okamoto, K. Ogura, T. Kinoshita, *Polyhedron* **1984**, 3, 635-638.
- [37] S. J. Trepanier, S. Wang, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2032-2040.
- [38] M. Westerhausen, T. Bollwein, P. Mayer, H. Piotrowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1425-1432.
- [39] T. Bollwein, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **2001**.

- [40] A. Malassa, N. Herzer, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1-11.
- [41] J. Langer, D. Walther, A. Malassa, M. Westerhausen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 275-281.
- [42] Y. Sarazin, R. H. Howard, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2006**, 340-350.
- [43] C. Koch, A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, R. Biedermann, H. Krautscheid, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 375-383.
- [44] C. Koch. *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena **2008**.
- [45] a) M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 51-59;  
b) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.
- [46] 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.
- [47] N. Makropoulos, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **2001**.
- [48] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Karaghiosoff, S. Schneiderbauer, M. Vogt, H. Nöth, *Organometallics* **2002**, 21, 906-911.
- [49] D. Olbert, A. Kalisch, H. Görls, I. M. Ondik, M. Reiher, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 462-470.
- [50] D. Olbert, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena **2010**.
- [51] G. Lessene, M. Bordeaux, C. Biran, D. de Montauzon, J. Gerval, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 490, 79-84. Die Bestimmung des pK<sub>s</sub>-Wertes erfolgte in DMSO.
- [52] M. Schlosser: *Polare Organometalle, Struktur und Reaktivität organischer Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973. Es handelt sich um die organometallisch projizierte C-H-Acidität in Diethylether.
- [53] R. A. Andersen, E. Carmona-Guzman, J. F. Gibson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2004-2211.
- [54] J. Cámpora, P. Palma, C. M. Pérez, A. Rodríguez-Delgado, E. Álvarez, E. Gutiérrez-Puebla, *Organometallics* **2010**, 29, 2960-2970.
- [55] a) L. M. Carrella, W. Clegg, D. V. Graham, L. M. Hogg, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4662-4666; b) R. A. Layfield, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1098-1107.

- [56] a) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, N. Makropoulos, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 990-993; b) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 634-638.
- [57] R. E. Mulvey F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3876-3899.
- [58] J. Garcia-Álvarez, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1105-1108.
- [59] C. Beermann, K. Clauss, *Angew. Chem.* **1959**, 19, 627.
- [60] R. Riemschneider, H. G. Kassahn, W. Schneider, *Z. Naturforsch.* **1960**, 15b, 547-551.
- [61] B. Machelett, *Z. Chem.* **1976**, 16, 116-117.
- [62] a) W. Seidel, K.-J. Lattermann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1982**, 488, 69; b) H. Müller, W. Seidel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 133-136.
- [63] H. J. Spiegl, G. Groh, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 225-322.
- [64] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 163-169.
- [65] H. Y. Au-Yeung, C. H. Lam, C. Lam, W. Wong, H. K. Lee, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7695-7697.
- [66] A. Malassa, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena **2006**.
- [67] P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. Forniés, M. Angeles Garcia-Monforte, A. Martin, J. I. Matinez, B. Menjpn, C. Rillo, J. J. Sáiz-Garitaonandia, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6859-6863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6707-6711.
- [68] J. S. Duncan, T. M. Nazif, A. K. Verma, S.C. Lee, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1211-1224.
- [69] D.C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *Inorg. Synth.* **1978**, 18, 112-120.
- [70] D. Olbert, A. Kalisch, N. Herzer, H. Görls, P. Mayer, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 893-902.
- [71] H. Bürger, U. Wannagrat, *Monatsh. Chem.* **1964**, 95, 1099-1102.
- [72] B. Horvath, R. Mösel, E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 450, 165-177.
- [73] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, R. Mösel, *Transition Met. Chem.* **1978**, 3, 253-254.
- [74] R. A. Andersen, K. Faegri Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1782-1786.
- [75] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2547-2551.
- [76] H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 1007-1012.

- [77] B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4584-4588.
- [78] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113-120.
- [79] G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 217-218.
- [80] A. F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, New York, 101 Auflage, 1995.
- [81] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1002-1019.
- [82] K. Toshiyuki, PCT Int. Appl., 2007007697, **2007**.
- [83] A. Malassa, H. Görls, A. Buchholz, W. Plass, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2355-2362.
- [84] a) H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31, 299-301; b) A. Kalisch, M. Westerhausen, *Private Communication* **2004**.
- [85] A. Kalisch, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **2005**.
- [86] A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2012**, E68, m1167-m1168.
- [87] Q. Meng, L. Wang, Y. Liu, Y. Pang, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m204.
- [88] P. A. Goodson, A. R. Oki, J. Glerup, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6248-6254.
- [89] E. Fjaer, *Acta Cryst.* **1985**, B41, 330-336.
- [90] C. Hemmert, M. Renz, H. Gornitzka, S. Soulet, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1766-1779.
- [91] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 273-280.
- [92] M. Ostermeier, C. Limberg, B. Ziemer, V. Karunakaran, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5423-5426; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5329-5331.
- [93] J. S. Duncan, M. J. Zdilla, S. C. Lee, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1071-1080.
- [94] H. Zhao, R. Clérac, J.-S. Sun, X. Ouyang, J. M. Clemente-Juan, C. J. Gómez-García, E. Coronado, K. R. Dunbar, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 281-292.
- [95] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 2824-2830.
- [96] S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1987-1988.

- [97] F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan IV, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 6-10.
- [98] X. Guo, S. Pan, J. Liu, Z. Li, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8848-8851.
- [99] E. Bartmann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 284, 149-158.
- [100] B. Stein, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **2006**.
- [101] D. Olbert, H. Görls, D. Conrad, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1791-1797.
- [102] P. W. Dyer, J. Fawcett, M. J. Hanton, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5264-5281.
- [103] R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, 24, 494-507.
- [104] A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1659-1667.
- [105] W. Kaschube, K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 525-532.
- [106] A. Zeller, E. Herdtweck, Th. Strassner, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 296-301.
- [107] K.-H. Thiele, H. K. Müller, W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 194-202.
- [108] E. Nelkenbaum, M. Kopon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2005**, 24, 2645-2659.
- [109] G. D. Jones, C. McFarland, T. J. Anderson, D. A. Vicic, *Chem. Commun* **2005**, 4211-4213.
- [110] G. D. Jones, J. L. Martin, C. McFarland, O. R. Allen, R. E. Hall, A. D. Haley, R. J. Brandon, T. Konovalova, P. J. Desrochers, P. Pulay, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13175-13183.
- [111] T. J. Anderson, G. D. Jones, D. A. Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8100-8101.
- [112] Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8156-8157.
- [113] V. N. Madhira, P. Ren, O. Vechorkin, X. Hu, D. A. Vicic, *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 7915-1919.
- [114] B. Bogdanovic, M. Köner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1-23.
- [115] a) L. H. Gade: *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 1. Auflage, 1998, S. 112; b) T-G. Appleton, H. C. Clark, L-E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, 335-422.
- [116] O. Kühl, P. C. Junk, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1591-1594.
- [117] D. E. Prokopchuk, A. J. Lough, R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10603-10608.

- [118] L. H. Polm, C. J. Elsevier, G. van Koten, J. M. Ernsting, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Organometallics* **1987**, 6, 1096-1104.
- [119] C. Tejel, M. A. Ciriano, M. Pilar del Río, F. J. Van der Bruele, D. G. H. Hetterscheid, N. Tsihchlis i Spithas, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5844-5845.
- [120] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 763-766.
- [121] A. N. Kneifel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München **2005**.
- [122] M. Westerhausen, A. N. Kneifel, I. Lindner, J. Grčić, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 161-166.
- [123] B. A. Frazier, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, T. R. Cundan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3428-3429.
- [124] P. T. Wolczanski, B. A. Frazier, U.S. Pat. Appl. Publ., US 20100204473, CAN153: 302632, 2010.
- [125] 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, 427-439.
- [126] A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1641-1650.
- [127] C. Elschenbroich: *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, 5. Auflage, 2005, S. 36.
- [128] M. Kahnes, H. Görls, L. Gonzáles, M. Westerhausen, *Organometallics* **2010**, 29, 3098-3108.
- [129] a) G. V. Goeden, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7354-7355; b) G. J. Kubas, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1949-1954.
- [130] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42-55.
- [131] M. K. O'Neill, A. F. Trappey, P. Battle, C. L. Boswell, *Dalton Trans.* **2009**, 3391-3394.
- [132] C. Koch, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1365-1372.
- [133] C. Jones, P. C. Junk, N. A. Smithies, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 105-111.
- [134] H. K. Lee, Y. Peng, S. C. F. Kui, Z.-Y. Zhang, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mark *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2159-2162.
- [135] L. M. Englehardt, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, R. E. Sue, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 930-932.

- [136] C. Engelter, G. E. Jackson, C. L. Knight, D. A. Thornton *J. Coord. Chem.* **1989**, 20, 297-306.
- [137] J. C. Fanning, L. T. Taylor *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 2217-2223.
- [138] R. Nast, H. Bier, J. Gremm *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 289-296.
- [139] P. H. Nielsen, O. Dahl *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 1113-1121.
- [140] W.-H. Kwok, G.-L. Lu, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2511-2522.
- [141] L. M. Engelhardt, M. G. Gardiner, C. Jonas, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3053-3057.
- [142] S. J. Trepanier, S. Wang, *Angew. Chem.* **1994** 106, 1357-1358.
- [143] A. Malassa, C. Koch, B. Stein-Schaller, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1405-1414.
- [144] C. S. Alvarez, A. Bashall, A. D. Bond, D. Cave, E. A. Harron, R. A. Layfield, M. E. G. Mosquera, M. McPartin, J. M. Rawson, P. T. Wood, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2003**, 3002-3008.
- [145] J. C. Lee, B. Müller, P. Pregosin, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6295-6301.
- [146] B. Horvath, J. Strutz, E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 457, 38-50.
- [147] A. Malassa, B. Jäger, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2009**, E66, m6.
- [148] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther: Anorganische Synthesechemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, 1990, S. 90.
- [149] I. van Meervelt, M. Goethals, N. Leroux, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 680-686.
- [150] A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Podewitz, L. Yu, C. Herrmann, M. Reiher, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1777-1790.
- [151] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, C. W. Newing, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 567-568.
- [152] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751-767.
- [153] COLLECT, Data Collection Software, B. V. Nonius, The Netherlands, **1998**.
- [154] „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: Z. Otwinowski, W. Minor: Methods in Enzymology, Vol. 276, *Macromolecular Crystal-*

*lographie*, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307-326, Academic Press **1997**.

[155] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467-473.

[156] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, program for crystal structure determination, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[157] L. J. Farrugia, **1997-2008**, University of Glasgow, *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.



## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 19.11.2012

---

Astrid Malassa



## Publikationen

R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Görls, G. Vaughan "A Key Step in the Formation of Acrylic Acid from CO<sub>2</sub> and Ethylene: the Transformation of a Nickelalactone into a Nickel-Acrylate Complex" *Chem. Commun.* **2006**, 2510-2512.

A. Malassa, H. Görls, A. Buchholz, W. Plass, M. Westerhausen "Pyridylmethyamines as Ligands in Iron Halide Complexes – Coordination Behavior Depending on the Halide, the Denticity of the Amino Ligand and the Oxidation State of Iron" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2355-2362.

C. Koch, A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, R. Biedermann, H. Krautscheid, M. Westerhausen "Monomeric Homoleptic (2-Pyridylmethyl)(*tert*-butyldimethylsilyl)amido Complexes of the Divalent Metals Mg, Mn, Fe Co and Zn" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 375-382.

A. Roth, A. Buchholz, M. Gärtner, A. Malassa, H. Görls, G. Vaughan, W. Plass "Copper(II) and Nickel(II) Complexes of two Nitrogen-Functionalized *N*-Salicylidene Carbonic Acid Hydrazides: Molecular and Supramolecular Architectures" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2009-2018.

A. Malassa, C. Koch, B. Stein-Schaller, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen "Diamagnetic 8-Amidoquinoline and 8-(Trialkylsilylamido)quinoline Complexes of Divalent Nickel and Zinc" *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1405-1414.

M. Podewitz, C. Herrmann, A. Malassa, M. Westerhausen, M. Reiher "Spin-Spin Interactions in Polynuclear Transition-Metal Complexes" *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 451, 301-308.

A. Malassa, H. Görls, M. Westerhausen, "Reaction of [(*tmeda*)NiMe<sub>2</sub>] with 2-Pyridylmethyamine and (2-Pyridylmethyl)(diphenyl-phosphanyl)amine" *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 612-615.

A. Malassa, B. Jäger, H. Görls, M. Westerhausen "Bis(*N*-triisopropylsilyl-8-amidoquinoline)nickel(II)" *Acta Cryst.* **2009**, E66, m6.

A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Podewitz, L. Yu, C. Herrmann, M. Reiher, M. Westerhausen "Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of *N*-Trialkylsilyl-8-amidoquinoline Complexes of Chromium, Manganese, Iron, and Cobalt as well as of Wheel-Like Hexanuclear Iron(II) and Manganese(II) Bis(8-amidoquinoline)" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1777-1790.

A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Friedrich, M. Westerhausen "Deprotonation and Dehydrogenation of Di(2-pyridylmethyl)amine with  $M[N(SiMe_3)_2]_2$  (M: Mn, Fe, Co, Zn) and  $Fe(C_6H_2-2,4,6-Me_3)_2$ " *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1641-1650.

J. Langer, D. Walther, A. Malassa, M. Westerhausen, H. Görls "Nickelacyclic Carboxylates with Pyridine-Based Ligand Sets – From Mononuclear Complexes to Supramolecular Architectures by Hydrogen Bonding" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 275-281.

A. Malassa, N. Herzer, H. Görls, M. Westerhausen "Synthesis of Heteroleptic Iron(II) 2-Pyridylmethylamides and 2-Pyridylmethylideneamines via the Reaction of  $[(thf)Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2Cl]$  with (2-Pyridylmethyl)(trialkylsilyl)amine" *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5356-5366.

A. Malassa, B. Schulze, B. Stein-Schaller, H. Görls, B. Weber, M. Westerhausen "Influence of *N*-Substitution on the Oxidation of 2-Pyridylmethylamines with Bis(trimethylsilyl)amides of Iron(III) – Synthesis of Heteroleptic Iron(II) 2-Pyridylmethylamides" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2159-2162.

V. P. Loret Velásquez, T. M. A. Jazzazi, A. Malassa, H. Görls, G. Gessner, S. H. Heinemann, M. Westerhausen "Derivatives of Photosensitive CORM-S1 – CO Complexes of Iron and Ruthenium with the  $(OC)_2M(S-C-C-NH_2)_2$  Fragment" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1072-1078.

A. Malassa, C. Agthe, H. Görls, M. Westerhausen "Bis[ $\mu$ -*N*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amido]bis[methylcobalt(II)]" *Acta Cryst.* **2012**, E68, m1167-m1168.

## Posterbeiträge

A. Malassa, D. Olbert, C. Agthe, M. Westerhausen „Synthese vierzähliger Ligandsysteme unter Verwendung oxidativer Kupplungsreaktionen“ *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie*, **2007**, Ulm (Deutschland), gefördert durch ein Reisestipendium der Karl-Ziegler-Stiftung.

A. Malassa, D. Olbert, T. Kloubert, M. Westerhausen “Oligonuclear Metal Complexes Using Tetradentate Ligands Generated via C-C-Coupling Reactions“ *38th International Conference on Coordination Chemistry*, **2008**, Jerusalem (Israel), gefördert durch ein Reisestipendium der DFG.

## Vorträge

A. Malassa, C. Agthe, M. Westerhausen „Übergangsmetall-vermittelte C-H-Aktivierung an (2-Pyridylmethyl)aminen“ *Mitteldeutsches Anorganiker Nachwuchssymposium*, **2008**, Freiberg (Deutschland).

