

Synthese, Charakterisierung und Untersuchungen  
zur Reaktivität von Amidinaten, Formamidinaten  
und Triazeniden der s-Blockmetalle

DISSERTATION

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



**FRIEDRICH-SCHILLER-  
UNIVERSITÄT  
JENA**

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

von M. Sc. Diana Kalden

geboren am 29. Juli 1988 in Seeheim-Jugenheim

Gutachter:

1. Herr Prof. Dr. Matthias Westerhausen (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Herr Prof. Dr. Wolfgang Weigand (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
3. Herr Prof. Dr. Reiner Anwander (Eberhard Karls Universität Tübingen)

Tag der Verteidigung: 30. Januar 2019



*Eine wirklich gute Idee erkennt man daran,  
dass ihre Verwirklichung von  
vorne herein ausgeschlossen erscheint.*

*- A. EINSTEIN -*



# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis . . . . .	ii
Tabellenverzeichnis . . . . .	vi
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	ix
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung . . . . .	11
1.2 1,3-Azaallylische monoanionische Liganden . . . . .	14
1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung . . . . .	19
<b>2 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
2.1 Synthese und Charakterisierung der Amidine, Formamidine und Triazene . . . . .	23
2.2 Amidinate, Formamidinate und Triazenide der Erdalkalimetalle . . . . .	33
2.3 Intramolekulare Cyclohydroaminierung . . . . .	53
2.4 Amidinate der Alkalimetalle . . . . .	75
2.4.1 Formamidinate und Triazenide des Kaliums und Natriums . . . . .	102
<b>3 Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>125</b>
4.1 Allgemeines . . . . .	125
4.2 Synthese der Amidine . . . . .	126
4.3 Synthese der Formamidine - Allgemeine Synthesevorschrift . . . . .	133
4.4 Synthese der Triazene . . . . .	136
4.5 Synthese der Magnesium-Komplexe . . . . .	140
4.6 Synthese der Calcium- und Strontium-Komplexe . . . . .	144
4.7 Katalytische Cyclohydroaminierung . . . . .	151
4.8 Synthese der Alkalimetall-Komplexe von K und Cs . . . . .	153
4.9 Isolierung der Hydrolyseprodukte nach C–N-Bindungsspaltung . . . . .	160
4.10 Synthese der Alkalimetall-Komplexe von Na und Li . . . . .	162
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>169</b>
<b>A Ausgewählte Molekülstrukturen</b>	<b>I</b>

<b>B</b>	<b>Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen</b>	<b>VI</b>
<b>C</b>	<b>Reaktionskinetik</b>	<b>XI</b>
<b>D</b>	<b>Chromatogramme</b>	<b>XVIII</b>
<b>E</b>	<b>NMR-Spektren</b>	<b>XXII</b>
<b>F</b>	<b>Danksagung</b>	<b>XLV</b>
<b>G</b>	<b>Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen</b>	<b>XLVII</b>
<b>H</b>	<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>XLIX</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Verteilung der häufigsten Elemente der Erdhülle. . . . .	2
1.2	Schematische Darstellung der SCHLENK-analogen Austauschreaktion. . . . .	3
1.3	Elementarschritte der $\ddot{U}M$ -vermittelten Hydroaminierung. . . . .	5
1.4	Elementarschritte der Ln-vermittelten Hydroaminierung. . . . .	6
1.5	Beispiele Erdalkalimetall-basierter Präkatalysatoren. . . . .	8
1.6	Postulierter Mechanismus der Erdalkalimetall-vermittelten Hydromainierung. . . . .	9
1.7	Beispiele von Präkatalysatoren für asymmetrische Hydroaminierung. . . . .	12
1.8	Monoanionische bidentate $N,N'$ -Donorliganden. . . . .	14
1.9	Sterische Effekte auf die $sp^2N$ -Hybridorbital-Ausrichtung. . . . .	15
1.10	Ausgewählte s-Blockmetall-Komplexe in verschiedenen Bindungsmodi. . . . .	16
1.11	Variation der Ionenradien innerhalb 1. und 2. Hauptgruppe. . . . .	17
1.12	Mögliche Konfigurationen von tridentaten 1,3-azaallylischen Monoanionen. . . . .	18
1.13	Schematische Zielsetzung dieser Arbeit. . . . .	19
2.1	Reaktionsschema der Amidin- und Formamidinsynthese. . . . .	24
2.2	Molekülstruktur von Dipp–N=C(H)–N(H)–Dipp ( <b>2c</b> ). . . . .	25
2.3	Anfängliche Retrosynthese der Triazene <b>3a</b> und <b>3b</b> . . . . .	26
2.4	Möglicher Mechanismus zur Eliminierungsreaktion. . . . .	27
2.5	Reaktionsschema der Triazensynthese. . . . .	28
2.6	Molekülstruktur von Tripp–N(H)–C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> –Py ( <b>4</b> ). . . . .	29
2.7	Molekülstruktur von Tripp–N=N–N(H)–C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> –Py ( <b>3a</b> ). . . . .	29
2.8	Molekülstruktur von Dipp–N=C(Ph)–N(H)–C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> –Py ( <b>1b</b> ). . . . .	30
2.9	Strukturmotiv von Dipp–N=C(H)–N(H)–C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> –Py ( <b>2a</b> ). . . . .	31
2.10	Reaktionsschema der Synthesen der Magnesium-Komplexe. . . . .	33
2.11	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>5a</b> . . . . .	35
2.12	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>5b</b> . . . . .	37
2.13	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>5c</b> . . . . .	37
2.14	Reaktionsschema der Synthesen der Calcium- und Strontium-amidinate. . . . .	39
2.15	Ausschnitte der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>1a</b> , <b>6a</b> und <b>6b</b> . . . . .	40
2.16	Reaktionsschema der Synthesen der Calcium- und Strontium-formamidinate. . . . .	41
2.17	$\pi$ -MO-Schema des Homoallyl-Anions und Resonanzstrukturen. . . . .	43

2.18 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>6a</b> . . . . .	44
2.19 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>6b</b> . . . . .	46
2.20 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>6c</b> . . . . .	48
2.21 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>7c</b> . . . . .	49
2.22 Reaktionsschema zur Synthese des Aminoalkens. . . . .	53
2.23 Reaktionskinetik der Cyclohydroaminierung mit 3 mol-% <b>6a</b> bei 24 °C. . . . .	54
2.24 Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm in Abhängigkeit der Katalysatorbelastung ( <b>6a</b> ). . . . .	56
2.25 Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, variierte Kataly- satorbelastungen von <b>7a</b> . . . . .	56
2.26 Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten mit 3 mol-% <b>6a</b> . . . . .	61
2.27 Graphische Bestimmung der ARRHENIUS- und EYRING-Parameter. . . . .	62
2.28 Vorgeschlagener Mechanismus zur Cyclohydroaminierung mit <b>6a</b> und <b>7a</b> . . . . .	65
2.29 Getestete intermolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit <b>6a</b> und <b>7a</b> . . . . .	67
2.30 Reaktionsschema der Synthese der chiralen Amidine und ihrer Calcium- Komplexe. . . . .	68
2.31 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von ( <i>R,R</i> )- <b>8</b> . . . . .	70
2.32 Intramolekulare Cyclohydroaminierung mit chiralen Präkatalysatoren ( <i>R,R</i> )- <b>8</b> und ( <i>S,S</i> )- <b>8</b> und HPLC-Chromatogramme. . . . .	72
2.33 Reaktionsschema der Umsetzung von Pivalamidin <b>1a</b> mit KN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	75
2.34 Reaktionsschema der Synthesen von <b>9a</b> , <b>9d</b> , <b>10</b> , und <b>12a</b> und Hydrolyse zu <b>11a</b> und <b>11b</b> . . . . .	76
2.35 Strukturmotiv von <b>9a</b> Molekülstruktur von <b>12a</b> . . . . .	77
2.36 Strukturmotiv von <b>11a</b> und Molekülstruktur von <b>11b</b> . . . . .	79
2.37 Reaktionsverfolgung der Dehydroaminierungsreaktion von <b>1a</b> mit NaHMDS. . . . .	80
2.38 Isotopenmarkierung von <b>1a</b> und anschließende Dehydroaminierung. . . . .	82
2.39 Untersuchung des Reaktionsverhaltens von <b>1d</b> mit Alkalimetallbasen. . . . .	84
2.40 Reaktionsschema der Synthesen von <b>9b</b> , <b>9c</b> und Hydrolyse zu <b>11c</b> . . . . .	85
2.41 Reaktionsverfolgung der Dehydroaminierungsreaktion von <b>1b</b> mit KHMDS. . . . .	86
2.42 Strukturmotiv und schematische Atomnummerierung von <b>9c</b> . . . . .	88
2.43 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>9b</b> . . . . .	89
2.44 Reaktionsschema der Synthesen von <b>12b</b> , <b>13a</b> und <b>13b</b> . . . . .	91
2.45 Monomere und dimere Ausschnitte der Molekülstruktur von <b>13b</b> . . . . .	93
2.46 Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>13a</b> . . . . .	95
2.47 Vorgeschlagener Mechanismus zur Alkalimetall-vermittelten Dehydroami- nierungsreaktion. . . . .	100

2.48	Reaktionsschema der Synthesen von <b>9e</b> , <b>9f</b> und <b>9g</b> . . . . .	102
2.49	Reaktionsschema der Synthesen von <b>12c</b> und <b>12d</b> . . . . .	103
2.50	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>9e</b> . . . . .	105
2.51	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>9f</b> . . . . .	106
2.52	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>9g</b> . . . . .	107
2.53	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>12c</b> . . . . .	108
2.54	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>12d</b> . . . . .	109
2.55	Sterische und elektronische Effekte auf die <i>N</i> -gebundenen Reste R'. . . . .	112
2.56	Schematische Darstellung der Reaktionswege von Amidinaten und Formamidinaten mit Alkalimetallbasen. . . . .	114
3.1	Übersicht der Metallierungsreaktionen von 1,3-azaallylischen Liganden mit Erdalkalimetallbasen . . . . .	118
3.2	Intramolekulare Cyclohydroaminierungsreaktion. . . . .	120
3.3	Übersicht der Reaktionen von Benz- und Pivalamidinen mit Alkalimetallbasen . . . . .	121
3.4	Übersicht der Reaktionen von Formamidinen und Triazenen mit Alkalimetallbasen . . . . .	123
A.1	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>7a</b> . . . . .	I
A.2	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>7b</b> . . . . .	II
A.3	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von ( <i>S,S</i> )- <b>8</b> . . . . .	II
A.4	Molekulare Kettenstruktur von <b>9a</b> . . . . .	III
A.5	Molekulare Kettenstruktur von <b>11a</b> als EtOH-Addukt. . . . .	III
A.6	Molekülstruktur und schematische Kettenstruktur von <b>12b</b> . . . . .	IV
A.7	Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von <b>13b</b> . . . . .	V
C.1	Reaktionskinetik der Cyclohydroaminierung mit 3 mol-% <b>7a</b> bei 24 °C. . . . .	XI
C.2	Geschwindigkeits-Zeit-Diagramm in Abhängigkeit der Katalysatorbeladung von <b>7a</b> . . . . .	XIII
C.3	Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, variierte Katalysatorbeladungen von <b>6a</b> . . . . .	XIII
C.4	Reaktionskinetiken erster und nullter Ordnung mit <b>6a</b> und <b>7a</b> . . . . .	XIV
C.5	Korrelationsanalyse von Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorkonzentration. . . . .	XIV
C.6	Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten mit 3 mol-% <b>7a</b> . . . . .	XV
D.1	Säulenchromatographische Enantiomerentrennung von <b>1e</b> . . . . .	XVIII

D.2	Gestaffelte Chromatogramme von Racemat, ( <i>R</i> )- und ( <i>S</i> )-Enantiomer. . . .	XIX
D.3	Säulenchromatographische Enantiomerentrennung von 2-Methyl-4,4-diphenyl- pyrrolidin. . . . .	XX
D.4	GC-FID Chromatogramme von <b>1a</b> , 2-VP und <b>11c</b> . . . . .	XXI



# Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten Magnesium-Komplexe und ihrer Neutralliganden. . . . .	34
2.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Magnesium-Komplexe <b>5a–c</b> . . . . .	38
2.3	Ausgewählte $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Neutralliganden sowie ihrer Calcium- und Strontium-Komplexe. . . . .	42
2.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Calcium- <b>6a–c</b> und Strontium-Komplexe <b>7a–c</b> . . . . .	50
2.5	Parameter zur katalytischen Aktivität von <b>6a</b> und <b>7a</b> . . . . .	59
2.6	ARRHENIUS- und EYRING-Parameter von <b>6a</b> und <b>7a</b> . . . . .	63
2.7	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Alkalimetall-Komplexe <b>9a–9c</b> , <b>12a</b> , <b>12b</b> , <b>12a</b> und <b>13b</b> sowie der Neutralverbindungen <b>11a</b> und <b>11b</b> . . . . .	97
2.8	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von <b>1a</b> , <b>1b</b> , <b>9b</b> , <b>13a</b> und <b>13b</b> . . . . .	98
2.9	Ausgewählte NMR-Daten der Formamidine und Triazene sowie ihrer Kalium- und Natrium-Komplexe. . . . .	104
2.10	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kalium- <b>9e–g</b> und Natrium-Komplexe <b>12c</b> und <b>12d</b> . . . . .	111
C.1	Wertetabelle zur Bestimmung der Reaktionsrate aus $^1\text{H}$ -NMR-Signalen am Beispiel von 2 mol-% von Präkatalysator <b>7a</b> und 24 °C. . . . .	XII



# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_D^T$	Spezifischer Drehwinkel bei der Temperatur $T$ und linear polarisiertem Licht der Natrium-D-Linie
Å	Ångström
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\delta_A$	Chemische Verschiebung des Kerns A
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<b>add.</b>	additiv
<b>amu</b>	Atomare Masseneinheit ( <i>unified atomic mass unit</i> )
<b>AO</b>	Atomorbital
<b>Ar</b>	Aryl
<b>ber.</b>	berechnet
<b>BOPA</b>	Bis(oxazolinyphenyl)amin
<b>BOX</b>	Bisoxazolin
<b>br</b>	breites Signal (NMR)
<b>B</b>	Butyl
<b>c</b>	Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]
<b>CCDC</b>	The Cambridge Crystallographic Data Centre
<b>CIP-Konvention</b>	CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention
<b>COD</b>	1,5-Cyclooctadien
<b>Cp</b>	Cylopentadienyl
<b>Cp*</b>	Pentamethylcyclopentadienyl
<b>d</b>	Dublett (NMR); Tag(e) ( <i>day(s)</i> )
<b>D</b>	Deuterium ( $^2\text{H}$ )
<b>DC</b>	Dünnschichtchromatographie
<b>DCM</b>	Dichlormethan

<b>dd</b>	Doppeldublett, bzw- Pseudotriplett (NMR)
<b>ddd</b>	Dreifachdublett; Dublett von Dublett von Dublett (NMR)
<b>DEA</b>	Diethylamin
<b>DEI</b>	Elektronenstoß-Ionisation (Direktinjektion)
<b>Dipp</b>	2,6- <i>Diisopropylphenyl</i>
<b>dme</b>	1,2-Dimethoxyethan
<b>DMF</b>	Dimethylformamid
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
<b>dt</b>	Doppeltriplett (NMR)
<b>EA</b>	Elementaranalyse
<b>EDTA</b>	Ethylendiamintetraessigsäure
<b>ee</b>	Enantiomerenüberschuss ( <i>enantiomeric excess</i> )
<b>EN</b>	Elektronegativität
<b>eq</b>	Chemisches Äquivalent
<b>Erio T</b>	Eriochromschwarz T
<b>ESI</b>	Elektrospray-Ionisation
<b>Et</b>	Ethyl
<b>EtOAc</b>	Ethylacetat
<b>exc.</b>	Überschuss ( <i>excess</i> )
<b>FID</b>	Flammenionisationsdetektor
<b>GC</b>	Gaschromatographie
<b>gef.</b>	gefunden
<b>Gew.-%</b>	Gewichtsprozent
<b>GGW</b>	Chemisches Gleichgewicht
<b>HMDS</b>	Bis(trimethylsilyl)amid
<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigchromatographie (High performance liquid chromatography)

---

<b>HR</b>	Hochauflösung > 2000 (MS, <i>high resolution</i> )
<b>HSAB</b>	<i>hard and soft acids and bases</i>
<b>I</b>	Intensität
<b><i>i</i>Pr</b>	<i>iso</i> -Propyl
<b>IR</b>	Infrarot
<b>IS</b>	Interner Standard
<b><sup>n</sup>J<sub>A,E</sub></b>	Kopplungskonstante der Kopplung zwischen den Kernen A und B über n Bindungen (NMR)
<b>Ko.Za.</b>	Koordinationszahl am Metallzentrum
<b>L</b>	Ligand
<b>LDA</b>	Lithiumdi <i>is</i> opropylamid
<b>Ln</b>	Lanthanoid
<b>Lsm.</b>	Lösungsmittel
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
<b>m</b>	Multipllett (NMR); medium (IR, 60% < Transmission ≤ 90%)
<b>M</b>	Metallelement; Molpeak (MS); Molarität
<b>mAU</b>	Milliabsorptionseinheiten (HPLC, <i>Absorption Unit</i> )
<b>MB</b>	Metallbase
<b>Me</b>	Methyl
<b>Mes</b>	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
<b>mol-%</b>	Molprozent, Verhältnis Katalysator zu Substrat
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b><i>m/z</i></b>	Masse pro Ladung
<b>n. a.</b>	nicht auswertbar
<b>n.b.</b>	nicht-bindend
<b>NEN</b>	1,3-azaallylische Einheit
<b><i>N</i>-mba</b>	<i>N</i> -α-(Methylbenzyl)allylamin
<b>NMR</b>	Kernspinresonanz ( <i>Nuclear magnetic resonance</i> )

<b>NS</b>	Scanzahl ( <i>number of scans</i> , NMR)
<b>OTf</b>	Triflat (Trifluormethansulfonat)
<b>q</b>	Quartett (NMR)
<b><sup>q</sup>C</b>	quartäres Kohlenstoffatom
<b>Ph</b>	Phenyl
<b>pK<sub>s</sub></b>	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
<b>PMDETA</b>	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
<b>pos.</b>	positiv
<b>ppm</b>	Pro Millionen ( <i>parts per million</i> )
<b>PSE</b>	Periodensystem der Elemente
<b>Py</b>	Pyridyl
<b>R</b>	organischer Rest (Strukturformel)
<b>R<sub>f</sub></b>	Retentionsfaktor (DC)
<b>RF</b>	Rückfluss
<b>RSA</b>	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>s</b>	Singulett (NMR); stark ( <i>strong</i> , IR, Transmission $\leq 60\%$ )
<b>Sdp.</b>	Siedepunkt
<b>sept</b>	Septett (NMR)
<b>Smp.</b>	Schmelzpunkt
<b>t</b>	Triplett (NMR)
<b>t<sub>1/2</sub></b>	Halbwertszeit
<b>tBu</b>	<i>tert</i> -Butyl
<b>tBuOK</b>	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
<b>td</b>	Triplett von Dublett (NMR)
<b>TEA</b>	Triethylamin
<b>THF (thf)</b>	Tetrahydrofuran (koordiniert)
<b>TMEDA (tmeda)</b>	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin (koordiniert)

---

<b>TMP</b>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl
<b>TMS</b>	Tetramethylsilan
<b>TMSS</b>	Tetrakis(trimethylsilyl)silan
<b>TOF</b>	Katalytische Effizienz ( <i>turnover frequency</i> , [h <sup>-1</sup> ])
<b>Tol</b>	Tolyl (4-Methylphenyl)
<b>TON</b>	Katalytische Produktivität ( <i>turnover number</i> )
<b>t<sub>r</sub></b>	Retentionszeit (HPLC)
<b>Tripp</b>	2,4,6-Triisopropylphenyl
<b>Ts</b>	Tosyl (4-Methylbenzensulfonyl)
<b>u</b>	Messunsicherheit
<b>ÜM</b>	Übergangsmetall
<b>UV/Vis</b>	ultravioletter/ sichtbarer ( <i>visible</i> ) Spektralbereich des Lichts
<b>ÜZ</b>	Übergangszustand
<b>VE</b>	Valenzelektron
<b>Verb.</b>	Verbindung
<b>Vol.-%</b>	Volumenprozent
<b>2-VP</b>	2-Vinylpyridin
<b>VSEPR</b>	Elektronische Valenzelektronenpaar-Abstoßung ( <i>valence shell electron pair repulsion</i> )
<b>vw</b>	sehr schwach ( <i>very weak</i> , IR, Transmission ≈ 100%)
<b>w</b>	schwach ( <i>weak</i> , IR, Transmission > 90%)
<b>WW</b>	Wechselwirkung
<b>3z4e</b>	(Dreizentren-Vierelektronen-Bindung)
<b>Zers.</b>	Zersetzung





# 1 Einleitung

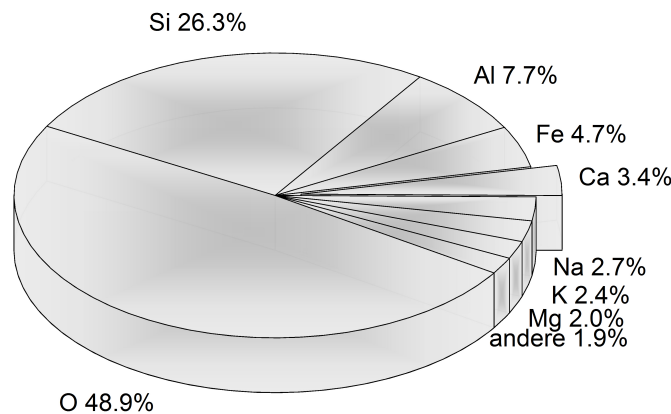
Ausgerechnet in rohstoffreichen Ländern herrschen häufig Armut, Korruption und Misswirtschaft. Konflikte und sogar Kriege um Ressourcen sind kein wahrscheinliches Zukunftsszenario, sondern beschreiben die Problematik der Gegenwart. Reiche Böden, armes Volk – dieses Paradoxon ist nicht nur auf Förderländer fossiler Brennstoffe beschränkt, auf welche sich öffentliche Debatten häufig konzentrieren, sondern trifft auch auf seltene mineralische Ressourcen und Reserven zu. Aufgrund immenser Einnahmen durch den Abbau energetischer und nicht-energetischer Ressourcen sollte es den Förderländern, häufig Entwicklungsländern, möglich sein, sich gut zu entwickeln – doch das Gegenteil ist der Fall und wird als „Fluch der Ressourcen“ bezeichnet.<sup>[1,2]</sup>

Die Folgen des Ressourcenfluchs sind die Missachtung der Menschenrechte und Unterdrückung von Minderheiten – die Bevölkerung der Länder leidet darunter am meisten.<sup>[3]</sup> So trug beispielsweise der illegale Abbau von *Coltan*, einem Erz aus dem vorrangig Tantal gewonnen wird, im Kongo zur Intensivierung und Verlängerung des zweiten Krieges in der Demokratischen Republik Kongo von 1998–2003 bei. Tantal wird u. a. für Hochleistungs-Kondensatoren verwendet und ist damit ein wichtiger Bestandteil von Computern, wie z. B. Smartphones und Laptops. Sambia ist ebenfalls reich an Bodenschätzen. Hier, im Herzen des sogenannten *Copperbelt*, befindet sich eine der größten Kupferlagerstätten der Welt. Für industrielle Technologien und elektrische bzw. elektronische Bauteile ist das Edelmetall derzeit unverzichtbar und entsprechend groß ist die Nachfrage. Und doch ist Sambia eines der ärmsten Länder der Welt.<sup>[4,5]</sup>

Auch die globale Diskrepanz der Verteilung von Rohstoffquellen führt zu diesen weltwirtschaftlichen Missständen. Insbesondere die beschleunigte Industrialisierung, das rapide Weltbevölkerungswachstum und die steigende Nachfrage an seltenen Erzen für neue Technologien führen zur Ressourcenverknappung und fördern gleichzeitig das weltweite Konfliktpotential. Es droht die Gefahr, dass die Schere zwischen starken und schwachen Wirtschaftsregionen noch stärker auseinander klaffen wird.<sup>[6]</sup>

Die Sicherung von konfliktfreien Rohstoffzugängen gilt daher als Herausforderung der Zukunft für Politik, Wissenschaft und Gesellschaft. Dennoch sind die Maßnahmen zur Sicherung von Rohstoffen vielfältig: Effiziente Recyclingmethoden und ressourcenschonendes Wirtschaften sind dabei unumgänglich. Doch auch Entwicklungen von Substitutionstechnologien, insbesondere für essentielle Rohstoffapplikationen können zur Sicherung beitragen.

Die Erschließung neuer Lagerstätten ermöglicht den Erhalt der Reserven für künftige Generationen. Eine zukunftsorientierte Umorientierung gilt dabei nicht nur für alltägliche Gebrauchsgegenstände. Auch in der organischen Synthese, die ohne Verwendung von Katalysatoren häufig nicht zu bewerkstelligen ist, werden kritische und seltene Metalle benötigt. Doch ab wann gilt ein Element als selten? Vergleicht man das Vorkommen der Metalle in der Erdhülle untereinander, so sind Ruthenium, Rhenium, Osmium, Iridium und Gold mit Gewichtsanteilen von  $< 10^{-6}$  Gew.-% (Gewichtsprozent) besonders selten. Dennoch ist ihre Nachfrage angesichts der Anwendung in Elektrobauteilen sowie Kontakt- und Speichermaterialien ausgeprägt hoch.<sup>[4,7]</sup>



**Abbildung 1.1:** Verteilung der häufigsten Elemente der Erdhülle in Gew.-% (Gewichtsprozent).<sup>[7]</sup>

Zu den seltenen Metallen zählen auch diverse Katalysatormetalle wichtiger Industrieverfahren: Weit verbreitet in der globalen Industrie für homogen katalysierte Prozesse sind aufgrund ihrer Reaktivität kostbare Metalle wie Platin ( $10^{-6}$  Gew.-%), Palladium ( $10^{-6}$  Gew.-%), Rhodium ( $5 \cdot 10^{-7}$  Gew.-%) und Iridium ( $10^{-7}$  Gew.-%). Sie sind aufgrund der geologischen Knappheit teuer und aufwendig in ihrer Bereitstellung.<sup>[7-9]</sup>

In welchem Ausmaß ein Element wirtschaftlich genutzt werden kann, hängt jedoch nicht nur von seiner Häufigkeit, sondern auch von seiner Zugänglichkeit und Verteilung ab. Dies verdeutlicht einen erheblichen Vorteil bei der potentiellen großtechnischen Verwendung von Calcium in der metallorganischen Katalyse gegenüber seltener vorkommender Metalle: Kalkstein, Muschelkalk ( $\text{CaCO}_3$ ), *Dolomit* ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), *Apatit* ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ) oder *Flussspat* ( $\text{CaF}_2$ ) sind in weiten Teilen der Erde zugänglich und Calcium gehört mit einem Gewichtsanteil von 3.4% zu den häufigsten Elementen in der Erdhülle (s. Abbildung 1.1).<sup>[7]</sup> Zudem kann die hohe Sauerstoffaffinität angesichts erleichterter Abtrennungsvorgänge nützlich sein, um kreislauffähige Materialien für eine zirkuläre Wirtschaft zu entwickeln. Viele strategisch wichtige Metalle werden aufgrund fehlender Verwertungsstrukturen

und fehlender Investitionsbereitschaft der Industrie derzeit nicht zurückgewonnen.<sup>[5]</sup> Zahlreiche Umsetzungen sind aufgrund hoher energetischer Aktivierungsbarrieren ohne den Zusatz von Katalysatoren, Mediatoren oder Initiatoren nicht zu bewerkstelligen. Nichtkatalytische Initialisierungen sind häufig mit harschen Reaktionsführungen verbunden und der temperaturbedingte Einfluss sowie photoinduzierte oder radikalische Bedingungen können unter hohen Selektivitätseinbußen zu Produktgemischen führen.<sup>[10]</sup> Die (hetero- und homogene) Katalyse zur Linderung der Energiekosten, welche sich direkt auf Produktkosten auswirken, spielt daher in der chemischen Industrie weltweit eine zentrale Rolle.<sup>[8]</sup> Die hohe Verfügbarkeit und gute Zugänglichkeit von Calcium-Verbindungen gepaart mit geringen Kosten, toxikologischer Unbedenklichkeit und hoher Biokompatibilität bringt die Calcium-vermittelte Katalyse aus ökologischer und ökonomischer Sicht unweigerlich in eine vielversprechende Position. Doch eine langfristige Anwendung erfordert weitaus mehr Eigenschaften, als Vorteile hinsichtlich der Nachhaltigkeit.

Um gut funktionierende Katalysatorsysteme in der Industrie substanziell ersetzen zu können, ist neben hoher katalytischer Aktivität eine hohe Selektivität (Regio-, Chemo- und Stereoselektivität) sowie eine hohe Bandbreite an einsetzbaren Substraten und funktionellen Gruppen gefragt.<sup>[10]</sup> Weiterhin werden katalytische Produktivitäten (TON, *turnover number*) von mindestens 1000 und eine katalytische Effizienz (TOF, *turnover frequency*) von  $> 200 \text{ h}^{-1}$  benötigt.<sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.2:** SCHLENK-analoge Ligandaustauschreaktion (L = monoanionischer oligodentater Ligand, M = bivalentes Erdalkalimetallion, X = monoanionischer monodentater Ligand; i. d. R. Amid, Alkyl). Erhöhte Temperaturen begünstigen die Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der homoleptischen Verbindung  $\text{ML}_2$ .

Die Koordinationschemie von Erdalkalimetall-Komplexen ist in der Vergangenheit zwar gut erforscht worden und einige bekannte Metallbasen wie z. B. Grignard-Reagenzien kommen bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts stöchiometrisch in der organischen Synthese weitreichend zum Einsatz.<sup>[8,12,13]</sup> Doch ihre starke Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, die hohe Reaktionsfreudigkeit gegenüber funktionellen und polaren Gruppen sowie ihre ausgeprägte Neigung zur SCHLENK-analogen Austauschreaktion bringen eine gewisse Herausforderung in ihrer Anwendbarkeit mit sich. Letztere Eigenschaft kann dazu führen, dass die resultierenden homoleptischen Komplexverbindungen katalytisch inaktiv sind oder die Möglichkeit genommen wird, regio- oder stereoselektiven Einfluss auszuüben.<sup>[14,15]</sup> Weiterhin geht die Information über konkrete strukturelle Eigenschaften der katalytisch

aktiven Spezies verloren, was die potentielle Reproduzierbarkeit und Einsetzbarkeit stark einschränkt oder gänzlich zunichte macht. Dennoch gewinnt die Erforschung von potentiellen Erdalkalimetall-basierten Katalysatorsystemen seit den letzten Jahren stark und insbesondere auf akademischer Ebene an Zuwachs. Für homogenkatalysierte Prozesse der Polymerisation (Ringöffnungs-, Alken- und Lactidpolymerisation) und Heterofunktionalisierungen (Hydroaminierung, Hydrophospanylierung, Hydrophosphoranylierung, Hydrosilylierung und Hydrogenierung) von ungesättigten Substraten ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  und  $C\equiv C$ ) wurden Magnesium-, Calcium- und Strontium-basierten Präkatalysatoren hohe katalytische Aktivitäten zugesprochen.<sup>[8,12,14,16–21]</sup> Insbesondere die katalytische (intra- und intermolekulare) Hydroaminierung von Alkenen bietet Anreiz zur Entwicklung eines industriell durchführbaren Standardverfahrens.

Über diese alternative Synthesemethode lassen sich hoch atomeffizient und abfallminimiert aus gut verfügbaren Alkenen und preiswerten primären und sekundären Aminen oder Aminoalkenen höher substituierte Amine, Imine, Enamine und *N*-heterocyclische Verbindungen gewinnen, deren Struktureinheiten Synthesebausteine für eine Vielzahl an Produkten darstellen (Grund- und Feinchemikalien für z. B. Gummiprodukte, Pflanzenschutzmittel, Kraftstoffadditive und medizinische Wirkstoffe).<sup>[22–25]</sup>

Etablierte Methoden beschränken sich derzeit auf Mehrstufensynthesen und stöchiometrische Reaktionen mit geringer Chemo- und Regioselektivität,<sup>[25,26]</sup> ÜM-katalysierte (Übergangsmetall-katalysierte) Reduktion von Carbonylverbindungen oder Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit (sekundären und primären) Aminen nach J. F. BUCHWALD und S. L. HARTWIG. Großtechnisch kommen heterogene Zeolithkatalysatoren zum Einsatz.<sup>[9,13,23]</sup>

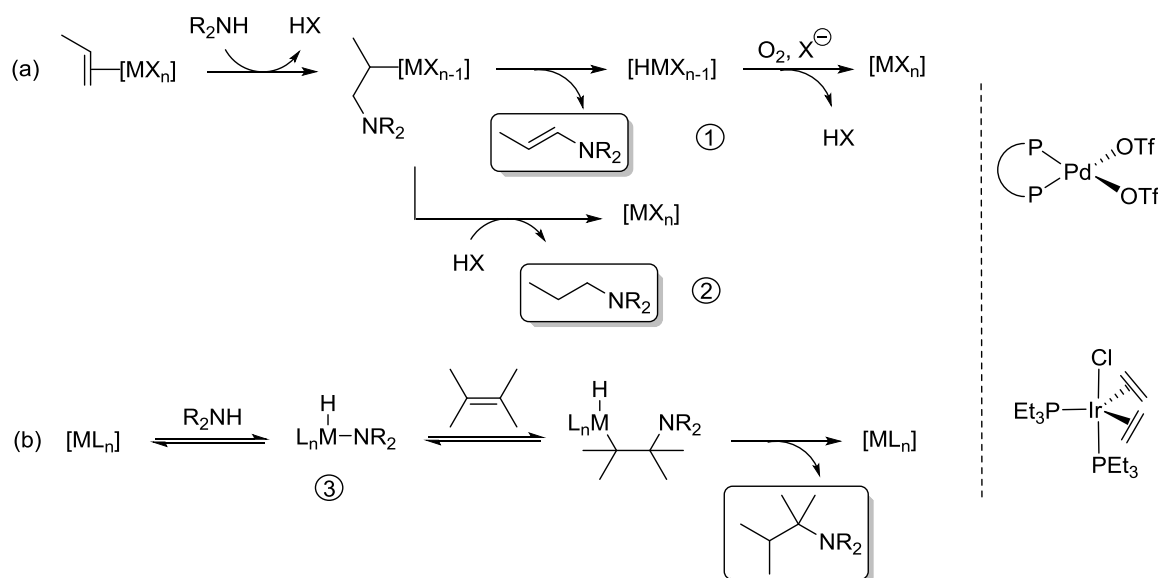
Demnach ist die Entwicklung neuer (katalytischer) Verfahren für Hydroaminierungsreaktionen aussichtsreich, sie stellt allerdings keine „Standardreaktion“ dar. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen der  $\pi$ -Elektronenwolke des Alkens und des freien Elektronenpaars des Amins ist die Reaktion kinetisch gehemmt, woraus hohe Aktivierungsenergiebarrieren resultieren. Die i. A. negative Reaktionsentropie lässt dabei nicht viel Spielraum für Temperatureinflüsse, ohne das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe zu verschieben.<sup>[9,12,18,23]</sup>

Die erste intermolekulare Hydroaminierung von Alkenen mit  $NH_3$  unter katalytischer Reaktionsführung wurde von B. W. HOWK im Jahre 1954 beschrieben – die Reaktionsbedingungen waren allerdings harsch. Elementares Natrium diente bei 1000 bar  $NH_{3(g)}$  und erforderlichen Temperaturen von bis zu 200 °C unter radikalischem Reaktionsmechanismus als Katalysator.<sup>[11,27]</sup> Polymerisationsreaktionen als Nebenreaktionen sind dadurch nicht untypisch und führen zu verminderten Ausbeuten.<sup>[28]</sup> Durch Verwendung

von metallorganischen Verbindungen und Salzen der Alkalimetalle (Li, Na, K) konnten diese Bedingungen zugunsten der Chemoselektivität optimiert werden<sup>[25]</sup> Doch aufgrund nur schwach ausgeprägter Metall- $\pi$ -Alken-Wechselwirkungen und damit schwacher Substrataktivierung werden Alkalimetall-basierten Katalysatorsystemen hohe Aktivierungsenergien ( $E_A$ ) und geringe katalytische Aktivitäten zugeschrieben.<sup>[23,29]</sup>

Zwar wurde jüngst gezeigt, dass auch BRØNSTED-Säuren und metallfreie Systeme, wie z. B. FLPs (frustrierte LEWIS-Paare) wie  $B(C_6F_5)_3 \cdot (PhMe)$  oder  $[Ph_2N^-] \cdot [Me_4N^+]$  für Hydroaminierungen an aktivierten C=N- und C=O-Bindungen eingesetzt werden können,<sup>[18,30]</sup> für nicht-aktivierte C-C-Mehrfachbindungen scheint die Metall- $\pi$ -Alken-Wechselwirkung allerdings erforderlich zu sein.<sup>[16]</sup>

Durch den frühen und erfolgreichen Einstieg in dieses Forschungsfeld sind d- und f-Blockmetall-vermittelte Hydroaminierungen derzeit dominierend vertreten.<sup>[22–24,31–34]</sup>

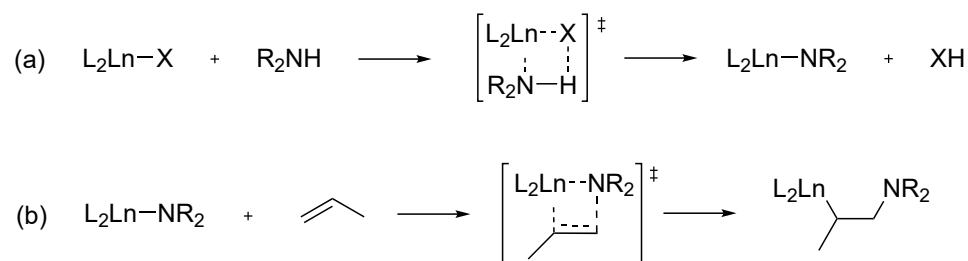


**Abbildung 1.3:** Elementarschritte der ÜM-vermittelten Hydroaminierung und potentielle Präkatalysatoren, mit (a) Aktivierung der C–C-Mehrfachbindung und anschließende  $\beta$ -Hydrideliminierung zum oxidativen Aminierungsprodukt ① oder reduktive Eliminierung zum *anti*-MARKOWNIKOW-Produkt ②; (b) Aktivierung der Aminofunktion durch oxidative Addition an ungesättigte 14-VE-Komplexe ③. Beispiele bereits erfolgreich eingesetzte ÜM-Präkatalysatoren (rechts im Bild).<sup>[9,23,35]</sup> P–P = alkylverbrücktes Bisphosphan, OTf = Triflat,  $PEt_3$  = Triethylphosphan.

Charakteristisch sind Phosphan-Komplexe später Übergangsmetallhalogenide (Pd, Ru, Ir, Rh)<sup>[9,18,26,32]</sup> und Cyclopentadienyl-Komplexe des Typs  $(Cp)_2LnX$  ( $X$  = monoanion. Amin, Alkyl;  $Ln$  = La, Nd, Sm, Y, Lu) als Präkatalysatoren.<sup>[9,12,23,26,31,36]</sup> Sie unterscheiden sich stark in ihrer Wirkungsweise: Je nach Katalysatorsystem bzw. elektronischer Natur des Metallzentrums, erfolgt die Substrataktivierung entweder an der Alkenbindung oder der Aminofunktion. Späte, elektronenarme ÜM-Zentren (z. B.  $Pd^{II}$ ,  $Rh^I$ ,

Pt<sup>II</sup>) aktivieren in der Regel die C–C-Mehrfachbindung durch Bildung von Metall– $\pi$ -Alken-Komplexen ( $d \rightarrow \pi^*$ ). Die anschließende  $\beta$ -Hydrideliminierung liefert sehr hohe Ausbeuten, um den Katalysezyklus zu schließen, wird jedoch ein Oxidationsmittel (z. B. O<sub>2</sub>, Cu<sup>II</sup>) benötigt.<sup>[16,23,26]</sup> Aufgrund der ausgeprägten Neigung zur  $\beta$ -Hydrideliminierung später Übergangsmetalle ist dieser Schritt gegenüber der Bildung des eigentlichen Hydroaminierungsprodukts über die reduktive Eliminierung bevorzugt (s. Abbildung 1.3). Über stabile  $\eta^3$ -Benzyl-Komplexe kann selektiv das MARKOWNIKOW-Produkt generiert werden.<sup>[9]</sup> Koordinativ ungesättigte ÜM-Komplexe (z. B. Ir<sup>I</sup>, Rh<sup>III</sup>) aktivieren dagegen durch oxidative Addition die NH-Funktion und der Cyclus wird über einen reduktiven Elementarschritt geschlossen. Auch hier werden z. T. Zusätze benötigt, um die Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies zu initialisieren.<sup>[9,23]</sup>

Die Lanthanoid-Komplexe aktivieren ebenfalls die Aminofunktion durch *in situ* Generierung einer nukleophilen Amid- oder Alkylspezies. Organolanthanoide sind dabei hoch effizient und der Mechanismus wurde durch experimentelle und theoretische Ansätze bereits gut untersucht.<sup>[12,23,37]</sup> Durch die weitestgehend feststehende Gültigkeit der Oxidationsstufe +III sind oxidative Additions- und reduktive Eliminierungsschritte ausgeschlossen. Stattdessen erfolgt die Aktivierung über eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese (Protonolyse) des Präkatalysators und anschließende Insertion der ungesättigten Bindung in die  $\sigma$ -Ln–N-Bindung über einen viergliedrigen Übergangszustand (ÜZ). Der Mechanismus ist weitestgehend anerkannt (s. Abbildung 1.4), wegbereitend waren bereits 1985 bzw. 1992 Arbeiten von T. J. MARKS.<sup>[8,12,38,39]</sup>



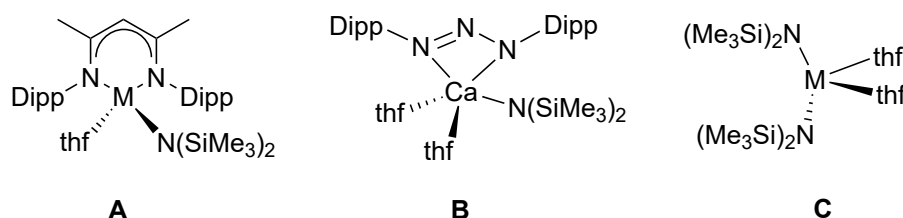
**Abbildung 1.4:** Elementarschritte der Ln-vermittelten Hydroaminierung, mit (a) Aktivierung der Aminofunktion über viergliedrigen ÜZ ( $\sigma$ -Bindungsmetathese oder Protonolyse), (b) Insertion der ungesättigten Bindung in die  $\sigma$ -Ln–N-Bindung, ebenfalls über viergliedrigen ÜZ.<sup>[8]</sup>

Aufgrund des ebenfalls LEWIS-sauren Charakters von Erdalkalimetallionen, ihrer Redox-Inaktivität (nahezu ausschließlich Oxidationsstufe +II,  $d^0$ -Elektronenkonfiguration) und der weitestgehend ionischen Bindungsverhältnisse wird Erdalkalimetallbasen eine hohe Analogie, sogar ein „Lanthanoid-mimetisches“ Verhalten, zugeschrieben.<sup>[8,31]</sup> Angesichts der Redox-Inaktivität wird ihnen zwar eine geringere Effizienz als Übergangsmetall-Kom-

plexen nachgesagt.<sup>[8]</sup> Diese kann aber durchaus auch als Gewinn angesehen werden: Durch verhinderte ungewollte Redox-Nebenreaktionen wird die Selektivität erhöht.

Basierend auf stöchiometrischen Ansätzen wurden bereits organometallische Intermediate der Insertion und der  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit Erdalkalimetall-Komplexen nachgewiesen.<sup>[12,40,41]</sup> Doch auf Grundlage von vermehrt aufkommenden mechanistischen Untersuchungen konnten Unterschiede zwischen Lanthanoiden und Erdalkalimetallen in ihrer Reaktivität und Wirkungsweise in (intramolekularen) Hydroaminierungen festgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb der Lanthanoidreihe lassen einen eindeutigen Trend erkennen. Mit sinkendem Ionenradius von  $\text{La}^{3+}$  (117 pm, Ko.Za. = 6) zu  $\text{Lu}^{3+}$  (100 pm, Ko.Za. = 6) nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten ab, aber aufgrund der Lanthanoidenkontraktion variieren die Radien innerhalb der Reihe nur geringfügig (Ko.Za. = Koordinationszahl). Währenddessen bilden die Erdalkalimetalle innerhalb ihrer Gruppe einen breiteren Bereich an Kationenradien ([pm], Ko.Za. = 6;  $\text{Mg}^{2+}$ : 86,  $\text{Ca}^{2+}$ : 114,  $\text{Sr}^{2+}$ : 132,  $\text{Ba}^{2+}$ : 149) mit gleichzeitig stärker variierenden Kationenladungsdichten, weshalb deutlichere Reaktivitätsunterschiede und Auswirkungen zu erwarten sind.<sup>[7,31,42]</sup> Auch hier wird die Reaktivität teilweise durch den Kationenradius gekennzeichnet. Es stellte sich bei den Untersuchungen allerdings eine komplexere thermodynamische und kinetische Abhängigkeit heraus.

Im Allgemeinen wird  $\text{Sr}^{2+}$  aufgrund des größeren Ionenradius eine höhere Aktivität gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$  zugesprochen.<sup>[12,42,43]</sup> Dies wird auf geringe entropische Vorteile zurückgeführt: Durch den größeren Ionenradius wird eine diffusere oder weniger starre Anordnung im Insertionsschritt erwartet, während kleine Ionenradien eine erhöhte Sättigung am Metallzentrum erfahren und dadurch energetisch höhere Zustände erlangen.<sup>[8,31]</sup> Dies konnte durch theoretische Untersuchungen und Berechnung der Aktivierungsbarriere ( $\Delta G^\ddagger$ ) des Insertionsschritts bestätigt werden.<sup>[42]</sup> Demgegenüber scheint die Mg–N-Bindung zu schwach polar zu sein, wodurch eine weniger ausgeprägte Polarität der C–C-Bindung induziert und dabei Aktivität eingebüßt wird. Auch  $\text{Ba}^{2+}$  scheint dem Trend nicht zu folgen, aufgrund der geringeren Kationenladungsdichte ist der Insertionsschritt gehemmt.<sup>[31,42,43]</sup> Weiterhin neigen heteroleptische Erdalkalimetall-Komplexe im Gegensatz zu Lanthanoiden über die SCHLENK-analoge Gleichgewichtsumlagerung zur Bildung von homoleptischen Verbindungen in Lösung, zum Teil wird diese gefördert durch die für die Katalyse benötigten, erhöhten Temperaturen. Daraus kann ebenfalls eine Hemmung bis hin zur Inaktivierung angesichts der häufig auftretenden oligomeren Strukturen homoleptischer Verbindungen resultieren. Infolge der schlechter löslichen Verbindungen entstehen zum Teil irreversible Umlagerungen.<sup>[12]</sup> Die Erdalkalimetall-vermittelte Hydroaminierung verläuft demnach im Vergleich zu den verwandten Lanthanoiden unter deutlich komplexeren Be-



**Abbildung 1.5:** Beispiele Erdalkalimetall-basierter Präkatalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen: Heteroleptische  $\beta$ -Diketiminatate (**A**, M = Mg, Ca, Sr, Ba)<sup>[31]</sup> und Triazenide (**B**)<sup>[43]</sup> sowie homoleptische Bis(trimethylsilyl)amide (**C**, M = Mg, Ca, Sr)<sup>[31]</sup> wurden bereits erfolgreich eingesetzt. Dipp = 2,6-Di*is*opropylphenyl, thf = koordiniertes Tetrahydrofuran.

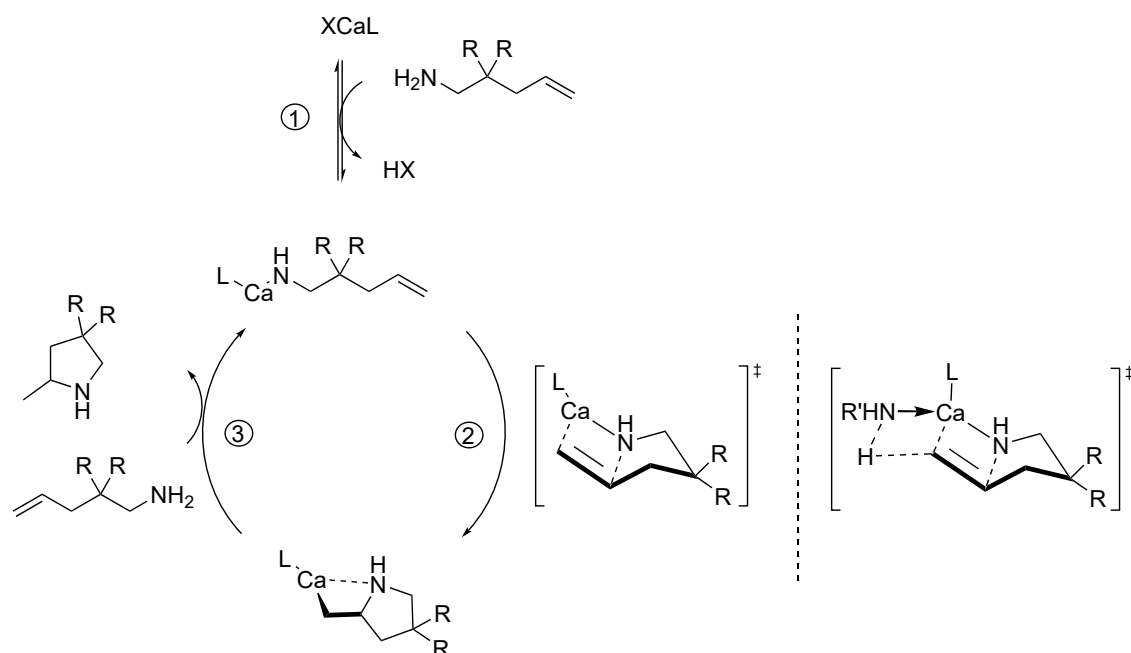
dingungen ab, die als ausgeprägt ionisch, dynamisch und hochpolarisiert zusammengefasst werden können.<sup>[12,42,44]</sup>

Abbildung 1.5 zeigt ausgewählte Beispiele für homogen-katalytisch eingesetzte Präkatalysatoren. Basierend auf Arbeiten von M. H. CHISHOLM zur Lactid-Polymerisation mittels  $\beta$ -Diketiminaten der Erdalkalimetalle wurden  $\beta$ -Diketiminatate von Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> (**A**) in einer Vielzahl für intra- und intermolekulare Heterofunktionalisierungen eingesetzt.<sup>[8,12,31,42,45,46]</sup> Trotz hoher Labilität der heteroleptischen Struktur wurden hohe katalytische Aktivitäten des Triazenids **B** für intramolekulare Hydroaminierungen festgestellt.<sup>[43]</sup> Und entgegen den Erwartungen bezüglich der homoleptischen Struktur konnten Bis(trimethylsilyl)amide **C** bereits erfolgreich für sowohl intra- als auch energetisch anspruchsvollere intermolekulare Umsetzungen eingesetzt werden.<sup>[8,31,32]</sup>

Der postulierte Katalysezyklus (s. Abbildung 1.6, am Beispiel der intramolekularen Hydroaminierung von Aminopenten) wurde dementsprechend von Lanthanoid-vermittelten Elementarschritten teilweise abgewandelt. Analog zu Lanthanoiden wird die Aminofunktion über eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese aktiviert, wobei die aktive Katalysatorspezies gebildet wird (①, Abbildung 1.6). Dieser Schritt verläuft im Allgemeinen schnell und exotherm, weshalb der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.<sup>[42]</sup> Je nach Struktur des Präkatalysators handelt es sich in Abhängigkeit des  $pK_S$ -Werts von HX um eine Gleichgewichtsreaktion (GGW: X = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; kein GGW: X = CH<sub>3</sub>, CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).<sup>[12,31,32,43]</sup>

Die nun erhöhte Nucleophilie des Amins und die gleichzeitige, aber schwache elektrostatische Wechselwirkung (WW) der C–C- $\pi$ -Bindung mit dem Metallzentrum führen zur erleichterten Insertion über den Übergangszustand (②, Abbildung 1.6). Wie bereits erwähnt, wird dabei mit steigender Kationenladungsdichte (Einfluss von M<sup>2+</sup>) die  $\pi$ -Elektronendichte stärker polarisiert.<sup>[16,31]</sup> Im Allgemeinen ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da hierbei konzertiert die energetisch anspruchsvolle C–N-Bindungsbildung und der Ca–N-Bindungsbruch stattfinden. Die anschließend ablaufende Protonolyse mit





**Abbildung 1.6:** Postulierter Mechanismus der Erdalkalimetall-vermittelten intramolekularen Hydromainierung; mit ① Protonolyse, Insertionsschritt über viergliedrigen ÜZ ② und erneute Protonolyse ③. Neuere Studien stützen sich auf einen sechsgliedrigen ÜZ (rechts im Bild) mit konzertierter Insertion/Protonolyse. [8,12,42]

einem weiteren Äquivalent an Substrat (③, Abbildung 1.6) führt zur Produktabspaltung und gleichzeitig zur Rückbildung der katalytisch aktiven Spezies. Der postulierte viergliedrige ÜZ wurde jedoch basierend auf Ergebnissen von stöchiometrischen Ansätzen und Isotopeneffekt-Experimenten weitestgehend abgelöst. A. D. SADOW und Mitarbeiter konnten beweisen, dass die NH-Funktion von mindestens einem weiteren Äquivalent an Substrat im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert ist und zur Cyclisierung benötigt wird. [37] Auch die ermittelten und im Vergleich zur Ln-vermittelten Hydroaminierung häufig höheren (weniger stark negativen)  $\Delta S^\ddagger$ -Werte lassen auf weniger geordnete Übergangszustände schließen. [8] Vorgeschlagen wird ein sechsgliedriger Übergangszustand, wobei ein weiteres Substratmolekül aktiv am Insertionsschritt teilnimmt. Die Elementarschritte ② und ③ werden dadurch zu einem konzertiert ablaufendem C–H- und C–N-Bindungsbildungsschritt vereint. [8,31,37,47] Die dennoch stark entropiedominierte Reaktion spiegelt sich in der häufig festgestellten Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich der Substratkonzentration wieder. [8,12,15,31,37] Die hohe Sättigung des Metallzentrums durch Substrat-Koordination führt dabei zu weniger geordneten ÜZ, doch auch konzentrationsunabhängige Zusammenhänge sind möglich. [26,43]

Die stereoelektronischen Substrateigenschaften können neben der Reaktionsordnung auch die Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze beeinflussen: Die sterisch anspruchsvollen geminalen Alkylkettensubstituenten R (vgl. Abbildung 1.6) begünstigen gemäß des THORPE-INGOLD-Effekts die Cyclisierung (R = Ph) und durch räumlich weniger anspruchsvolle

Substituenten (R = Me) verläuft die Cyclisierung im Allgemeinen langsamer bzw. wird sie vollständig gehemmt (R = H).<sup>[8,12,22,31]</sup>

Weiterhin sind intramolekulare Hydroaminierungen von Aminoalkinen sowie sechs- und siebengliedrige Ringschlüsse und darüber hinaus Spirocyclen mit entsprechend langkettigen Substraten möglich.<sup>[12,22,31]</sup> Ihre Bildung ist aber aufgrund der räumlichen Entfernung und erhöhten Freiheitsgrade kinetisch gehemmt und benötigt drastischere Bedingungen, wodurch vermehrt Nebenreaktionen bzw. Isomerisierungen und schlechte Ausbeuten auftreten. Gemäß der BALDWIN-Regeln verlaufen die Cyclisierungen kinetisch kontrolliert über 5-, 6- bzw. 7-*Exo-Trig*-Modi regioselektiv (keine *Endo*-Cyclisierung).<sup>[48]</sup>

Durch die prochirale Eigenschaft der Doppelbindung werden dabei in jedem Fall racemische *N*-Heterocyclen mit stereogenem Zentrum in direkter Nachbarschaft zum N-Atom generiert.

## 1.1 Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung

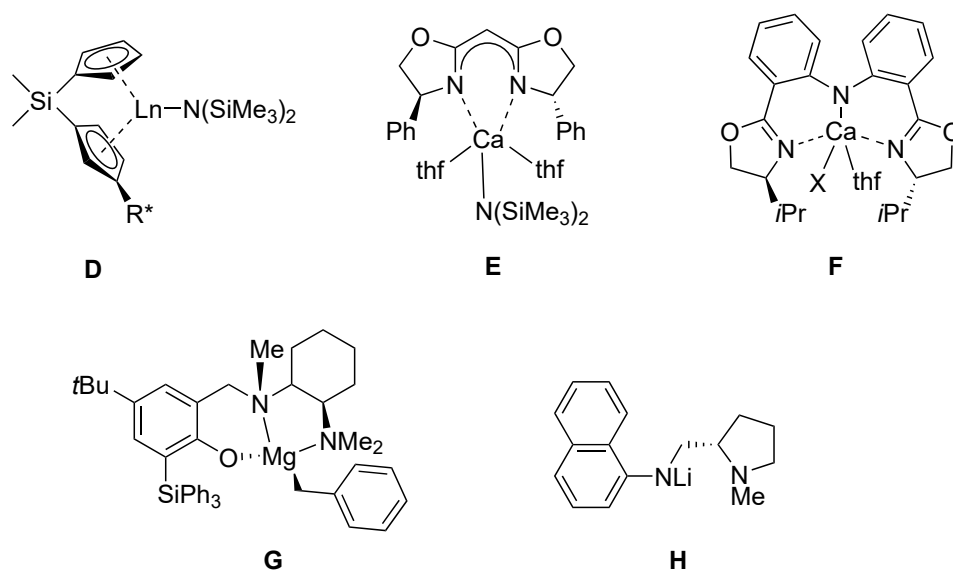
Es ist spätestens mit dem bedrückenden *Contergan*-Vorfall weltweit bekannt geworden, dass Enantiomere aufgrund der ebenfalls chiralen Eigenschaften der Rezeptoren im Körper zu unterschiedlichen Wirkungsweisen führen können. Um Nebenwirkungen wie diese zu vermeiden, ist es gerade in der industriellen Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen und Pflanzenschutzmitteln von besonderem Interesse, enantiomerenreine Verbindungen darzustellen. Um gleichzeitig aufwendige Trennverfahren zu umgehen ist es von Vorteil, chirale Verbindungen enantioselektiv zu synthetisieren, ohne dabei stöchiometrisch Auxiliare oder andere enantiomerenreine Ausgangsstoffe verwenden zu müssen. Dies ermöglicht die sogenannte *asymmetrische Katalyse*.

Auch im Rahmen der asymmetrischen Hydroaminierung wurden die anfänglichen Erfolge in der d- und f-Blockmetallchemie erzielt.<sup>[24,26,33,36]</sup> Durch  $C_1$ -symmetrische Ansametalloccen-basierte Lanthanoid-Komplexe (**D**, Abbildung 1.7) führten T. J. MARKS *et al.* die enantioselektive Hydroaminierung 1992 ein und erzielten Enantiomerenüberschüsse (*ee*) von 53-74% (TOF = 93 h<sup>-1</sup>).<sup>[26,49]</sup> Die Pionierarbeit im Bereich der Calcium-vermittelten asymmetrischen Hydroaminierung leisteten F. BUCH und S. HARDER knapp 20 Jahre später unter Verwendung von  $C_2$ -symmetrischen Bisoxazolin-Liganden (BOX, **E**).

Aufgrund des stark ausgeprägten dynamischen Verhaltens in Lösung, der schwachen Metall-Ligand-Wechselwirkungen und hoch ionischer Eigenschaften der dabei eingesetzten Komplexe wurde jedoch keine Stereokontrolle erlangt (*ee* = 5%).<sup>[44]</sup> Die ausgeprägte Neigung zur SCHLENK-analogen Umlagerung der Erdalkalimetalle scheint sich neben der katalytischen Aktivität auch auf die Stereokontrolle negativ auszuwirken, da im Allgemeinen hohe Enantiomerenüberschüsse für Calcium-basierte Katalysen untypisch erscheinen bzw. bisher auf wenige Beispiele begrenzt sind.<sup>[14,17,44]</sup>

Der vermeintliche Vorteil von größeren Ionenradien der Erdalkalimetalle gegenüber Lanthanoiden bzgl. der katalytischen Effizienz und energetisch günstigeren Übergangszuständen, wie in Abschnitt 1 näher erläutert, zeichnet sich nun als Nachteil ab: Die Übertragung von chiralen Informationen des Katalysatorsystems auf das Substrat wird eher durch räumlich eingeschränkte, starre und geordnete Übergangszustände erleichtert.<sup>[26]</sup> Durch Arbeiten von T. D. NIXON wurden unter Verwendung des heteroleptischen Calciumamids mit Bis(oxazolinyphenyl)amin (BOPA, **F**) als chiralen Liganden erstmals 50% *ee* erhalten. Dies verdeutlicht den stereodirigierenden Einfluss von stereogenen, sterisch anspruchsvollen Resten, welche den Übergangszustand räumlich einschränken können.<sup>[17]</sup> Angesichts des in diesem Zusammenhang vorteilhaft kleineren Ionenradius im Vergleich

zu  $\text{Ca}^{2+}$  konnten mit  $\text{Mg}^{2+}$  bisher höhere Enantioselektivitäten erreicht werden: Unter Verwendung des Benzylmagnesiums mit chiralem Phenoxyamin-Ligandem **G** wurden Höchstwerte von bis zu 93% *ee* erhalten. Die Stereoselektivität wird dabei durch die sterisch anspruchsvolle Phenylsilan-Gruppe in *ortho*-Position beeinflusst.<sup>[15]</sup> Das vergleichsweise einfach strukturierte Lithiumamid **H** mit stereogener Substitution übt dagegen keinen enantioselektiven Einfluss aus, was verdeutlicht, dass die chirale Information in direkter räumlicher Umgebung des Metallzentrums positioniert sein muss, um auf das Substrat übertragen werden zu können.<sup>[14,24]</sup>



**Abbildung 1.7:** Ausgewählte Beispiele von Präkatalysatoren für asymmetrische Hydroaminierungsreaktionen: Amido-Lanthanoid-Ansametalloccen (**D**,  $\text{R}^* = (-)$ -Menthyl,  $(+)$ -Neomenthyl,  $(-)$ -Phenylmenthyl; Ln = La, Nd, Sm, Y, Lu),<sup>[26]</sup> Amido-Calcium-*(S)*-Ph-BOX (**E**),<sup>[44]</sup> Amido-Calcium-*(R)*-BOPA (**F**, X = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),<sup>[17]</sup> Benzyl-Magnesium-Phenoxyamin (**G**),<sup>[15]</sup> Lithiumamid (**H**).<sup>[24]</sup> BOX = Bisoxazolin, BOPA = Bis(oxazolinylphenyl)amin.

Das Zusammenwirken aus Ligandeneigenschaften und Natur des Metallions ist demnach ausschlaggebend für einerseits eine hohe Aktivität (katalytische Produktivität und Effizienz, vgl. Abschnitt 1) und andererseits für eine hohe Stereokontrolle des katalytischen Systems in Hydroaminierungsreaktionen. Die Charakteristika des Ligandensystems sollten daher mit Sorgfalt gewählt werden, um folgende Anforderungen an die Komplexverbindung zu erfüllen:

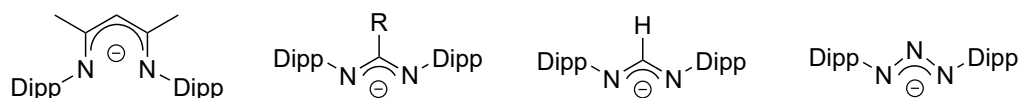
- Das Metallzentrum wird durch die Struktur des Liganden gegen Nebenreaktionen und Folgereaktionen, wie der SCHLENK-analogen Umlagerung, sterisch abgeschirmt. Dadurch erlangt das heteroleptische Präkatalysatorsystem eine kinetische Stabilisierung und seine Struktur kann eindeutig definiert werden. Zum einen lässt sich das System dadurch reproduzieren und zum anderen können Katalyseschritte klarer

abgeleitet werden. Durch das Unterbinden der SCHLENK-analogen Umlagerung ist weiterhin eine höhere katalytische Aktivität erwarten.

- ⤵ Simultan ist mit chiralen Eigenschaften des Steuerliganden eine enantioselektive Stereokontrolle realisierbar.
- ⤵ Die chirale Information ist möglichst nah am Metallzentrum zu positionieren, um effizient optische Aktivität auf das Substrat zu übertragen.
- ⤵ Die räumliche Anordnung im vermuteten Insertionsschritt sollte möglichst starr und gespannt sein, um eine hohe Stereokontrolle zu erlangen, aber flexibel genug, um entropisch günstig und bei tiefen Temperaturen abzulaufen.

## 1.2 1,3-Azaallylische monoanionische Liganden

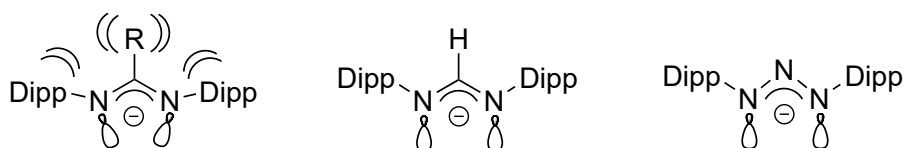
Monoanionische multidentate LEWIS-Donorliganden sind in der Koordinationschemie weit verbreitet, insbesondere die eingangs beschriebenen bidentaten  $\beta$ -Diketiminat sind bedeutsam. Durch das sterisch anspruchsvolle Grundsystem bilden sie sehr stabile Komplexe und können insbesondere in der Organo-Lanthanoid-Chemie mit den etablierten Cyclopentadienyl-Derivaten konkurrieren. Im Zuge des aufkommenden Trends der „Cyclopentadienyl-freien Forschung“ in den letzten Jahrzehnten stellten sich Amidinatanionen als Alternative heraus.<sup>[34,50]</sup>



**Abbildung 1.8:** Monoanionische bidentate  $N,N'$ -Donorliganden (v.l.):  $\beta$ -Diketiminat, Amidinat (Pivalamidinat: R = *tert*-Butyl, Benzamidinat: R = Ph), Formamidinat, Triazenid.

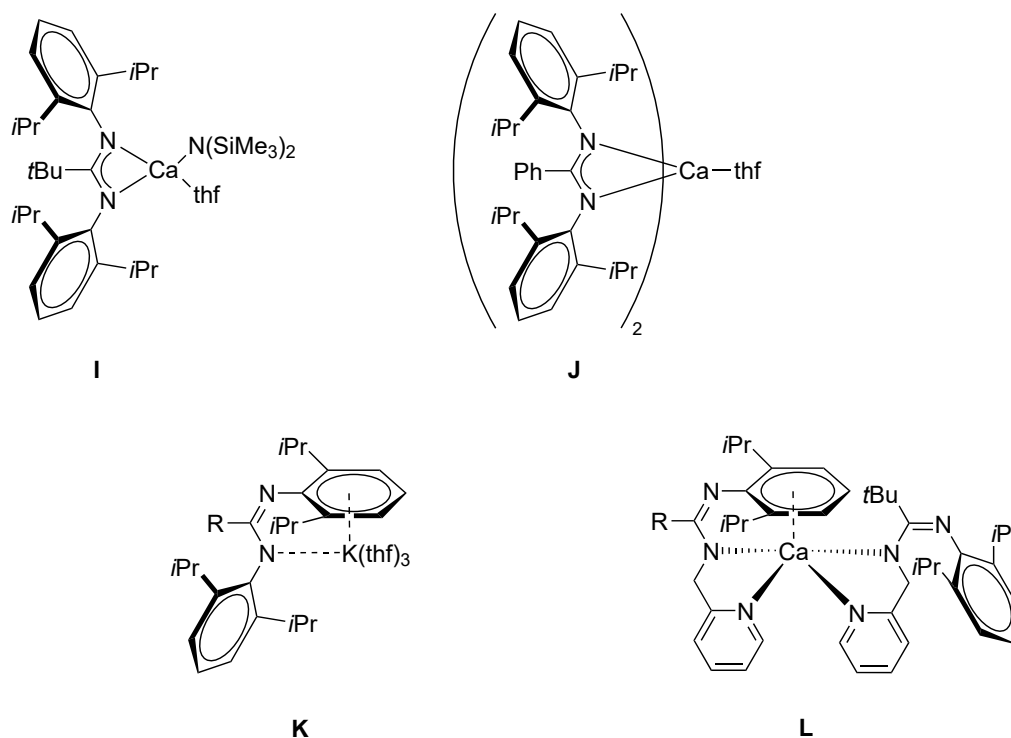
Ihre Koordinationschemie ist durch die ebenfalls bidentate  $N,N'$ -Chelat-Grundstruktur eng verwandt (s. Abbildung 1.8), weshalb die bereits erforschten Komplexverbindungen quer durch das Periodensystem der Elemente (PSE) reichen.<sup>[34,50–52]</sup> Ihre Attraktivität äußert sich neben der LEWIS-basischen Eigenschaft in schmalen  $N,N'$ -Bisswinkeln, in bereits gut etablierten Synthesemethoden aus einfach zugänglichen Ausgangsmaterialien und zudem in vielfältigen Derivatisierungsmöglichkeiten.<sup>[34,51–53]</sup> Der sterische Faktor wird dabei hauptsächlich durch Variation der  $N$ -gebundenen Substituenten eingestellt. Durch beispielsweise räumlich anspruchsvolle Dipp-Gruppen (2,6-Diisopropylphenyl) kann die kinetische Stabilisierung der heteroleptischen Erdalkalimetall-Komplexe erheblich gefördert werden, da das Metallzentrum gegen Neben- und Folgereaktionen räumlich abgeschirmt wird.<sup>[50,54,55]</sup> Im Extremfall wird durch ausgeprägte Metall– $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen eine zusätzliche Sättigung der Koordinationssphäre generiert.<sup>[53]</sup> S. ANGA *et al.* konnten durch Variation der  $N$ -gebundenen Reste neben dem eingesetzten Molverhältnis einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende homo- oder heteroleptische Struktur bei der Synthese von Magnesium-amidinen demonstrieren.<sup>[56]</sup> Zudem wurde ein Effekt auf die Komplexmodifikation von Lithium-amidinen beobachtet: Räumlich weniger anspruchsvolle *iso*-Propylgruppen führten zur dimeren Modifikation, während die umfangreicheren Dipp-Gruppen eine monomere Modifikation begünstigten.<sup>[57]</sup> Durch große  $C$ -gebundene Reste R wurde eine mögliche Wirkung in Form einer Kontraktion innerhalb des Liganden beschrieben, woraus eine erhöhte Abschirmung resultiert.<sup>[50,55,58]</sup> Die  $N$ -gebundenen Reste (z. B. Dipp, Abbildung 1.9) werden zugunsten einer räumlichen

Annäherung des Metallzentrums durch R verdrängt. Dieser mögliche Effekt bleibt Amidinaten gegenüber Formamidinaten ( $R = H$ ) vorbehalten. Unter anderem deshalb konnten sich Formamide daher in der Koordinationschemie weit weniger etablieren. Überwiegend sind Beispiele als Lanthanoid-<sup>[59–64]</sup> und Übergangsmetall-Komplexe<sup>[65–67]</sup> sowie Verbindungen mit p-Blockelementen<sup>[68,69]</sup> bekannt. Dagegen werden nur wenige Beispiele als Alkalimetall-<sup>[70]</sup> und Erdalkalimetall-formamidinate<sup>[71–73]</sup> verzeichnet. Stattdessen stellen Formamide beliebte Ausgangsstoffe und Intermediate zur metallfreien Synthese von *N*-heterocyclischen Imidazolium-Salzen<sup>[74–77]</sup> und Triazolen<sup>[78]</sup> dar.



**Abbildung 1.9:** Sterische Effekte auf die räumliche Position der Dipp-Reste und auf die  $sp^2$ N-Hybridorbital-Ausrichtung in Amidinaten, Formamidinaten und Triazeniden.<sup>[55]</sup>

Die entscheidende Gemeinsamkeit zwischen Amidinaten, Formamidinaten und Triazeniden ist ihr topologisches Grundgerüst; Formamidinate und Triazenide sind zudem isoelektronisch (s. Abbildung 1.9). Das fehlende Rückgrat und ersatzweise ein zusätzliches LEWIS-basisches N-Atom in der zentralen Einheit beinhalten wiederum hohes Potential für ganz eigene und ebenfalls interessante Eigenschaften von Triazeniden in der Komplexchemie.<sup>[43]</sup> Durch das zusätzliche elektronegative N-Atom wird ihnen eine vergleichsweise schwächere  $\sigma$ -Donoreigenschaft zugesprochen und begleitend eine schwächere Koordination am Metallzentrum.<sup>[43,58]</sup> Die reduzierte Nucleophilie des Triazens und eine zugleich höhere Ladungsdelokalisierung in der  $[NNN]^-$ -Einheit des Triazenids können für die Komplexchemie aber auch vorteilhaft sein: aufgrund weniger Möglichkeiten zu ungewollten Nebenreaktionen sowie einem vermeintlich geringerem  $pK_S$ -Wert der Neutralverbindung kann eine höhere Selektivität erreicht werden.<sup>[43,79]</sup> Die von H. LIM und F. G. BORDWELL postulierten  $pK_S$ -Werte für Triazene liegen zwischen 7.9 und  $> 13.8$  (in DMSO bzw. Wasser/THF),<sup>[80,81]</sup> während für Amidine deutlich höhere Werte von 22.9–27.0 (in DMSO) ermittelt wurden (DMSO = Dimethylsulfoxid, THF = Tetrahydrofuran).<sup>[81]</sup> Aber angesichts der eigentlich basischen Eigenschaften dieser azaallylischen Neutralverbindungen sind überwiegend  $pK_S$ -Werte der konjugierten Säure  $[RNHH]^+$  dokumentiert.<sup>[82–85]</sup> Die schwächere Metallkoordination birgt weiterhin Vorteile in der potentiellen Anwendung als Steuerligand in Komplex-katalysierten Reaktionen – die katalytische Aktivität von Triazeniden der schwereren Erdalkalimetalle in Hydroaminierungen wurde bereits gezeigt.<sup>[43,52]</sup> Darüber hinaus beschreiben A. L. JOHNSON *et al.* eine ausgeprägte Neigung



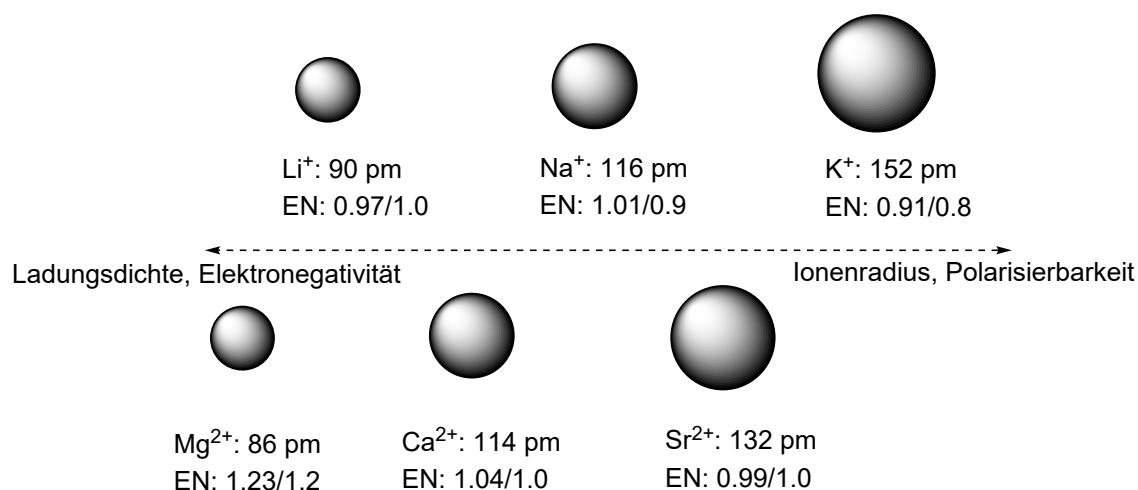
**Abbildung 1.10:** Ausgewählte s-Blockmetall-Komplexe in verschiedenen Bindungsmodi, Koordinationsmodifikationen und Konfigurationen: bidentater heteroleptischer Chelatkomplex (**I**, *syn-E*),<sup>[51]</sup> bidentater homoleptischer Chelatkomplex (**J**, *syn-E*),<sup>[51]</sup> pseudomonodentater Komplex (**K**, R = *t*Bu, Ph, *anti-Z*)<sup>[51]</sup> und alternative Koordinationsstasche durch zusätzlichen LEWIS-DONOR (**L**, linke Seite: pseudo-tridentat, *anti-Z*; rechte Seite: bidentat, *syn-Z*).<sup>[86]</sup>

der Triazenide, verbrückende Systeme mit späten Übergangsmetallionen zu bilden, vermutlich als Folge der parallelen  $sp^2$ -Hybridorbital-Ausrichtung der N-Atome und der dadurch begünstigten  $\eta^1$ -Koordinationsart. Für Amidine ist durch sterische Effekte dagegen eine verzernte Ausrichtung zu erwarten. Das Ausmaß wird bestimmt durch die Reichweite des räumlichen Anspruchs der C-gebundenen Substituenten R (vgl. Abbildung 1.9).<sup>[55]</sup>

Für 1,3-azaallylische Komplexe der s-Blockmetalle sind bidentate Chelatkomplexe ( $\eta^2$ ) typischer, wobei die negative Ladung in der zentralen Einheit weitestgehend delokalisiert vorliegt. Die N-gebundenen Substituenten nehmen dann bevorzugt eine *syn*-Stellung zueinander ein.<sup>[43,55,87,88]</sup> In diesem Bindungsmodus wurde von C. LOH *et al.* das heteroleptische Calcium-pivalamidinat **I** (s. Abbildung 1.10, R = *t*Bu) isoliert. Augenscheinlich übt die Phenylgruppe einen geringeren sterischen Effekt auf das NCN-Fragment aus, so dass im SCHLENK-anaolgen GGW das homoleptische Calcium-benzamidinat **J** (R = Ph) begünstigt wird.<sup>[51]</sup>

Durch den Wechsel zur leichter polarisierbaren LEWIS-Säure  $K^+$  wurden ausgeprägte ( $\eta^6$ ) Metall- $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen hervorgerufen, weshalb die *anti-Z*-Konfiguration in **K** bevorzugt und unabhängig vom C-gebundenen Rest R gebildet wird.<sup>[51]</sup> Gemäß des HSAB-Prinzips (*principle of hard and soft acids and bases*)<sup>[7]</sup> nimmt die Neigung zur Bildung



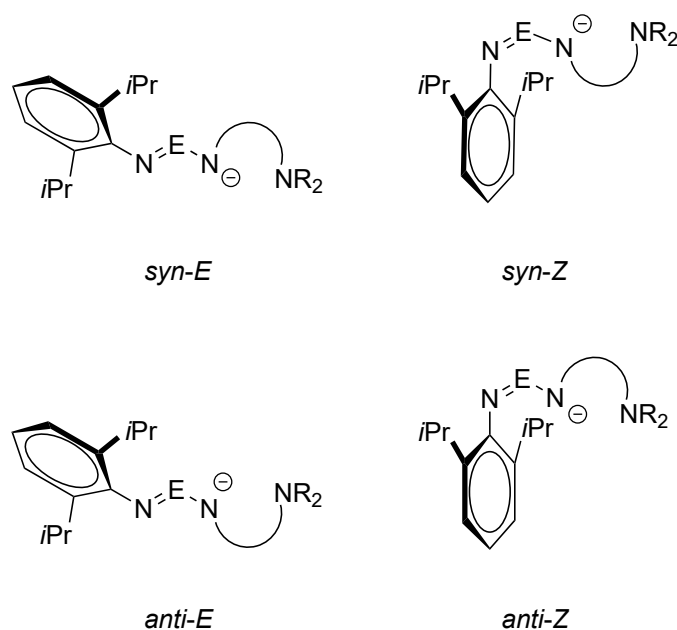


**Abbildung 1.11:** Variation der Ionenradien (s-Block, Ko.Za. = 6): Mit dem Ionenradius steigt die Polarisierbarkeit ( $K^+ > Sr^{2+} > Na^+ \geq Ca^{2+} > Li^+ > Mg^{2+}$ ) und sinken Kationen-Ladungsdichte (vereinfacht als Kationenladung/Ionenoberfläche) sowie Elektronegativität ( $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+$ ). Metallionenradien in pm (Ko. Za. = 6) und Elektronegativität (EN) nach A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW/nach L. PAULING.<sup>[7,8]</sup>

von elektrostatisch geprägten M- $\pi$ -Aren-WW mit der Ionen-Härte ab, also mit sinkendem Ionenradius, steigender Kationenladungsdichte und sinkender Polarisierbarkeit (s. Abbildung 1.11).

Mit Einführung eines weiteren LEWIS-Donors im Seitenarm können durch die tridentate Eigenschaft weitere vielversprechende Effekte, wie beispielsweise thermische Stabilität, erlangt werden.<sup>[21]</sup> Die zusätzliche LEWIS-Base kann aber auch aktiv Einfluss auf die Konfiguration und den Bindungsmodus ausüben: Im asymmetrisch koordinierten Calcium-pivalamidinat **L** wird das Metallzentrum durch die Pyridylbase verankert, wodurch eine *anti-Z*-Isomerie der Amidinateinheit und M- $\pi$ -Aren-WW mit dem vergleichsweise „härteren“ Ca<sup>2+</sup>-Ion erzwungen werden. Durch die hohe koordinative Sättigung des Metallzentrums wird im zweiten Amidinat eine *syn-Z*-Konfiguration hervorgerufen. Beide Liganden weisen bidentaten Charakter auf, das Metallzentrum wird ausschließlich durch die zusätzlichen Bindungstaschen koordiniert.<sup>[86]</sup> Die daraus resultierenden vier möglichen Konfigurationsisomeren von tridentaten 1,3-azaallylischen Monoanionen sind schematisch in Abbildung 1.12 ersichtlich, eine *anti-E*-Konfiguration ist vermutlich aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen C- und N-gebundenen Substituenten energetisch ungünstig.<sup>[86]</sup>

Folglich wird nicht nur die katalytische Aktivität und die Stereokontrolle durch das Zusammenspiel aus Ligandeneigenschaft und Natur des Metallions (vgl. Abschnitte 1 und 1.1) stark beeinträchtigt, sondern auch das Koordinationsmuster, der Bindungsmodus sowie die Konfiguration der monoanionischen Liganden. Um Wirkungsmechanismen, Reaktivitäten

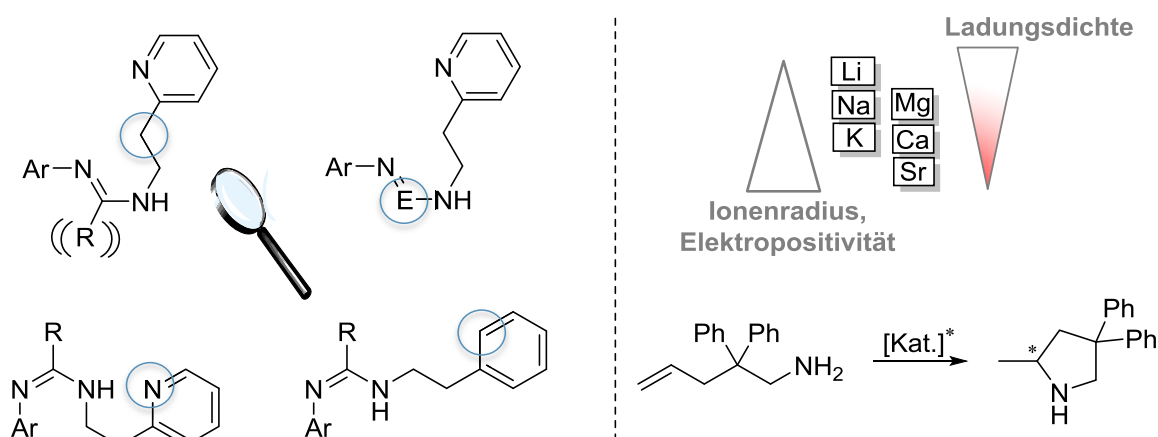


**Abbildung 1.12:** Mögliche *syn*- (obere Reihe) und *anti*-Konfiguration (untere Reihe) sowie *E*- (linke Spalte) und *Z*-Isomerie (rechte Spalte) von tridentaten 1,3-azaallylischen Monoanionen, mit  $E = C(tBu)$ ,  $C(Ph)$  für Pival- und Benzamidinate;  $E = C(H)$  für Formamidinate und  $E = N$  für Triazenide. Die Präfixe *syn* und *anti* beschreiben die Stellung der *N*-gebundenen Substituenten zueinander, *E* und *Z* die Doppelbindungsisomerie. R = Alkyl, Aryl.

und Bindungsaktivierungsprozesse für katalytische Anwendungen zu begreifen, ist es daher unumgänglich, das Koordinationsverhalten von Erdalkalimetall-Komplexen und den, durch das HSAB-Prinzip sowie der Schrägbeziehung im PSE artverwandten Alkalimetall-Komplexen, zu untersuchen.

### 1.3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen über die Ausbildung bestimmter Koordinationsmuster und Bindungsmodi in s-Blockmetall-Komplexen ist das Ziel dieser Arbeit, neuartige s-Blockmetall-basierte Systeme zu synthetisieren und das Koordinations- und Reaktivitätsverhalten zu studieren. Die Verwendung von 1,3-azaallylischen Liganden ist unter einigen Gesichtspunkten vielversprechend. So lassen sich die Substituenten gut variieren und unter Umständen kann durch Einstellen der sterischen Faktoren gezielt Einfluss auf Koordinationsmodifikation, Bindungsmodus sowie Konfiguration des resultierenden Metallkomplexes genommen werden (vgl. Abschnitt 1.2). Durch Modifikation der Sterik des Rückgrats und der elektronischen Beschaffenheit der zentralen Einheiten NC(R)N (Amidine), NC(H)N (Formamidine) und NNN (Triazene) der 1,3-azaallylischen Liganden soll weiterhin die Reaktivität eingestellt (vgl. Abschnitt 1.2) und ihre potentielle Komplexkatalytische Aktivität untersucht werden (vgl. Abschnitt 1).



**Abbildung 1.13:** Schematische Zielsetzung dieser Arbeit: Die Ligandeneigenschaften äußern sich durch sterisch anspruchsvolle *N*-Substituenten (Ar = Dipp, Tripp, Mes) eine C<sub>2</sub>-verbrückte zusätzliche LEWIS-Pyridylbase und variieren hinsichtlich des sterischen Faktors im Rückgrat (R = *t*Bu, Ph, H), der elektronischen Beschaffenheit der zentralen Einheit (E = N, C(R)) und in ihrer Zähigkeit (tridentat, bidentat). In Abhängigkeit der Natur des Metallzentrums (Ionenradius, Ladungsdichte) wird ein unterschiedliches Reaktivitäts- und Koordinationsverhalten und potentielle Aktivität in katalytischen Hydroaminierungen erwartet.

Es sollen asymmetrisch substituierte Amidinate (E = C(R)), Formamidinate (E = C(H)) und Triazenide (E = N) der s-Blockmetalle (Li, Na, K, Mg, Ca und Sr) synthetisiert (s. Abbildung 1.13) und im Einzelnen die nachfolgend aufgeführten Ansätze verfolgt werden:

- Mit 2,6-Di*is*opropylphenyl (Dipp), 2,4,6-Trimethylphenyl (Mes) und 2,4,6-Tri*is*opropylphenyl (Tripp) als sterisch anspruchsvollen *N*-Substituenten wird eine räumliche Abschirmung des Metallzentrums angestrebt, um Neben- und Folgereaktionen (z. B.

SCHLENK-analoge Austauschreaktion) einzuschränken bzw. günstigenfalls durch Metall- $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen vollständig zu unterbinden.

- Durch die Pyridylethyl-Substitution wird eine zusätzliche Koordination bezweckt, um das Metallzentrum an einem vorbestimmten Ort zu platzieren. Weiterhin sollen sekundäre Wechselwirkungen erzwungen werden, um hinlänglich unflexible Bindungsverhältnisse zu schaffen. Dadurch werden Vorteile für eine potentielle Anwendung in der Komplex-katalysierten Hydroaminierung angestrebt. Dies soll durch eine alternative und isoelektronische Phenylethyl-Substitution untermauert werden.
- Der C<sub>1</sub>-verbrückende Seitenarm für zusätzliche LEWIS-Basen wurde in vorigen Arbeiten bereits erfolgreich eingesetzt (s. Abschnitt 1.2). Der längere C<sub>2</sub>-Seitenarm soll anstatt der beschränkten Koordination des Metallzentrums in der alternativen Bindungstasche die tridentate Koordination begünstigen.
- In Abhängigkeit der Variation des räumlichen Anspruchs und der elektronischen Beschaffenheit des Rückgrats (E = C(*t*Bu), C(Ph), C(H), N) sollen konkrete Effekte auf das Reaktions- und Koordinationsverhalten ermittelt werden.
- Die Metallkomplexe sollen über Metallierungsreaktionen unter Verwendung von sowohl Bis(trimethylsilyl)amid-Precursoren [(thf)<sub>2</sub>M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (M = Ca, Sr), KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [(Et<sub>2</sub>O)LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als auch Metallorganyle und -hydride ((*n*Bu)<sub>2</sub>Mg (Di-*n*-butylmagnesium), KH) synthetisiert werden. In Abhängigkeit der Natur des Metallions (Ladungsdichte, Elektronegativität, Ionenradius, Polarisierbarkeit) sollen Unterschiede und Gemeinsamkeiten bezüglich der Reaktivität und des Koordinationsverhaltens der Erdalkalimetall- und Alkalimetall-Komplexe herausgearbeitet werden. Als Charakterisierungs- und Strukturaufklärungsmethoden sollen NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen dienen.
- Das katalytische Potential heteroleptischer Calcium-Komplexe soll anhand der intramolekularen Hydroaminierungsreaktion untersucht und mit der Aktivität Strontium-basierter Systeme verglichen werden. Dabei werden mechanistische Untersuchungen angestrebt, um die bereits erlangten Erkenntnisse über Erdalkalimetall-vermittelte Prozesse zu stützen bzw. zu erweitern.
- Nach Entwicklung eines katalytisch aktiven heteroleptischen Systems wird angestrebt, dieses optisch aktiv zu modifizieren. Unter Verwendung eines chiralen Liganden wird eine wirkungsvolle Stereokontrolle hinsichtlich enantioselektiver intramolekularer Hydroaminierung angenommen.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

Um die unter Kapitel 1.2 erläuterte Zielsetzung zu verwirklichen, wurden vorerst Synthesemethoden zur Darstellung der drei verschiedenen Ligandentypen der 1,3-azaallylischen Spezies – unterteilt in Amidine, Formamidine und Triazene – getestet und weitestgehend optimiert. Anschließend wurden *N*- und *C*-gebundene Substituenten variiert, um die beschriebenen möglichen Einflüsse (Zähnigkeit durch Variation der Seitenkette sowie elektronische und sterische Beschaffenheit des Ligandenrückgrats) auf das Reaktionsverhalten untersuchen zu können. Die erlangten Erkenntnisse und Diskussion der analytischen und physikalischen Eigenschaften der Neutralverbindungen werden in Kapitel 2.1 vorgestellt. Im Fokus dieser Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung von Amidinaten, Formamidinaten und Triazeniden der Erdalkalimetalle Mg, Ca und Sr. Ziel war es dabei, die Einflüsse der Kombination aus der Natur des Metallions (Ionenradius, Elektronegativität) und den Ligandmerkmalen (Zähnigkeit und Zusammensetzung der zentralen Einheit) auf das Koordinations- und Reaktionsverhalten zu studieren, um aus den erlangten Beobachtungen gezielt heteroleptische Metallkomplexe zu generieren. Das Resultat sowie erlangte Erkenntnisse der Wirkungsweisen werden in Kapitel 2.2 diskutiert.

Im Hinblick auf die in Kapitel 1 erläuterte potentielle Applikation von Erdalkalimetallbasierten Komplexverbindungen und insbesondere den Vorteilen von heteroleptischen Spezies in ihrer katalytischen Effektivität sollten die erhaltenen Calcium- und Strontium-Komplexe diesbezüglich untersucht werden. Die Anwendbarkeit sowie die Erweiterung der untersuchten Systeme auf asymmetrische Methoden wird anhand kinetischer Untersuchungen in Kapitel 2.3 erläutert.

Um die Reaktivität und das Koordinationsverhalten der Amidinate, Formamidinate und Triazenide greifbarer zu machen, sollten die synthetisierten Erdalkalimetall-Komplexe mit den artverwandten elektropositiven, aber monovalenten Eigenschaften der Alkalimetall-Komplexe verglichen werden. Die Vorgehensweise und die Ergebnisdiskussion sind in Kapitel 2.4 dargestellt.

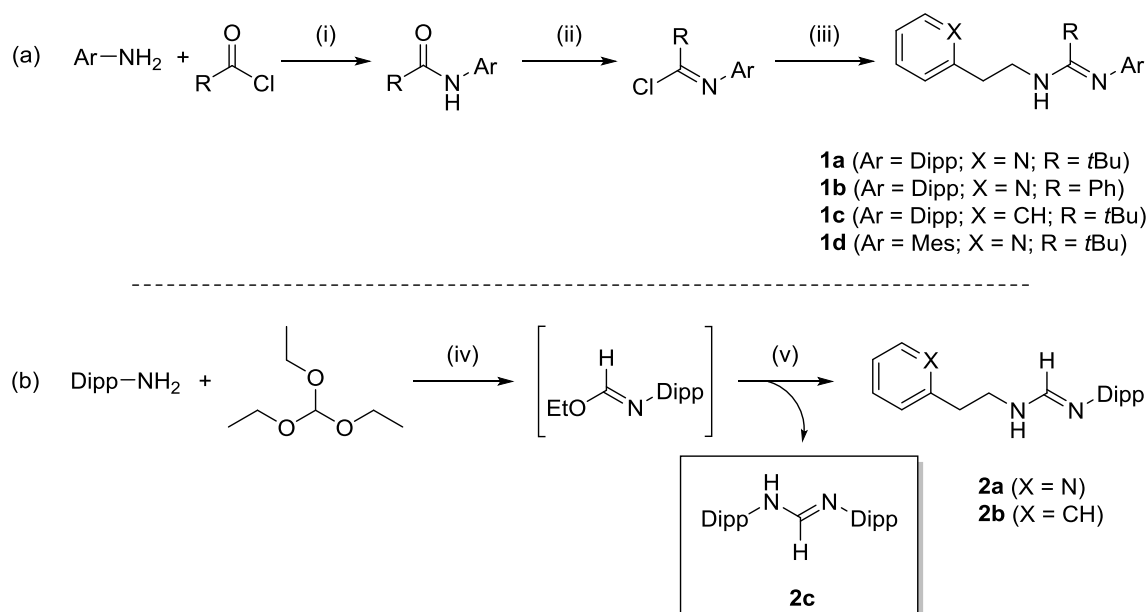


## 2.1 Synthese und Charakterisierung der Amidine, Formamide und Triazene

Zur Synthese der Amidine wurden in Anlehnung an verwandte Guanidine bereits mehrere Methoden publiziert: Die Generierung ihrer Salze ist durch Insertion von Carbodiimiden (der allgemeinen Formel  $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}$ ) in Metallorganyle (Generierung von Amidinen) oder -amide (Generierung von Guanidinen) möglich<sup>[56,89,90]</sup> bzw. ihrer Neutralverbindungen unter katalytischen Bedingungen.<sup>[41,46,91]</sup> Analog lassen sich Benzamide aus Benzonitrilen ( $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) darstellen.<sup>[89,92,93]</sup> Entsprechend der allgemeinen Synthese von Formamiden lassen sich weiterhin eine Vielzahl von Amidinen aus der Reaktion von Aminen mit Orthoestern ( $\text{R}-\text{C}(\text{OR}')_3$  bzw.  $\text{H}-\text{C}(\text{OR}')_3$ ) gewinnen.<sup>[94]</sup>

Die Reaktionen sind äußerst atomeffizient, doch zum Nachteil lassen sich so ausschließlich symmetrische (bzgl. der *N*-Substituenten) Amidine darstellen. Die dreistufige Synthese von Amidinen nach R. T. BOERÉ konnte in dieser Arbeitsgruppe optimiert und auf die Darstellung asymmetrischer Amidine übertragen werden.<sup>[53,86,95]</sup> Entsprechend Abbildung 2.1 wurden die Amidine **1a–d** über diese Route in guten Ausbeuten erhalten. Zunächst wurden dazu die wasserfreien Arylamine ( $\text{Ar} = \text{Mes}, \text{Dipp}$ ) mit einem Säurechlorid ( $\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) unter RF (Rückfluss) in wasserfreiem Pyridin umgesetzt, wobei sich das Rückgrat *R* variieren ließ. Pyridin wirkte dabei als Lösungsmittel und simultan als Hilfsbase, um das während der Reaktion entstandene HCl-Gas abzufangen und die Ausbeuten der Carbonsäureamide zu erhöhen. Anschließend erfolgte eine quantitative Umsetzung mit einem Überschuss an Thionylchlorid zu den hydrolyseempfindlichen Imidoylchloriden, welche mit einem weiteren primärem Amin ( $\text{X} = \text{CH}, \text{N}$ ) zum gewünschten, asymmetrischen Amidin unter Variation der *N*-Substitution in guten bis moderaten Ausbeuten umgesetzt wurden. Zunächst wurden dabei die HCl-Addukte erhalten, welche durch wässrige Aufarbeitung und unter Verwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutral gewaschen wurden.

Im Gegensatz dazu stellte sich die Übertragung von bereits bekannten Synthesen symmetrisch substituierter Formamide auf asymmetrische Formamide als diffiziler heraus.<sup>[70,94]</sup> Zunächst wurde 2,6-Diisopropylanilin ( $\text{Dipp}-\text{NH}_2$ ) äquimolar mit Triethylorthoformiat und katalytischen Mengen an Essigsäure oder konzentrierter Salzsäure über eine „Eintopf“-Methode nach J. ZHANG umgesetzt (s. Abbildung 2.1).<sup>[74]</sup> Der Umsatz wurde dabei durch das Abfangen von Ethanol über eine DEAN-STARK-Apparatur kontrolliert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das *in situ* gebildete Formimidat ( $\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{OEt}$ ) mit einem weiteren primärem Amin versetzt. Um das Gleichgewicht in Richtung asymmetrisches Formamidin zu verschieben und weitere Nebenreaktio-



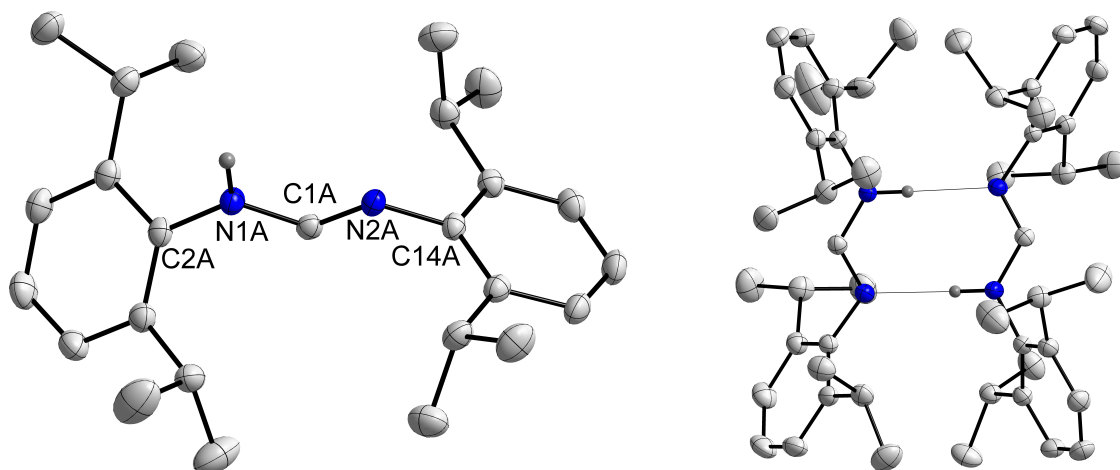
**Abbildung 2.1:** Reaktionsschema der Amidinsynthese (a) mit (i) *exc.* Pyridin,  $-\text{HCl} \cdot \text{Pyridin}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow 150^\circ\text{C}$ , 4 h, A: 73–94%; (ii) Toluol, *exc.*  $\text{SOCl}_2$ ,  $-\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $-\text{HCl}(\text{g})$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RF}$ , A: 91–99%; (iii) 1. Toluol,  $+\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-Ph}/\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}$ ,  $-\text{HCl}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RF}$ ; 2.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , A: 46–93%; und der Formamidinsynthese (b) mit (iv) 1 Vol.-% Säure ( $\text{AcOH}$ ,  $\text{HCl}$ ),  $-2 \text{ EtOH}$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 1 h, A: 97%; (v)  $+\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-Ph}/\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}$ ,  $-\text{EtOH}$ ,  $140^\circ\text{C}$ , 2–24 h, A: 29–58%.

nen zu unterbinden, wurde erneut entstehender Ethanol abgefangen. Die Ausbeuten der Formamide *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)formamidin (**2a**) und *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-phenylethyl)formamidin (**2b**) konnten dennoch bislang nicht verbessert werden (35–39%).

N. V. KULKARNI und Mitarbeiter konnten durch Isolation des intermediär gebildeten Formimidats und anschließender Umsetzung mit weiterem Amin hohe Ausbeuten asymmetrisch substituierter Formamide erlangen.<sup>[66]</sup> Aber die Übertragung dieser Methode auf die hier dargestellten Formamide ergab nur für **2b** (X = CH) eine geringfügige Optimierung (58%). Es ist anzunehmen, dass die Bildung des symmetrischen Formamids  $\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{Dipp}$  (**2c**) als ausbeutenminderndes Nebenprodukt weder mittels Ethanolabscheidung noch durch die Zweistufensynthese verhindert werden kann.

Weitere Nebenreaktionen durch das saure Milieu sind nicht auszuschließen, was ebenfalls zu Ausbeutenverlusten beigetragen haben kann.<sup>[96]</sup> Verbindung **2c** wurde nach Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation nach sowohl „Eintopf“- als auch nach Zweistufenmethodik aus der Waschlösung bzw. der Mutterlauge isoliert und NMR-spektroskopisch (Kernspinresonanz, Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>[97,98]</sup>) sowie mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (RSA) nachgewiesen (s. Abbildung 2.2). Aufgrund der Stickstoffanalogen Struktur der Amidine ( $\text{R}-\text{C}(=\text{NH})\text{NR}$ ) zu Carbonsäurederivaten ( $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ ) ist die beobachtete dimere Donor-Akzeptor-Aggregation mit ausgeprägten intermolekula-

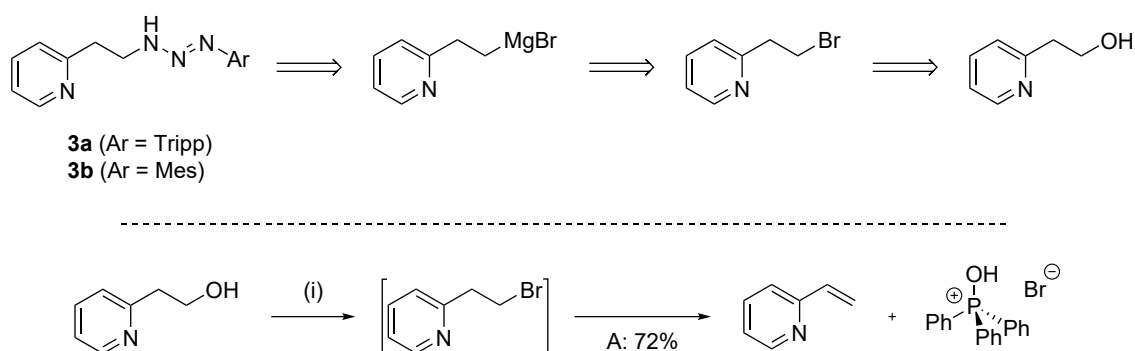




**Abbildung 2.2:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung (links) sowie NH $\cdots$ N-verbrücktes Dimer (rechts) von Dipp–N=C(H)–N(H)–Dipp (**2c**), *syn-E*-Konfiguration. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ): N1A–C1A 135.3(1), N2A–C1A 128.3(2), N1A–H(N1A) 90.8(2), N1A–C2A 142.8(1), N2A–C14A 142.6(1), C1A–N1A–C2A 122.5(1), C1A–N2A–C14A 119.2(1), N2A–C1A–N1A 121.9(1). Inter-molekulare NH $\cdots$ N-Abstände (pm, ber.): 199.7, 204.4.

ren Wasserstoffbrücken-Bindungen (H-Brücken) im festen Zustand nicht unüblich und geht mit einer hohen thermischen Stabilität (Smp. 160–166  $^{\circ}$ C) und der *syn-E*-Konfiguration einher.<sup>[66,94,99]</sup>

Die isoelektronischen Triazene sind ebenfalls prinzipiell über mehrere Methoden zugänglich: Diazotierung von aromatischen Aminen mit Diazotierungsreagenzien, z. B. NaNO<sub>2</sub> oder *iso*-Amylnitrit, und anschließender Substitutionsreaktion mit einem weiteren Amin stellen dabei eine recht übliche Methode mit gut verfügbaren und günstigen Ausgangsstoffen dar.<sup>[100,101]</sup> Nachteilig ist die Limitierung auf aromatische und sterisch wenig anspruchsvolle Amine bzw. wiederum die Übertragung der Methode auf asymmetrisch substituierte Triazene.<sup>[43,87]</sup> Erstmals 1980 wurde in der Arbeitsgruppe von C. J. MICHEIDA eine Methode beschrieben, um Trialkyltriazene durch nukleophile Additionen von Lithiumorganyle an Alkylazide zu gewinnen.<sup>[102]</sup> M. NIEMEYER *et al.* konnten die Methode erfolgreich auf die Synthese von asymmetrischen Triazenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten übertragen.<sup>[103]</sup> Infolge der hohen Unbeständigkeit von Arylaziden und der geringen Selektivität von Lithiumarylen in einigen Vorversuchen war die Übertragung dieser Methode zur Synthese der Triazene *N*-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazen (**3a**) und *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazen (**3b**) allerdings nicht möglich und sollte unter Verwendung von weniger reaktiven GRIGNARD-Reagenzien optimiert werden (s. Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Anfängliche Retrosynthese der Triazine **3a** und **3b**, fehlgeschlagen durch die unerwünschte Eliminierungsreaktion zum 2-Vinylpyridin mit (i) THF, 1.5 eq PPh<sub>3</sub>, 1.5 eq CBr<sub>4</sub>, -CHBr<sub>3</sub>, 0 °C.

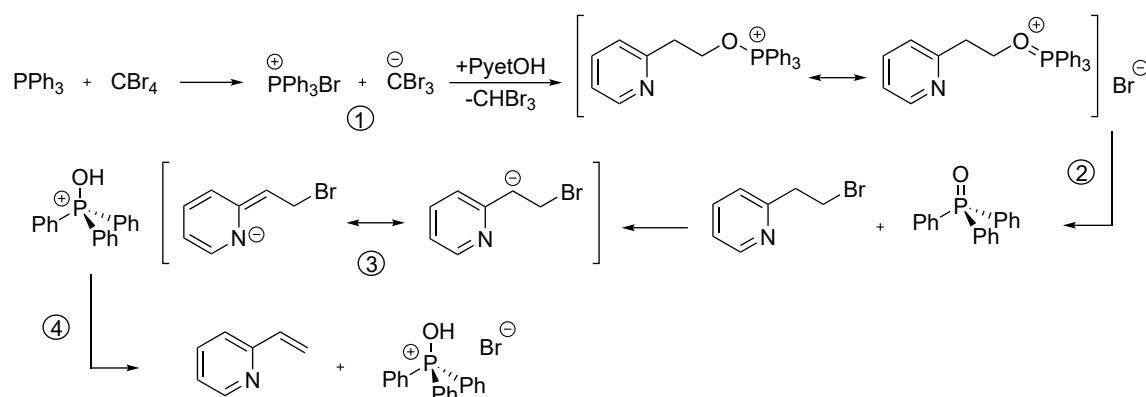
Die Bereitstellung des dafür benötigten 2-(2-Bromomethyl)pyridins stellte sich dahingegen als problematisch heraus: Die vorerst durchgeführte Bromierung von 2-Pyridinethanol mit 48%iger HBr<sub>(aq)</sub> scheiterte an der gehemmten Abgangsgruppe (H<sub>2</sub>O).

Bereits 1975 veröffentlichte R. APPEL eine elegante Variante mit schlüssigem Reaktionsmechanismus, um mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Systems aus PR<sub>3</sub>/CX<sub>4</sub>, also einer Mischung aus Dehydratisierungs- und Halogenierungsreagenz (X = Cl, Br), O-Funktionen unter milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten zu substituieren.<sup>[104]</sup> Obwohl dieses System bereits erfolgreich auf die Anwendung zur Bromierung von 2-Hydroxypyridin übertragen werden konnte,<sup>[105]</sup> scheiterte die Bromierung von 2-Pyridinethanol und führte stattdessen über eine Eliminierung zu 2-Vinylpyridin (2-VP), welches NMR-spektroskopisch sowie mit einer isolierten Ausbeute von 72% als Hauptprodukt identifiziert werden konnte (vgl. Abbildung 2.3). Variierte Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Stöchiometrie (1.0–2.0 eq) sowie die veränderte Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien führten zu identischem Resultat. Dies und die Tatsache, dass neben PPh<sub>3</sub> auch CBr<sub>4</sub> als Brom-Quelle abreagierten, liefern Grund zur Annahme, dass dennoch die gewünschte Zielverbindung intermediär gebildet wurde.

Ein möglicher Mechanismus zur anschließenden Bildung des 2-Vinylpyridins ist in Abbildung 2.4 aufgestellt. Die anfängliche heterolytische Bindungsspaltung ① und anschließende Deprotonierung zum Phosphoniumsalz sind mechanistisch bekannt.<sup>[104,105]</sup>

Mit Triphenylphosphanoxid als guter Abgangsgruppe und Bromid als Nucleophil wird eine bimolekulare Substitution ② am primären Alkylkohlenstoff vermutet. Unter Annahme der hohen Resonanzstabilisierung des *N*-Heteroaromaten ③ wird für den darauffolgenden Schritt eine LEWIS-Basen-vermittelte Deprotonierung durch O=PPh<sub>3</sub> in  $\alpha$ -Position postuliert ( $\alpha$ -ständig zum Heteroaromaten). S. ALUNNI *et al.* haben Pyridylsubstituenten eine aktivierende Rolle bei Eliminierungsreaktionen mit E1cb-Mechanismus von vergleichbaren Substraten zugesprochen, gestützt auf sowohl experimentelle als auch theoretische

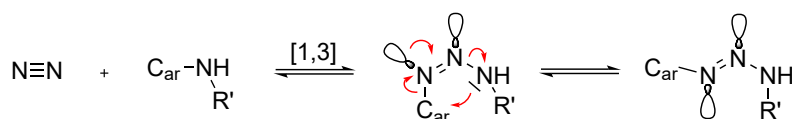
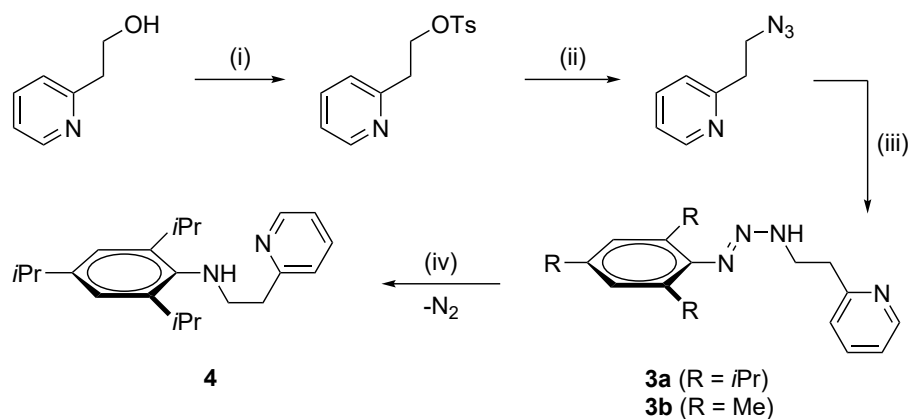
Ansätze.<sup>[106–109]</sup> Die anschließende Eliminierung ④ konnte mit NMR-spektroskopischen Daten belegt werden: Die beobachteten vinylicchen Protonensignale in Form von Doppel-doublets mit chemischen Verschiebungen von 6.83 (dd), 6.21 (dd) und 5.50 (dd) ppm sind charakteristisch für 2-VP und stimmen mit Literaturdaten überein.<sup>[110]</sup> Das einzelne Triplettsignal bei 28.5 ppm im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (nach Aufarbeitung), lässt im Vergleich zum Ausgangsstoff PPh<sub>3</sub> ( $\delta_P$  –5.30 ppm)<sup>[111]</sup> auf eine deutlich verringerte Elektronendichte am P-Atom sowie eine leicht verringerte Elektronendichte im Vergleich zu O=PPh<sub>3</sub> ( $\delta_P$  23.2 ppm)<sup>[112]</sup> schließen und erinnert an stabile Triphenylphosphanoxide als Halogenid- und Pseudohalogenid-Addukte mit höheren ppm-Werten ( $\delta_P$  38.7–53.5 ppm).<sup>[111,113]</sup>



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus zur LEWIS-Basen-vermittelten Eliminierungsreaktion. PyetOH = 2-(2-Hydroxyethyl)pyridin.

Ungeachtet der überraschenden Reaktionsweise blieb die Suche nach einer geeigneten Synthese für die Pyridylethyl-substituierten Triazene **3a** und **3b**. Abbildung 2.5 zeigt, dass dies durch das Vertauschen der organischen Grundstrukturen des Azids und des GRIGNARD-Reagenz ermöglicht werden konnte. Die Umsetzung des Alkohols mit Tosylchlorid erfolgte im basischen Milieu. Auch hierbei wurde 2-VP als Nebenprodukt generiert, dies konnte jedoch durch tiefe Temperaturen und verkürzte Reaktionszeiten weitestgehend unterbunden werden. Die anschließende Substitution mit einem Überschuss an NaN<sub>3</sub> zum Pyridylethylazid erfolgte dennoch zeitnah, um nachträgliche Zersetzungserscheinungen einzuschränken.

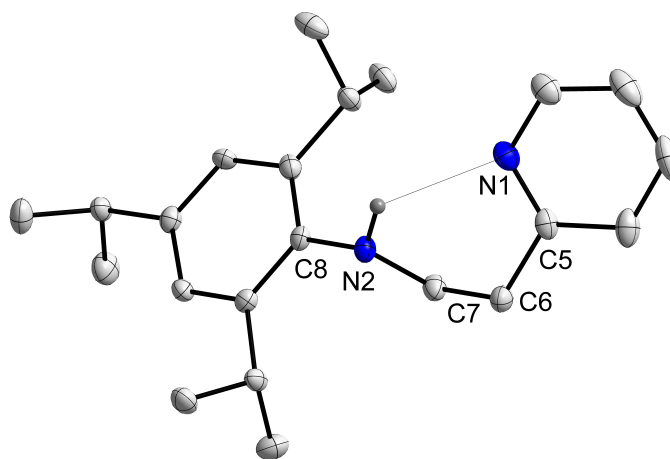
Die GRIGNARD-Reagenzien TrippMgBr(thf)<sub>2</sub> und MesMgBr(thf)<sub>2</sub> wurden über Direktsynthesen erhalten und mit den organischen Aziden umgesetzt; das terminale N-Atom agierte dabei als Nucleophil. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Neutralverbindungen **3a** und **3b** erhalten, jedoch konnte trotz milder Reaktionsbedingungen (tiefe Temperaturen, niedrige Konzentrationen) bislang keine Ausbeutenoptimierung erzielt werden (34–43%). Möglicherweise kommt es durch die resonanzbedingte Bifunktionalität des Azids zu geringen Stereoselektivitäten. Zusätzlich erwiesen sich die Triazen-Verbindungen selbst als



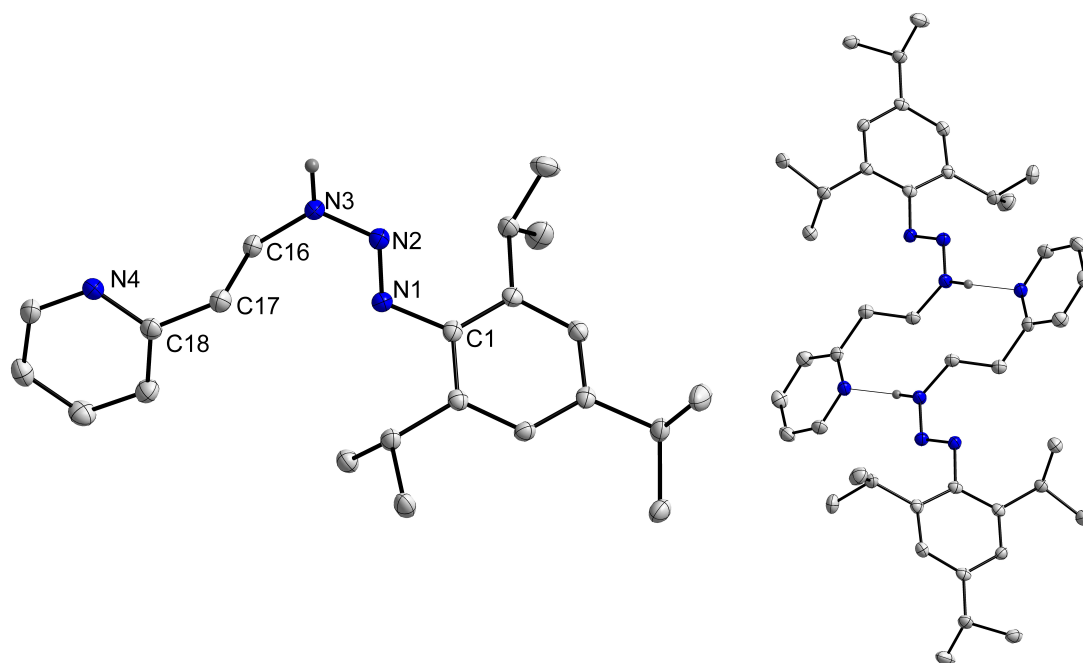
**Abbildung 2.5:** Reaktionsschema der Triazensynthese (oben) mit (i) THF/H<sub>2</sub>O (1:1), *exc.* NaOH, 1.1 eq TsCl, –NaCl, 0 °C → RT, 12 h, A: 99%; (ii) DMF, 1.5 eq NaN<sub>3</sub>, NaTs, RT, 24 h, A: 60%; (iii) 1. THF, 1.1–1.2 eq ArMgBr(thf)<sub>2</sub>, 0 °C → RT, 24 h, 2. H<sub>2</sub>O, A: 34–43%. Anschließende N<sub>2</sub>-Eliminierung mit (iv) *n*-Pentan, RF, A: 30% (Ar = Mes, Tripp). Vorgeschlagener Mechanismus (unten): Inversion am Azenstickstoff und konzertierte [1,3]-Verschiebung mit N<sub>2</sub>-Eliminierung.

stark thermolabil, sauerstoff-, hydrolyse- und lichtempfindlich: Der Versuch, Verbindung **3a** in gelinde siedendem *n*-Pentan (36 °C) mittels Umkristallisation aufzureinigen, scheiterte – eine heftige Gasentwicklung wurde vernommen und der Rückstand stellte sich nach Analyse als sekundäres Amin **4** heraus. Dies konnte u. a. mittels RSA bestätigt werden (s. Abbildung 2.6).

Vorgeschlagen wird als Mechanismus eine konzertierte ablaufende [1,3]-Verschiebung des Aromaten (C<sub>ar</sub>, Abbildung 2.5) und N<sub>2</sub>-Eliminierung nach *E/Z*-Isomerisierung bzgl. der Doppelbindung. Die RSA von Triazen **3a** ergab zwar eine bevorzugte *anti-E*-Konfiguration und die *E*-Isomere ist vermutlich auch die energieärmere Struktur als das isomere *Z*-Triazen (s. Abbildung 2.7). Eine thermisch induzierte *E/Z*-Konfigurationsisomerisierung durch N–N-Bindungsspaltung und Inversion am Azenstickstoff in Lösung ist allerdings aufgrund der niedrigen Energiebarriere zwischen den Isomeren nicht unwahrscheinlich.<sup>[7]</sup> Für Kohlenstoff-basierte Allyl-Systeme wäre die vorgeschlagene anschließende Verschiebung angesichts einer erforderlichen Verdrillung des Dreizentren-Grundgerüsts geometrisch unwahrscheinlich,<sup>[114]</sup> eine thermisch induzierte Tautomerisierung des Triazens in Lösung ist dagegen denkbar, da ihr Molekültypus als „flukturierende Moleküle“ und auch ihre niedrigen Energiebarrieren zwischen isomeren und tautomeren Strukturen wohlbekannt sind.<sup>[7,43,58]</sup> Die Zersetzung wird des Weiteren auch im geschmolzenen Zustand oberhalb von 70 °C beobachtet, sodass weiterhin ein intermolekularer Prozess der Zersetzung nicht

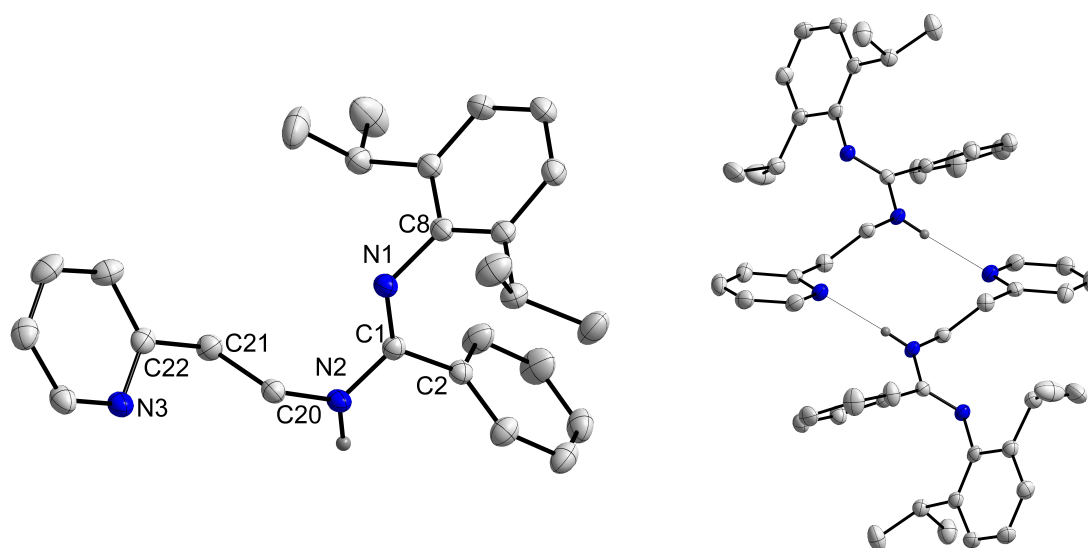


**Abbildung 2.6:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von Tripp-N(H)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py (**4**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C1–C5 133.4(4), C5–C6 151.1(4), C6–C7 153.7(4), N2–C7 147.2(3), N2–C8 144.2(3), N1–C5–C6 117.9(2), C8–N2–C7 113.1(2). Intramolekularer NH···N-Abstand (pm, ber.): 236.6.



**Abbildung 2.7:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung (links) sowie NH···N-verbrücktes Dimer (rechts) von Tripp-N=N-N(H)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py (**3a**), *anti-E*-Konfiguration. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C1–N1 143.3(2), N1–N2 127.0(2), N2–N3 133.2(2), N3–H(N3) 0.89(2), N3–C16 145.0(2), C16–C17 153.8(2), C17–C18 150.2(2), C18–N4 134.4(2), N1–N2–N3 113.6(1), C1–N1–N2 112.4(1), N2–N3–C16 124.0(1). Intermolekularer NH···N-Abstand (pm, ber.): 206.4.

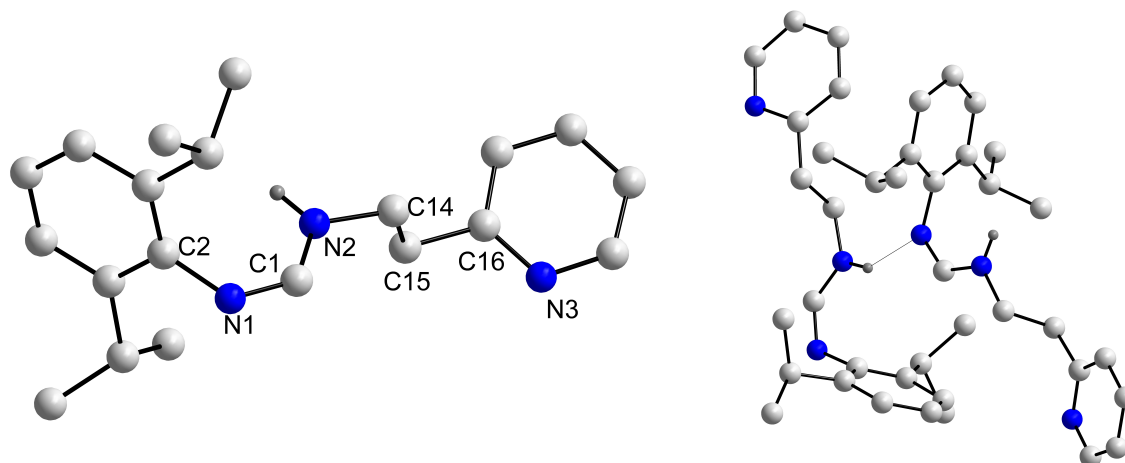
auszuschließen ist. Triazen **3b** konnte ebenfalls in Reinform isoliert und vollständig charakterisiert werden, wies aber einen deutlich tieferen Zersetzungspunkt (52 °C) auf und zersetzte sich auch unter Luft- und Lichtausschluss nach kurzer Zeit ( $t_{1/2} \approx 1.5$  Monate),



**Abbildung 2.8:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung (links) und NH $\cdots$ N-verbrücktes Dimer (rechts) von Dipp-N=C(Ph)N(H)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Py (**1b**), *anti-E*-Konfiguration. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C1–N1 128.5(2), C1–N2 135.8(2), C1–C2 150.1(2), N2–H(N2) 0.90(2), N1–C8 141.5(2), N2–C20 144.9(2), C20–C21 152.2(2), C21–C22 150.8(2), C22–N3 134.6(2), N1–C1–N2 119.8(1), C1–N1–C8 121.5(1), C1–N2–C20 121.5(1). Intermolekularer NH $\cdots$ N-Abstand (pm, ber.): 211.2.

sodass von der weiteren Verwendung von **3b** abgesehen wurde. Die auffallend starken Tieffeldverschiebungen der <sup>1</sup>H-Kernresonanzen der NH-Funktion der Triazene ( $\delta_{\text{H}}$  8.29 (**3a**) und 9.36 ppm (**3b**)) sprechen des weiteren für eine höhere NH-Acidität dieser Spezies im Vergleich zu den artverwandten (Form)Amidinen ( $\delta_{\text{H}}$  von 4.07 (**1c**) bis 6.11 ppm (**1a**); NMR-Spektren, s. Anhang E).

Interessanterweise werden intramolekulare NH $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen im Zeretzungsprodukt **4** im kristallinen Zustand ausgebildet, während ausgeprägte intermolekulare NH $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen eine bevorzugte *anti-E*-Konfiguration in **3a** hervorrufen (s. Abbildung 2.7, Vgl.: ber. VAN DER WAALS-Abstand H $\cdots$ N 270 pm<sup>[115]</sup>). Ebenfalls eine bevorzugte *anti-E*-Konfiguration und eine dimere Aggregation wird für das Benzamidin **1b** im kristallinen Zustand vorgefunden (s. Abbildung 2.8), obwohl angesichts der hohen Repulsion zwischen C- (Phenyl) und N-gebundenen (Dipp) Substituenten ein energetisch ungünstiger Zustand zu erwarten ist.<sup>[86]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1b** weisen indes unabhängig des verwendeten Lösungsmittels und der Messtemperatur auffallend breite Signale auf. Die Signalzuordnung ist dadurch zwar limitiert, dennoch wurden durch Kühlung der NMR-Probe auf 0 °C unterschiedliche NH-Signale zweier Datensätze identifiziert ( $\delta_{\text{H}}$  5.37 und 5.22 ppm, Verhältnis 1:1), weshalb die Anwesenheit von *anti*- und *syn*-Rotameren in Lösung angenommen wird. Dies erscheint für 1,3-azaallylische Systeme je nach sterischer Hinderung nicht ungewöhnlich.<sup>[66,94]</sup>



**Abbildung 2.9:** Strukturmotiv und schematische Atomnummerierung (links) und NH $\cdots$ N-verbrücktes Dimer (rechts) von Dipp–N=C(H)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**2a**), *anti-Z*-Konfiguration. C-gebundene H-Atome wurden zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): C1–N1 129.0(5), C1–N2 134.4(5), N2–H(N2) 0.88, N1–C2 140.0(5), N2–C14 146.2(5), C14–C15 150.9(6), C15–C16 151.8(7), C16–N3 133.7(6), N1–C1–N2 129.0(4), C1–N1–C2 119.9(3), C1–N2–C14 122.3(4). Intermolekularer NH $\cdots$ N-Abstand (pm, ber.): 226.2.

Im Gegensatz dazu wird durch die voluminösere *tert*-Butylgruppe im Rückgrat von **1a** eine *syn-Z*-Konfiguration erzwungen und wiederum durch leichte intramolekulare NH $\cdots$ N-Wechselwirkungen zwischen Amidin- und Pyridyleinheit stabilisiert (Strukturaufklärung von **1a** durch A. OBERHEIDE).<sup>[116]</sup>

Aufgrund der geringen Kristallqualität und einer hohen Fehlordnung, bedingt durch die hohe Flexibilität des Pyridylethyl-Seitenarms, wurde trotz mehrfachen Umkristallisierens lediglich ein Strukturmotiv von **2a** erhalten. Die Diskussion der Strukturparameter ist daher limitiert, eine bevorzugte *anti-Z*-Isomerie kann dennoch verifiziert werden. Durch intermolekulare NH $\cdots$ N-Wechselwirkung wird eine Kettenstruktur gebildet, welche die platzsparende *anti-Z*-Anordnung begünstigt. In Lösung wurden dagegen NMR-Datensätze von mindestens zwei isomeren Strukturen von **2a** erhalten. Die Hauptisomere bilden ein Verhältnis von 4:1 zueinander und aufgrund der, im Gegensatz zum Fall des Amidins **1b**, vorgefundenen Temperaturunabhängigkeit des Isomerenverhältnisses wird die Anwesenheit von *E/Z*-Isomeren angenommen.

Die erhaltenen Bindungslängen verdeutlichen eine weitestgehend lokalisierte Doppelbindung in den zentralen Einheiten NEN und identische N–C-Einfachbindungslängen in **1a** (135.9(2) pm<sup>[116]</sup>) und **1b** (135.8(2) pm) (**2a**, 134.4(5) pm). Diese sowie die ebenfalls kurze N–N-Einfachbindung in **3a** (133.2(2) pm) sind kürzer als sp<sup>2</sup>C–sp<sup>3</sup>N- (139–142 pm<sup>[117]</sup>) und sp<sup>2</sup>N–sp<sup>3</sup>N-Einfachbindungen (136–142 pm<sup>[117]</sup>) aus Literaturdaten und verdeutlichen einen sp<sup>2</sup>N-Charakter infolge der planaren Azaallyl-Einheit. Dies und die sinkenden

$\Delta d$ -Werte, mit  $\Delta d = d(\text{E}-\text{N}) - d(\text{E}=\text{N})$  in der Reihenfolge für E: C(*t*Bu) 8.1 > C(Ph) 7.3 > N 6.2 verdeutlichen eine steigende Tendenz zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte in Richtung der Triazeneinheit ( $d$  = Bindungslänge in pm).<sup>[94]</sup> Im Gegensatz dazu neigen die (Form)Amidine dazu, mehr Elektronendichte in die  $\text{sp}^2\text{N}-\text{C}_{\text{ar}}$ -Bindung zu verschieben. Die erhaltenen und durch N–E–N eingeschlossenen Bindungswinkel ( $^\circ$ ) sinken in Abhängigkeit der sterischen und elektronischen Faktoren in der zentralen und planaren Einheit NEN in der Reihenfolge mit C(*t*Bu) 128.6(1) > C(Ph) 119.8(1) > N 113.6(1). Die geringe sterische Repulsionskraft in **2a** (E = C(H)) kombiniert mit der platzsparenden Kettenstruktur führen zu einer auffallenden Winkelaufweitung von 129.0(4) $^\circ$ .

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur Synthese der Liganden und ihrer Charakterisierung verdeutlichen die Vielfältigkeit der 1,3-azaallylischen Systeme bereits als Neutralverbindungen. Die nur geringfügigen Variationen der sterischen und elektronischen Eigenschaften im Rückgrat (E = C(*t*Bu), C(Ph), C(H), N) sowie der N-gebundenen Substituenten führten zu drastischen Unterscheidungsmerkmalen der Eigenschaften im kristallinen Zustand. Dabei wurden unter anderem unterschiedliche thermische Stabilitäten, verschieden stark ausgeprägte Aggregationen über H-Brücken und abweichende Konfigurationsisomeren beobachtet. Diese Vielfältigkeit trotz strukturell hohem Verwandtschaftsgrad der Ligandsysteme verspricht eine vielseitige Anwendung für Koordinationsverbindungen der s-Blockmetalle angesichts zu erwartender stark divergierender Reaktivitäts- und Struktureigenschaften der Komplexverbindungen.



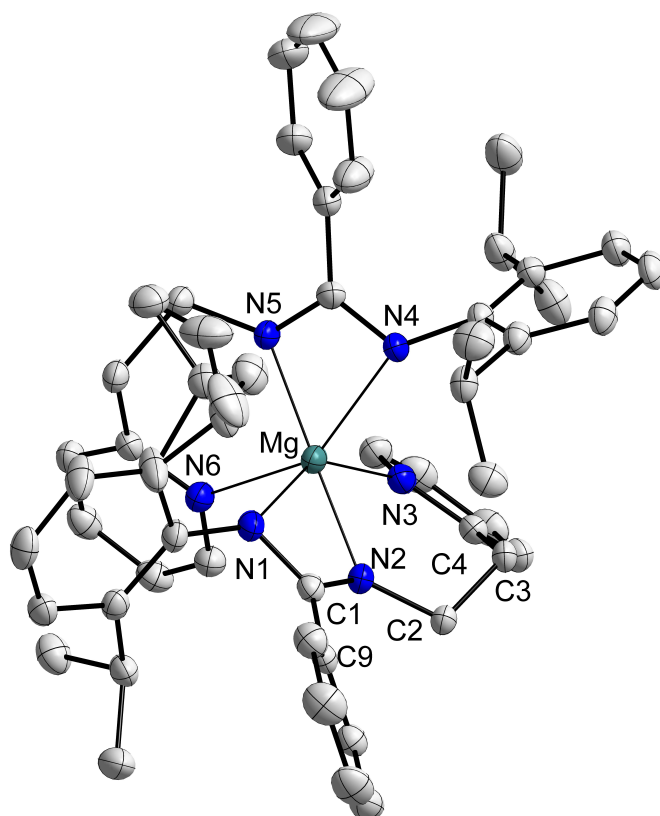


Gasentwicklung angewendet (s. Abbildung 2.10). Die erfolgten Metallierungen konnten zweifelsfrei mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden: Die Abwesenheit der  $NH$ -Signale in den  $^1H$ -NMR-Spektren verdeutlicht die erfolgreichen Deprotonierungen. Aus den  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren werden auffallende Verschiebungen der  $^{13}C$ -Kernresonanzen ins Tieffeld im Vergleich mit den Spektren der Neutralliganden entnommen. Insbesondere die  $C$ -Kerne der zentralen Amidineinheit, die *ipso*- $C$ -Kerne der Aromaten (Ph, Py) sowie die  $C$ -Kerne in direkter Nachbarschaft zu Stickstoffdonoratomen erfahren durch die  $Mg-N$ -WW eine deutlich geringere elektronische Abschirmung (vgl. Tabelle 2.1, NMR-Spektren s. Anhang E). Dies verdeutlicht den überwiegend ionischen Charakter der  $Mg-N$ -Bindungen, insbesondere der  $Mg-N_{CH_2}$ -Bindung, obwohl aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz von 1.84 zwischen N und Mg formal ein Grenzfall zwischen Ionenbindung und polarer Atombindung vorliegt.<sup>[7]</sup> Letztlich konnten die NMR-Signale der Verbindungen **5b** und **5c** zweifelsfrei den Strukturmerkmalen zugeordnet werden, während für **5a** aufgrund eines Isomeren-Verhältnisses von ca. 2:1:0.5 in Lösung komplexere NMR-Spektren erhalten wurden, die eine zweifelsfreie Zuordnung aller Signale erschwerte. Die Reinheit der Magnesium-Komplexe konnte dennoch durch die zur Verfügung stehenden Methoden der IR-Spektroskopie und Elementaranalyse demonstriert werden.

Obwohl die Synthesen in THF bzw. THF/TMEDA durchgeführt wurden, wird lediglich das Magnesium-Zentrum in **5b** aufgrund der fehlenden zusätzlichen N-LEWIS-Base durch ein THF-Molekül koordinativ abgesättigt. Im Gegensatz dazu wird die Sättigung der Koordinationssphäre in **5a** und **5c** durch die im Vergleich zum O-Donoratom des THF-Moleküls weniger „harten“ N-Donoratome der Seitenarme der Liganden bevorzugt. Gemäß des HSAB-Prinzips sind an und für sich stärker ausgeprägte  $Mg \cdots O$ -WW im Vergleich zu  $Mg \cdots N$ -WW zu erwarten, aufgrund des ebenfalls „harten“ LEWIS-sauren Charakters

**Tabelle 2.1:** Ausgewählte  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) der Amidine Dipp–N=C(Ph)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**1b**), Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Ph (**1c**) und des Triazens Tripp–N=N–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**3a**) sowie ihrer Magnesium-Komplexverbindungen **5a–c**. R = *t*Bu, Ph; Ar = Dipp, Tripp; n. a. = nicht auswertbar.

Verb.	Lsm.	$\delta$ Py, Ph <i>i</i> -C	$\delta$ Ar <i>i</i> -C	$\delta$ NC(R)N	$\delta$ N–CH <sub>2</sub> –	$\delta$ Py, Ph–CH <sub>2</sub> –
<b>1b</b> (H)	[D <sub>8</sub> ]THF	161.8	147.6	154.9	42.3	38.6
<b>5a</b> (Mg)	[D <sub>8</sub> ]THF	165.2	146.9	172.1	49.3	39.9
		164.0	n. a.	171.6	47.9	38.8
<b>1c</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	138.9	147.0	156.6	44.2	36.7
<b>5b</b> (Mg)	[D <sub>8</sub> ]THF	148.5	143.2	177.2	52.0	40.5
<b>3a</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160.0	143.6	–	43.1	n. a.
<b>5c</b> (Mg)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162.6	145.2	–	50.5	38.6



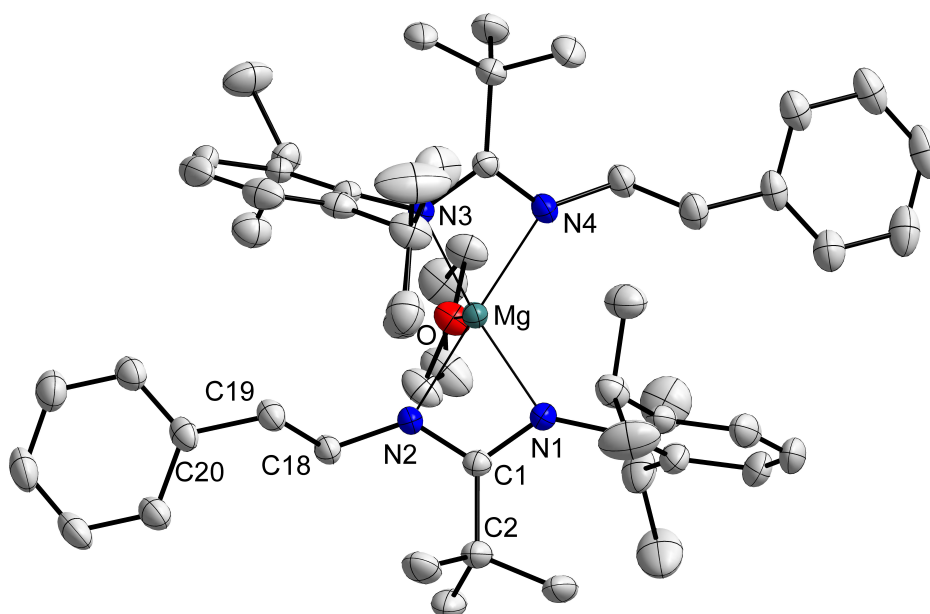
**Abbildung 2.11:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Mg}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**5a**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Mg–N1 228.7(2), Mg–N2 206.7(1), Mg–N3 226.5(2), C1–C9 150.3(2), C2–C3 153.9(2), C3–C4 150.6(2), C1–N2–C2 126.4(1), N2–C2–C3 109.3(1), C2–C3–C4 114.2(1), N1–Mg–N2 61.2(1), N2–Mg–N3 84.5(1), N1–Mg–N3 144.6(1), N2–Mg–N5 169.8(1), N4–Mg–N5 61.6(1), N4–Mg–N6 145.0(1), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

von  $\text{Mg}^{2+}$  und dem damit verbundenen *synergetischen Effekt* nach R. G. PEARSON.<sup>[7]</sup> Es ist daher anzunehmen, dass die stattdessen bevorzugte  $\text{Mg}\cdots\text{N}_{\text{Py}}$ -Koordination durch die räumliche Nähe des Pyridylethyl-Seitenarms favorisiert wird. Es ist weiterhin denkbar, dass der Hybridisierungsgrad des Pyridyl-N-Atoms das Akzeptor-Verhalten der LEWIS-Säure  $\text{Mg}^{2+}$  beeinflusst. Durch den  $\text{sp}^2\text{N}$ -Charakter wird aufgrund des hohen s-Anteils in den Hybriden die Kernanziehung, die effektive Elektronegativität im N-Atom und damit auch der „harte“ Donorcharakter erhöht. Dies kann darüber hinaus herangezogen werden, um die ausgebliebene Koordinationsteilnahme des konkurrierenden Neutralliganden TMEDA im Falle der Synthese von **5a** zu erklären, welcher als  $\text{sp}^3$ -hybridisierter  $N, N'$ -LEWIS-Donor mit geringerem s-Anteil der Hybridorbitale beschrieben werden kann.<sup>[7,118]</sup> Die räumliche Anordnung der zentralen Einheit hat keine Auswirkung auf die Konformation der Liganden. Die Magnesium-Komplexe **5a–c** weisen vorwiegend *syn-E*-Konfigurationen auf, verifiziert durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Ein vergleichbares Koordinationsverhalten wurde für das Magnesium-pivalamidinat mit verwendetem Liganden

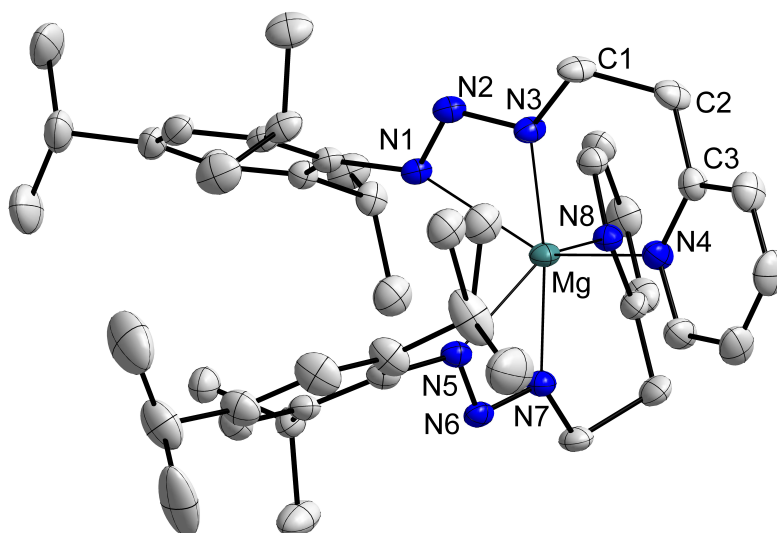
**1a** vorgefunden.<sup>[116]</sup> Die hellgelben Einkristalle von **5a** konnten durch Kristallisation aus einem Gemisch aus *n*-Pentan, Toluol und THF (1:2:4) bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erhalten werden und Abbildung 2.11 zeigt, dass das Zentralatom im Festkörper verzerrt oktaedrisch mit der Koordinationszahl von 6 durch zwei  $\eta^3$ -gebundene Amidinate umgeben ist. Sie bilden dabei eine orthogonale Stellung zueinander aus, was mit den erwähnten unterschiedlichen Datensätzen aus den NMR-Spektren im Einklang steht. Beide Amidinat-Moleküle weisen eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronendichte in den zentralen NCN-Einheiten auf: Die identischen  $\text{N}_{\text{Dipp}}-\text{C}(\text{Ph})$ -Bindungen erfahren mit 133.4(2) pm eine deutliche Verarmung der Elektronendichte im Vergleich zum freien Liganden **1b** (128.5(2) pm) und gleichen in ihrer Länge der an  $\pi$ -Elektronendichte gewonnenen  $\text{N}_{\text{CH}_2}-\text{C}(\text{Ph})$ -Bindung (133.1(2) und 132.3(2) pm). Damit liegen sie im Grenzbereich zwischen typischen  $\text{sp}^2\text{C}-\text{sp}^2\text{N}$ -Einfach- und Doppelbindungslängen.<sup>[117]</sup> Dennoch scheint die negative Ladung weitestgehend an  $\text{N}_{\text{CH}_2}$  lokalisiert, da mit 206.7(1) pm (206.8(2) pm) für sechsfach koordinierte  $\text{Mg}^{2+}$ -Zentren ausgesprochen kurze  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{CH}_2}$ -Bindungen beobachtet werden. Diese erinnern an  $\text{Mg}-\text{N}$ -Bindungslängen vier- und fünffach koordinierter Spezies, wie  $[\text{Mg}-\eta^2, \eta^3-\{\text{DippN}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (205.2(1), 211.4(1) pm)<sup>[116]</sup> und Magnesium- $\beta$ -diketiminaten (209.2(1), 210.7(1) pm bzw. 207.1(2), 209.1(2) pm).<sup>[119]</sup> Die  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{Dipp}}$ - und  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{Py}}$ -Atomabstände unterscheiden sich dagegen nicht signifikant und verdeutlichen die verschobene Position des Zentralatoms aus der Amidinat-Chelatstasche in die zusätzliche, durch die Pyridyleinheit gebildete Koordinationstasche.

Dementsprechend werden ebenfalls kurze  $\text{Mg}-\text{N}$ -Bindungslängen (209.5(1) und 209.8(1) pm) im fünffach koordinierten Magnesium-Komplex **5b** mit zwei bidentat bindenden Amidinaten und einem zusätzlichen THF-Neutralliganden vorgefunden. Sie umschließen das Zentralatom mit einer nahezu unverzerrten quadratisch-pyramidalen Anordnung, wobei die  $\text{MgN}_4$ -Einheit die Basisfläche bildet und die  $\text{M}-\text{O}$ -Bindung mit einem berechneten Winkel von  $89.9^{\circ}$  senkrecht zu dieser steht (zur Berechnung wurde das *CCDC*-Programm Mercury 3.3 verwendet). Die Phenylethylsubstituenten nehmen aufgrund der fehlenden LEWIS-Basizität nicht an der Metall-Koordinationssphäre teil, bilden jedoch auch keine sekundären Metall- $\pi$ -Interaktionen aus, sodass sie sich räumlich vom Metallzentrum abwenden.

Während sich die  $\text{Mg}-\text{N}$ -Bindungslängen in **5b** nicht signifikant unterscheiden, liegt im Magnesium-triazenid **5c**, analog zum Benzamidinat **5a**, ein asymmetrischer Bindungsmodus vor. Das Zentralatom ist oktaedrisch umgeben, die Komplexgestalt wird jedoch stark in Richtung einer trigonal-antiprismatischen Anordnung verzerrt. Zum einen wird die trigonale Verdrillung durch die bemerkenswert kleinen  $\text{N}_{\text{NEN}}-\text{Mg}-\text{N}_{\text{NEN}}$ -Bisswinkel ( $56.8(1)$ ,  $57.7(1)^{\circ}$ ) begünstigt.<sup>[120]</sup> Magnesium-Komplexe von vergleichbaren



**Abbildung 2.12:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{thf})\text{Mg}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Ph}\}]$  (**5b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Mg–O 206.2(1), Mg–N1 209.5(1), Mg–N2 209.8(1), Mg–N3 209.6(1), Mg–N4 210.6(1), C1–C2 155.1(2), C18–C19 153.3(2), C19–C20 150.9(2), C1–N2–C18 128.4(1), N1–Mg–N2 63.3(1), N1–Mg–N3 141.3(1), N2–Mg–N4 167.3(1), N3–Mg–N4 63.1(1), O–Mg–N1 109.9(1), O–Mg–N2 96.5(1), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.



**Abbildung 2.13:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Mg}\{\text{Tripp}-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**5c**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Mg–N1 239.3(2), Mg–N3 202.8(2), Mg–N4 223.1(2), C1–C2 153.0(3), C2–C3 151.5(3), N2–N3–C1 116.5(1), N3–C1–C2 107.2(2), C1–C2–C3 115.2(2), N1–Mg–N3 56.8(1), N3–Mg–N4 84.6(1), N1–Mg–N4 139.4(1), N3–Mg–N7 171.5(1), N5–Mg–N7 57.7(1), N5–Mg–N8 138.9(1). Berechnete Werte:  $\pi\text{Tripp}\cdots\pi\text{Tripp}$  433.2 pm,  $\text{Tripp} \angle \text{Tripp}$   $28.3^\circ$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Bisaryltriazenen weisen höhere Bisswinkel auf, wie z. B.  $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{Tol}_2\text{N}_3\}_2]$  ( $58.8(1)^\circ$ , Tol = *p*-Tolyl),<sup>[79]</sup> und  $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{Mes}_2\text{N}_3\}_2]$  ( $59.1(1)^\circ$ ).<sup>[87]</sup> Zum anderen führt möglicherweise auch die Schichtformation der Tripp-Reste mit berechnetem Abstand von 433 pm und Torsionswinkel von  $28^\circ$  zu einem Energiegewinn durch Verzerrung der energetisch idealen Oktaeder-Anordnung.

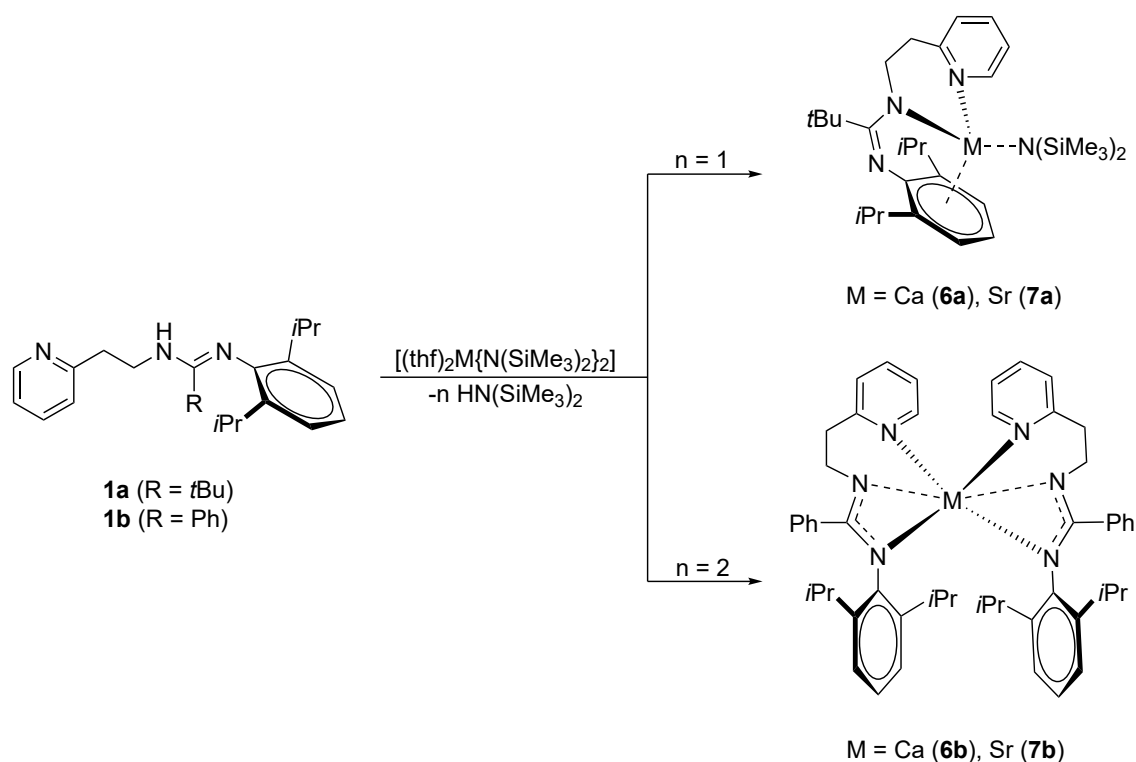
Ein Vergleich der drei verschiedenen Ligandtypen lässt die unterschiedlich großen  $\text{N}_{\text{NEN}}-\text{Mg}-\text{N}_{\text{NEN}}$ -Bisswinkel zwischen  $56.8(1)$  und  $63.3(1)^\circ$  erkennen. Sie sinken in der Reihenfolge für E: C(*t*Bu) > C(Ph) > N und verdeutlichen eine abnehmende sterische Abschirmung des Zentralatoms mit steigender Starrheit der Chelateinheit in Richtung des Triazenids.

Zur Übersicht sind weitere Strukturparameter der Magnesium-Komplexe **5a–c** in Tabelle 2.2 einander gegenüber gestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass die  $\pi$ -Elektronendichte der zentralen Einheiten delokalisiert vorliegt. Die angrenzenden N–C-Bindungen unterscheiden sich nicht signifikant, während deutliche Unterschiede im durch N–E–N eingeschlossenen Bindungswinkel erkennbar sind. Dieser sinkt in der Reihenfolge für E: C(Ph) > C(*t*Bu) > N. Der Trend des durch E–N–C<sub>Ar</sub> (Ar = Dipp, Tripp) eingeschlossenen Winkels entspricht den Erwartungen, er sinkt mit abnehmender Sterik des Rückgrats in der Reihenfolge C(*t*Bu) > C(Ph) > N.

Der verwendete Überschuss an Metallierungsreagenz bzw. die Zugabe von TMEDA in der Synthese sollte die Bildung von heteroleptischen Magnesium-Komplexen vermitteln, was im Falle des Triazenids  $[(\text{tmeda})\text{Mg}(n\text{Bu})\{\text{N}_3(\text{Mes})_2\}]$  ermöglicht werden konnte.<sup>[87]</sup> Die räumliche Abschirmung der Metallzentren durch die hier verwendeten Liganden scheint jedoch nicht ausreichend zu sein, um mögliche heteroleptische Intermediate kinetisch zu stabilisieren.

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Magnesium-Komplexe  $[\text{Mg}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**5a**),  $[(\text{thf})\text{Mg}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Ph}\}]$  (**5b**) und  $[\text{Mg}\{\text{Tripp}-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**5c**). Ar = Dipp, Tripp; E = C(*t*Bu), C(Ph), N

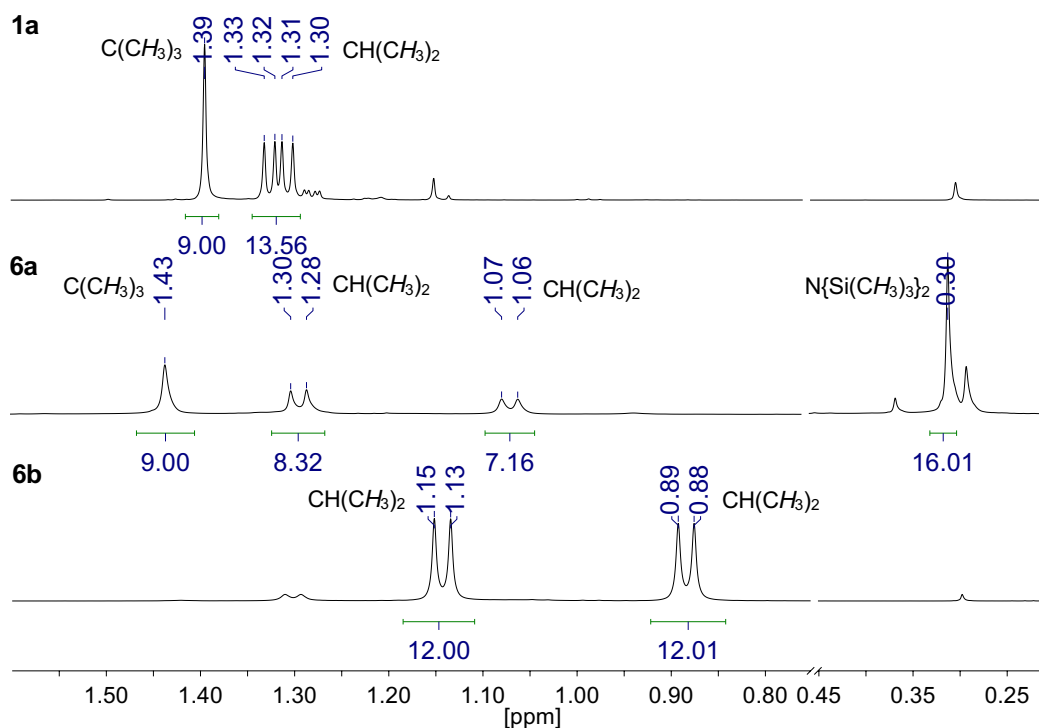
Verb.	Isomer	$\text{N}_{\text{Ar}}-\text{E}$	$\text{N}_{\text{CH}_2}-\text{E}$	$\text{N}_{\text{NEN}}-\text{C}_{\text{Ar}}$	$\text{N}_{\text{NEN}}-\text{C}_{\text{CH}_2}$	N–E–N	E–N–C <sub>Ar</sub>
<b>5a</b>	<i>syn-E</i>	133.4(2)	133.1(2)	141.7(2)	144.7(2)	113.3(2)	122.9(2)
		133.4(2)	132.3(2)	141.8(2)	144.4(2)	113.9(1)	123.1(1)
<b>5b</b>	<i>syn-E</i>	134.4(2)	133.1(2)	141.1(2)	145.1(2)	110.7(1)	130.5(1)
		134.2(2)	133.1(2)	141.2(2)	145.5(2)	110.7(1)	131.0(1)
<b>5c</b>	<i>syn-E</i>	131.1(2)	131.0(2)	142.0(2)	144.7(2)	108.6(2)	114.2(2)
		131.4(2)	130.9(2)	142.4(3)	144.9(2)	108.2(2)	114.9(2)



**Abbildung 2.14:** Reaktionsschema der Synthesen der Calcium- ( $6\mathbf{a}$ ,  $6\mathbf{b}$ ) und Strontiumamidinate ( $7\mathbf{a}$ ,  $7\mathbf{b}$ ). Reaktionsbedingungen: Toluol, 1.0 eq  $[(\text{thf})_2\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (M = Ca, Sr), RT, 4–16 h.

Im Gegensatz dazu war es unter Verwendung der Metallamide  $[(\text{thf})_2\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  möglich, die heteroleptischen und Ether-freien Komplexe des Typs  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\{\text{M}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}\}_2]\}$  mit M = Ca ( $6\mathbf{a}$ ) und M = Sr ( $7\mathbf{a}$ ) ebenfalls über Metallierungsreaktionen zu gewinnen (s. Abbildung 2.14).

Zum einen liefert der kleinere  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert der konjugierten Säure  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{p}K_{\text{S}}$  25.8<sup>[121]</sup>) im Vergleich zu *n*-Butan ( $\text{p}K_{\text{S}}$  50.0<sup>[122]</sup>) mehr Spielraum, um das Säure-Base-Gleichgewicht zu beeinflussen, zum anderen scheinen Natur von sowohl Ligand (sterischer Anspruch), als auch Metallzentrum (sinkende Kationen-Ladungsdichte und Elektronegativität von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Mg}^{2+}$ , vgl. Kapitel 1.2) ihren Teil zur kinetischen Stabilisierung der heteroleptischen Strukturen beizutragen. Überdies wurden hohe thermische Stabilitäten in Lösung festgestellt (bis zu 50 °C in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und auch unter variierten Stöchiometrien (2:1 Ligand/Metallbase) wurden mittels NMR-Spektroskopie keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit homoleptischer Erdalkalimetall-Komplexe nach SCHLENK-analoger Gleichgewichtsreaktion erhalten. Die Strukturen von  $6\mathbf{a}$  und  $7\mathbf{a}$  konnten im festen Zustand durch RSA verifiziert werden und analog zu den Magnesium-Komplexen bestätigten starke Tieffeldverschiebungen der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sowie die Anwesenheit der Bis(trimethylsilyl)amid-Signale in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\delta_{\text{C}}$ ;  $\delta_{\text{H}}$  5.9; 0.30 ( $6\mathbf{a}$ ) und 5.8; 0.28 ppm ( $7\mathbf{a}$ )) die Strukturen in Lösung (vgl. Abbildung 2.15).

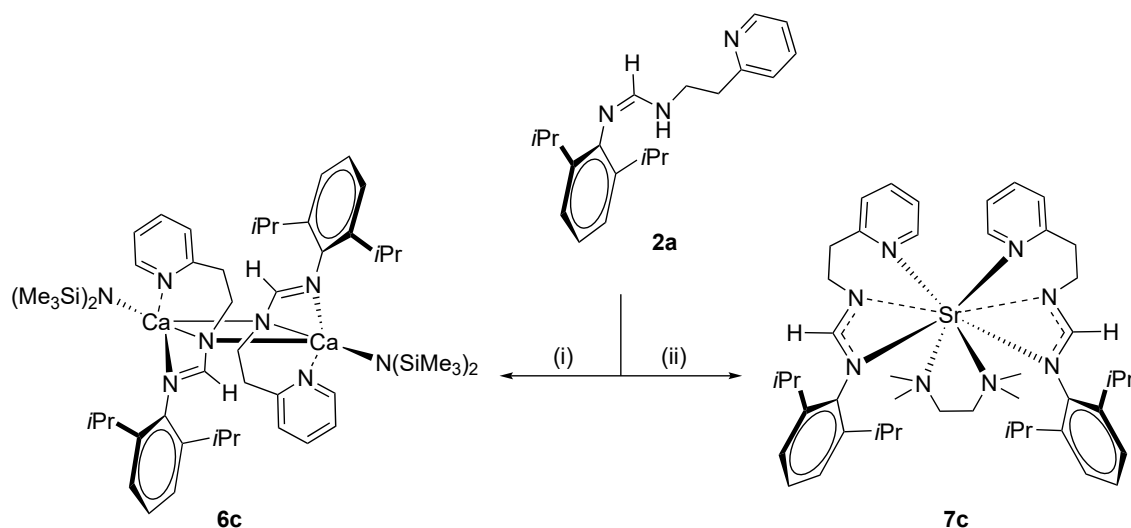


**Abbildung 2.15:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **1a** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 600.15 MHz), **6a** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz) und **6b** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz).

Unter Verwendung des Benzamidins **1b** wurden nach analogem Vorgehen in der Synthese dagegen ausschließlich homoleptische Komplexstrukturen des Typs  $[\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  mit  $\text{M} = \text{Ca}$  (**6b**) und  $\text{M} = \text{Sr}$  (**7b**) erhalten. Belegt wird dies durch die Abwesenheit von sowohl  $\text{NH}$ - als auch Bis(trimethylsilyl)amid-NMR-Signalen in Lösung sowie durch RSA in kristallinem Zustand. Die stöchiometrischen Ansätze (1:1 Ligand/Metallbase) scheinen keinen Einfluss auf die Lage des SCHLENK-analogen Gleichgewichts auszuüben. Dieser Kontrast liefert Grund zur Annahme, dass die kugelförmige *tert*-Butylgruppe dazu in der Lage ist, eine im Vergleich zur planaren Phenylgruppe stärkere Kontraktion auf das NCN-Fragment auszuüben und damit eine intensivere Abschirmung des Metallzentrums gegenüber Folgereaktionen zu generieren. Dies findet Übereinstimmung mit bereits beobachteten Struktureffekten (s. Kapitel 1.2).

Interessanterweise werden allerdings im Gegensatz zum homologen Magnesium-Komplex **5a** bzw. zum freien Liganden keine weiteren isomeren Strukturen in Lösung beobachtet. Die Methylgruppen der Dipp-Einheiten sowohl der heteroleptischen Komplexe **6a** und **7a** ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ) als auch der homoleptischen Komplexe **6b** und **7b** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) erfahren durch die Metallkoordination zudem eine vollständige Aufhebung der chemischen Äquivalenz: Sie bilden stark separierte Dubletts mit auffallend stark Hochfeld-verschobenen Kernresonanzen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (vgl. Abbildung 2.15). Die Rotationen um die  $\text{C}_{\text{Dipp}}-\text{N}$ -Einfachbindung in Lösung wirken durch die  $\text{M}-\text{N}$ -Koordination erschwert und es ist denkbar, dass





**Abbildung 2.16:** Reaktionsschema der Synthesen der Calcium- (**6c**) und Strontiumformamidinate (**7c**) mit (i) Toluol, 1.0 eq  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ,  $-\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , RT, 24 h; (ii) 1. Toluol, 1.0 eq  $[(\text{thf})_2\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ,  $-2 \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , RT, 24 h, 2. + TMEDA.

die *iso*-Propylgruppen mit kleineren ppm-Werten eine ausgeprägtere räumliche Nähe zum elektropositiven Metallzentrum erfahren.

Die Umsetzungen des Formamidins **2a** mit den Calcium- und Strontium-bis(trimethylsilyl)amiden führten abermals zu strukturellen Diskrepanzen im Vergleich zu den bereits erwähnten Komplexverbindungen. Die dimere und heteroleptische Struktur von  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_2$  (**6c**) konnte mittels RSA im kristallinen Zustand nachgewiesen werden. Es wurde jedoch eine stark ausgeprägte Empfindlichkeit gegen Temperatureinflüsse und Luftfeuchtigkeit sowie eine hohe Labilität in Lösung beobachtet, sodass eine vollständige Charakterisierung bislang nicht möglich war. Die nach Isolieren, Waschen und Trocknen der Kristalle aufgezeichneten NMR-Daten deuten auf eine Umlagerung zur homoleptischen Verbindung in Lösung hin. Zum einen weisen die erhaltenen NMR-Daten eine hohe Übereinstimmung mit den NMR-Daten des homoleptischen Strontium-Komplexes als TMEDA-Addukt  $[(\text{tmeda})\text{Sr}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_2$  (**7c**) auf, zum anderen sprechen die beobachteten, für Silylfunktionen typischerweise im Hochfeld auftretenden Signale ( $\delta_{\text{C}}$  2.6 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  0.09 ppm) für Methylgruppen von freigesetztem  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ . Versuche, die Struktur von **6c** zu reproduzieren bzw. die homoleptische Verbindung zu isolieren, scheiterten bislang. Das Isolieren des ebenfalls stark empfindlichen Strontium-Komplexes **7c** führte gleichermaßen zu Schwierigkeiten und die zur Kristallbildung erforderliche Zugabe von TMEDA kann ihrerseits die Bildung der homoleptischen Struktur beeinflusst haben. Dennoch konnte Komplexverbindung **7c** als Reinsubstanz isoliert werden.

Zur Übersicht wurden ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der erhaltenen Calcium- und Strontium-Komplexe in Tabelle 2.3 zusammengefasst, welche die elektronische Entschir-

mung durch erfolgte Metallkoordination verdeutlichen. Analog zu den homologen Magnesium-Komplexen wurden nach Deprotonierung auffallende Differenzen der NMR-Resonanzfrequenzen im Vergleich zu den Neutralverbindungen anhand  $N$ -gebundener  $^{13}\text{C}$ -Kerne beobachtet. Bemerkenswerterweise wird die ausgeprägte Separation der Methylgruppen-Signale der aromatischen Substituenten, wie sie in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der verwandten Pival- und Benzamidinate beobachtet wurde, weder für **6c** noch für **7c** festgestellt – die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne weisen identische chemische Verschiebungen auf. Offenbar ermöglicht das sterisch wenig anspruchsvolle Proton der Formamidineinheit mehr Freiheitsgrade bzw. einen höheren Grad an Beweglichkeit der koordinierten Ligandmoleküle in Lösung.

Eine erfolgreiche Reaktion des Triazens **3a** mit den Metallamiden konnte dagegen bei Raumtemperatur nicht festgestellt werden, die aufgenommenen NMR-Spektren zeigten keine Veränderungen der Resonanzfrequenzen der Neutralverbindung und die Anwesenheit von Methylsilylgruppen-Signalen der nicht-umgesetzten Metallamide wurden beobachtet. Dies steht in Kontrast zur postulierten höheren Säurestärke von Triazenen im Vergleich zu Amidinen (vgl. Abschnitt 1.2). Die alternative Darstellung über eine Salzmetathese-Reaktion aus Kalium-triazenid und  $\text{CaI}_2$  verlief dagegen angesichts der quantitativen Abscheidung von KI aus THF aussichtsreich. Eine Strukturaufklärung konnte jedoch bislang nicht erreicht werden (detaillierte Charaktisierung der Kalium-Komplexe s. Abschnitt 2.4).

Tabelle 2.3 ist zu entnehmen, dass sich die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzen der Pyridyl-*ipso*- $C$ -Atome nach Metallierung um durchschnittlich 2 ppm ins NMR-Tiefeld verschieben, während für die Kernresonanzen des Pyridyl- $\alpha$ - $C$ -Atoms (Py  $\text{N}-\text{CH}$ ) nur unwesentliche

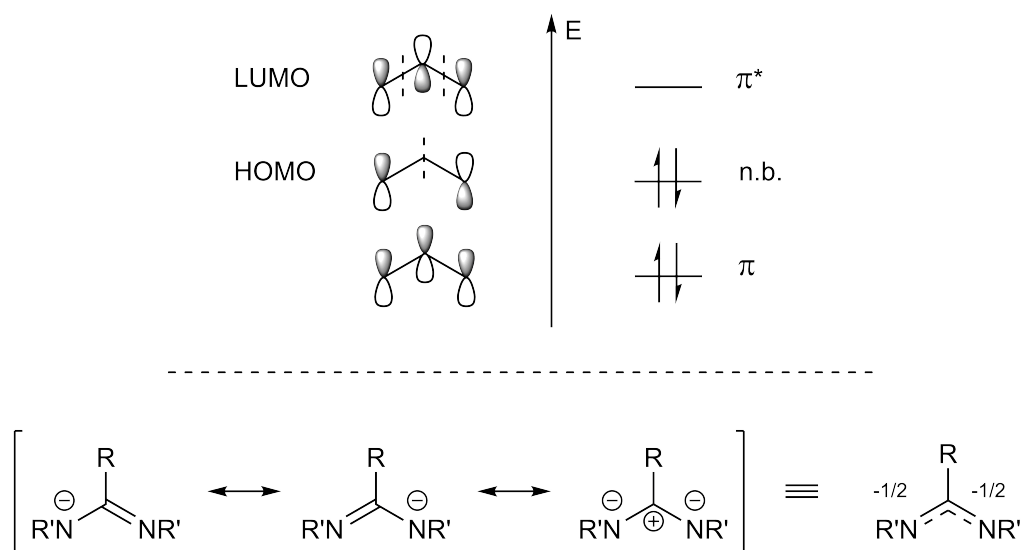
**Tabelle 2.3:** Ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) der Amidine Dipp- $\text{N}=\text{C}(\text{R})-\text{N}(\text{H})-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}$  **1a** ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ), **1b** ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) und des Formamidins **2a** ( $\text{R} = \text{H}$ ) sowie ihrer Calcium- (**6a-c**) und Strontium-Komplexverbindungen (**7a-c**). Elektronegativitäten nach A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW: 2.20 (H), 1.04 (Ca), 0.99 (Sr), 3.07 (N).<sup>[7]</sup>

Verb.	Lsm.	$\delta$ Py <i>i</i> -C	$\delta$ Dipp <i>i</i> -C	$\delta$ NC(R)N	$\delta$ Py N-CH	$\delta$ N-CH <sub>2</sub> -
<b>1a</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160.6	147.7	157.2	149.0	43.1
<b>6a</b> (Ca)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162.3	156.4	172.7	147.3	49.2
<b>7a</b> (Sr)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162.5	159.0	172.2	146.9	49.7
<b>1b</b> (H)	[D <sub>8</sub> ]THF	161.8	147.6	154.9	150.1	42.3
<b>6b</b> (Ca)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	163.9	147.8	172.6	148.8	49.8
<b>7b</b> (Sr)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	163.8	147.8	172.2	148.3	50.7
<b>2a</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160.4	140.3	149.3	149.5	40.4
<b>6c</b> (Ca)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162.2	150.0	167.7	149.7	53.2
<b>7c</b> (Sr)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	162.1	151.2	168.4	149.9	55.1

Unterschiede (**6c**, **7c**) bzw. ein umgekehrter Trend ins NMR-Hochfeld (**6a**, **7a**, **6b**, **7b**) zu beobachten sind. Dies verdeutlicht die elektronische Umverteilung des aromatischen  $\pi$ -Systems nach Bildung der LEWIS-Donor-Akzeptor-Bindung.

Des Weiteren werden Tieffeldverschiebungen der an der zentralen NC(R)N-Einheit gebundenen Substituenten (Dipp *i*-C, N-CH<sub>2</sub>-) deutlich, insbesondere der N-gebundenen CH<sub>2</sub>-Gruppe mit Differenzen von bis zu 15 ppm im Vergleich zur Neutralverbindung. Derartige Differenzen sind unter anderem von Calcium- und Strontium-bis(aryl)amiden bekannt und demonstrieren den ionischen Bindungszustand in den M-N-Bindungen der Erdalkalimetall-Komplexe,<sup>[123]</sup> welche durch die (weitestgehend lokale) negative Ladung am Stickstoff eine positive Polarisierung der angrenzenden Substituenten induzieren. Augenscheinlich stellen die Dipp-*ipso*-C-Atome von Benzamidin **1b** und zugehörigen Calcium- und Strontium-Komplexen (**6b** und **7b**) eine Ausnahme in diesem Trend dar. Grund dafür können Lösungsmiteleinflüsse sowie eine deutlichere Ladungsseparation an NCH<sub>2</sub> sein.

In ähnlicher Weise lässt sich anhand Abbildung 2.17 die besonders ausgeprägte ppm-Differenz von fast 20 ppm der NC(R)N-Einheit ins Tieffeld erklären: Das vergleichbare C-basierte Homoallyl-Anion kann durch Überlappung der p-Orbitale und der daraus gebildeten Molekülorbitale (MOs) als ein 3z4e- $\pi$ -Bindungssystem (Dreizentren-Vierelektronen-Bindung) beschrieben werden. Die vier  $\pi$ -Elektronen besetzen dabei das bindende und das nicht-bindende MO, welches gleichzeitig das HOMO darstellt. Das antibindende MO bleibt unbesetzt (LUMO). Dieses MO-Schema lässt sich auf das 1,3-Azaallyl-Anion übertragen.

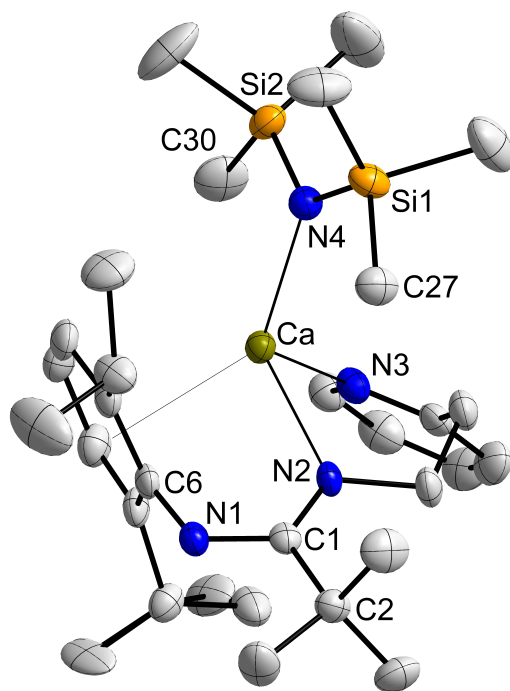


**Abbildung 2.17:** Oben:  $\pi$ -Molekülorbital-Schema und Elektronenkonfiguration des Homoallyl-Anions sowie die zugehörige Energieaufspaltung in bindende ( $\pi$ ), nicht-bindende (n.b.) und antibindende ( $\pi^*$ )  $\pi$ -MOs (gestrichelte Linien entsprechen den Knotenebenen).<sup>[7,114]</sup> Bezug zum 1,3-Azaallyl-Anion durch Veranschaulichung der elektronischen Verteilung anhand von Resonanzstrukturen (unten).

Infolgedessen können die Grenzstrukturen nach Abbildung 2.17 formuliert werden, welche einen partiell positiven Charakter des Zentralatoms veranschaulichen.

Die unterschiedliche Natur der Erdalkalimetallionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) hat offenbar keinen Einfluss auf die Stärke der Verschiebung, was die geringe Abhängigkeit der Größe bzw. Kationenladungsdichte und den weitestgehend ionogenen Charakter der M–N-Bindungen verifiziert.<sup>[123]</sup> Im kristallinen Zustand sind dagegen ausgesprochene Unterschiede hinsichtlich Koordinationsmuster und Strukturparameter wahrzunehmen.

Orangefarbene Einkristalle der Verbindungen **6a** und **7a** konnten durch Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  aus Toluol erhalten werden. Die Molekülstrukturen (**6a** s. Abbildung 2.18 bzw. **7a** Abbildung A.1 Anhang A) weisen neben einer isotypen Struktur zueinander weitere bemerkenswerte und charakteristische Eigenschaften auf. Die Dipp-Reste bilden ausgeprägte side-on orientierte Metall– $\pi$ -Aren-Koordinations mit verhältnismäßig kurzen Ca–C- (275.0(3)–304.8(3) pm) und Sr–C-Atomabständen (288.5(3)–309.8(3) pm) aus. Die dabei eingeschlossenen berechneten Abstände zwischen Metall- und Arylzentrum in **6a**



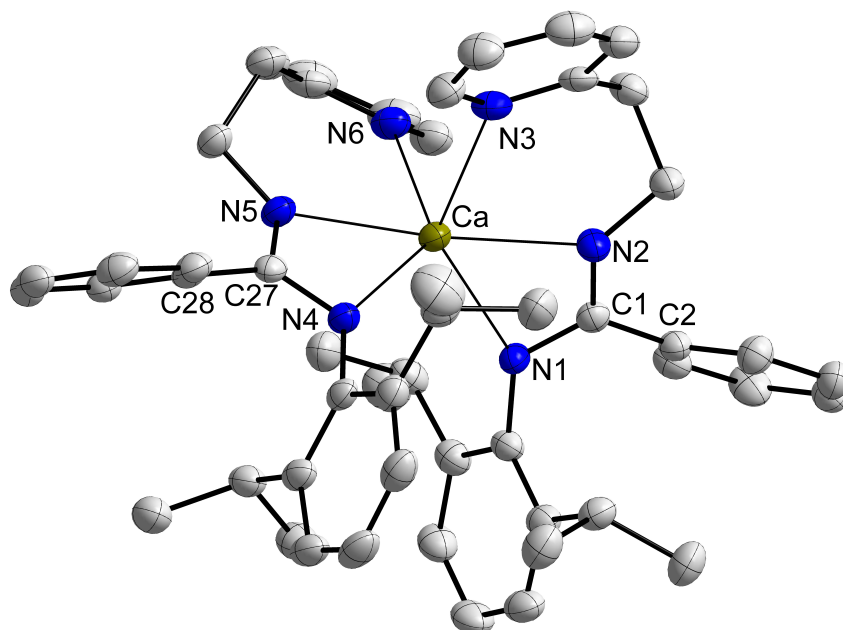
**Abbildung 2.18:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]$  (**6a**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Ca–C6 275.0(3), Ca–N4 230.4(3), N4–Si1 169.8(3), N4–Si2 168.8(3), C1–C2 155.0(4), Ca $\cdots$ Si1 356.9(1), Ca $\cdots$ Si2 328.8(1), N2–Ca–N3 85.9(1), N2–Ca–N4 118.4(1), N3–Ca–N4 107.6(1), C6–Ca–N3 117.8(1), Ca–N4–Si1 125.5(1), Ca–N4–Si2 109.9(1). Berechnete Parameter: Ca $\cdots$ N1 351.6, Ca $\cdots$ C27 371.1, Ca $\cdots$ C30 315.7, Ca $\cdots$ Dipp 255.4, Ca $\cdots$ H30 277.0, Ca $\cdots$ H30–C30 104.3 $^\circ$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

von 255.4 pm sind zwar aufgrund der negativen Ladung in Cyclopentadieniden und damit verbundener zusätzlicher elektronischer Anziehung länger als in CaCp<sub>2</sub>-Derivaten,<sup>[124]</sup> aber kürzer als in vergleichbarem, aber homoleptischem Calcium-pivalamidinat [Ca-η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-{Dipp-N=C(*t*Bu)N-CH<sub>2</sub>-Py}<sub>2</sub>] (260.9 pm).<sup>[86]</sup>

Auch die Sr-C-Atomabstände in **7a** (Sr···Dipp 268.0 pm) sind deutlich kürzer als beobachtete Metall-π-Aren-WW in vergleichbaren heteroleptischen Strontium-triazeniden [(ArAr'<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)Sr(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)].<sup>[103]</sup> Zum Belegen der Existenz von nicht-kovalenten Interaktionen zweier Atomzentren wird häufig die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien als Grenzwert herangezogen. Dabei finden jedoch sterische Einflüsse sowie Abweichungen durch ionische Zustände keine Beachtung. Zur Veranschaulichung und Quantifizierung derartiger (sekundärer) WW haben W. D. BUCHANAN und Mitarbeiter obere Grenzwerte für M-π-C-Abstände vorgeschlagen, welche sich aus Literaturwerten zusammensetzen. Diese schließen die Abstände in **6a** und **7a** ein (M = Ca ≤ 313 pm, M = Sr ≤ 330 pm).<sup>[125]</sup>

Das Ausmaß der M-π-WW wird neben den Atomabständen auch durch die ausgeprägte Haptizität (η<sup>6</sup>) sowie durch die Verdrängung des THF als Co-Liganden vom Metallzentrum des verwendeten Precursors [(thf)<sub>2</sub>Ca{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] verdeutlicht – obwohl THF als sehr starker LEWIS-Donor anzusehen ist. Es ist daher anzunehmen, dass die Summe der sekundären WW die größere Stabilität im Vergleich zu einzelnen Donor-Akzeptor-Bindungen bietet.<sup>[125]</sup> Durch die Metall-π-Aren-WW bilden beide Komplexe vorzugsweise *anti-Z*-Konfigurationen aus und angesichts des räumlichen Aspekts ist der N<sub>Dipp</sub>-Donor der zentralen NEN-Einheit nicht an der Metallkoordination beteiligt. Der freie Ligand bildet dagegen bevorzugt *syn*-Konfiguration. Es findet demnach eine Metall-vermittelte Konfigurationsisomerisierung in Lösung statt. Anstelle der NEN-Koordination werden die Metallzentren in den alternativen Bindungstaschen lokalisiert, welche durch die N<sub>CH<sub>2</sub></sub>-M-N<sub>Py</sub>-Bisswinkel eingeschlossen werden (85.9(1)° in **6a** und 83.3(1)° in **7a**). Zusätzlich werden die Koordinationssphären der Metallzentren von sekundären WW zur C-H-σ-Bindung des Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden sterisch abgesättigt, wobei die berechneten M···H-Abstände von 277.0 (M = Ca) und 278.6 pm (M = Sr) länger sind als sie von formal dreifach koordinierten Metallzentren in [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, aber kürzer, als sie von vierfach koordinierten Metallzentren in [M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] berichtet wurden.<sup>[126]</sup>

Aufgrund der resultierenden, durch M···H-C eingeschlossenen Winkel von 104.3° (M = Ca) und 98.3° (M = Sr) lassen sich die elektronischen Verhältnisse als, wenn auch schwache, agostische und geschlossene 3z2e-Bindungen beschreiben, wobei die C-H-σ-Bindung als sehr schwacher LEWIS-Donor anzusehen ist und das elektropositive Metallzentrum als LEWIS-Akzeptor. Anagostische M···H-C-σ-Wechselwirkungen werden in Literaturstellen mit größeren M···H-C-Winkeln beschrieben.<sup>[86,127,128]</sup>



**Abbildung 2.19:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**6b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): C1–C2 149.5(4), N2–Ca–N3 76.1(1), N1–Ca–N3 131.4(1), N2–Ca–N5 173.3(1), N4–Ca–N6 131.0(1). Berechnete Parameter:  $\pi\text{Dipp}\cdots\pi\text{Dipp}$  488.1 pm,  $\text{Dipp}\angle\text{Dipp}$   $18.2^\circ$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Dadurch lassen sich die beiden  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen im kristallinen Zustand unterscheiden, da verschieden große N–Si-Bindungslängen und stark divergierende M–N–Si-Bindungswinkel beobachtet werden.

Isotype Molekülstrukturen konnten gleichermaßen für die homoleptischen Calcium- (**6b**) und Strontium-Komplexe (**7b**) im kristallinen Zustand belegt werden (**6b**, s. Abbildung 2.19 und **7b**, s. Abbildung A.2 Anhang A). Sie unterscheiden sich in der Ligandanordnung jedoch zum homologen Magnesium-benzamidinat **5a**. Während die Liganden in **5a** orthogonal zueinander stehen, sind die beiden  $\eta^3$ -gebundenen Benzamidinat-Liganden in **6b** und **7b** parallel angeordnet und bilden eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Dies äußert sich in deutlich kleineren  $\text{N}_{\text{NEN}}-\text{M}-\text{N}_{\text{NEN}}$ -Bisswinkeln und einer nicht-bindenden  $\pi\cdots\pi$ -Arylschichtanordnung mit Abständen der Dipp-Gruppen von 488.1 pm (**6a**) und 506.8 pm (**7b**) zueinander sowie einer ausgeprägten Verzerrung in Richtung einer trigonal-antiprismatischen Anordnungen der Liganden an den sechsfach koordinierten Metallzentren. Möglicherweise tragen die im Vergleich zu den Pivalamidinaten fehlenden Metall– $\pi$ -Aren-WW angesichts geringerer sterischer Abschirmung des Metallzentrums und hoher N-Koordination zum bevorzugten 1,3-diazaallylischen Bindungsmodus mit *syn-E*-Isomerie und

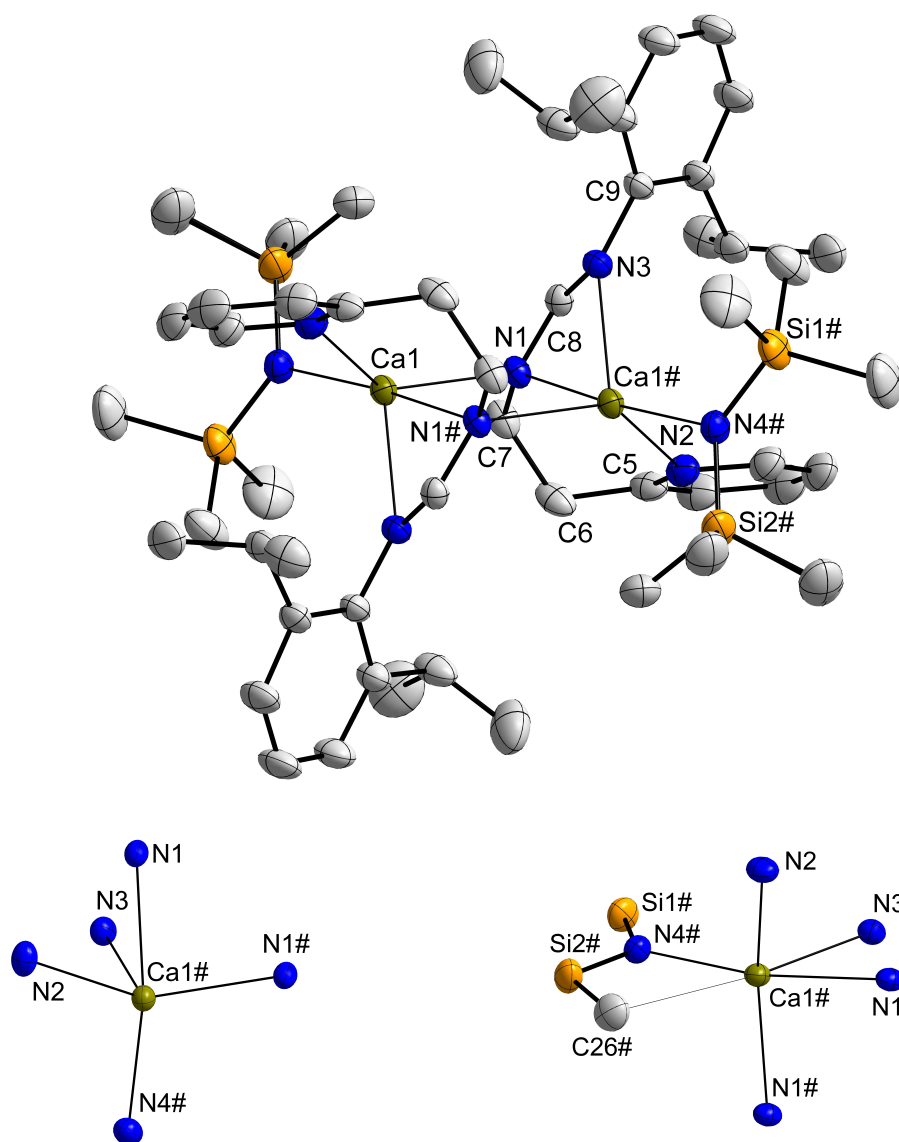
zur SCHLENK-analogen Umlagerung bei. Dass eine *syn-E*-Konfiguration eine heteroleptische Struktur aber nicht ausschließt, lässt sich anhand der Molekülstruktur des Formamidinats **6c** zeigen (s. Abbildung 2.20). Das Calcium-formamidinat bildet als hochsymmetrischer Dimer-Komplex mit drei  $C_2$ -Achsen und Spiegelebenen eine unverkennbare Ausnahme unter den hier vorgestellten Erdalkalimetall-Komplexen. Die Zentralatome sind formal jeweils monodentat ( $\eta^1$ ) mit  $N_{CH_2}$  des Formamidinats sowie dem monoanionischen Bis-silylamid verknüpft, die Koordinationssphäre wird aber durch die tridentate Wechselwirkung mit einem zweiten Formamidinat als Aggregat gesättigt. Durch die  $Ca_2N_2$ -Einheit wird ein viergliedriger Ring mit nicht-bindenden, aber kurzen  $Ca \cdots Ca$ -Abständen von 370.3(1) pm gebildet (vgl. Summe der Metallatomradien  $2 \cdot r_{Ca} = 394.8 \text{ pm}^{[7]}$ ).

Während Alkalimetalle aufgrund der geringen Kationenladung und großen Ionenradien häufig oligonukleare Aggregate mit bi- und tridentaten Liganden bilden,<sup>[53,57,129–133]</sup> sind die Beispiele vergleichbarer Erdalkalimetall-Komplexe seltener.<sup>[47,56,134,135]</sup> Dagegen lassen sich heteroleptische dinukleare Erdalkalimetall-Komplexe als Amid-,<sup>[119,136]</sup> Hydrid-<sup>[136,137]</sup> oder Halogenid-verbrückte Spezies stabilisieren.<sup>[43,54,89,138]</sup> Die Bildung von Aggregaten wird stark durch die Natur des Metallzentrums (Ionenradius, Polarisierbarkeit) beeinflusst,<sup>[133]</sup> aber auch Sterik und Haptizität sowie sekundäre Wechselwirkungen durch die Struktur des Liganden können Effekte ausüben.

Die Metallzentren in **6c** weisen formal eine Koordinationszahl von 5 auf und nach dem von R. GODDARD und Mitarbeitern definiertem Winkelparameter  $\tau$  nach Gleichung 2.1 und dem von  $N1-Ca1\#-N4\#$ -eingeschlossenen Winkel von  $170.5(1)^\circ$  für  $\alpha$  und mit  $N1\#-Ca1\#-N2$  ( $137.1(1)^\circ$ ) für  $\beta$  ergibt sich  $\tau = 0.6$ .<sup>[139]</sup>

$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60} \quad 0 < \tau < 1 \quad (2.1)$$

Mit  $\tau = 0$  für eine perfekt quadratisch-pyramidale Anordnung und  $\tau = 1$  für eine perfekt trigonal-bipyramidale Anordnung kann **6c** nach dieser Definition eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung um das Zentralatom zugeschrieben werden. Andererseits können die erwähnten sekundären WW, welche möglicherweise die Aggregat-Bildung begünstigten, in Form von agostischen WW des Metallzentrums mit der  $C-H-\sigma$ -Bindung des Bis(trimethylsilyl)amid-Liganden in die Betrachtung mit einbezogen werden (vgl. Abbildung 2.20). Mit einem erstaunlich spitzem  $Ca \cdots H-C$ -Winkel von  $64.5^\circ$  und kurzem  $Ca \cdots C$ -Abstand von 334.7 pm kann mutmaßlich von einer besetzten Koordinationsstelle gesprochen werden, sodass eine verzerrt oktaedrische, für s-Blockmetalle vergleichsweise typische Anordnung

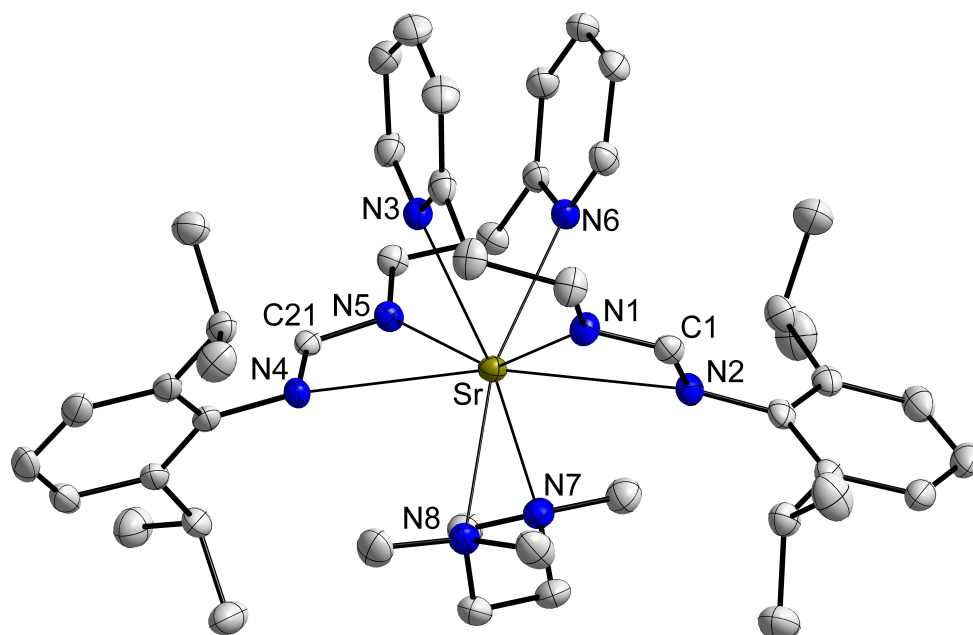


**Abbildung 2.20:** Molekülstruktur und reduzierte Darstellungen mit schematischer Atomnummerierung von  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ca}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}\}_2$  (**6c**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ):  $\text{N4}\#-\text{Si1}\#$  168.4(2),  $\text{N4}\#-\text{Si2}\#$  168.6(2),  $\text{Ca1}\#\cdots\text{Si1}\#$  352.5(1),  $\text{Ca1}\#\cdots\text{Si2}\#$  334.7(1),  $\text{Si2}\#-\text{C26}\#$  186.8(3),  $\text{Ca1}\#-\text{N4}\#$  232.2(2),  $\text{Ca1}\#-\text{N1}$  251.2(2),  $\text{N1}-\text{Ca}\#-\text{N2}$  75.6(1),  $\text{N1}-\text{Ca}\#-\text{N1}\#$  84.2(1),  $\text{N1}-\text{Ca}\#-\text{N4}\#$  170.5(1),  $\text{N1}\#-\text{Ca}\#-\text{N2}$  137.1(1). Berechnete Parameter:  $\text{Ca1}\#\cdots\text{C26}\#$  334.7,  $\text{Ca1}\#\cdots\text{H26}\#$  293.5,  $\text{Ca1}\#\cdots\text{H26}\#-\text{C26}\#$  64.5 $^\circ$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.4 aufgeführt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit # gekennzeichnet (Symmetrietransformation:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ).

resultiert. Der  $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Abstand ist länger, als er für vergleichbare Bis(trimethylsilyl)amide der Erdalkalimetalle beobachtet wurde, liegt jedoch unterhalb des von A. TORVISCO *et al.* bestimmten Grenzwertes von 310 pm.<sup>[125,126]</sup>

Die Identifizierung und Beurteilung möglicher  $\text{M}\cdots\text{H}$ -Abstände ist jedoch nicht ganz trivial, zumal durch die berechnete Lokalisierung der Protonen eine gewisse Unsicherheit einhergeht. Es werden dennoch analog zu **6a** und **7a** unterschiedlich große  $\text{M}-\text{N}-\text{Si}$ -Bindungswinkel und unterschiedlich lange  $\text{M}\cdots\text{Si}$ -Abstände festgestellt. Der erstaunlich





**Abbildung 2.21:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{tmeda})\text{-Sr}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}\}_2]$  (**7c**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Sr–N7 276.5(2), Sr–N8 279.6(2), N2–Sr–N3 110.8(1), N1–Sr–N3 68.9(1), N1–Sr–N5 148.9(1), N2–Sr–N4 166.7(1), N3–Sr–N7 169.0(1), N6–Sr–N8 165.7(1), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

kurze  $\text{Ca}\#\cdots\text{Si}2\#$ -Abstand von 334.7(1) pm lässt auch eine mögliche WW zur  $\sigma\text{-C-Si}$ -Bindung in Betracht ziehen.<sup>[140,141]</sup> Derartige  $\beta$ -WW sind äußerst ungewöhnlich, zumal die side-on-Koordination einer  $\gamma\text{-C-H-}\sigma$ -Bindung aus sterischen und geometrischen Gründen besser zugänglich erscheint. Lanthan-Komplexen des Typs  $[\text{XLa}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (mit X =  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ ,  $\text{Cp}^*$  (Pentamethylcyclopentadienyl)) wurden sie jedoch bereits zugeschrieben.<sup>[142,143]</sup> Es wird in **6c** allerdings keine durch eine WW bedingte Verlängerung der  $\text{Si}2\#-\text{C}26\#$ -Bindung festgestellt, sie liegt mit 186.8(3) pm im Bereich typischer und ungestörter  $\text{sp}^3\text{C-Si}$ -Bindungen.<sup>[117]</sup>

Eine ebenfalls seltene Koordinationsmodifikation wird im homologen, aber homoleptischen Strontium-formamidinat **7c** in kristallinem Zustand gebildet, welches mit einer achtfachen Metallkoordination eine kubische Anordnung aufweist, wobei das Zentralatom durch zwei parallel zueinander stehende  $\text{N}_4$ -Ebenen eingeschlossen wird (Abbildung 2.21). Das im Vergleich zu  $\text{Ca}^{2+}$  größere Zentralatom bietet durchaus die Möglichkeit zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen. Die zusätzliche Koordination des Neutralliganden TMEDA verhindert allerdings die potentielle Bildung von sekundären  $\text{M}-\pi\text{-Dipp}$ -WW. Die vergleichsweise langen  $\text{M-N}$ -Bindungen und kleinen  $\text{N}_{\text{NEN}}-\text{M}-\text{N}_{\text{NEN}}$ -Bisswinkel gehen mit der hohen Sättigung der Koordinationssphäre einher.

Weitere Strukturparameter der Calcium- (**6a–c**) und Strontium-Komplexe **7a–c** sind zur Übersicht in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Unter anderem lässt sich daran erkennen, dass lediglich die heteroleptischen Spezies **6a**, **6c** und **7a** lokalen Doppelbindungscharakter in  $N_{\text{Dipp}}-E$  aufweisen (durch Vgl. mit Literaturwerten, Annahme:  $sp^2C-sp^2N$ -Doppelbindungscharakter  $\leq 133$  pm<sup>[117]</sup>). Weiterhin sind Bindungsverkürzungen der  $N-C$ -Abstände zwischen der zentralen  $NEN$ -Einheit und

**Tabelle 2.4:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Calcium- und Strontium-Komplexe  $[\{(Me_3Si)_2N\}M\{Dipp-N=C(tBu)N-C_2H_4-Py\}]$  **6a** ( $M = Ca$ ), **7a** ( $M = Sr$ ),  $[M\{Dipp-N=C(Ph)N-C_2H_4-Py\}_2]$  **6b** ( $M = Ca$ ), **7b** ( $M = Sr$ ),  $[\{(Me_3Si)_2N\}Ca\{Dipp-N=C(H)N-C_2H_4-Py\}_2]$  (**6c**) und  $[(tmeda)Sr\{Dipp-N=C(H)N-C_2H_4-Py\}_2]$  (**7c**).  $E = C(tBu), C(Ph), C(H)$ ;  $M = Ca, Sr$ .

Verb.	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c</b>
Isomer	<i>anti-Z</i>	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>	<i>anti-Z</i>	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>
Ko.Za. (+agost.)	3+6 $\pi$ (+1)	6	5(+1)	3+6 $\pi$ (+1)	6	8
$N_{\text{Dipp}}-E$	132.4(4)	133.1(4) 134.5(4)	131.1(3)	131.7(4)	133.7(3) 133.7(3)	132.9(3) 132.3(3)
$N_{\text{CH}_2}-E$	135.4(4)	134.1(4) 132.0(4)	133.6(3)	134.9(4)	132.3(3) 131.5(3)	131.3(3) 131.5(3)
$N_{\text{NEN}}-C_{\text{Dipp}}$	139.6(4)	141.2(4) 140.9(4)	143.8(3)	139.8(4)	140.6(3) 140.8(3)	141.3(3) 141.8(3)
$N_{\text{NEN}}-C_{\text{CH}_2}$	147.0(4)	143.5(4) 144.5(4)	147.2(3)	146.2(4)	144.6(3) 144.8(3)	145.9(3) 145.4(3)
$M-N_{\text{Dipp}}$	–	246.7(3) 243.5(3)	248.7(2)	–	256.9(2) 256.6(2)	297.5(2) 292.2(2)
$M-N_{\text{CH}_2}$	238.5(3)	238.7(3) 239.1(3)	247.7(2)	254.0(3)	254.8(2) 254.1(2)	256.9(2) 256.4(2)
$M-N_{\text{Py}}$	245.5(3)	255.1(3) 256.5(3)	251.2(2)	259.6(3)	267.2(2) 270.7(2)	285.3(2) 280.9(2)
$N-E-N$	120.9(3)	115.9(3) 115.2(3)	121.8(2)	121.7(3)	116.9(2) 116.3(2)	121.6(2) 121.9(2)
$N_{\text{Dipp}}-M-N_{\text{CH}_2}$	–	55.6(1) 55.6(1)	55.1(1)	–	52.6(1) 52.4(1)	48.5(1) 49.2(1)
$M-N_{\text{Dipp}}-C_{\text{Dipp}}$	46.6 <sup>a</sup>	145.3(2) 143.4(2)	144.9(1)	47.2 <sup>a</sup>	144.1(2) 140.5(1)	157.5(1) 157.1(1)
$E-N-C_{\text{Dipp}}$	116.4(3)	122.2(3) 122.8(3)	117.3(2)	117.7(3)	122.3(2) 124.1(2)	117.1(2) 116.4(2)
$E-N-C_{\text{CH}_2}$	121.2(3)	123.6(3) 123.2(3)	114.8(2)	121.0(3)	122.6(2) 123.2(2)	116.6(2) 117.2(2)

<sup>a</sup>Zur Berechnung der Werte wurde das *CCDC*-Programm Mercury 3.3 verwendet.

*N*-gebundenen Substituenten zu erkennen. Im Vergleich zu den Magnesium-Komplexen **5a–c** resultieren aufgrund der größeren  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionenradien ausgedehntere, durch  $\text{N–E–N}$  eingeschlossene Winkel. Interessanterweise kennzeichnen sich die Benzamidinate in **6b** und **7b** mit schmalere Winkeln – unter den Magnesium-Komplexen stachen sie mit großen  $\text{NEN}$ -Winkeln gegenüber den anderen Liganden hervor.

Erwartungsgemäß steigen die  $\text{M–N}$ -Bindungslängen in der Reihe  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr}$  aufgrund des mit steigendem Ionenradius und sinkender Elektronegativität abnehmenden kovalenten Bindungscharakters. Dennoch erscheinen die  $\text{M–N}$ -Bindungen in **6c** trotz der niedrigen Koordinationszahl für  $\text{Ca–N}$ -Bindungen erstaunlich lang und lassen schwache, elektrostatische Metall-Ligand-Interaktionen mit ausgeprägter Labilität mutmaßen, zumal sich dies wie bereits erwähnt in der Handhabung dieser Spezies äußerte. Des Weiteren bezeugen die ausgesprochen spitzen Winkel, welche durch  $\text{M–N}_{\text{Dipp}}\text{–C}_{\text{Dipp}}$  eingeschlossen werden, die stark ausgeprägte Abschirmung des Metallzentrums durch die Metall– $\pi$ -Aren-WW in **6a** und **7a**. Die übrigen Calcium- und Strontium-Komplexe weisen dagegen eine vergleichsweise schwache Abwinkelung auf und der Arylrest wird im Strontium-formamidinat **7c** durch den TMEDA-Liganden vollständig verdrängt.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse haben verdeutlicht, in welchem Ausmaß die Stärke der elektrostatischen Metall-Ligand-Wechselwirkungen neben der Größe des Metallzentrums Auswirkungen auf die Koordinationschemie haben kann. Während Magnesium unter den Erdalkalimetallen aufgrund des kovalenten Charakters stabile  $\text{Mg–N}$ -Bindungen ausbildet, führten die schwächer ausgeprägten primären Metall-Ligand-Wechselwirkungen der starken LEWIS-N-Donoren mit den schwereren Erdalkalimetallen zu teilweise labileren Komplexen. Es stellte sich dabei heraus, dass diese Komplexe durch sterische Sättigung der Koordinationssphäre mittels zusätzlicher sekundärer Metall-Ligand-Wechselwirkungen an Stabilität gewinnen konnten. Dabei erscheint die  $\sigma$ -Elektronendichte von  $\text{C–H}$ -Bindungen als zwar sehr schwacher LEWIS-Donor, sie bewirkt aber dennoch eine kinetische Stabilisierung im kristallinen Zustand.

Als Folge der geringen koordinativen Sättigung wurden unerwartetes Aggregationsverhalten und ungewöhnliche Koordinationszahlen beobachtet. Die effektivere sekundäre WW mit der  $\pi$ -Elektronendichte von Arylsubstituenten führte zur weiteren Stabilitätszunahme auch in gelöstem Zustand, sodass die SCHLENK-analoge Umlagerung zur homoleptischen Spezies vollständig unterbunden werden konnte. Es zeigte sich, dass die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden die Bildung derartiger WW ermöglicht, wobei insbesondere der bereits beschriebene „sterische Druck“ des Rückgrats auf das Metallfragment diese Wechselwirkungen begünstigt. In besonderem Maße erwies sich die Kombination aus

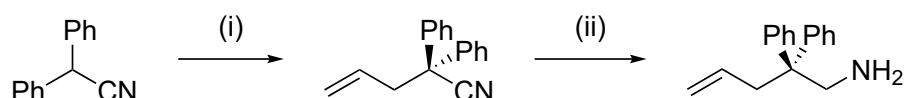
NC(*t*Bu)N-, Pyridylethyleinheit und ausgeprägten M- $\pi$ -WW als aussichtsreich, bestimmte Komplexstrukturen und -reaktivitäten zu forcieren.

Es konnte bislang nicht geklärt werden, ob dieses Ausmaß von sekundären Wechselwirkungen, wie sie im kristallinen Zustand vorgefunden wurden, auch in gelöstem Zustand vorliegen. NMR-spektroskopische Daten lieferten dafür keine konkreten Anhaltspunkte, zumal abhängig von Ladung und Koordinationsumgebung nur schwache Bindungsenergien von 4–40 kJ · mol<sup>-1</sup> für agostische M–H-Wechselwirkungen mit s- und d-Blockelementen ermittelt wurden.<sup>[125]</sup> Als Vergleich seien Metall-Ligand-Austauschprozesse mit ermittelten Energiebarrieren von 57.1–61.1 kJ · mol<sup>-1</sup> von Calcium- und Strontium-bis(trimethylsilyl)-amiden genannt, welche mittels temperaturabhängiger NMR-Messungen nachvollzogen werden konnten.<sup>[126]</sup>

Für Gesamtwechselwirkungsenergien der Ca- $\pi$ -Benzen-Wechselwirkung aus theoretischen Berechnungen werden dagegen höhere Werte ermittelt und variieren dennoch stark von 1.3 kJ · mol<sup>-1</sup> für [Ca( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>±0</sup>] bis 340.2 kJ · mol<sup>-1</sup> für [Ca( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sup>2+</sup>] unter Berücksichtigung des ionischen Zustands.<sup>[86]</sup> Alkylsubstituenten am Aren können die WW durch den positiven induktiven Effekt erhöhen, zusätzliche anionische LEWIS-Basen X der allgemeinen Form LMX die WW-Energie dagegen schwächen. Dies, die ausgeprägte Haptizität ( $\eta^6$ ) und die kurzen M...Dipp-Abstände von **6a** und **7a** liefern Grund zur Annahme, dass die Metall- $\pi$ -Aren-WW auch in Lösung existieren, wenn auch in geschwächter Form (<  $\eta^6$ ). Zudem wurde unabhängig der eingesetzten Stöchiometrien eine hohe Reproduzierbarkeit der gefundenen Konfigurationen erlangt, was für eine Metastabilisierung dieser Isomeren aufgrund der genannten WW spricht.

## 2.3 Intramolekulare Cyclohydroaminierung

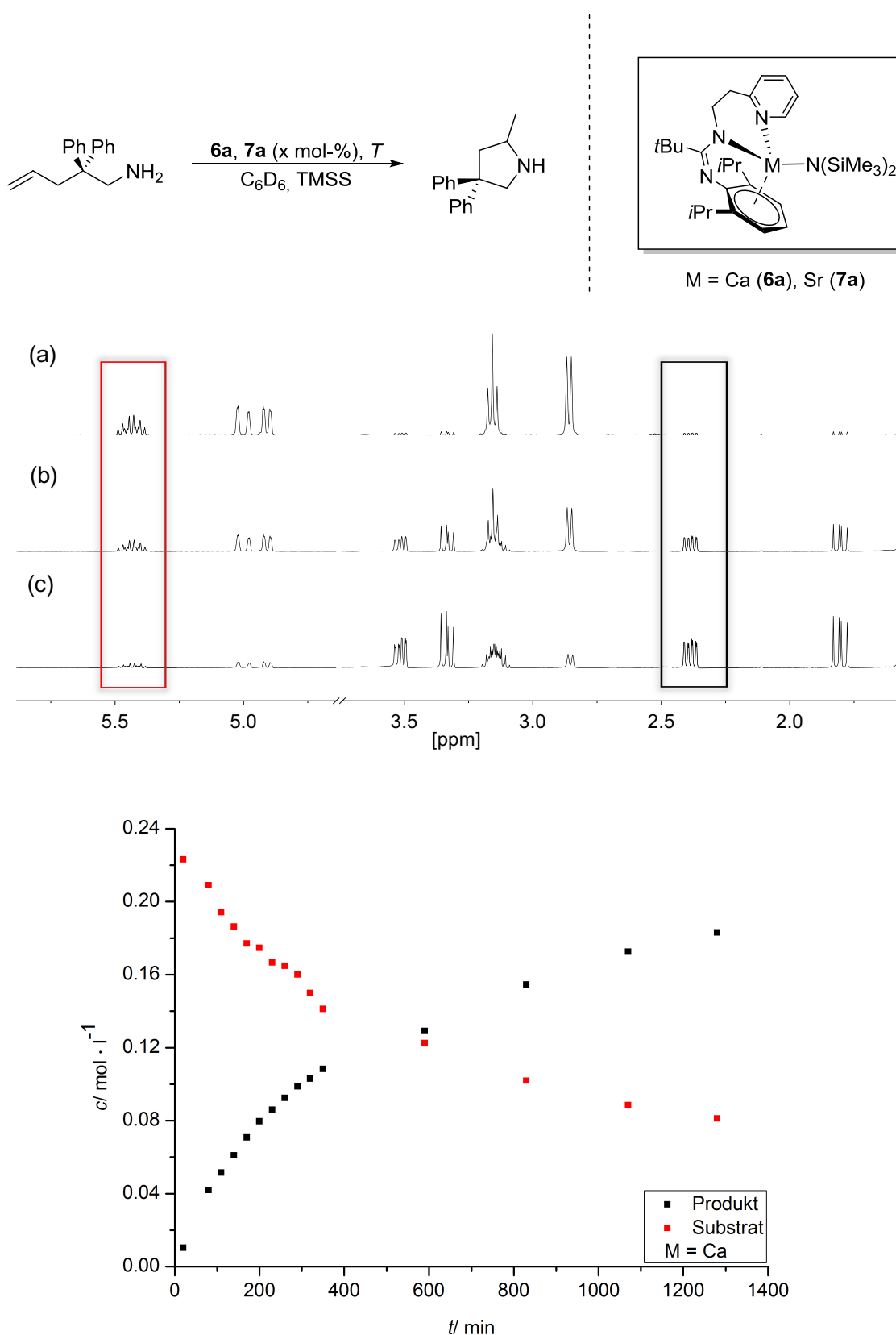
Die vielversprechenden heteroleptischen Komplexstrukturen und die hohe Stabilität der Pivalamidinate **6a** und **7a** in Lösung lieferten den Anreiz, ihre potentielle Eignung als Präkatalysatoren in Hydroaminierungsreaktionen zu testen und ihren Wirkungsmechanismus zu untersuchen. Der intramolekularen Cyclohydroaminierung sollte dabei besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, da zum einen bereits einige Untersuchungen bzgl. des Wirkmechanismus getätigt wurden und so eine hohe Vergleichbarkeit mit Literaturwerten ermöglicht wird (vgl. Kapitel 1). Zum anderen lassen sich die Umsätze gut mittels NMR-Spektroskopie verfolgen und dies ermöglicht qualitative und quantitative Aussagen.<sup>[43]</sup> Insbesondere die Hydroaminierung unter Verwendung des Aminoalkens 2,2-Diphenylpent-4-en-amin ist aufgrund des ausgeprägten THORPE-INGOLD-Effekts durch die Bisphenyl-Substitution in der Literatur häufig vertreten, sodass die aufgezeichneten Daten über katalytische Aktivitäten quer durch das Periodensystem reichen (s-Block,<sup>[37,144–147]</sup> d-Block,<sup>[22,148–153]</sup> p-Block,<sup>[30,154,155]</sup> f-Block<sup>[156–159]</sup>). Daher wurde dieses Aminoalken als Substrat ausgewählt und nach Literaturangabe gemäß Abbildung 2.22 ausgehend von Diphenylacetonitril und Allylbromid synthetisiert.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 2.22:** Reaktionsschema zur Synthese des Aminoalkens 2,2-Diphenylpent-4-en-amin mit (i) 1. THF, 1.0 eq LDA,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 h, 2. 1.0 eq  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 15 h, 3.  $\text{H}_2\text{O}$ , A: 98%; (ii) 1.  $\text{Et}_2\text{O}$ , 5.0 eq  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{RT} \rightarrow \text{RT}$ , 24 h, 2.  $\text{H}_2\text{O}$ , A: 54%.

Die kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen wurden im NMR-Maßstab durchgeführt, um die Umsätze *in situ* zu verfolgen. Zur erleichterten Handhabung wurden vorab Maßlösungen des Substrats, des internen Standards (IS) TMSS (Tetrakis(trimethylsilyl)silan) sowie der Präkatalysatoren **6a** und **7a** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  angefertigt und der Gehalt seinerseits mit TMSS überprüft. Dadurch ließ sich für die NMR-Messungen ein gut reproduzierbarer Ablauf etablieren, welcher bei jeder Probe standardmäßig angewendet wurde, um das Maß zufälliger Fehler möglichst gering zu halten. Um diese dennoch zu berücksichtigen, wurden alle Messungen einer Doppelbestimmung unterzogen und als Messunsicherheit der Konzentration bestimmt.

Der allgemeine Ablauf zur Bestimmung der Reaktionsraten und der Reaktionsordnung wurde folgendermaßen durchgeführt: Im Stickstoff-Gegenstrom wurde ein NMR-Röhrchen mit Substratlösung (0.11 mmol) und TMSS (0.31 mmol) befüllt und die Mischung mit 2, 3 bzw. 4 mol-% Präkatalysator (**6a**, **7a**) versetzt (s. Abbildung 2.23).



**Abbildung 2.23:** Reaktionsschema der katalytischen Cyclisierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin (Substrat) zu 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (Produkt) unter variierten Reaktionsbedingungen mit  $x = 2, 4$ ,  $T = 24^\circ C$  und  $x = 3$ ,  $T = 10, 15, 24, 40, 50^\circ C$  (oben). Umsatzverfolgung von Substrat (rot markiert,  $\delta_H$  5.50–5.40 ppm  $CH=CH_2$ ) und Produkt (schwarz markiert,  $\delta_H$  2.38 ppm  $CH=CHH$ ) mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (mittig) am Beispiel von 3 mol-% **6a** bei  $24^\circ C$ , nach (a) 20 min, (b) 200 min, (c) 1070 min sowie die Darstellung der so ermittelten Substrat- (rot) und Produktkonzentrationen (schwarz) gegen die Zeit (unten).

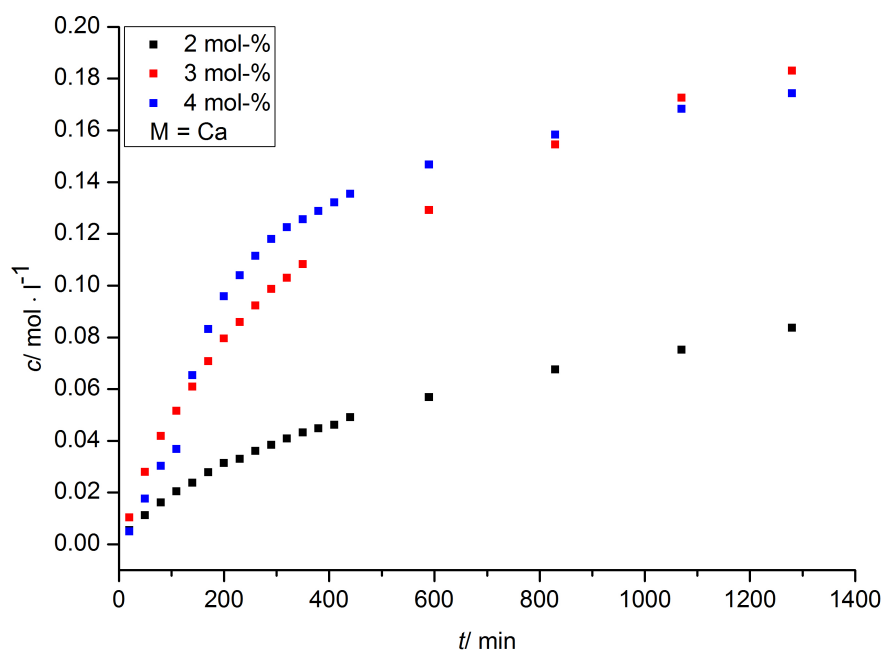
Unverzöglich wurde das Volumen auf ein Standardvolumen  $V$  von 0.45 mL aufgefüllt und die Lösung bis zur Überführung in den NMR-Probenkopf bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Die NMR-Proben wurden zeitnah an einem Avance Bruker 400 MHz-Spektrometer bei einer Messtemperatur von  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Scanzahl (NS, *number of scans*) von  $8\text{ min}^{-1}$  und einer Pulsverzögerung von 8 s als 2D-Experimente vermessen, die Umsätze durch  $^1\text{H}$ -NMR-Intensitäten verfolgt und in einem Zeitraum von 6 h wurde alle 30 min ein Spektrum aufgenommen. Für temperaturabhängige Messungen zur Untersuchung des ARRHENIUS-Verhaltens und zur Charakterisierung des Übergangszustandes wurde die Spektrometertemperatur auf die entsprechende Messtemperatur (10, 15, 24, 40 und  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) voreingestellt und bei einer Katalysatorbeladung von 3 mol-% in einem Zeitraum von 6 h alle 10 min ein Spektrum aufgenommen. Durch das Verhältnis der  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale zwischen Substrat ( $\delta_{\text{H}}$  5.50–5.40 ppm, vgl. Abbildung 2.23) bzw. Pyrrolidin-Derivat ( $\delta_{\text{H}}$  2.38 ppm) und TMSS ( $\delta_{\text{H}}$  0.25 ppm) wurden die Konzentrationen erhalten. Die Substrat- bzw. Produktkonzentrationen  $c_i$  ( $i$  = Einzelbestimmung) wurden im Allgemeinen nach Gleichung 2.2 berechnet, mit  $x$  = Produkt, Substrat,  $f$  =  $^1\text{H}$ -NMR-Integral des relevanten Signals,  $n$  = Stoffmenge,  $N$  = Anzahl der  $^1\text{H}$ -Kerne des relevanten Signals ( $N(\text{TMSS}) = 36$ ,  $N(x) = 1$ ) und  $V$  = Gesamtvolumen der NMR-Lösung (0.45 mL).

$$c_i(x) = \frac{f_x \cdot n(\text{TMSS}) \cdot N(\text{TMSS})}{N(x) \cdot f_{\text{TMSS}} \cdot V} \quad (2.2)$$

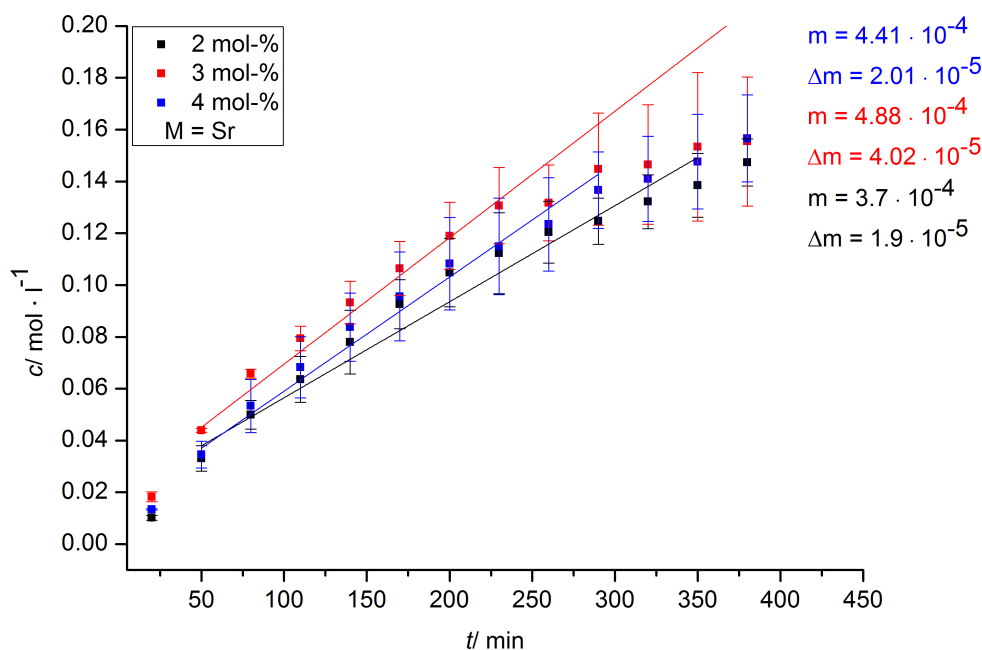
Die in Anhang C hinterlegte Tabelle C.1 gibt beispielhaft die ermittelten  $^1\text{H}$ -NMR-Integrale der Hydroaminierungsreaktion unter einer verwendeten Katalysatorbeladung von 2 mol-% **7a** und einer Messtemperatur von  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  wieder, die angegebene Produktkonzentration  $c$  wurde durch das arithmetische Mittel der Wiederholungsbestimmung kalkuliert und die genannte Messunsicherheit  $u$  ist durch Gleichung 2.3 gegeben ( $c_i$  = Konzentration der Einzelbestimmung,  $c$  = arithmetisches Mittel der doppelten Konzentrationsbestimmung,  $z = 2$ ; Anzahl an Wiederholungsbestimmungen):

$$u = \sqrt{\frac{\sum (c_i - c)^2}{z}} \quad (2.3)$$

Zur Ermittlung des Zeitgesetzes wurden die so erhaltenen Produktkonzentrationen in Abhängigkeit der Katalysatorbeladung gegen die Zeit aufgetragen (s. Abbildung 2.24 für **6a** und Abbildung C.2 in Anhang C für **7a**).



**Abbildung 2.24:** Auftragung der mittleren Produktkonzentration  $c$  gegen die Zeit  $t$  in Abhängigkeit der Katalysatorbeladung von  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{-N-C}_2\text{H}_4\text{-Py}\}]$  (**6a**): Die Produktkonzentration steigt konstant bei  $c(\text{Produkt}) \leq c(\text{Edukt})$  mit 2, 3 und 4 mol-% **6a**. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Katalysatorbeladung (die Messunsicherheit  $u$  wurde zu Gunsten der Übersicht nicht angezeigt).



**Abbildung 2.25:** Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten durch variierte Katalysatorbeladungen mit 2, 3 und 4 mol-%  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Sr}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-Py}\}]$  (**7a**) bei 24 °C in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Durch Korrelationsanalyse ermitteltes Zeitgesetz nullter Ordnung bei  $c(\text{Produkt}) \leq c(\text{Edukt})$ , dadurch gilt  $m = k$ ;  $m = \text{Steigung}$ ;  $k = \text{Geschwindigkeitskonstante}$ ;  $\Delta m = \text{Standardfehler von } m$ ; Messunsicherheit  $u$  durch Gewichtung angezeigt.



Es wurde dabei eine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Zeit für sowohl **6a** (s. Abbildung C.3, Anhang C) als auch **7a** (s. Abbildung 2.25) im Bereich niedriger Produktkonzentrationen ( $c(\text{Produkt}) \leq c(\text{Edukt})$ ) festgestellt. Zum Vergleich wurde auch der natürliche Logarithmus der Produktkonzentration  $\ln(c_i)$  gegen die Zeit aufgetragen, es konnte dabei jedoch kein linearer Zusammenhang beobachtet werden (vgl. Abbildung C.4 in Anhang C). Es wird daher ein Zeitgesetz nullter Ordnung bzgl. des Substrats für die Hydroaminierungsreaktion von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin unter katalytischen Bedingungen mit sowohl **6a** als auch **7a** als Präkatalysatoren angenommen und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  konnten durch lineare Regression direkt aus den Steigungen  $m$  erhalten werden (s. Gleichung 2.4). Die Messunsicherheit  $u$  wurde als empirisches Maß für die Breite der Streuung mittels *instrumentaler Gewichtung* in die lineare Regression unter Verwendung des Programms Origin 8.5.1G (*OriginLab*) miteinbezogen.

$$k = \frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = -\frac{d[\text{Substrat}]}{dt} \quad [\text{Produkt}] \leq [\text{Edukt}] \quad (2.4)$$

Bei geringeren Substratkonzentrationen steigt die Produktkonzentration nur noch schwach an, als Ursache werden die abnehmende Diffusion sowie eine mögliche Inaktivierung der katalytisch aktiven Metallionenoberflächen durch Adduktbildung mit Produktmolekülen angenommen. Die Betrachtung der Geschwindigkeits-Zeit-Funktionen lässt jedoch weitere Schlussfolgerungen bzgl. der Katalysatorabhängigkeit zu: Für höhere Katalysatorbeladungen (3 und 4 mol%) wird kein signifikanter Unterschied der Umsatzraten festgestellt. Für kleine (2 mol-%) Beladungszahlen ist für **7a** eine niedrigere Geschwindigkeit zu beobachten (vgl. Abbildung C.2 in Anhang C), unterdessen wird die katalytische Wirkung von **6a** bei niedrigen Beladungszahlen sehr stark gehemmt und kein vollständiger Umsatz erreicht.

Das Zeitgesetz bezüglich der Katalysatorkonzentration wurde durch die Korrelationsanalyse zwischen Geschwindigkeit und Katalysatorkonzentration (Zeitgesetz erster Ordnung bzgl. [Katalysator]) bzw. Geschwindigkeit und quadratischer Katalysatorkonzentration (Zeitgesetz zweiter Ordnung bzgl. [Katalysator]) bestimmt. Letztere Abhängigkeit ergab eine höhere Abweichung der Linearität (s. Abbildung C.5, Anhang C).

Mit einer beobachteten geringen Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration im Falle von **7a** und einer stärker ausgeprägten Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle von Präkatalysator **6a** lässt sich das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz einer pseudo-nullten Reaktionsordnung formulieren ( $v =$  Reaktionsgeschwindigkeit,  $k_{ges.} =$  Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion):

$$v = k_{ges.} [\text{Substrat}]^0 [\text{Katalysator}]^1$$

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden des Weiteren eingesetzt, um die katalytischen Produktivitäten (TON, nach  $t = 16$  h), die katalytischen Effizienzen (TOF) und die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  gemäß der Gleichungen 2.5–2.7 zu berechnen und wurden gemeinsam mit den NMR-spektroskopisch bestimmten Umsätzen (nach  $t = 16$  h) und Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

$$\tau_{1/2} = \frac{[\text{Substrat}]_{t=0}}{2 \cdot k} \quad (2.5)$$

$$\text{TON} = \frac{[\text{Produkt}]_t}{[\text{Katalysator}]_{t=0}} \quad (2.6)$$

$$\text{TOF} = \frac{k}{[\text{Katalysator}]_{t=0}} \quad (2.7)$$

Es wird daraus ersichtlich, dass keine vollständigen Umsätze bei Raumtemperatur erreicht werden konnten. Durch erhöhte Temperaturen konnten mit Präkatalysator **7a** die Umsätze jedoch optimiert werden. Dies ist zum einen im Falle des anzunehmenden ARRHENIUS-Verhaltens (steigende Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur) zu erwarten, zum anderen wird auch durch steigende Temperatur eine stärkere Durchmischung angenommen. Da die kinetischen Untersuchungen im NMR-Röhrchen durchgeführt wurden, war es nicht möglich, eine konstante Durchmischung zu gewährleisten, was als Hauptursache für die mäßige Umsatzrate erachtet wird.

Nicht zu unterschlagen sind jedoch mögliche Prozesse zur Inaktivierung der katalytischen Oberfläche durch z. B. Dimerisierung des aktiven Katalysators, Umlagerung zur homoleptischen Spezies, Hydrolyse durch geringe Mengen an Feuchtigkeit und Besetzung der freien Koordinationsstellen durch Produktmoleküle, welche sich insbesondere bei kleinen Katalysatorkonzentrationen und langen Reaktionszeiten umso stärker auswirken können.<sup>[12,14,24,44]</sup> Dessen ungeachtet beinhaltet der postulierte Mechanismus der Erdalkalimetall-vermittelten Cyclohydroaminierung einen Substrat-Überschuss, um etwaige Übergangszustände zu erreichen bzw. um den Katalysezyclus schlussendlich zu schließen

(vgl. Kapitel 1), sodass aus diesem Blickwinkel keine vollständigen Umsätze erwartet werden können. Es muss festgehalten werden, dass die nicht-optimierten Bedingungen sich stark auf die ermittelten Kennzahlen der katalytischen Aktivität auswirken. Eine Tendenz kann dennoch umrissen werden: Es wurden vergleichsweise kleine Werte für Halbwertszeiten, TON und TOF erhalten. Eine deutlich höhere katalytische Effizienz ( $54.5 \text{ h}^{-1}$ ) wurde von M. R. CRIMMIN unter Verwendung des heteroleptischen Calcium- $\beta$ -diketiminats beobachtet (vgl. Tabelle 2.5) und B. LIU und Mitarbeiter erreichten mit einem tridentaten Calcium-Phenolat eine erstaunlich hohe Effizienz von  $173.0 \text{ h}^{-1}$ , allerdings bei hohen Temperaturen von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[147]</sup> Die Autoren postulieren in beiden Fällen im Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen eine Reaktionskinetik erster Ordnung in Bezug auf die Substratkonzentration. Ermittelte Literaturvergleiche gehen diesbezüglich allerdings auseinander. Häufiger werden Calcium-vermittelte Cyclohydroaminierungen zwar als Reaktionen erster Ordnung beschrieben,<sup>[8,12,15,31,37,147]</sup> aber Reaktionskinetiken nullter Ordnung sind nicht unbekannt.<sup>[26,43]</sup>

**Tabelle 2.5:** Ermittelte Parameter zur katalytischen Aktivität von  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{\text{DippN}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$  **6a** (M = Ca) und **7a** (M = Sr). Die angegebene Werte wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als arithmetisches Mittel aus zwei Messreihen bestimmt ( $t = 16 \text{ h}$ ,  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Weitere Angabe von Vergleichswerten der katalytischen Effizienz (TOF). thf = koordiniertes THF; HMDS = Bis(trimethylsilyl)amid. Ionenradien ([ppm], Ko.Za. = 6): 114 ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 132 ( $\text{Sr}^{2+}$ ), 149 ( $\text{Ba}^{2+}$ ), 110 ( $\text{Sm}^{3+}$ ), 117 ( $\text{La}^{3+}$ ).<sup>[7]</sup>

	Umsatz [%]	$k$ [ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	$\tau_{1/2}$ [h]	TON	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]
2 mol-% <b>6a</b>	38	0.008	15	19	1.8
3 mol-% <b>6a</b>	77, 77 <sup>a</sup>	0.020	6	29	3.0
4 mol-% <b>6a</b>	73	0.026	5	20	2.9
2 mol-% <b>7a</b>	80	0.022	5	49	5.1
3 mol-% <b>7a</b>	82, 95 <sup>a</sup>	0.029	4	31	4.4
4 mol-% <b>7a</b>	82	0.026	5	25	3.0
$[(\text{thf})(\text{L})\text{Ca}(\text{HMDS})]^\text{b}$		$v = k [\text{Substrat}]^1 [\text{Katalysator}]^1$			54.5
$[(\text{LO})\text{Ca}(\text{HMDS})]^\text{c}$		$v = k [\text{Substrat}]^1 [\text{Katalysator}]^1$			173.0
$[(\text{thf})(\text{LO})\text{Sr}(\text{HMDS})]^\text{c}$		$v = k [\text{Substrat}]^1 [\text{Katalysator}]^1$			53.3
$[(\text{LO})\text{Ba}(\text{HMDS})]^\text{c}$		$v = k [\text{Substrat}]^1 [\text{Katalysator}]^1$			7.2
$[\text{Sm}(\text{HMDS})_3]^\text{d}$		$v = k [\text{Substrat}]^0 [\text{Katalysator}]^1$			5.2
$[\text{La}(\text{HMDS})_3]^\text{d}$		$v = k [\text{Substrat}]^0 [\text{Katalysator}]^1$			7.7

<sup>a</sup>Bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach einer Reaktionszeit von 3 h bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup>Substrat = (1-Allylcyclohexyl)methanamin, 3 mol-% Katalysatorbeladung,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[12]</sup> L = DippN-C(Me)CHC(Me)NDipp ( $\beta$ -Diketiminat).

<sup>c</sup>Substrat = 2,2-Dimethylpent-4-en-amin, 1.7 mol-% Katalysatorbeladung,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[147]</sup> LO = 2-(N(MeOEt)<sub>2</sub>)-4,6-di-(*t*Bu)-Phenolat.

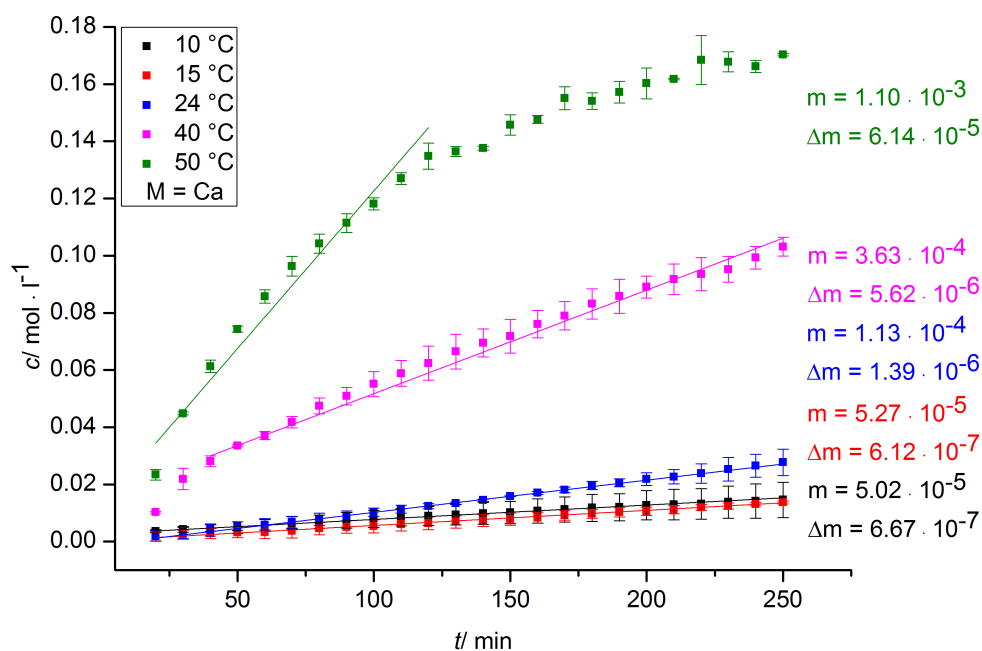
<sup>d</sup>Substrat = 2,2-Dimethylpent-4-en-amin, 5 mol-% Katalysatorbeladung,  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[36]</sup>

Eingangs (Kapitel 1) wurde beschrieben, dass auf der Basis bisheriger mechanistischer Untersuchungen der Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und Ionenradius als steigende Aktivität mit steigendem Ionenradius aufgrund der höheren Oberfläche des Metallzentrums und entropischer Vorteile weitestgehend anerkannt ist. Es wird dabei angenommen, dass durch das größere Metallion eine weniger geordnete Anordnung im Insertionsschritt herrscht, wenn auch eine umgekehrte Tendenz in Einzelfällen beschrieben wird.<sup>[31,147]</sup> Erstgenannte Abhängigkeit kann jedoch im hier vorgestellten Fall bestätigt werden, die katalytische Effizienz und Produktivität ist für  $\text{Sr}^{2+}$  (**7a**) größer als für  $\text{Ca}^{2+}$  (**6a**). Dennoch ist die Größenordnung der katalytischen Aktivität besser vergleichbar mit Barium-Komplexen, welchen aufgrund der geringen Kationenladungsdichte eine gehemmte Insertion der ungesättigten Bindung in die  $\sigma\text{-M-N}$ -Bindung nachgesagt wird (wenig polarisierend) bzw. mit Ln-Komplexverbindungen mit häufig auftretender Reaktionskinetik nullter Ordnung (bzgl. der Substratkonzentration), welchen aufgrund der geringeren Ionenradien eine geringere Aktivität zugesprochen wird.<sup>[8,12,31,36,38,43]</sup>

Um die katalytische Aktivität in thermodynamischen Größen zu formulieren, wurden temperaturabhängige Konzentrationsmessungen bei fünf unterschiedlichen Reaktionstemperaturen mit nicht mehr als 16 °C Temperaturunterschied ( $T = 10, 15, 24, 40$  und  $50$  °C) und einer Katalysatorbeladung von 3 mol-% herangezogen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden abermals aus den Steigungen in der linearen Regressionen unter Berücksichtigung der Messunsicherheit  $u$  ermittelt (s. Abbildung 2.26 für **6a** und Abbildung C.6 in Anhang C für **7a**).

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \implies \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT} \quad (2.8)$$

Die ARRHENIUS-Parameter (Frequenzfaktor  $A$  und Aktivierungsenergie  $E_A$ ) wurden durch Auftragen der experimentell ermittelten Werte von  $\ln(k)$  als Funktion von  $1/T$  gemäß der ARRHENIUS-Gleichung 2.8 erhalten ( $R =$  universelle Gaskonstante). Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich dabei wie erwartet linear und stark temperaturabhängig; die Geschwindigkeiten nehmen mit der Temperatur zu und das lineare Verhalten nimmt ab (s. Abbildung 2.27). Die höchste Beschleunigung wird zwischen 30 und 40 °C mit Beschleunigungsfaktoren (Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei 30 und 40 °C) von 3.22 ( $M = \text{Ca}$ ) und 2.93 ( $M = \text{Sr}$ ) beobachtet. Dass sich die Calciumvermittelte Aktivierung als stärker temperaturabhängig erweist, äußert sich daneben in der signifikant höheren Aktivierungsenergie von **6a** mit  $59 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu  $38 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für **7a**. Der Anteil der Stöße zwischen Substrat und **7a**, deren kinetische



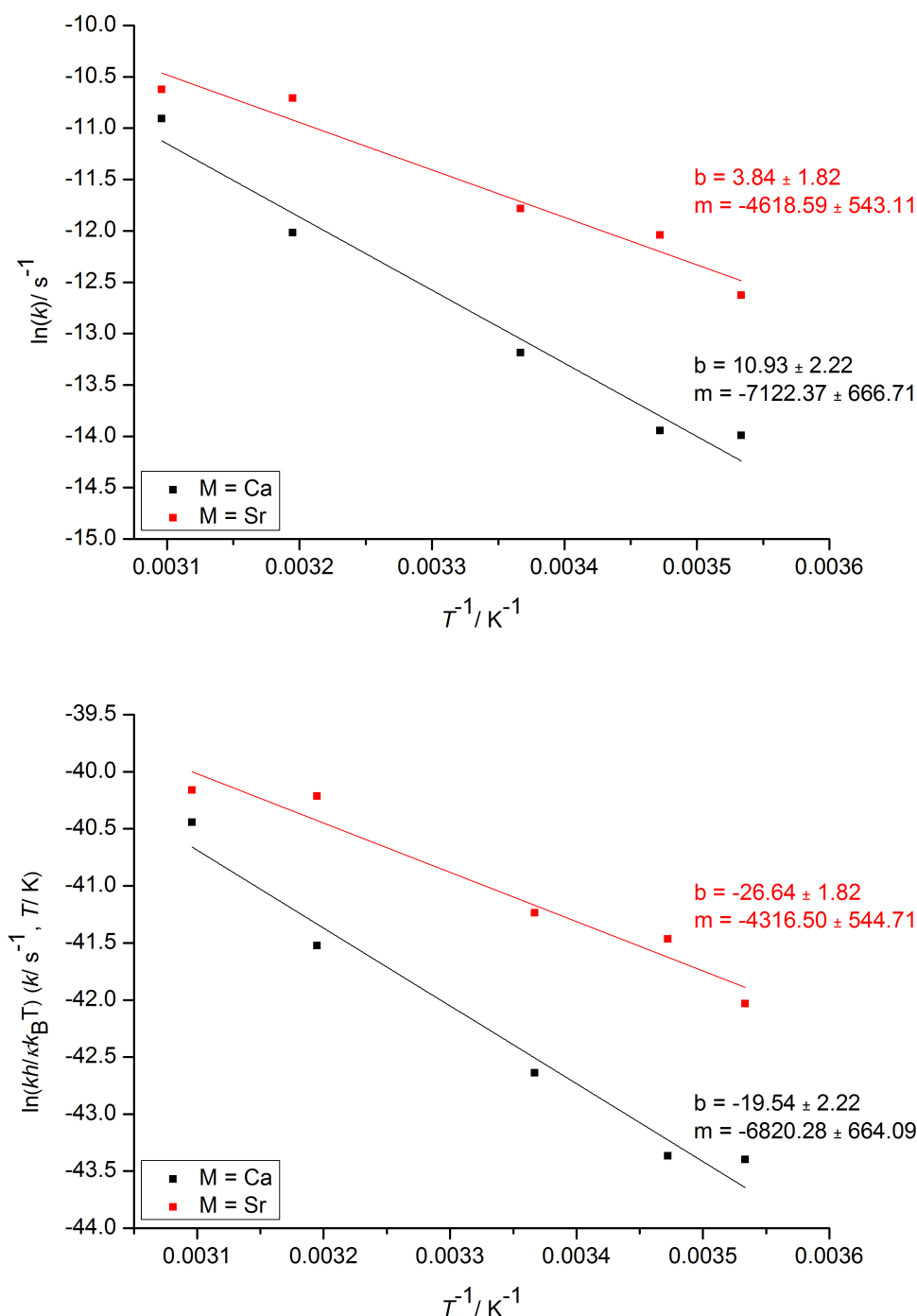
**Abbildung 2.26:** Graphische Bestimmung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten mit 3 mol-%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Ca}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]$  (**6a**) in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei 10, 15, 24, 40 und 50 °C.  $m$  = Steigung;  $\Delta m$  = Standardfehler von  $m$ ; Messunsicherheit  $u$  durch Gewichtung angezeigt.

Energie ausreicht, um die Reaktion auszulösen bzw. den ÜZ zu erreichen, ist demnach bereits bei tiefen Temperaturen vergleichsweise hoch. Interessanterweise ist der Frequenzfaktor, also die Rate aller Stöße inklusive erfolgloser Stöße mit  $A = 46 \pm 6$  Stößen pro Sekunde auffallend gering (vgl. **6a**,  $A = 55677 \pm 9 \text{ s}^{-1}$ ). Mit der unter Gleichung 2.9 abgebildeten Beziehung zwischen  $A$  und dem sterischen Faktor  $P$  sowie der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  ist aufgrund der geringen Stoßrate ein geringer Wert für  $P$  bzw. ein stark negativer Wert für  $\Delta S^\ddagger$  zu erwarten.<sup>[160]</sup> Es ist daher anzunehmen, dass die Begegnung zwischen Substrat und **7a** in sterischer Hinsicht sehr anspruchsvoll abläuft und sich der hypothetische Übergangszustand entropisch stark von der Ausgangssituation unterscheidet.

$$A \sim P \quad P = \exp\left(\frac{\Delta S_{ster.}^\ddagger}{R}\right) \quad 0 < P \leq 1 \quad (2.9)$$

Es wird demnach aufgrund der geringen Stoßfrequenz eine starke Entropieabnahme für den Übergangszustand erwartet und um diesen genauer zu charakterisieren, wurde die sogenannte *Theorie des Übergangszustands* herangezogen.

Durch die nach H. EYRING lineare Relation zwischen  $\ln(k)$  und den Aktivierungsparametern der (molaren) Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  und der (molaren) Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  gemäß Gleichung 2.10 konnten diese graphisch aus der Steigung und dem



**Abbildung 2.27:** Graphische Bestimmung der Parameter zur Beschreibung der Substrataktivierung nach S. ARRHENIUS (oben) und zur Beschreibung des Übergangszustandes nach H. EYRING (unten) mit 3 mol-% Präkatalysator  $[\{(Me_3Si)_2N\}M\{Dipp-N=C(tBu)-N-C_2H_4-Py\}]$  ( $M = Ca, Sr$ ). Lineare Regression mit  $y = m \cdot x + b$ .

y-Achsenabschnitt für **6a** und **7a** ermittelt werden (vgl. Abbildung 2.27; thermodynamische Herleitung, geltende Annahmen und verwendete Naturkonstanten  $k_B$ ,  $R$  und  $h$ , s. Anhang C).

$$\ln\left(\frac{k \cdot h}{k_B \cdot T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2.10)$$

Über den Zusammenhang in Gleichung 2.11 wurde anschließend die (molare) freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bei Raumtemperatur (24 °C) unter der Annahme des konstanten Systemdrucks und -volumens errechnet und die erhaltenen Parameter zur Charakterisierung des hypothetischen Übergangszustand gemeinsam mit vergleichbaren Literaturwerten in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (2.11)$$

Es lässt sich daran erkennen, dass die Aktivierungsenergien im Vergleich mit anderen Katalysatorsystemen erwartungsgemäß sehr niedrig erscheinen, zumal erfolgreiche Umsetzungen bereits bei tiefen Temperaturen beobachtet wurden. Die Werte für  $\Delta H^\ddagger$  stimmen durch die thermodynamische Definition der Aktivierungsenergie für Reaktionen in Lösung mit  $E_A - \Delta H^\ddagger = RT \approx 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  aufgrund der Temperaturabhängigkeit überein und sind daher ebenfalls vergleichsweise niedrig.

**Tabelle 2.6:** Aus kinetischen Untersuchungen ermittelte Parameter zur Beschreibung der Aktivierung des Aminoalkens mit  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]$  **6a** (M = Ca) und **7a** (M = Sr) sowie Vergleichswerte aus Literaturangaben. Ionenradien ([Å], Ko.Za. = 6): 1.14 (Ca<sup>2+</sup>), 1.32 (Sr<sup>2+</sup>), 0.82 (Ir<sup>3+</sup>), 1.17 (La<sup>3+</sup>); Zn<sup>2+</sup> (Ko.Za. = 4): 0.74 Å.<sup>[7]</sup> thf = koordiniertes THF; HMDS = Bis(trimethylsilyl)amid; COD = 1,5-Cyclooctadien.

	$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
3 mol-% <b>6a</b>	59 ± 6	57 ± 6	-163 ± 18	105 ± 5
3 mol-% <b>7a</b>	38 ± 5	36 ± 5	-221 ± 15	102 ± 4
[(thf)(L)Ca(HMDS)] <sup>a</sup>	65 ± 2	63 ± 2	-78 ± 7	87
[(thf) <sub>2</sub> Ca(HMDS) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	81 ± 1	79 ± 1	-41 ± 3	91
[(thf) <sub>2</sub> Sr(HMDS) <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	86 ± 3	83 ± 3	-33 ± 9	93
[Ir(COD)Cl] <sub>2</sub> <sup>b</sup>	90 ± 13	87 ± 13	-97 ± 33	116
[(L')ZnMe] <sup>c</sup>	49	47	-150	92
[Cp <sub>2</sub> *LaCH(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	56 ± 6	53 ± 6	-113 ± 19	87
[Ca(HMDS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>e</sup>	54 ± 5	51 ± 5	-168 ± 14	101
[Sr(HMDS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>e</sup>	72 ± 4	71 ± 4	-92 ± 13	98

<sup>a</sup>Substrat = (1-Allylcyclohexyl)methanamin, 2 mol-% Katalysatorbeladung.<sup>[31]</sup> L = DippNC(Me)CH<sub>2</sub>C(Me)NDipp ( $\beta$ -Diketiminat).

<sup>b</sup>Substrat = 2,2-Diphenylpent-4-en-amin, 0.5 mol-% Katalysatorbeladung.<sup>[161]</sup>

<sup>c</sup>Substrat = *N*-Benzyl-2,2-diphenylpent-4-en-amin, 5 mol-% Katalysatorbeladung, L' = *N*(*i*Pr), *N'*(*i*Pr)-Phenalenylamid. Standardabweichungen sind nicht bekannt.<sup>[162]</sup>

<sup>d</sup>Substrat = Pent-4-en-amin, 3 mol-% Katalysatorbeladung.<sup>[163]</sup>

<sup>e</sup>Intermolekulare Hydroaminierung von Styren, Substrat = Piperidin, 10 mol-% Katalysatorbeladung (bzgl. Amin).<sup>[32]</sup>

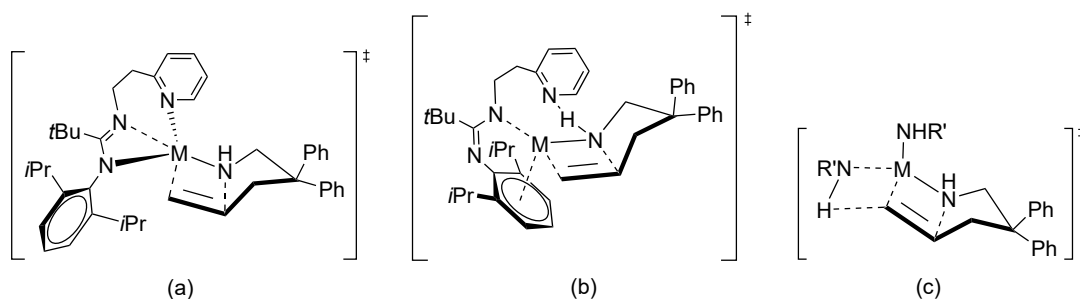
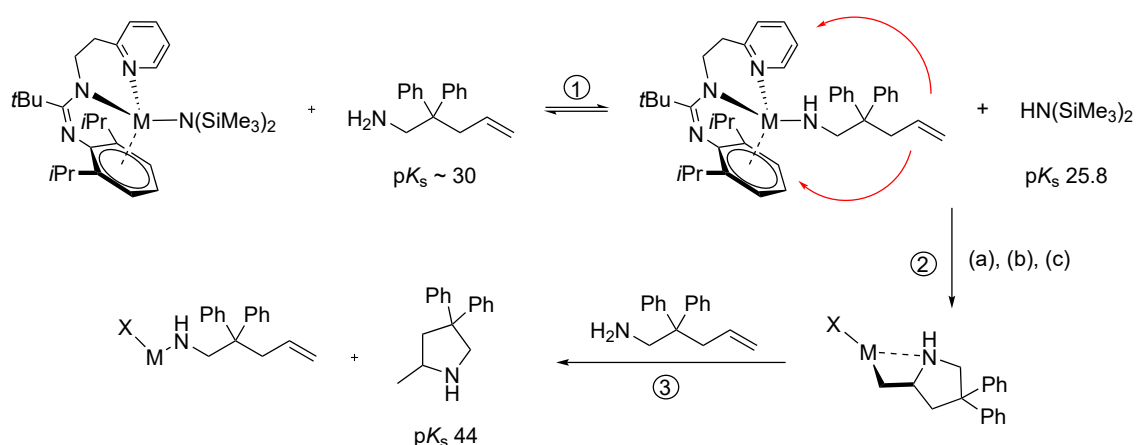
Die Bildung der Übergangszustände läuft sowohl mit **6a** und **7a** (leicht) endotherm ab, der Strontium-basierte ÜZ ist dabei enthalpisch gegenüber dem Calcium-System deutlich begünstigt und dennoch unterscheidet sich die Triebkraft der Reaktionen zwischen Substrat und Katalysatoren in Form von  $\Delta G^\ddagger$  nicht signifikant. Sie laufen zudem stark endergon ab, was auf die starke Entropieabnahme zwischen Ausgangssituation und ÜZ zurückzuführen ist.

Damit können die mittels Stoßtheorie erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden: Die Begegnung zwischen Substrat und katalytisch aktivem Zentrum ist sterisch gehindert, insbesondere im Fall von **7a**, da die Entropieabnahme signifikant stärker ist und sich nicht mit Literaturwerten von vergleichbaren Katalysatorsystemen und Substraten in Übereinstimmung bringen lässt (vgl. Tabelle 2.6). Üblicherweise werden stark negative Werte für  $\Delta S^\ddagger$  mit höher geordneten Zuständen aufgrund limitierter Koordinationsmöglichkeiten des Substrats am aktiven Zentrum in Verbindung gebracht, zum einen angesichts stark gebundener zusätzlicher Neutralendonoren, wie z. B. THF,<sup>[31]</sup> oder aufgrund kleiner Ionenradien.<sup>[8]</sup> In der Tat lassen sich die ermittelten Entropiedifferenzen für **6a** und **7a** besser mit Werten aus vergleichbaren Reaktionen mit kleineren Ionenradien von  $d^8$ -Systemen in Einklang bringen<sup>[161,162]</sup> bzw. mit generell entropisch anspruchsvolleren, aber Erdalkalimetallvermittelten intermolekularen Hydroaminierungsreaktion.<sup>[32]</sup> Aufgrund der Abhängigkeit vom Ionenradius werden in den häufigeren Fällen auch  $\text{Sr}^{2+}$  höhere Aktivitäten als  $\text{Ca}^{2+}$  zugeschrieben (s. Kapitel 1). Wenige Gegenbeispiele sind bekannt und werden auf SCHLENK-analoge Umlagerungen zurückgeführt.<sup>[31,43,164]</sup> Anhand der Systeme **6a** und **7a** kann dies zumindest aus entropischer Sicht nicht bestätigt werden. Es ist daher anzunehmen, dass sterische Faktoren des Liganden in Form der Abschirmung des Metallzentrums hierbei den Einfluss auf die Entropieabnahme dominieren.

In Abbildung 2.28 wird ein Mechanismus vorgeschlagen und im Folgenden drei prinzipiell mögliche Übergangszustände gegeneinander abgewogen. Die  $\sigma$ -Bindungsmetathese ① zur Bildung des aktiven Katalysators ist angesichts der angenommenen Säurestärken als Säure-Base-Gleichgewichtsreaktion und als tendenziell eher exothermer Reaktionsschritt zu verstehen.<sup>[42]</sup> Der Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird daher als vernachlässigbar betrachtet. Als geschwindigkeitsbestimmend wird die anschließende Insertion ② der ungesättigten Bindung in die  $\sigma$ -M–N-Bindung angenommen, wobei vermutlich C–N-Bindungsbildung und M–N-Bindungsbruch konzertiert ablaufen. Um den vorgeschlagenen Mechanismus abzuschließen, wird ein nachfolgender Elementarschritt der Protonolyse ③ mit einem weiteren Substratmolekül vorgeschlagen, ein bedeutsamer Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei jedoch nicht angenommen. Angesichts der hohen BRØNSTED-Basizität der Pyrrolidinbase wird dagegen eine eher schnelle und



exergonische Säure-Base-Reaktion vermutet.<sup>[165]</sup> Als einer der möglichen ÜZ wird ein viergliedriger Metallacyclus (a) vorgeschlagen: Die M– $\pi$ -Aren-WW, welche, wie unter Kapitel 2.2 erläutert, in gelöstem Zustand zwar geschwächt aber dennoch vorhanden sein können, werden dabei durch M– $\pi$ -Alken-WW ausgetauscht. Der Amidinatligand würde dabei einen Konfigurationswechsel von *anti-Z* zu *syn-E* mit C–N-Bindungsbruch unterlaufen, was aber für diesen Liganden wie in vorherigem Abschnitt 2.2 beschrieben in Lösung möglich erscheint. Für die Möglichkeit von ÜZ (a) spricht die hoch geordnete Anordnung und der abnehmende Bewegungsfreiheitsgrad im Vergleich zur Ausgangssituation (stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Werte) sowie eine ausgeprägte sterische Hinderung zur Bildung der M– $\pi$ -Alken-WW (kleine Werte für *A* bzw. *P*). Aufgrund der stärker polarisierenden Eigenschaften von  $\text{Ca}^{2+}$  ist ein erleichterter Austausch von  $\pi$ -Aren und  $\pi$ -Alken zu erwarten, was sich am weniger stark negativen  $\Delta S^\ddagger$ -Wert im Falle von  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Sr}^{2+}$  bemerkbar macht. Des Weiteren gehen die beobachteten, niedrigen Geschwindigkeitskonstanten mit einer kinetisch gehemmten Isomerisierung einher. Dagegen sprechen jedoch die vergleichsweise



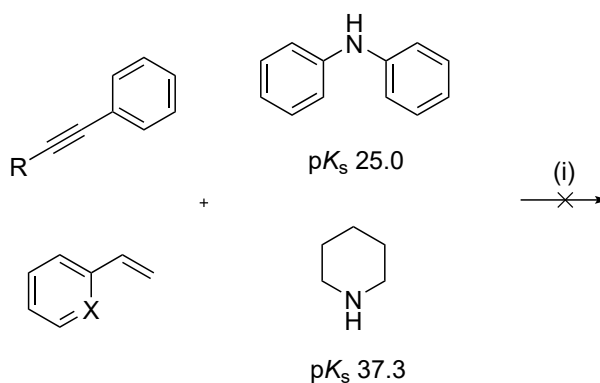
**Abbildung 2.28:** Vorgeschlagener Mechanismus zur intramolekularen Cyclohydroaminierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin mit  $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}\}$  **6a** ( $\text{M} = \text{Ca}$ ) und **7a** ( $\text{M} = \text{Sr}$ ) unter  $\sigma$ -Bindungsmetathese ①, konzertierte M–N-Bindungsspaltung und C–N-Bindungsbildung ② über mögliche Übergangszustände (a), (b) und (c), anschließende Substrat-vermittelte Protonolyse zum Produkt ③.  $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ; X = monoanion. Steuerligand, monoanion. Substrat.

geringen Werte für  $\Delta H^\ddagger$ , zumal für langsame Isomerisierungen metastabiler Systeme hohe Aktivierungsbarrieren zu erwarten sind.<sup>[7]</sup>

Daher wird ein alternativer ÜZ (b) vorgeschlagen: Das Alken wird auf Kosten der Donor-Akzeptor-WW der Pyridyl-LEWIS-Base aktiviert. Mögliche NH $\cdots$ N-Brücken bilden dabei einen weiteren achtgliedrigen Metallacyclus und limitieren die Bewegungsfreiheit um einen weiteren Faktor. Die starke Entropieabnahme und die elektronische Repulsion angesichts gleichzeitig bestehender M- $\pi$ -Aren- und M- $\pi$ -Alken-WW untermauern diese Theorie. Zudem ist die starke Diskrepanz der  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zwischen **6a** und **7a** dabei nachvollziehbar, denn zwei gleichzeitig bestehende Metallacyklen sind für das kleinere Ca<sup>2+</sup> aus sterischer Sicht energetisch günstiger auszubilden als für das größere Sr<sup>2+</sup>-Ion mit polareren Bindungsverhältnissen.

Ein weiterer ÜZ kommt als Konkurrenzreaktion in Anbetracht der geringen Diskrepanz zwischen angenommener Säurestärken von Substrat ( $pK_s \sim 30$ ) und Amidinen als Neutralmoleküle ( $pK_s$  22.9–27.0) und damit einem weiteren vorangestellten Säure-Base-Gleichgewicht ebenfalls in Frage.<sup>[81,166–168]</sup> In Anlehnung an in der Literatur postulierte Mechanismen wird ein sechsgliedriger ÜZ (c) vorgeschlagen.<sup>[8,31,37,47]</sup> Wegen der hohen Sättigung des Metallzentrums durch Substratmoleküle wird eine starke Reaktionshemmung erwartet, was mit den niedrigen TOF-Werten und unvollständigen Umsätzen im Einklang steht. Außerdem würde eine starke Erniedrigung der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit) im Vergleich zur Ausgangslage resultieren, zumal mehrere (mindestens drei) Substratmoleküle an nur einem ÜZ beteiligt wären. Anhand der NMR-Spektren wurde auch eine sukzessive Bildung des protonierten Liganden beobachtet, aber aufgrund der gering eingesetzten Konzentration des Präkatalysators konnte die Menge des Amidins nicht quantifiziert werden. Die Rolle des Amidins als Steuerliganden wäre damit verloren gegangen. Dem ist jedoch ein entscheidendes und gewichtiges Argument entgegenzubringen: Für hohe Substratsättigungen im ÜZ ist eine Reaktionskinetik erster Ordnung in Abhängigkeit von der Substratkonzentration unabwendbar, weshalb dieser Reaktionsweg angesichts der ermittelten Unabhängigkeit lediglich als mögliche Nebenreaktion und Reaktionshemmung betrachtet werden kann.

Beide Katalysatorsysteme wurden des Weiteren in ihrer katalytischen Aktivität in im Allgemeinen entropisch anspruchsvolleren intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen unterschiedlicher zweifach (Styren, 2-Vinylpyridin) und dreifach ungesättigter (Tolan, Phenylacetylen) Substrate mit sekundären Aminen (Piperidin, Diphenylamin) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Katalysatorbeladung, Temperatur) getestet (s. Abbildung 2.29). Bei keiner der aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde ein Umsatz der eingesetzten Substrate NMR-spektroskopisch, unabhängig der Säurestärke des eingesetzten Amins,



**Abbildung 2.29:** Getestete intermolekulare Hydroaminierungsreaktionen mit  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{X} = \text{N}$ ,  $\text{CH}$  und (i)  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 3, 4, 5 und 10 mol-% [ $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$ ] **6a** ( $\text{M} = \text{Ca}$ ) und **7a** ( $\text{M} = \text{Sr}$ ),  $T = 24\text{--}60^\circ\text{C}$ . Die angegebenen  $\text{p}K_s$ -Werte wurden in THF<sup>[169]</sup> bzw. DMSO<sup>[170]</sup> (Dimethylsulfoxid) ermittelt.

festgestellt. Drastischere Reaktionsbedingungen (10 mol-% Katalysatorbeladung und Temperaturen  $\geq 50^\circ\text{C}$ ) begünstigten stattdessen die konkurrierende Polymerisationsreaktion von Styren. Angesichts der geringen Differenz zwischen den  $\text{p}K_s$ -Werten von Diphenylamin ( $\text{p}K_s \text{ 25.0}$ <sup>[170]</sup>) und der konjugierter Säure des Präkatalysators ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ :  $\text{p}K_s \text{ 25.8}$ <sup>[170]</sup>) wird angenommen, dass die Aminaktivierung bzw.  $\sigma$ -Bindungsmetathese nicht als Ursache zur Reaktionshemmung herangezogen werden kann und die vorgelagerte Säure-Base-Gleichgewichtsreaktion stattfindet. Des Weiteren lieferte die stöchiometrische Reaktion aus **7a** und Piperidin Grund zu dieser Annahme. Eine Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $\delta_{\text{H}} \text{ 2.62--2.60}$  und  $1.35\text{--}1.33$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) des Piperidins wurden zwar nicht festgestellt, jedoch bestätigen die durch die Deprotonierung resultierte starke Peakverbreiterung sowie die Intensitätsabnahme der  $\text{NH}$ -Signals als auch die Anwesenheit der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzfrequenz der konjugierten Säure  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  im deutlichen NMR-Hochfeld ( $\delta_{\text{H}} \text{ 0.10}$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) den Austausch der Aminprotonen.

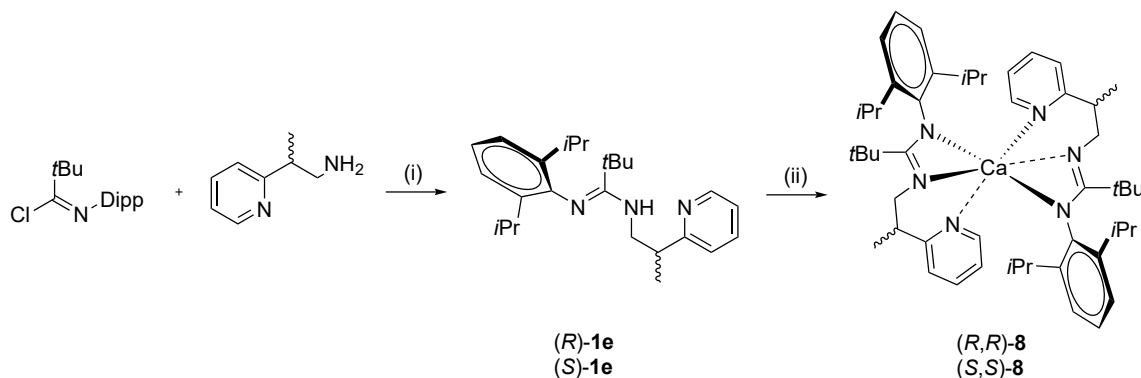
Zudem wurde Styren bereits erfolgreich in einigen intermolekularen Hydroaminierungen unter katalytischen Bedingungen von hetero- und homoleptischen Erdalkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden mit Piperidin und diversen sekundären Aminen umgesetzt.<sup>[8,32,47]</sup>

Eine kinetische Hemmung der Protonolyse durch elektrostatische Repulsion und sterische Hinderung kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Der Ersatz des zweifach ungesättigten Alkens gegen ein dreifach ungesättigtes Substrat bewirkte unabhängig der Sterik und elektronischer Alken-Aktivierung durch direkt verknüpfte Substituenten ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{H}$ ) bzw. elektronenziehendem Effekt ( $\text{X} = \text{N}$ ) keine Änderung, obwohl durch die erhöhte  $\pi$ -Elektronendichte eine stärker ausgeprägte Polarisierung und Aktivierung der ungesättigten C–C-Bindung zu erwarten ist. Es ist daher anzunehmen, dass die vollständige Hemmung der ohnehin entropisch ungünstigen Gesamtreaktion (die Zahl der möglichen

Mikrozustände nimmt mit abnehmender Teilchenzahl in Reaktionsrichtung ab) mit geringerer Anordnungsfreiheit im ÜZ bei vermutlich gleichzeitiger höherer Platzbeanspruchung der Substratzusammenführung zusammenhängt.

Die genaue Struktur des hypothetischen ÜZ der intramolekularen Cyclohydroaminierung kann anhand der erhobenen kinetischen Daten nicht beschrieben werden – es kann jedoch mit hoher Sicherheit festgehalten werden, dass während der Reaktion zwischen Ausgangslage und Produktbildung ein hochorganisierter Zustand mit ausgeprägter sterischer Abschirmung des aktiven Metallzentrums durchlaufen wird. Dies wirkte sich negativ auf Umsatz und Umsatzfrequenzen aus, lieferte aber den Anreiz, die verwendeten Katalysatorsysteme durch stereogene Zentren im Sinne einer asymmetrischen Cyclohydroaminierung zu modifizieren. Durch die hohe Starrheit und räumliche Spannung wurde eine hohe Effizienz zur Übertragung von chiralen Informationen auf die Substratanordnung und damit eine hohe Stereokontrolle der Produktbildung erwogen. Ligand **1a**, welcher zur Synthese der verwendeten Präkatalysatoren eingesetzt wurde, wurde gemäß Abbildung 2.30 mit einer Methylgruppe in  $\beta$ -Position zur Amidinfunktion modifiziert.

Das chirale Amidin **1e** wurde in Analogie zur Synthese der Pivalamidine (vgl. Abschnitt 2.1) aus Imidoylchlorid und racemischem 2-Pyridyl-2-propylamin hergestellt und konnte nach Optimierung des Trennverhaltens mittels chiraler HPLC in seine Enantiomere separiert werden (entsprechende Chromatogramme sind in Anhang D ersichtlich). Neben den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden der NMR, IR, MS und EA wurden die spezifischen Drehwinkel  $[\alpha]_D^{21}$  bei linear polarisiertem Licht der Natrium-*D*-Linie zur Identifizierung und Überprüfung der Enantiomerenreinheit herangezogen. Erwartungsgemäß lieferten die NMR-Spektren der beiden Enantiomere keine Unterschiede



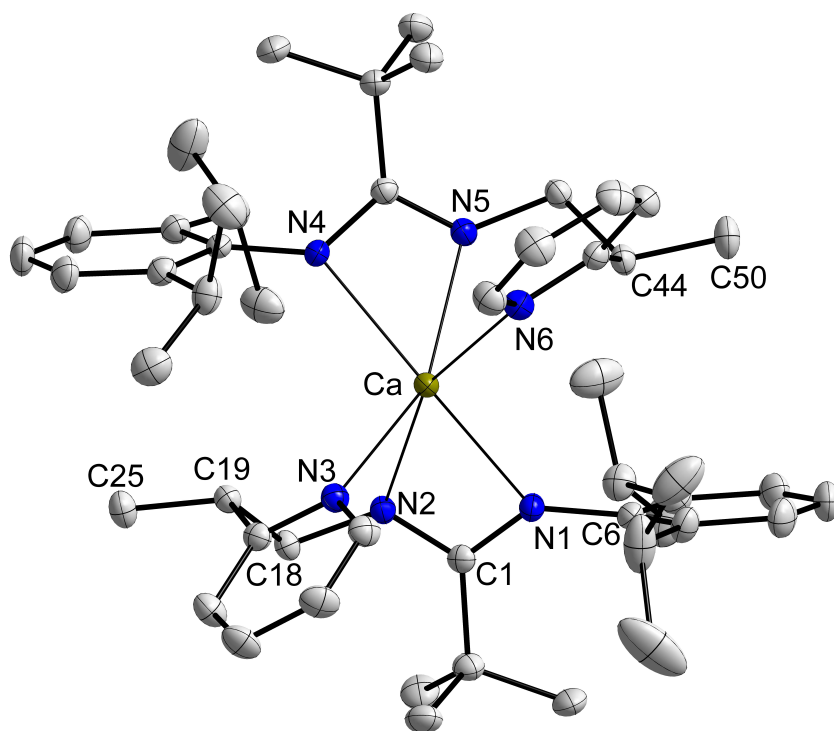
**Abbildung 2.30:** Reaktionsschema der Synthese der chiralen Pivalamidine und ihrer Calcium-Komplexe mit (i) 1. Toluol,  $-HCl$ ,  $0^\circ C \rightarrow RF$ ; 2.  $H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ , A: 55%; 3. Separation *via* chiraler HPLC:  $t_r = 6.62$  min (*(R)*-**1e**,  $[\alpha]_D^{21} = -49.2^\circ$ ),  $8.20$  min (*(S)*-**1e**,  $[\alpha]_D^{21} = 43.4^\circ$ ); (ii) Toluol, 1.0 eq  $[(thf)_2Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ , RT, 4 h.

und aufgrund des öligen Zustands von **1e** konnten die vollständigen Konfigurationen erst im Nachhinein durch Kristallisation als Calcium-Komplexe ermittelt werden. Diese wurden analog zu den heteroleptischen Komplexen **6a** und **7a** mit einem 1:1-Gemisch aus Enantiomer (*R*)-**1e** bzw. (*S*)-**1e** und  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  als Metallierungsreagenz bei RT in Toluol hergestellt, um ebenfalls heteroleptische Komplexstrukturen zu generieren. Es zeigte sich jedoch, dass die zusätzliche Methylgruppe im Seitenarm einen erheblichen Einfluss auf die resultierende Struktur ausübt.

Mittels NMR-Spektroskopie konnte durch Abwesenheit des NH-Signals in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie die durch Metallkoordination zu erwartende Verschiebung einzelner  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale ins NMR-Tiefeld erfolgreiche Metallierungsreaktionen demonstriert werden (NMR-Spektren wurden unter Anhang E hinterlegt). Die fehlenden Resonanzfrequenzen der Methylsilylamid-Funktion lieferten allerdings Grund zur Annahme von homoleptischen Strukturen für sowohl (*R,R*)-**8** als auch (*S,S*)-**8**. Interessanterweise wird entsprechend der unter Kapitel 2.2 diskutierten Pival- und Benzamidinate des Calciums ebenfalls die chemische Äquivalenz der Methylgruppen der aromatischen Dipp-Substituenten durch die erfolgte Metallkoordination vollständig aufgehoben (s. S. 40). Es wurden aufgrund der unterschiedlichen Nähe zum elektropositiven Metallzentrum und eingeschränkter Beweglichkeit der Liganden in Lösung durch M–N-Bindungen unabhängig der homo- oder heteroleptischen Struktur zwei separierte Dubletts beobachtet. Die Enantiomere von **8** weisen dagegen vier separierte (chemisch nicht äquivalente) Resonanzfrequenzen der Methylgruppen in sowohl  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf. Davon liegen im Gegensatz zur isochronen Resonanzfrequenz des freien Liganden **1e** (Multiplett bei 1.34–1.29 ppm) zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in Form von Dubletts Tieffeld-verschoben ( $\delta_{\text{H}}$  1.65 und 1.51 ppm) und zwei weitere Dubletts (stark) Hochfeld-verschoben vor ( $\delta_{\text{H}}$  1.22 und 0.98 ppm).

Für die Enantiomere von **8** werden daher Strukturen von geringer Symmetrie und eine hohe Starrheit der Ligandkoordination in Lösung angenommen – die vier Methylgruppen lassen sich in keiner Weise ineinander überführen bzw. abbilden. Die Aufspaltung von Methylgruppen-Resonanzen in Signale stark unterschiedlicher chemischer Verschiebungen kann auch durch ein diastereotopes Verhältnis der betrachteten Kerne verursacht werden, dies wird aber in diesem Fall durch die geringe räumliche Nähe zum stereogenen Zentrum ausgeschlossen. Allerdings ist dieser Sachverhalt als Ursache für die Aufspaltung der N–CH<sub>2</sub>-Resonanzfrequenz in zwei Signallagen ( $\delta_{\text{H}}$  3.69–3.61 ppm und 3.34–3.28 ppm) aufgrund der direkten Nachbarschaft zum stereogenen Zentrum anzunehmen.

Insgesamt ist anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren kein Unterschied zwischen (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** festzustellen. Mithilfe von zweidimensionalen  $^1\text{H},^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -HMBC-Experimenten, welche als Hilfsmittel zur Signal-Zuordnung herangezogen wurden, lassen



**Abbildung 2.31:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{Py}\}_2]$  ( $(R,R)$ -**8**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Ca–N1 243.3(1), Ca–N2 238.3(1), Ca–N3 254.4(2), N1–C1 134.5(2), N2–C1 132.9(2), N1–C6 140.8(2), N2–C18 145.2(2), C19–C25 152.6(2), C44–C50 153.5(2), N1–Ca–N4 159.2(1), N2–Ca–N6 156.3(1), N3–Ca–N5 152.8(1), N1–Ca–N2 55.1(1), N2–Ca–N3 75.6(1), C1–N1–C6 131.9(1), C1–N2–C18 127.9(1).

sich zwar schwache Diskrepanzen im Kopplungsmuster zwischen *tert*-Butyl- und N–CH<sub>2</sub>-Gruppe aufzeigen, diese liefern jedoch keine entscheidenden Informationen, um die absoluten Konfigurationen und Strukturen eindeutig zu bestimmen.

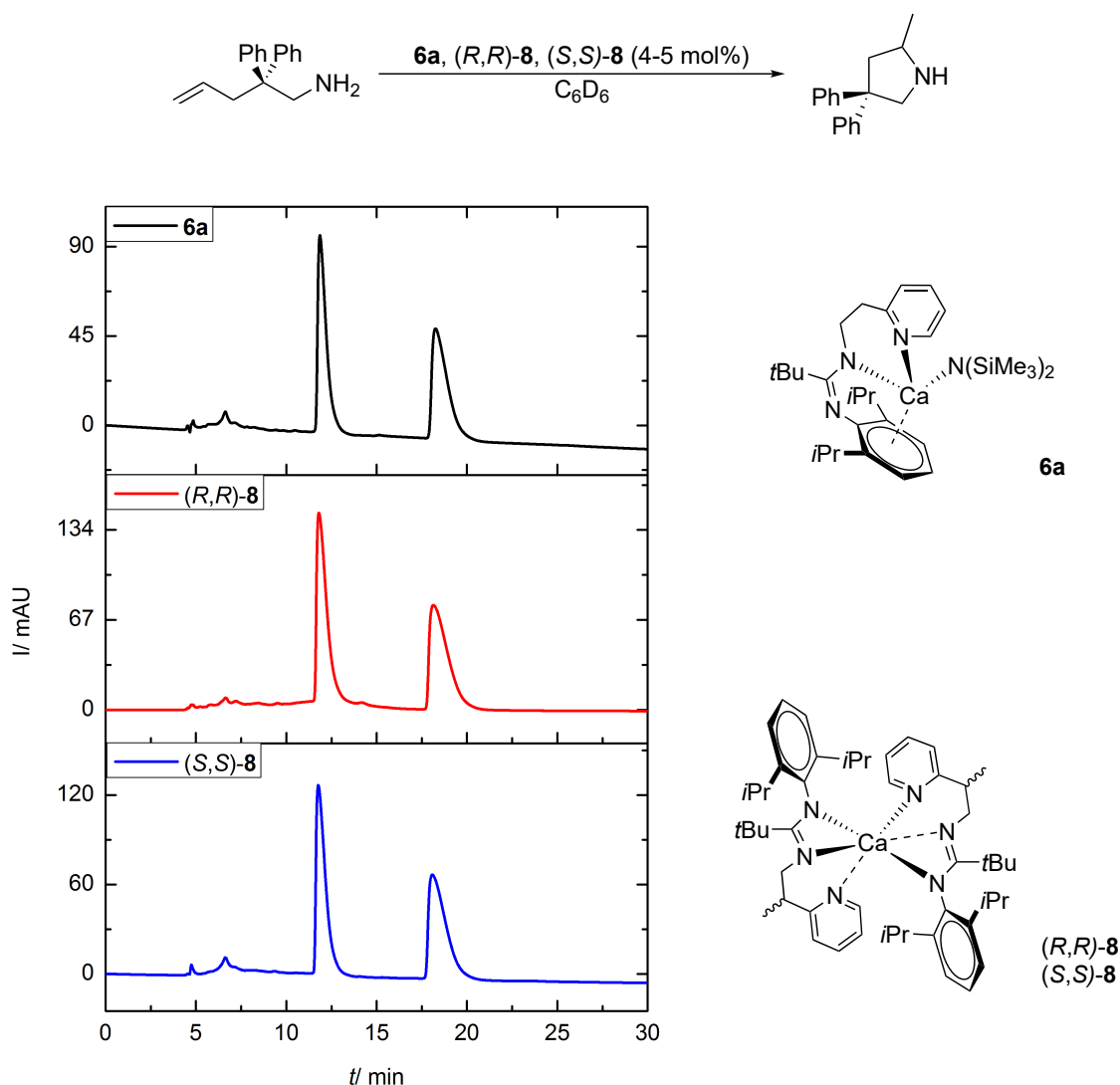
Blassgelbe Einkristalle von sowohl  $(R,R)$ -**8** als auch  $(S,S)$ -**8** konnten durch Kristallisation aus gesättigten Toluolenlösungen bei 5 °C erhalten werden und anschließend durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ermöglichten die eindeutige Strukturaufklärung. Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen erfolgte durch dreidimensionale Simulation der Molekülstrukturen mit Hilfe des Programms Mercury 3.3 der Firma *CCDC* und durch Priorisierung der Substituenten gemäß der CIP-Konvention (CAHN-INGOLD-PRELOG-Konvention). Die ermittelten Konfigurationen wurden im Nachhinein auf die eingesetzten Enantiomere des Liganden **1e** übertragen.

Die Molekülstruktur in Abbildung 2.31 zeigt eine (leicht verzerrte) oktaedrische Koordinationsumgebung des Zentralatoms in  $(R,R)$ -**8** und verhält sich damit nicht nur isotyp, sondern auch exakt spiegelbildlich zur Molekülstruktur des linksdrehenden Enantiomers

(*S,S*)-**8** (s. Abbildung A.3 in Anhang A). Die Annahmen der homoleptischen Komplexstrukturen mit geringer Molekülsymmetrien auf Grundlage der NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung können im kristallinen Zustand bestätigt werden: Angesichts der zusätzlichen Methylgruppe und der entgegengesetzten Anordnung der beiden tridentat bindenden Liganden lässt sich keine Drehspiegelung, Spiegelachse oder Punktsymmetrie als Symmetrieoperationen anwenden. Die  $\pi$ -Bindung der Allyleinheit ist im Gegensatz zur heteroleptischen Calcium-Verbindung **6a** nicht in  $N_{\text{Dipp}}-C(t\text{Bu})$ , sondern in der  $N_{\text{CH}_2}-C(t\text{Bu})$ -Bindung lokalisiert, sodass die *syn-E*-Konfiguration in kristallinem Zustand bevorzugt gebildet wird. Dadurch wird mit großen, durch  $\text{Ca}-N_{\text{Dipp}}-C_{\text{Dipp}}$  eingeschlossenen Winkeln von  $133.8(1)$ – $134.1(1)^\circ$  ((*S,S*)-**8**:  $133.7(1)$ – $134.0(1)^\circ$ ) ein nur geringer sterischer Schutz der Metallzentren durch den Dipp-Substituenten gewährleistet. Weiterhin resultiert durch die zusätzliche Methylgruppe im Seitenarm eine Verdrillung der Alkylkette und ein größerer, durch  $C(t\text{Bu})-N-\text{CH}_2$  eingeschlossener Winkel von  $127.9(1)$ – $128.2(2)^\circ$  in (*R,R*)-**8** im Vergleich zu  $121.2(3)^\circ$  der heteroleptischen Struktur von **6a**. Demgemäß werden kleine  $N_{\text{CH}_2}-\text{Ca}-N_{\text{Py}}$ -Winkel von  $75.6(1)$  und  $73.8(1)^\circ$  beobachtet, stark abweichend von  $90^\circ$ , dem resultierenden Winkel einer idealen oktaedrischen Anordnung. Die NEN-Winkel der zentralen Einheiten von  $112.8(1)$ – $113.1(2)^\circ$  sind signifikant kleiner als sie in den bisher diskutierten Calcium-Komplexen beobachtet wurden und besser mit den NEN-Winkeln der Magnesium-amidinate vergleichbar (vgl. Abschnitt 2.2). Dies verdeutlicht die hohe Starrheit in der Ligandsphäre und bestätigt den, auf den NMR-Spektren basierenden Verdacht der geringen Flexibilität in Lösung.

Die homoleptischen Komplexstrukturen von (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** lieferten keine großen Hoffnungen auf eine besonders hohe Stereokontrolle, zumal in der Literatur mehrfach beschrieben wurde, dass SCHLENK-analoge Umlagerungen zur gehinderten stereoselektiven Reaktionsführung oder gar zur vollständigen Inaktivierung des Katalysatorsystems führen.<sup>[14,15,17,44]</sup> Dennoch wurden die chiralen Systeme unter abermaliger Verwendung von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin als Substrat in ihrer katalytischen Aktivität untersucht, zumal sich die dynamische Verhaltensweise in Lösung nicht gänzlich durch kristalline Eigenschaften vorhersagen lässt.

Um den Enantiomerenüberschuss (*ee*) bestimmen zu können, wurden die intramolekularen Cyclohydroaminierungsreaktionen im präparativen Maßstab mit 4–5 mol-% (*R,R*)- bzw. (*S,S*)-**8** sowie **6a** als Vergleichssystem durchgeführt (s. Abbildung 2.32). Analog zu den bisher untersuchten Reaktionen wurden die Umsätze in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt, um diese (durch einzelne Probenentnahmen) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen zu können.



**Abbildung 2.32:** Reaktionsschema der Intramolekularen Cyclohydroaminierungsreaktion (oben) mit den chiralen Präkatalysatoren (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** sowie **6a** (rechts im Bild) als Vergleichssystem (**6a**: 4 mol-%, 18 h, 45 °C, 89% Umsatz; (*R,R*)-**8**: 5 mol-%, 7 d, RT, 88% Umsatz; (*S,S*)-**8**: 4 mol-%, 4 d, RT, 87%). Gestaffelte Abbildungen der erhaltenen Chromatogramme (links im Bild) nach beendeter Reaktion zur Bestimmung der *ee*-Werte mittels chiraler HPLC (Chiralcel<sup>®</sup> OJ, *n*-Hexan/EtOH 9:1, 0.1% add. DEA, 3 mL/min, 265 nm):  $t_r = 11.81$  und 18.17 min, *ee* = 0%.

Um die Umsatzfrequenz der Hydroaminierung mit **6a** zu erhöhen, erfolgte die Reaktion unter Rühren bei erhöhter Temperatur (45 °C), während die Reaktionen mit den chiralen Präkatalysatoren bei Raumtemperatur geführt wurden, um etwaige stereochemische Einflüsse nicht zu schmälern.<sup>[17,33]</sup> Dabei wurden signifikante Diskrepanzen der Umsatzraten beobachtet: Die Umsetzungen mit den chiralen Systemen erforderten vier ((*S,S*)-**8**) bzw. sogar sieben Tage ((*R,R*)-**8**) bis zur beendeten Reaktion mit unvollständigen Umsätzen (88 und 89%), während mit **6a** der Umsatz nach 18 h bei 89% stagnierte. Nach den beendeten Reaktionen wurde das so erhaltene 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung gereinigt und das Enantiomerenverhältnis



des Pyrrolidin-Derivats mittels chiraler HPLC (Chiralcel<sup>®</sup> OJ, *n*-Hexan/EtOH 9:1, 0.1% add. DEA, 3 mL/min, 265 nm) bestimmt. Es wurde anhand der erhaltenen Chromatogramme kein Unterschied zwischen den verwendeten Präkatalysatorsystemen **6a**, (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** festgestellt (s. Abbildung 2.32 sowie Abbildung D.3 in Anhang D). Demnach wird kein Enantiomerenüberschuss durch die chiralen Informationen in (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** generiert. Offenbar sind die homoleptischen Präkatalysatorsysteme wider Erwarten zwar katalytisch produktiv, wenn auch mit geringer Effizienz, die Strukturen der katalytisch aktiven Spezies scheinen jedoch achiral zu sein. Angesichts des offenbar vollständigen Austauschs der Steuerliganden durch Substratmoleküle geht die optische Aktivität und der stereodirigierende Einfluss gänzlich verloren. Grund dafür liefern scheinbar rasche vorgelagerte Säure-Base-Gleichgewichtsreaktionen zur Bildung der aktiven Spezies durch zu geringe Diskrepanzen der Säurestärken zwischen Amidin und Substrat.

Es ist dabei anzunehmen, dass die Steuerliganden vollständig vom Metallzentrum angesichts lockerer Ca–N-Bindungen und hoher ionischer Komplex-Eigenschaften entfernt werden und von weiteren möglichen Austauschprozessen in Lösung fernbleiben, da nicht einmal geringe *ee*-Werte ermittelt werden können – sie üben demnach auch keinen sekundären Einfluss im Sinne einer Co-katalytischen Orientierung aus. Damit einher gehen die niedrigen Umsatzfrequenzen durch eine ausgeprägte Hemmung des katalytisch aktiven Metallzentrums aufgrund hoher Substratkoordination.

Durch die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur katalytischen Aktivität und Anwendbarkeit Calcium- und Strontium-basierter Präkatalysatoren in intramolekularen Cyclohydroaminierungsreaktionen wurde verdeutlicht, dass die katalytische Produktivität und Effizienz scheinbar eng mit dem zur Verfügung stehenden Platz am Metallzentrum sowie dem resultierenden Bewegungsfreiraum der Substratmoleküle zusammenhängen. Es konnte gezeigt werden, dass die freie Aktivierungsenthalpie des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes, der Insertion der ungesättigten Bindung in die  $\sigma$ -M–N-Bindung, durch die Aktivierungsentropie dominiert wird. Die ermittelten kinetischen Daten für die Präkatalysatorsysteme **6a** und **7a** lieferten hohe Übereinstimmung mit Literaturwerten der Ln-vermittelten Hydroaminierung, der  $\ddot{U}$ M-vermittelten Hydroaminierung mit kleineren Kationenradien sowie der Erdalkalimetall-vermittelten intermolekularen Hydroaminierungsreaktionen, welche ohnehin aufgrund der räumlich unabhängigen reaktiven Substratfunktionen eine größere freie Metallionenoberfläche benötigen. Folglich hängt die katalytische Aktivität von Erdalkalimetall- und verwandten Lanthanoid-Komplexen nicht ausschließlich von den Kationenradien ab wie es eingangs (Kapitel 1) anhand von bereits veröffentlichten Ergebnissen herausgearbeitet wurde. Vielmehr wird abermals erkennbar,

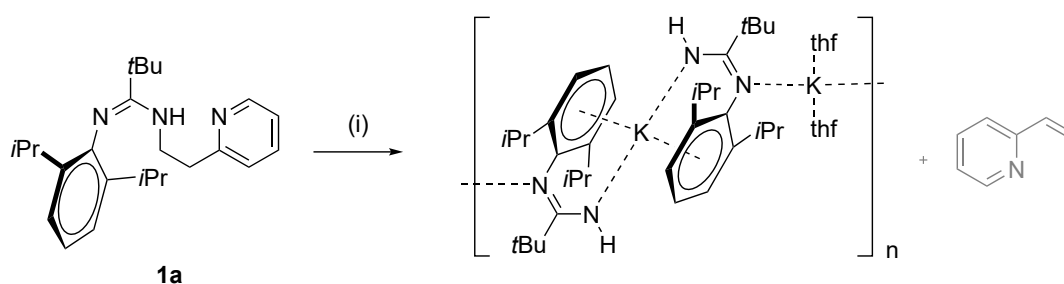
dass das Zusammenwirken von sterischen Einflüssen des Liganden auf das Metallzentrum und Kationenradius, nämlich der resultierenden freien Kationenoberfläche, von zentraler Bedeutung ist.

Des Weiteren wird deutlich, dass homoleptische Calcium-Komplexe durchaus katalytisch aktiv sein können, ihre katalytische Effizienz aber angesichts hoher Aktivitätshemmung stark eingeschränkt wird. Der beobachtete Verlust der optischen Aktivität der katalytisch aktiven Spezies deckt sich mit Ergebnissen aus Literaturstellen (vgl. Kapitel 1.1) und veranschaulicht die Unterbindung der SCHLENK-analogen Ligandenaustauschreaktion als dringende Grundvoraussetzung zur möglichen Ausübung von stereokontrollierter Reaktionsführung und Erdalkalimetall-vermittelter asymmetrischer Katalyse.

## 2.4 Amidinate der Alkalimetalle

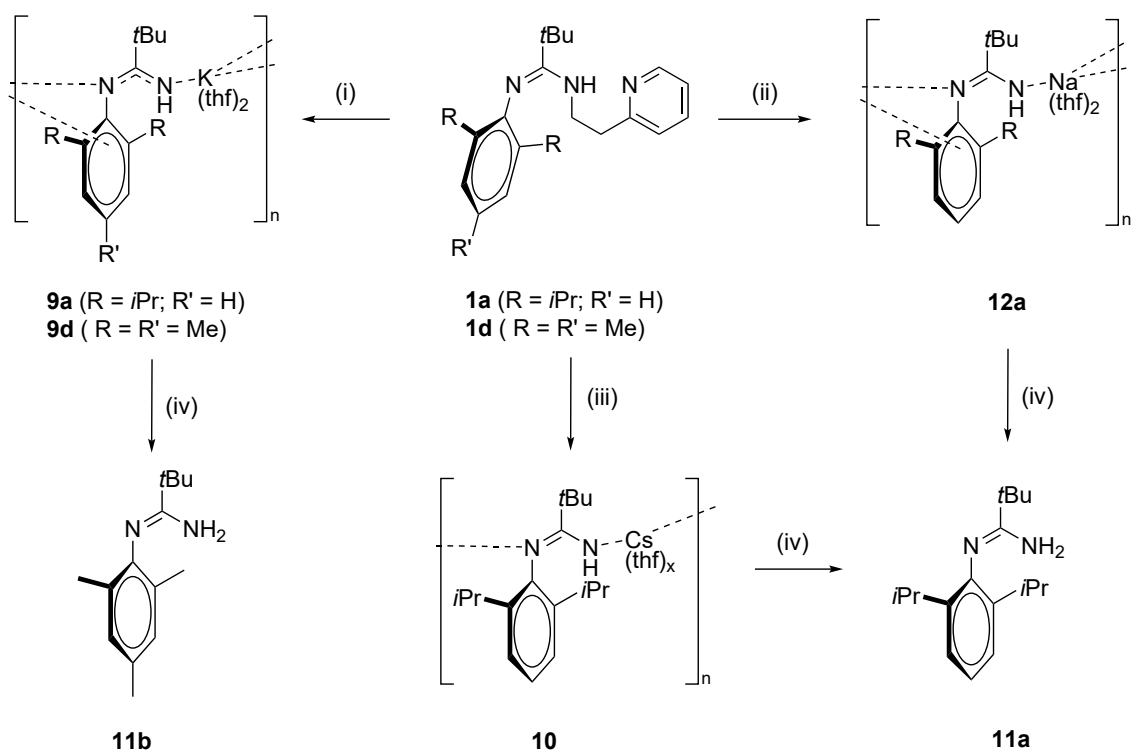
In den vorherigen Kapiteln 2.2 und 2.3 wurde gezeigt, dass die Reaktivität und Stabilität der Amidinate, Formamidinate und Triazenide der Erdalkalimetalle eng mit der Komplexstruktur und der Konfiguration der anionischen Liganden zusammenhängt. Es ist daher von großem Interesse zu ergründen, in wieweit und mit welchen Folgen sich dies auf die Alkalimetall-Verbindungen auswirkt – zumal die Elemente Lithium, Natrium und Kalium niedrigere Elektronegativitäten aufweisen und ihre Kationenladungsdichte im Vergleich zu ihren angesichts des elektropositiven Charakters verwandten Erdalkalimetallionen von Magnesium, Calcium und Strontium innerhalb der Periode mit steigendem Ionenradius stärker abfällt (vgl. Kapitel 1.2).

Dass die Härte des Metallions der verwendeten Metallbase zur Metallierung des Pivalamidins **1a** eine entscheidende Rolle auf das Reaktionsverhalten des Amidins spielen kann, wurde bereits von A. OBERHEIDE in dieser Arbeitsgruppe nachgewiesen. Die Reaktion des Amidins in Toluol mit  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  als Metallbase führte überraschend unter C–N-Bindungsspaltung zum terminal metallierten Kalium-amidinat  $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  (s. Abbildung 2.33).<sup>[171]</sup> Die *anti-Z*-Konfiguration im kristallinen Zustand wurde dabei über ausgeprägte K– $\pi$ -Aren-WW in der Kettenstruktur begünstigt. Der Lösungsmittelwechsel von Toluol zum polareren THF führte zur zusätzlichen und teilweisen Sättigung der Metallzentren durch THF-Moleküle, aber zwei unterschiedlichen Metallzentren<sup>[116,171]</sup>



**Abbildung 2.33:** Reaktionsschema der Umsetzung von Pivalamidin **1a** mit  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  unter C–N-Bindungsspaltung mit (i) 1. Toluol, 1.0 eq  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $-\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , RT, 3 d, 2.  $-\text{Toluol}$ ,  $+\text{THF}$ .<sup>[171]</sup>

Um den möglichen Einfluss der Polarität des verwendeten Lösungsmittels (Toluol, THF), der Säurestärke der konjugierten Säure ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{H}_2$ ) und des Kationenradius bzw. der Polarisierbarkeit ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) auf dieses Reaktionsverhalten ausschließen zu können und um 2-Vinylpyridin (2-VP, grau markiert, Abbildung 2.33) als etwaiges Nebenprodukt nachzuweisen, wurde die Umsetzung von **1a** unter Verwendung von  $\text{KH}$  und alternativ  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF wiederholt (s. Abbildung 2.34).

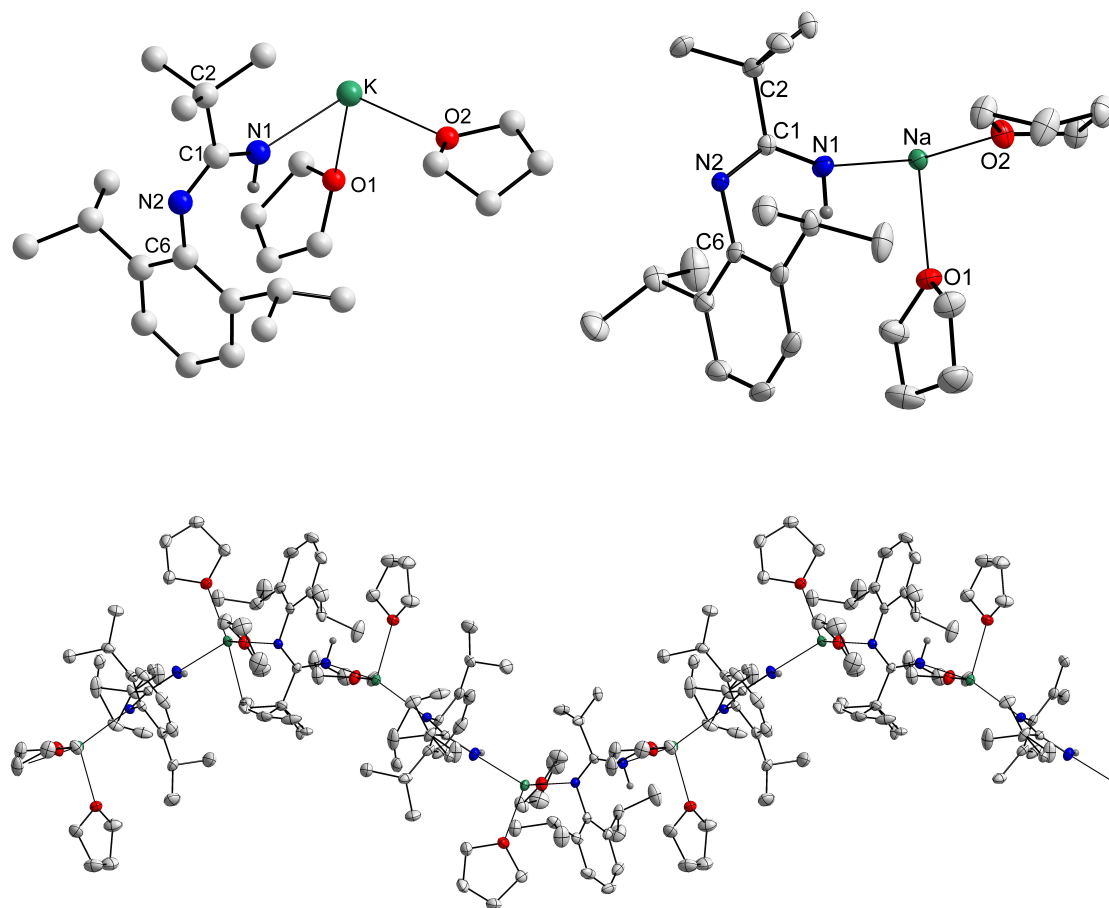


**Abbildung 2.34:** Reaktionsschema der Synthesen von **9a** und **9d** mit (i) THF, 1.3–1.6 eq KH,  $-H_2$ ,  $-2$ -VP, RT, 16 h; **12a** mit (ii) THF, 1.1 eq  $NaN(SiMe_3)_2$ ,  $-HN(SiMe_3)_2$ ,  $-2$ -VP, RT, 16 h und **10** mit (iii) THF, 1.1 eq  $CsN(SiMe_3)_2$ ,  $-HN(SiMe_3)_2$ ,  $-2$ -VP, RT, 16 h; hydrolytische Aufarbeitung mit  $H_2O$  (iv) führte zu **11a** und **11b**.

Um weiterhin die Bedeutung der sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen am Aromaten zu untersuchen, wurden diese unter Einsatz des Pivalamidins **1d** durch Methylgruppen ersetzt. Nach den beendeten Reaktionen wurden die ebenfalls terminal metallierten Amidinate des Typs  $[(thf)_2M\{Dipp-N=C(tBu)-N(H)\}]_n$  mit  $M = K$  (**9a**) und  $M = Na$  (**12a**) aus gesättigten THF-Lösungen kristallisiert.

Weder die erhöhte Polarität des Lösungsmittels (THF) noch der erhöhte ( $Cs^+$ ) bzw. erniedrigte Ionenradius ( $Na^+$ ) oder der Austausch der *ortho*-positionierten Substituenten verhinderten die C–N-Bindungsspaltung und  $[(thf)_xM\{Ar-N=C(tBu)-N(H)\}]_n$  mit  $M = K$ ,  $Ar = Mes$  (**9d**) und  $M = Cs$ ,  $Ar = Dipp$  (**10**) wurden gleichermaßen als terminale Amidinate isoliert.

Analog zum bereits charakterisierten Kalium-Komplex  $[(thf)K\{Dipp-N=C(tBu)N(H)\}]_n$ , kristallisierte **9a** in einer polymeren Kettenstruktur, aber in einer anderen Modifikation (Strukturmotiv, s. Abbildung 2.35 bzw. Kettenstruktur in Abbildung A.4 in Anhang A). Durch die bereits in der Reaktionsmischung in großem Überschuss vorhandenen THF-Moleküle werden die Kalium-Zentralatome systematisch durch zwei O-Donoren gesättigt, sodass die Metallzentren der Kette nun identische Koordinationsumgebungen aufweisen. Des Weiteren werden im kristallinen Zustand signifikant weniger stark ausgeprägte  $K-\pi$ -Aren-WW festgestellt: Die Koordinations sphären der THF-freien Kalium-



**Abbildung 2.35:** Darstellung von  $[(\text{thf})_2\text{M}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  als Strukturmotiv (**9a**, links,  $\text{M} = \text{K}$ ) und als Molekülstruktur (rechts) sowie der Kettenstruktur (unten) von **12a** ( $\text{M} = \text{Na}$ ). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und  $\text{C}$ -gebundene  $\text{H}$ -Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm), **9a**:  $\text{K}-\text{O}1$  267.8(7),  $\text{K}-\text{O}2$  261.8(7),  $\text{N}2-\text{C}6$  143.2(6),  $\text{C}1-\text{C}2$  155.0(7); **12a**:  $\text{Na}-\text{O}1$  235.8(2),  $\text{Na}-\text{O}2$  232.3(2),  $\text{N}2-\text{C}6$  142.0(2),  $\text{C}1-\text{C}2$  153.6(3). Intermolekulare ( $\#$ ) Metall-Aren-Abstände:  $\text{K}-\text{C}6\#$  319.9(5) (Symmetrietransformation:  $y+1/4, -x+5/4, z+1/4$ ),  $\text{Na}\cdots\text{C}6\#$  307.5(2) (Symmetrietransformation:  $y+0, -x+3/2, z+1/4$ ), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.7 auf S. 97 aufgeführt.

ionen in  $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  werden durch eine Sandwich-Anordnung der Kalium-Aren-Fragmente mit  $\eta^{12}\text{-K}-\pi\text{-Aren-WW}$  gesättigt und bilden dabei einen  $\text{K}-\text{C}$ -Abstand zwischen Kaliumatom und Aryl-Zentrum von 337.4 pm.<sup>[171]</sup> Währenddessen weist die Modifikation **9a** lediglich eine  $\eta^1\text{-K}-\pi\text{-Aren-WW}$  zum *ipso*-Kohlenstoff des Dipp-Substituenten des benachbarten Monomermoleküls mit einer Bindungslänge von 319.9(5) pm auf. Statt der bisherigen *anti-Z*-Konfiguration wird nun aufgrund eines geringeren  $\text{K}\cdots\text{Dipp}$ -Abstandes von 407.4 pm und der bevorzugten Sättigung durch THF-Moleküle die *syn-Z*-Isomerie der Amidinateinheit begünstigt. In Anbetracht der mangelhaften Kristallqualität und daraus resultierender hoher Unsicherheiten der Strukturparameter wird auf den weiteren Vergleich der Bindungslängen in **9a** verzichtet.

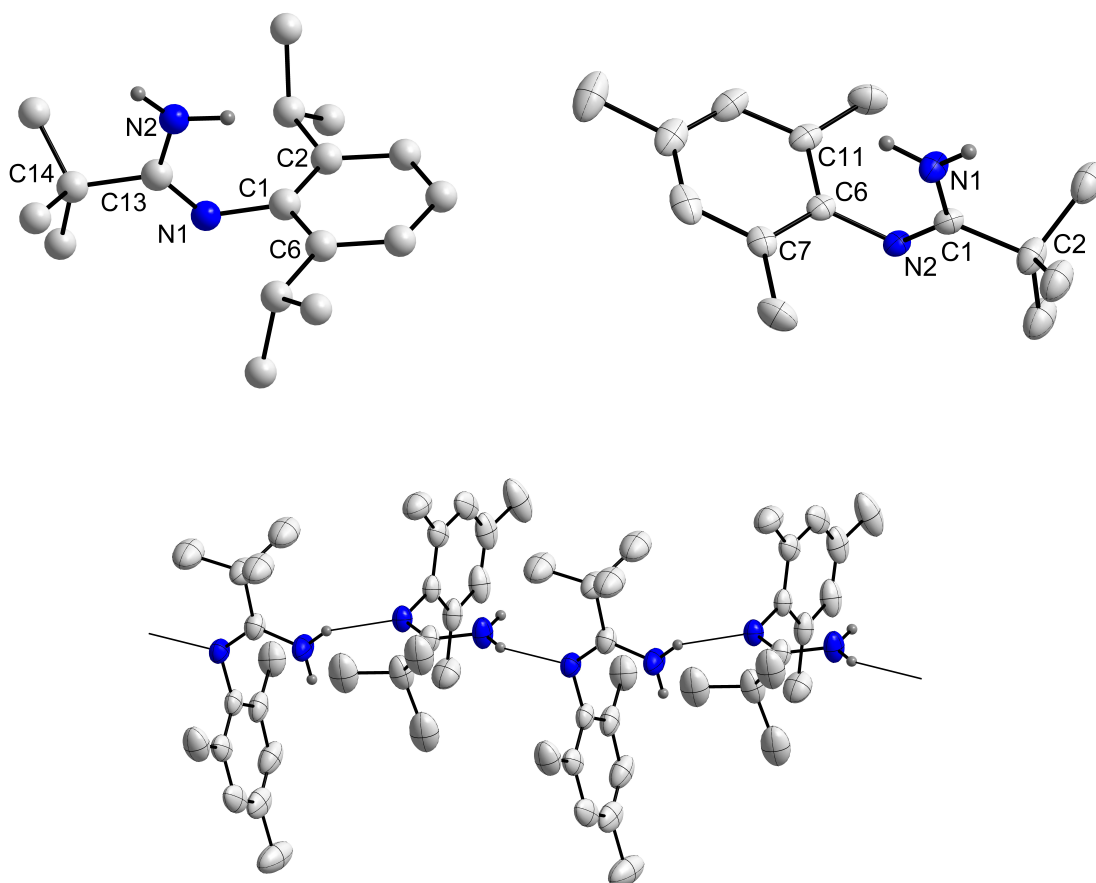
Angesichts ebenfalls einfacher ( $\eta^1$ ) sekundärer Wechselwirkungen mit einem Na–*i*-C-Abstand von 307.5(2) pm ist die Struktur des homologen Natrium-Komplexes **12a** isotyp zu **9a** und die polymere Kettenstruktur verläuft gleichermaßen „Zickzack“-förmig (vgl. Abbildung 2.35). Durch zwei gebundene O-Donoren, der terminalen M–N-Bindung und zusätzlicher Koordination zum  $sp^2$ N-Atom des benachbarten Moleküls werden die Metallzentren vierfach koordiniert. Die Donoratome nehmen eine verzerrt tetraedrische Anordnung ein.

Beide terminal metallierten Amidinate wiesen eine erstaunlich hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, sodass es bislang nicht möglich war, NMR-Spektren der Reinsubstanzen zu messen. Die Resonanzfrequenzen der erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aus mehrmals erneut abgefüllten Messungen deuten jeweils auf hydrolysierte Verbindungen hin.

Die Strukturen der Verbindungen **9d** und **10** konnten dagegen nicht im kristallinen Zustand verifiziert werden. Obwohl die Verbindungen in Reinform isoliert werden konnten, war es bislang nicht möglich, Einkristalle zu züchten, um sie mittels RSA zu untersuchen. Die analytischen Daten aus den zur Verfügung stehenden Methoden (MS, IR, EA) und insbesondere der NMR-Spektroskopie lieferten dennoch unzweifelhafte Belege der erfolgten Alkalimetall-vermittelten C–N-Bindungsspaltung: fehlende  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Pyridylethylfragments sowie NMR-Tiefeld-Signallagen der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kernresonanzen der zentralen NCN-Einheit (**9d**  $\delta_{\text{C}}$  173.3 ppm in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) und des *ipso*-C-Atoms des Aromaten (**9d**  $\delta_{\text{C}}$  155.2 ppm in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ). Die Kernresonanz des  $^{133}\text{Cs}$ -Kerns in **10** bei 89.5 ppm (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) verdeutlicht eine Differenz zur Resonanz der verwendeten Cäsium-Metallbase  $\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$  (119.2 ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[172]</sup>) angesichts der elektronischen Umverteilung durch stärkere LEWIS-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

Weiterhin konnte die eingetretene C–N-Bindungsspaltung in **9d** und **10** durch RSA der anschließenden Hydrolyseprodukte **11a** (Ar = Dipp) und **11b** (Ar = Mes) untermauert werden (s. Abbildung 2.36). Schwache intermolekulare  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -WW mit Abständen von 221.1 pm bewirken eine ebenfalls polymere Kettenstruktur von **11b**, während längere  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Abstände von 265.0 pm auf weitestgehend monomere Einheiten der Moleküle in **11a** im kristallinen Zustand hindeuten. Dem hingegen weist die Modifikation **11a** als Ethanol-Addukt (**11a·EtOH**), welche nach Hydrolyse von **12a** isoliert wurde, eine Kettenstruktur im Festkörper mit intermolekularen  $\text{OH}\cdots\text{N}$ -Bindungen von 191.9 pm auf (s. Anhang A, Abbildung A.5).

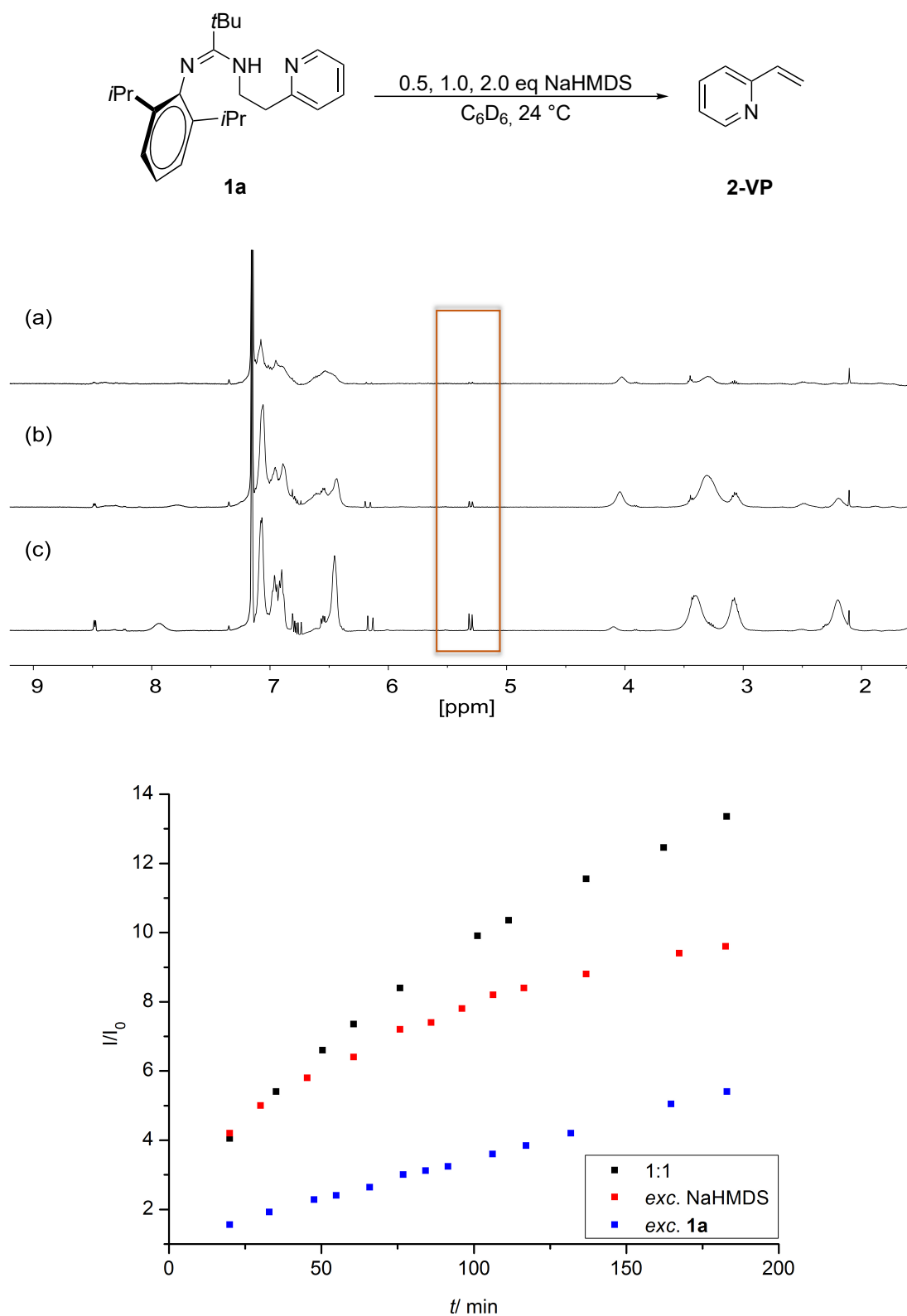
Im vorherigen Kapitel 2.3 wurde gezeigt, dass C–N-Bindungsbildungen nützlich sein können, um atomeffizient höher substituierte Verbindungen darzustellen. Dabei wurde am Beispiel der katalytischen Hydroaminierung verdeutlicht, dass derartige Erdalkalimetall-vermittelten Verknüpfungen mit Energieaufwand in Verbindung stehen. Die Fähigkeit



**Abbildung 2.36:** Darstellung von  $\text{ArN}=\text{C}(\text{tBu})-\text{NH}_2$  als Strukturmotiv (**11a**, links,  $\text{Ar} = \text{Dipp}$ ) und als Molekülstruktur mit schematischer Atomnummerierung (rechts) sowie der Kettenstruktur (unten) von **11b** ( $\text{Ar} = \text{Mes}$ ). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und  $C$ -gebundene  $H$ -Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm), **11a**:  $\text{N1}-\text{C1}$  142.7(4),  $\text{C13}-\text{C14}$  152.8(5); **11b**:  $\text{N2}-\text{C6}$  142.6(3),  $\text{C1}-\text{C2}$  152.4(4). Intermolekulare  $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Abstände (pm, ber.): 265.0 (**11a**), 221.1 (**11b**), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.7 auf S. 97 aufgeführt.

von (Komplex-)Verbindungen, (katalytisch)  $C-N$ -Bindungsspaltungen einzuleiten, kann jedoch gleichermaßen von großem Nutzen für organische Synthesen sein.<sup>[173]</sup> Dafür ist es allerdings dringend erforderlich, Ursachen und Einflüsse dieses Spaltungsprozesses in Erfahrung zu bringen, insbesondere mit dem Bewusstsein der offenbar eintretenden Alkalimetallvermittelten Rückreaktion der Hydroaminierung, also formal einer *Dehydroaminierungsreaktion*.

Um die Reaktion nachvollziehen zu können ist es erforderlich, die an der Reaktion beteiligten Komponenten zu identifizieren. Die stöchiometrische Freisetzung von 2-VP konnte mittels NMR- und GC-Proben aus hydrolysiertes Reaktionsmischung und Mutterlauge nach beendeter Reaktion von **1a** mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  nachgewiesen werden.



**Abbildung 2.37:** Verfolgung der Reaktion von 0.04 mmol **1a** und 0.5, 1.0 und 2.0 eq NaHMDS ( $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei RT (oben) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie anhand des vinylichen Protonensignals bei 5.30 ppm (mittig, Aufnahmen der 1:1 Reaktionsmischung nach (a) 20, (b) 35 und (c) 75 min Reaktionszeit) von 2-VP (2-Vinylpyridin) und Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten anhand der relativen Signalintensitäten (I, unten).  $I/I_0$  = Quotient aus Intensität und Anfangsintensität.



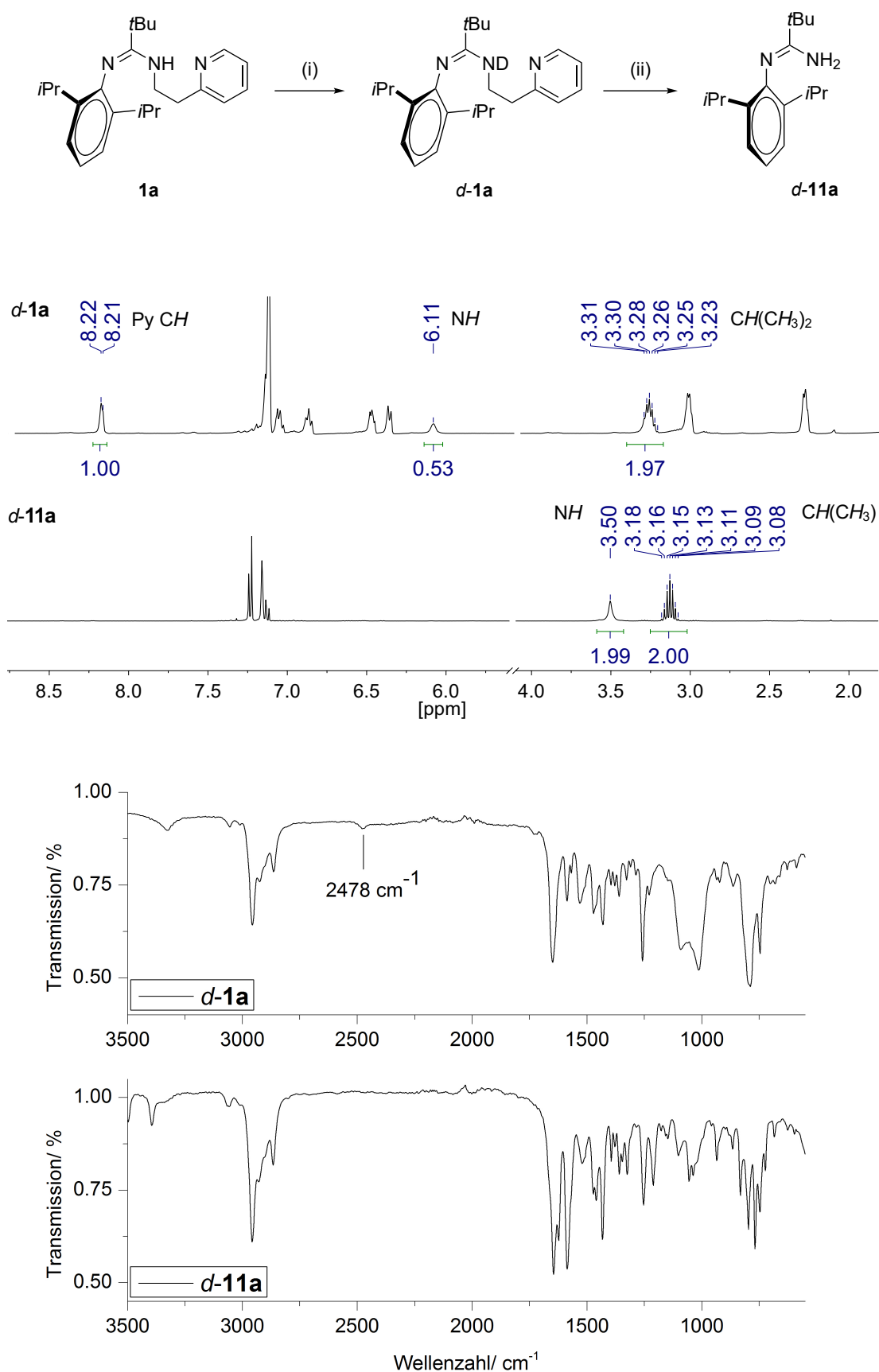
Entsprechende GC-FID-Chromatogramme sind in Anhang D unter Abbildung D.4 hinterlegt. Obwohl die Freisetzung vergleichsweise langsam ablief, war es aufgrund breiter  $^1\text{H}$ -NMR-Signale angesichts der offenbar hohen Dynamik in Lösung nicht möglich, eine intermediäre und intakte Komplexverbindung in der Reaktionslösung auszumachen (s. Abbildung 2.37).

Die dennoch gut separierten und charakteristischen Resonanzfrequenzen der vinyli-schen, endständigen Protonen ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) von 2-VP in Form separater Doppeldubletts ( $\delta_{\text{H}}$  6.10 und 5.30 ppm) ermöglichten die Reaktionsverfolgung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , unter Einsatz variierteter Stöchiometrien (1:1, 1:2 und 2:1) von **1a** und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ . Unlängst wurde eine vergleichbare  $\beta$ -Eliminierungsreaktion von Dimethyl-phenylethylamin ( $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Ph}$ ) in Gegenwart der LOCHMANN-SCHLOSSER-Base (1:1  $n\text{BuLi}/t\text{BuOK}$ ) sowie der Lithium- und Natriumzinkate des Typs  $[(\text{Donor})\text{M}(\text{TMP})\text{Zn}(t\text{Bu})_2]$  (Donor = TMEDA, PMDETA; M = Li, Na; TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) beobachtet.<sup>[174,175]</sup> Es wurde dabei angesichts eines möglichen synergetischen Effekts der  $\text{Li}^+$ - und  $\text{K}^+$ - bzw. der  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen ein bimetallischer Mechanismus vorgeschlagen. Anhand Abbildung 2.37 wird jedoch deutlich, dass sowohl ein Überschuss als auch ein Unterschuss an Metallbase zu einem Abfall der Eliminierungsgeschwindigkeit von 2-VP bzw. zu einem verlangsamten Prozess führen. Es besteht daher Grund zur Annahme, dass im Falle der Dehydroaminierungsreaktion von **1a** kein binuklearer Prozess bzw. keine Dimetallierung, stattfindet.

Direktmetallierungen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position zu Heteroatomen sind in der Alkali- und Erdalkalimetall-Chemie kein unbekanntes Phänomen und werden durch unerwünschte Nebenreaktionen aufgrund der hohen Reaktivität häufig zum Problem. Als Beispiel sei die wohl-bekannte Zersetzungsreaktion von etherischen Lösungsmitteln wie  $\text{Et}_2\text{O}$  und THF mit Alkalimetallorganyle und GRIGNARD-Reagenzien genannt.<sup>[118,174,176]</sup>

Ein möglicher Einfluss der Pyridylbase in **1a** ist daher nicht unwahrscheinlich, zumal der N-Donor ebenfalls  $\beta$ -ständig zur betrachteten CH-Funktion steht und durch die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung über eine nicht unerhebliche LEWIS-Basizität verfügt ( $\text{p}K_{\text{s}}$ -Wert der konjugierten Säure  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ : 5.2<sup>[177]</sup>).

Die Isotopenmarkierung der NH-Funktion zur ND-Funktion nach der Reaktion gemäß Abbildung 2.38 wurde daher herangezogen, um den Verbleib des, im Vergleich zur CH-Funktion, azideren Protons zu untersuchen. Dafür wurde Amidin **1a** zunächst mit  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  deprotoniert – eine Erdalkalimetallbasen-vermittelte  $\beta$ -Eliminierung wurde angesichts der unter Kapitel 2.2 vorgestellten Ergebnisse ausgeschlossen. Die anschließende Deuterierung durch Zugabe von Deuteriumoxid verlief allerdings unvollständig (50%, ermittelt durch die Intensität der NH-Resonanzfrequenz im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum).



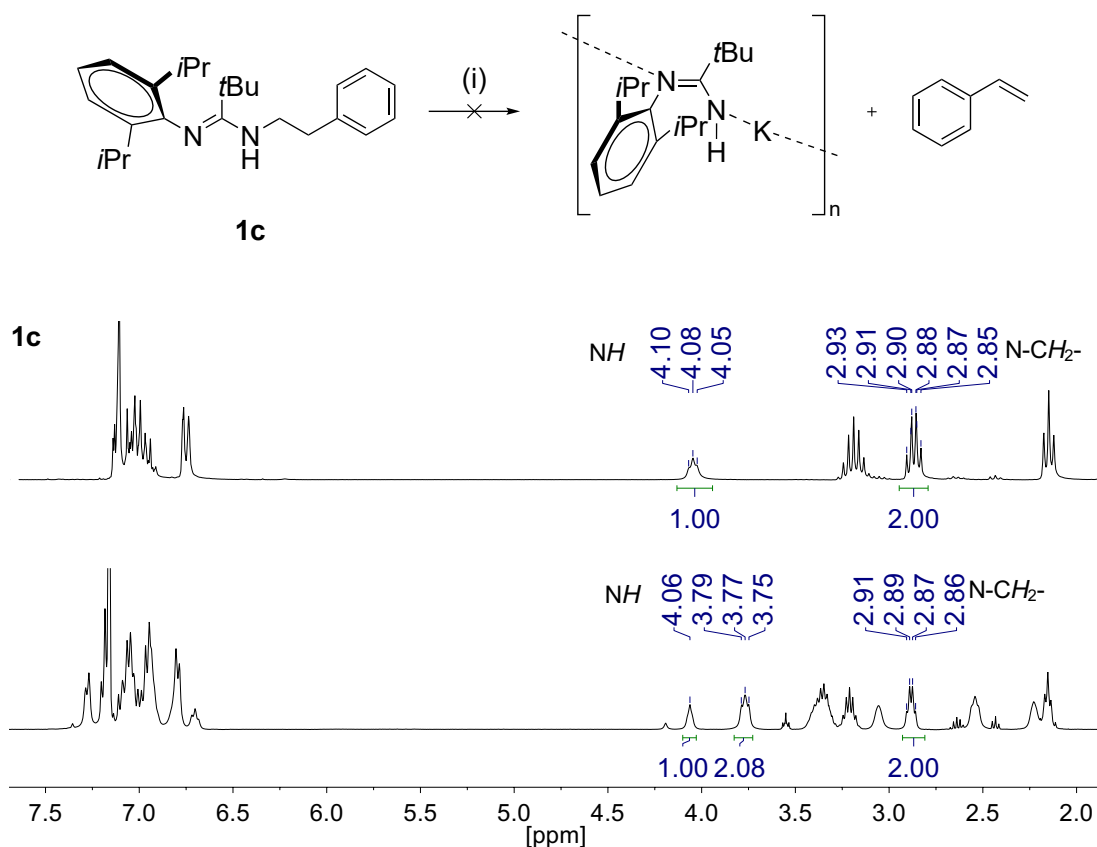
**Abbildung 2.38:** Reaktionsschema (oben) zur Synthese von **d-1a** mit (i) 1. Toluol, 1.0 eq [(thf)<sub>2</sub>Ca{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], –HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RT, 4 h, 2. D<sub>2</sub>O (99.9%ig), RT, 1 h und **d-11a** mit (ii) 1. THF, 1.1 eq NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, –DN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, –2-VP, RT, 16 h, 2. H<sub>2</sub>O. NMR- (mittig, gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 24 °C) und IR-Spektren (unten) von **d-1a** und **d-11a** zur Verfolgung der Isotopenmarkierung.

Ein bereits erfolgter D/H-Austausch des verwendeten Lösungsmittels sowie die Aufarbeitung des deuterierten Amidins *d*-**1a** unter nicht-inerten Bedingungen aufgrund der Autoprotolyse mit Luftfeuchtigkeit kommen als Ursache dafür in Frage. Des Weiteren wurde die Isotopenmarkierung mittels IR-Spektroskopie überprüft. Die beobachtete Verschiebung der daraus hervorgehenden ND-Bande zur NH-Bande geht zwar einher mit Differenzen zwischen NH- und ND-Streckschwingungen mit Wellenzahlen ( $\tilde{\nu}$ ) von  $3300\text{ cm}^{-1}$  (N–H) und ca.  $2500\text{ cm}^{-1}$  (N–D) von bereits untersuchten Isotopeneffekten mittels IR-Spektroskopie.<sup>[178]</sup> Die Intensität der erwogenen ND-Bande mit  $\tilde{\nu} = 2478\text{ cm}^{-1}$  zeigte jedoch ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis an, um als Markierung und Beobachtung des Reaktionsverlaufs zu dienen (s. Abbildung 2.38). Im Anschluss an die erfolgte  $\beta$ -Eliminierung wurde das terminale Amidin *d*-**11a** isoliert und hinsichtlich der Markierung überprüft. Die NMR- und IR-Spektren lieferten dabei keinen Anhaltspunkt einer existenten Isotopenmarkierung. Die analytischen Daten stimmen mit bereits charakterisiertem Amidin **11a** überein.

Aufgrund des geringen Gehalts an Deuteriumatomen war es nicht möglich, die Reaktion mittels  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu verfolgen. Dieses Experiment lieferte dennoch den Beweis der im Eliminierungsprozess involvierten NH-Funktion.

Der erwähnte und mögliche Einfluss des Pyridyl-N-Donoratoms auf die Reaktivität sollte des Weiteren durch den Ersatz des Pyridylethylsubstituenten mit dem Phenylethylsubstituenten in Erfahrung gebracht werden (s. Abbildung 2.39). Das zweizählige Amidin **1c** wurde dazu in Toluol mit 1.0 eq  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  in Reaktion gebracht. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und einer weiteren Reaktionszeit von 24 h wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene entfernt. Der ölige Rückstand ließ sich nicht umkristallisieren, sodass dieser in Toluol aufgenommen und mit *n*-Pentan zur Fällung gebracht wurde. Der Niederschlag erwies sich mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ -NMR-Ausschnitt, s. Abbildung 2.39) nach Waschen mit *n*-Pentan und Trocknung im Hochvakuum als inhomogene Mischung aus Neutralligand **1c** und einer weiteren aber unbekanntem Verbindung. Trotz ausgiebiger Reaktionszeit wurde somit keine vollständige Umsetzung erlangt.

Die alternative Verwendung von KH als Metallbase und THF als Lösungsmittel führte zu einem vergleichbar geringem Umsatz. Die Anwesenheit der unbekanntem Spezies wird infolge zusätzlicher Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzfrequenzbereich von  $\text{CH}_2$ -Funktionen zwischen 4.0 und 2.0 ppm angezeigt. Angesichts der ppm-Differenzen zwischen Neutralverbindung und unbekanntem Spezies sowie der Tatsache, dass keinerlei Rückstände einer vinylicchen Verbindung ( $\delta_{\text{H}}$  Styren  $\text{CH}_2$  5.81–5.26 ppm in  $\text{CDCl}_3$ <sup>[179]</sup>) beobachtet wurden, ist anzunehmen, dass das bidentate Amidin **1c** keiner Kalium-vermittelten C–N-Bindungsspaltung unterliegt.



**Abbildung 2.39:** Reaktionsschema (oben) zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von **1c** mit Alkalimetallbasen mit (i) Toluol, 1.0 eq KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0 °C → 24 °C, 24 h. Nach Fällung Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Ausschnitte zwischen Ligand **1c** (mittig, gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 24 °C) und Niederschlag (unten, gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 24 °C)

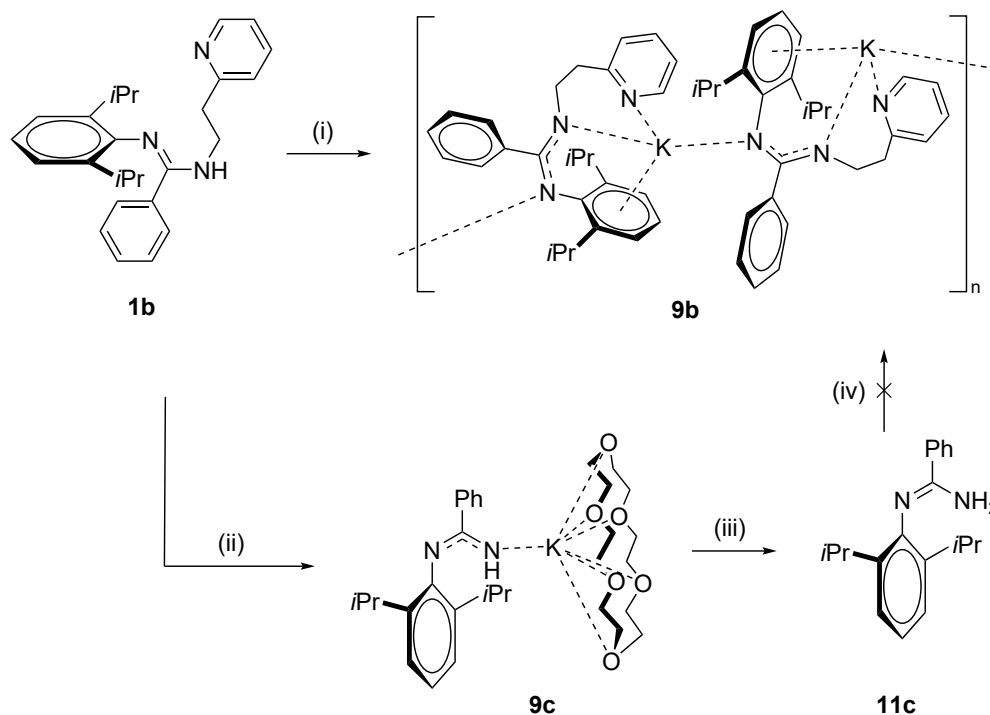
Der Pyridylbase ist daher ein beachtenswerter Einfluss auf das Reaktionsverhalten der tridentaten 1,3-azaallylischen Ligandensysteme zuzuschreiben. Dies deckt sich mit der unter Kapitel 2.1 (Abbildung 2.4) beschriebenen Beobachtung der LEWIS-Basen-vermittelten Deprotonierung der Alkylkette und des mutmaßlichen Resonanz-stabilisierenden Effekts des Pyridyl-Heteroaromaten auf ein mögliches intermediäres Aryl-Anion.

Die Variation der Sterik des NEN-Rückgrats unter Verwendung des Benzamidins **1b** (E = C(Ph)) lieferte weitere Erkenntnisse der sonderbaren Reaktionsweise von 1,3-azaallylischen Liganden mit Alkalimetallbasen: Nach Reaktion mit KH in THF wurde das ungespaltene Kalium-amidinat [K{Dipp-N=C(Ph)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}]<sub>n</sub> (**9b**) isoliert (s. Abbildung 2.40). Analog zu NMR-Spektren des freien Liganden weisen die gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Signale eine stark ausgeprägte Peakbreite und die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis aufgrund geringer Löslichkeit und einer scheinbar hohen Dynamik in Lösung auf (NMR-Spektren, s. Anhang E). Dennoch lieferten beobachtete Kreuzsignale aus zweidimensionalen <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-HSQC- und <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-HMBC-Experimenten

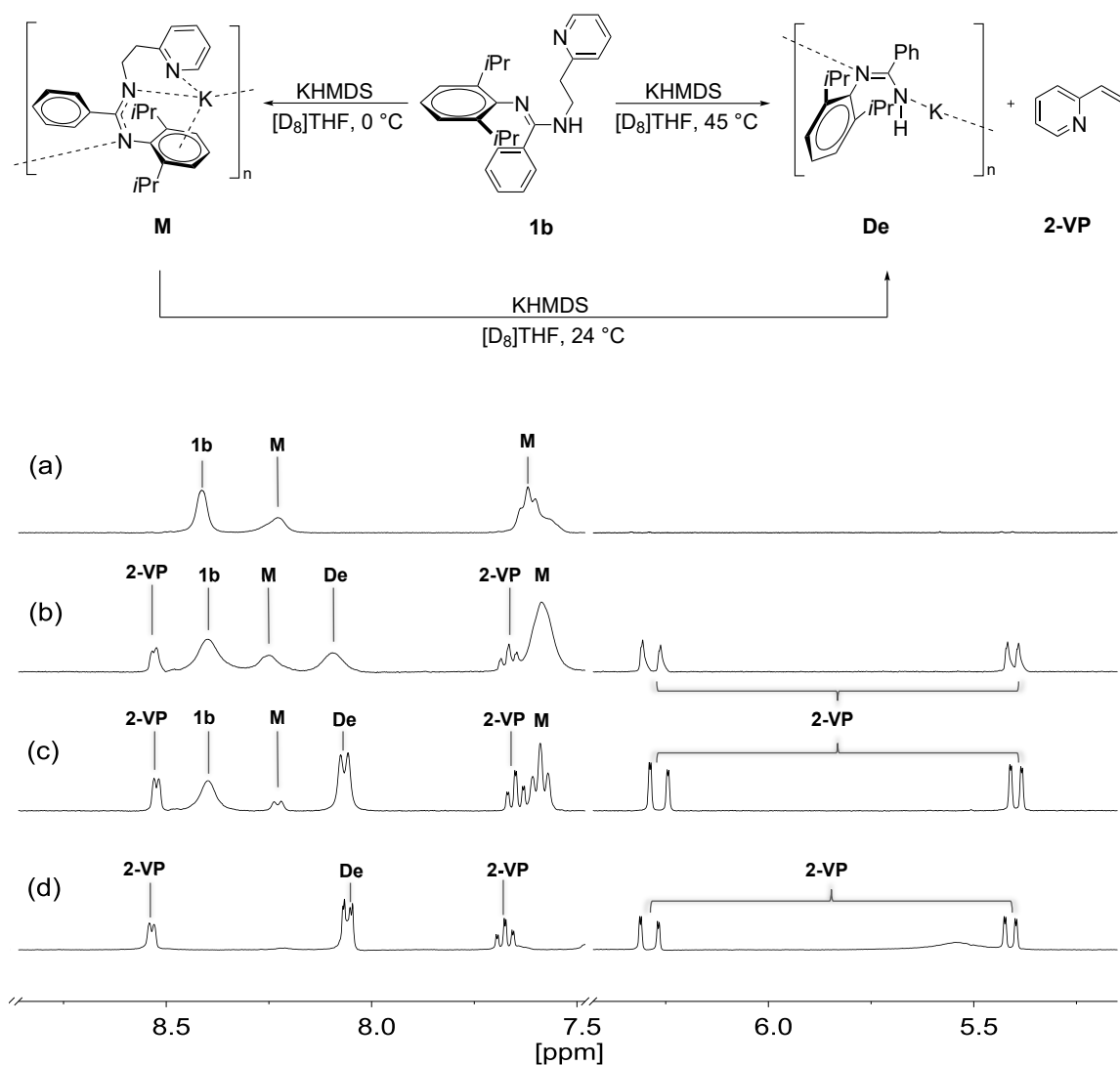
sowie die Abwesenheit von charakteristischen vinylichschen Resonanzfrequenzen Grund zur Annahme des intakten Alkylseitenarms. Weiterhin konnte die erwartete Struktur von **9b** mittels RSA im kristallinen Zustand bestätigt werden. Das divergierende Verhalten zum durchaus strukturverwandten Pivalamidin **1a** ( $E = C(tBu)$ ) eröffnet damit eine neue Sichtweise auf die Reaktivität: Offenbar wird der Reaktionsweg ( $\beta$ -Eliminierung oder Metallierung) nicht nur, wie zuerst angenommen, durch die Beschaffenheit des Metallions bestimmt. In Kapitel 2.2 wurde gezeigt, dass die bivalenten und „härteren“ Metallbasen der Erdalkalimetalle den zu erwartenden Reaktionsweg der „gewöhnlichen“ *N*-Metallierung eingehen. Vielmehr scheint der sterische Effekt der *C*-gebundenen Substituenten einen weiteren Einfluss auf das Reaktionsverhalten auszuüben.

Ein weiterer möglicher Einfluss der Säurestärke der konjugierten Säure ( $H_2$ ,  $HN(SiMe_3)_2$ ) wurde bereits durch Reaktionen von **1a** mit verschiedenen Metallbasen überprüft. Auch im Falle des Benzamidins **1b** wird eine Bestimmung des eingeschlagenen Reaktionswegs durch  $pK_s$ -Werte ausgeschlossen: Unter Verwendung von  $KN(SiMe_3)_2$  und Benzylkalium, statt  $KH$ , als Metallbasen wurden übereinstimmende analytische Daten erhalten.

Im Grunde durch Zufall wurde im NMR-Röhrchen einer bereits vermessenen Probe von **9b** in  $[D_8]THF$  ein deutlicher Niederschlag beobachtet, weshalb die Probe erneut NMR-



**Abbildung 2.40:** Reaktionsschema der Synthesen von **9b** mit (i) THF, 1.6 eq  $KH$ ,  $-H_2$ , RT, 16 h und **9c** mit (ii) 1. THF, 1.0 eq  $KN(SiMe_3)_2$ ,  $-HN(SiMe_3)_2$ ,  $45^\circ C$ , 26 h, 2.  $+ [18]Krone-6$ ; hydrolytische Aufarbeitung mit  $H_2O$  (iii) führte zu **11c**. Die Gleichgewichtslage (iv) wurde mit 1.0 eq 2-VP und 1.0 eq  $KN(SiMe_3)_2$  in  $[D_8]Toluol$  bei  $T = 24, 60, 80$  und  $110^\circ C$  überprüft.



**Abbildung 2.41:** Verfolgung der Reaktion von 0.03 mmol **1b** und 1.0 eq KHMDS ( $KN(SiMe_3)_2$ ) in  $[D_8]THF$  bei 0 und  $45^\circ C$  (oben) mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie (unten) mit (a) Reaktion bei  $T = 0^\circ C$  nach 4 h Reaktionszeit, (b) Erwärmung der Reaktionsmischung auf RT ( $T = 24^\circ C$ ) und Messung nach weiteren 24 h. Reaktion bei  $T = 45^\circ C$  nach 7 h (c, gemessen bei  $45^\circ C$ ) und 24 h (d, gemessen bei RT) Reaktionszeit. M = Metallierungsprodukt, De = Dehydroaminierungsprodukt, 2-VP = 2-Vinylpyridin.

spektroskopisch untersucht wurde. Die Peakbreite hatte sich jedoch angesichts des feinverteilten Feststoffs stark erhöht, sodass keine konkreten Anhaltspunkte in Bezug auf das, was geschehen war, erfasst werden konnten. Jedoch zeigte insbesondere der  $^1H$ -NMR-Bereich zwischen etwa 7.0 und 5.0 ppm eine neue Spezies an. Um den Niederschlag wieder in Lösung zu bringen, wurde das Röhrchen zwecks angestrebter Verbesserung der Signalqualität im Ultraschallbad auf  $45^\circ C$  erwärmt und die gesättigte Lösung anschließend erneut untersucht. Nun war es aufgrund beobachteter vinylicher Resonanzfrequenzen eindeutig – auch das Kalium-benzamidinat eliminiert nach einiger Zeit in Lösung besagtes 2-Vinylpyridin. Womöglich wurde dies durch die Erwärmung gefördert. Temperaturabhängige NMR-Experimente sollten zur Aufklärung des Phänomens beitragen.

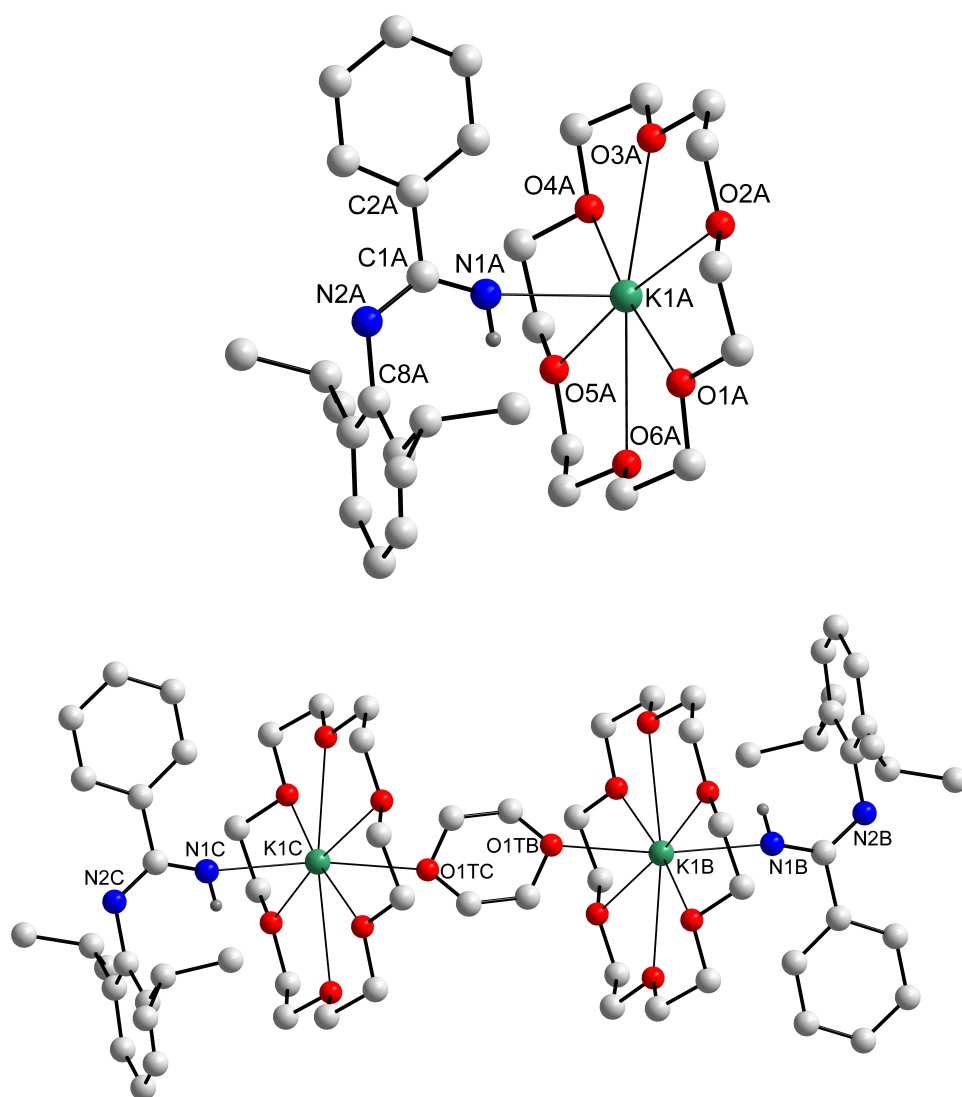
Dafür wurden zwei NMR-Proben von **1b** in  $[D_8]THF$  vorbereitet und jeweils mit 1.0 eq  $KN(SiMe_3)_2$  versetzt. Eine der Proben wurde zur Ermittlung des kinetisch kontrollierten Reaktionsweges bei  $0^\circ C$  gehalten und nach 4 h bei voreingestellter Messtemperatur des NMR-Spektrometers bei  $0^\circ C$  gemessen. Die, wie erwartet, breiten  $^1H$ -NMR-Signale (Spektrum (a), Abbildung 2.41) konnten lediglich durch Abgleich der Spektren aus NMR-Messungen des freien Liganden und aus Messungen des intakten Komplexes **9b** und dessen Spaltprodukt zugeordnet werden.

Daraus wurde der Reaktionsweg der „gewöhnlichen“ Metallierungsreaktion erkenntlich: Durch Abwesenheit von Resonanzfrequenzen im Bereich 7.5–5.0 ppm konnte keine Abspaltung einer vinylicischen Spezies nachgewiesen werden. Die Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur und erneute Messung nach 24 h lieferten ein  $^1H$ -NMR-Spektrum mit teilweise geringeren Peakbreiten und zeigte die Anwesenheit von vier verschiedenen Datensätzen an: Neben den bereits bekannten Resonanzfrequenzen des freien Liganden (markiert als **1b** in Spektrum (b), Abbildung 2.41), des metallierten Amidinats (**M**) und von 2-Vinylpyridin (**2-VP**) wurden Signale einer unbekanntes Spezies beobachtet, vermutlich des terminalen Amidinats nach Metall-vermittelter Dehydroaminierungsreaktion (**De**).

Die zweite Probe wurde unmittelbar nach Probenvorbereitung auf  $45^\circ C$  erwärmt und in regelmäßigen Abständen wurden  $^1H$ -NMR-Spektren aufgenommen. Hierbei zeigte sich zum einen eine deutlichere Feinstruktur der Signale und zum anderen wurden erneut die vier besagten Verbindungen identifiziert (Spektrum (c)). Die Dehydroaminierungsreaktion läuft des Weiteren bei erhöhter Temperatur schneller ab: Bereits nach 24 h war dieser Prozess vollständig abgelaufen (Spektrum (d)), weshalb das Dehydroaminierungsprodukt (**De**) als thermodynamisch stabileres Produkt angesehen werden kann.

Dieses Experiment lieferte wichtige Erkenntnisse in vielerlei Hinsicht: Sowohl Ligand **1b** als auch Metallierungsprodukt **9b** (bzw. **M**) verhalten sich angesichts auffallend breiter Resonanzfrequenzen in Lösung sehr dynamisch. Letztgenannte Komplexverbindung kann als kinetisch kontrolliertes Produkt dieser Reaktion bezeichnet werden, da kein C–N-Bindungsbruch bei tiefen Temperaturen stattfindet. Bereits die Erwärmung auf RT führt dagegen zur anschließenden C–N-Bindungsspaltung und kann daher als Folgereaktion angesehen werden. Diese verläuft dennoch im Vergleich zum bereits untersuchten Pivalamidin **1a** ( $E = C(tBu)$ ) deutlich langsamer, sodass die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt und **9b** ( $E = C(Ph)$ ) als labiles Intermediat isoliert werden konnte. Mit erhöhter Reaktionstemperatur wird eine beschleunigte C–N-Bindungsspaltung angenommen, sodass die Spaltungsreaktion als thermodynamisch kontrolliert angesehen werden kann. Dennoch wird anhand der beobachteten NMR-Signale angenommen, dass das Metallierungsprodukt **9b** auch bei erhöhten Temperaturen intermediär gebildet wird.

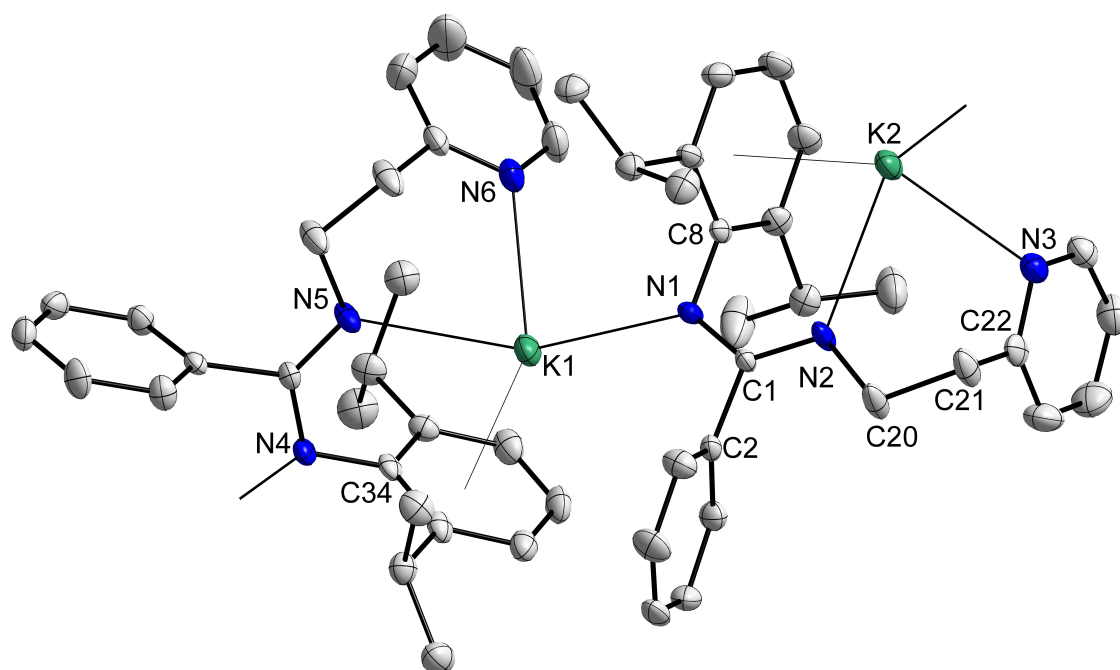
Diese Beobachtungen lieferten des Weiteren den Anreiz, das Dehydroaminierungsprodukt als Reinsubstanz zu isolieren. Dafür wurde eine stöchiometrische Reaktionsmischung aus **1b** und  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  für 26 h bei  $45^\circ\text{C}$  in THF gerührt. Entsprechendes Reaktionsschema wurde bereits in Abbildung 2.40 auf S. 85 aufgeführt. Anschließende Kristallisation war jedoch erschwert angesichts möglicher Verunreinigung durch Anteile ungespaltener Komplexmoleküle sowie stöchiometrischer Mengen des flüssigen und viskosen 2-Vinylpyridins. Die stöchiometrische Zugabe von [18]-Krone-6 war daher erforderlich und  $[[18]\text{Krone-6}]\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}$  (**9c**) wurde als orangefarbene Kristalle erhalten. Trotz der sogenannten „Wirt-Gast-Beziehung“ angesichts der gut übereinstimmenden Ringgröße des Kronenethers und des Kalium-Ionenradius wurde kein vollständiger Er-



**Abbildung 2.42:** Strukturmotiv und schematische Atomnummerierung von  $[[18]\text{Krone-6}]\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}$  (**9c**, oben) und der Modifikation als co-kordiniertes THF-Addukt (unten). C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): N2A–C8A 141.6(5), C1A–C2A 151.0(5), K1A–O1A 272.2(3)–290.3(3). Weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.7 auf S. 97 aufgeführt.



satz der THF-Donormoleküle durch Kronenether-Moleküle erlangt und die Auflösung der Molekülstruktur mittels RSA wurde damit erschwert. Die C–N-Bindungsspaltung konnte zwar anhand der monomeren Struktur von **9c** verifiziert werden, die Diskussion der Strukturparameter ist jedoch aufgrund von teilweise co-kordinierter und zudem fehlgeordneter THF-Moleküle beschränkt (s. Abbildung 2.42). Co-kordinierte THF-Moleküle liegen in etwa bei 50% der Moleküle in einer Zelle vor. Der THF-Anteil konnte des Weiteren mittels NMR und Elementaranalyse bestätigt werden. Durch Raffination mittels fraktionierter Kristallisation und Trocknung im Hochvakuum konnte das Verhältnis THF/([18]Krone-6) zwar verringert, THF-freie Komplexkristalle konnten aber bislang nicht isoliert werden. Die hydrolytische Aufarbeitung von **9c** zu Dipp–N=C(Ph)–NH<sub>2</sub> (**11c**) und anschließende Umsetzung mit 1.0 eq KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1.0 eq 2-VP in [D<sub>8</sub>]Toluen wurden herangezogen, um die Gleichgewichtssituation der C–N-Bindungsspaltung (Dehydroaminierung) und einer möglichen C–N-Bindungsbildung (intermolekulare Hydroaminierung) zu charakterisieren (vgl. Abbildung 2.40, Reaktionsschritte (iii) und (iv), S. 85). Die Umsetzung wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft und die erlangten Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen der versuchten Erdalkalimetall-vermittelten intermolekularen Hydroami-

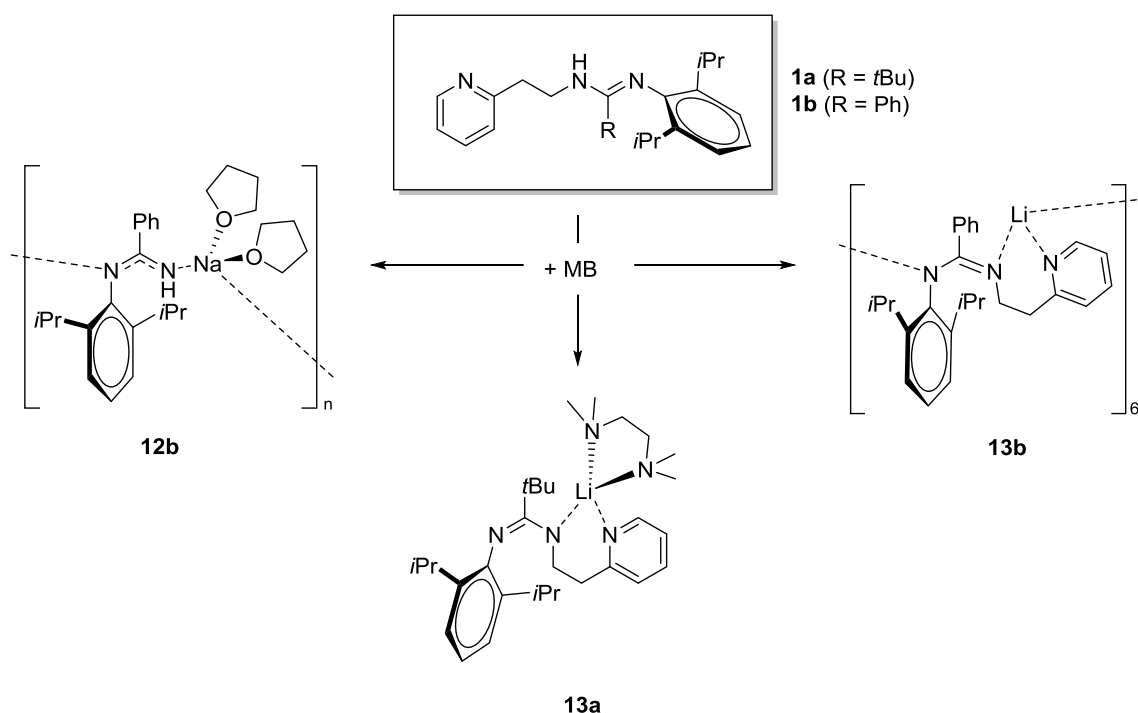


**Abbildung 2.43:** Ausschnitt der molekularen Kettenstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[K\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_n$  (**9b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): K1–C34 313.8(3), K2–C8 315.8(3), N1–C8 141.6(4), N4–C34 141.0(4), C1–C2 151.2(4), N2–K2–N3 75.9(1), N5–K1–N6 74.3(1), C8–K2–N2 53.6(1), C34–K1–N5 54.3(1), und berechnete Bindungslängen (pm): K1 $\cdots$ Dipp 292.2, K2 $\cdots$ Dipp 288.5, weitere Strukturparameter sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 aufgeführt.

nierungsreaktionen von Styren und 2-VP aus Kapitel 2.3 (vgl. S. 67): Bei Raumtemperatur wurde zwar eine Deprotonierung der Aminofunktion unter Bildung der konjugierten Säure der Metallbase,  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  beobachtet, neue Signale eines möglichen Hydroaminierungsproduktes nach erfolgreicher Insertion der C–C-Doppelbindung sind jedoch nicht aufgetreten. Erhöhte Reaktionstemperaturen von 60 und 80 °C zur Überwindung der Aktivierungsbarriere führten zu zunehmender Viskosität und Färbung der Reaktionsmischung von gelblich zu orange bei ausbleibender Bildung neuer NMR-Signalsätze. Eine Erhöhung der Temperatur um weitere 30 °C verstärkte die eingesetzte Polymerisation von 2-VP als Konkurrenzreaktion der Hydroaminierungsreaktion. Dies ließ sich an einer hochviskosen und tiefbraunen Reaktionsmischung sowie auffallender Signalverbreiterungen der Resonanzfrequenzen von 2-VP unter Abwesenheit eines Hydroaminierungsproduktes erkennen. Eine Gleichgewichtslage konnte somit zwischen 24 und 110 °C nicht festgestellt werden.

Während das terminale Kalium-benzamidinat **9c** eine monomere Struktur durch Sättigung der Kaliumionen mit O-Donoren aufweist, kristallisierte der ungespaltene Komplex **9b** als polymere Kettenstruktur – analog zu den gespaltenen Komplexverbindungen des Pivalamidins  $[(\text{thf})_2\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  **9a** (M = K) und **12a** (M = Na). Während die Dehydroaminierungsprodukte **9a**, **9c** und **12a** übereinstimmend mit *syn*-Stellung der N-gebundenen Reste zueinander kristallisierten, wird die *anti*-Orientierung in **9b** bevorzugt. Ausgeprägte  $\eta^6$ -K– $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen mit K1–C<sub>Dipp</sub>-Atomabständen von 313.8(3)–332.6(3) pm und K2–C<sub>Dipp</sub>-Atomabständen von 315.8(3)–323.4(3) pm sind dieser begünstigten Isomerie als Ursache zuzuschreiben. Die Gemeinsamkeit zwischen Verbindung **9b** und dem bereits bekannten mono-THF-koordiniertem, aber terminalem Amidinat  $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  wird dabei deutlich.<sup>[116,171]</sup> Die dabei beschriebenen Kalium-Abstände zum Centroid des Arylsubstituenten von 337.4 pm liegen innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien (397.2 pm<sup>[7]</sup>).<sup>[171]</sup> Und doch werden mit berechneten Kalium-Abständen zum Dipp-Centroid in **9b** von 288.5 und 292.2 pm weitaus kürzere Abstände vermerkt. Die divergierenden Abstände in **9b** führen zu zwei unterschiedlichen Positionen der Kaliumatome in den alternierenden Einheiten der Kettenstruktur. Unter Berücksichtigung der sekundären WW werden die Kaliumzentren in der zusätzlichen durch Pyridyl eingeschlossenen N,N'-Bindungstasche neunfach koordiniert (Ko. Za = 3+6 $\pi$ ). Aus der Koordination zum N<sub>Dipp</sub>-Atom des benachbarten Moleküls resultiert die Kettenstruktur.

Die Reaktion von **1b** mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF zur Synthese von  $[(\text{thf})_2\text{Na}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  (**12b**) unter 2-VP-Abspaltung verlief im Vergleich zur Kalium-vermittelten C–N-Bindungsspaltung deutlich schneller, sodass keine intermediäre Natrium-Komplex-



**Abbildung 2.44:** Reaktionsschema der Synthesen des terminalen Natrium-amidinate **12b** und der Lithium-amidinate **13a** und **13b**. Reaktionsbedingungen: (**12b**) THF, 1.0 eq  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $-\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , RT, 16 h; (**13a**, **13b**) THF/TMEDA (13:1), 1.2 eq  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ ,  $-\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , RT, 16 h. MB =  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ .

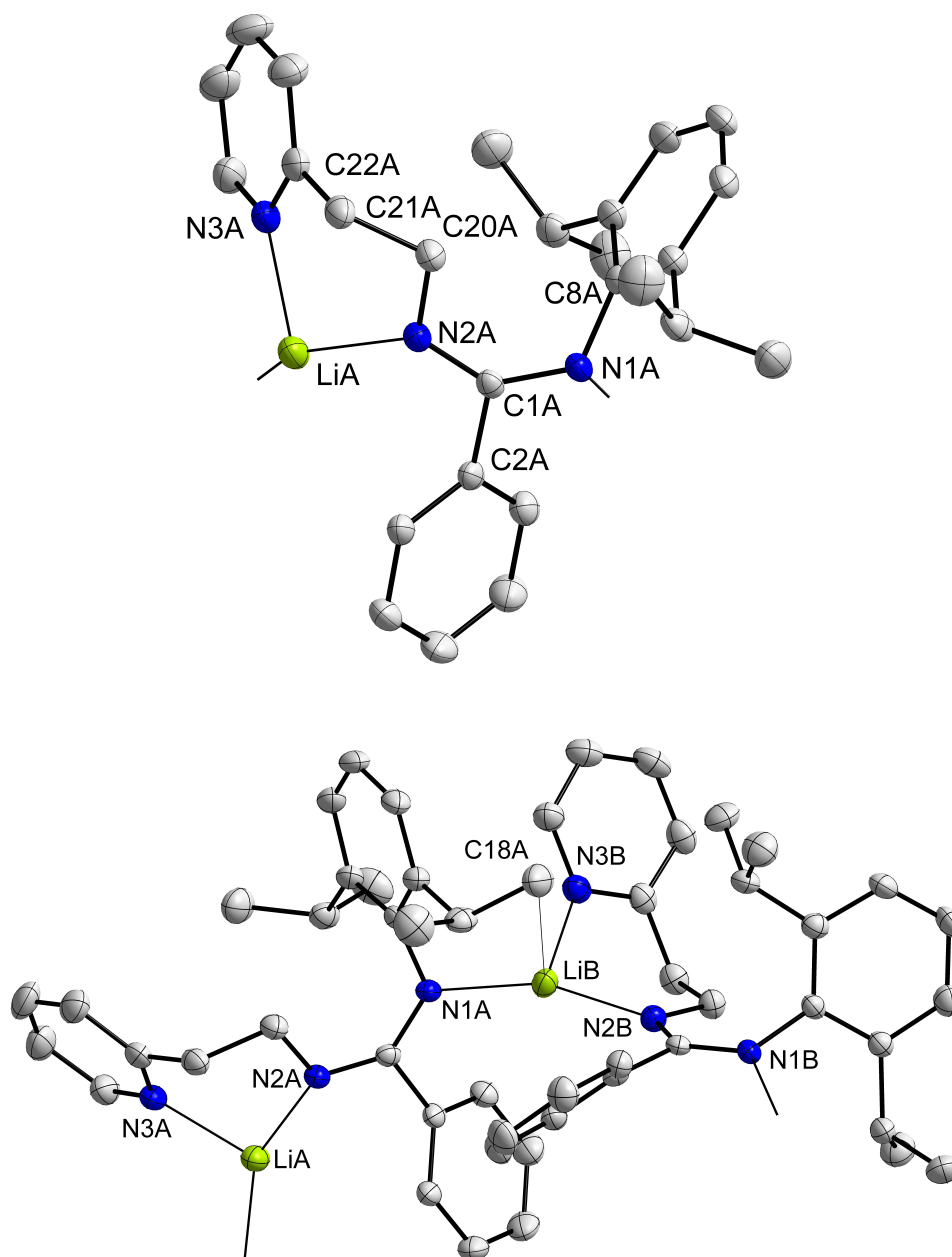
spezies isoliert oder NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnte (Reaktionsschema in Abbildung 2.44). Die breiten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale erschwerten ohnehin die Zuordnung der Signale, sodass die Struktur des terminalen Benzamidinate **12b** lediglich anhand vereinzelter Signale, insbesondere neu aufgetretener  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzfrequenzen im NMR-Tiefeld, vorgeschlagen wird. Die Untersuchung mittels RSA verifiziert den Natrium-vermittelten C–N-Bindungsbruch. Die in Anhang A unter Abbildung A.6 hinterlegte Molekülstruktur zeigt eine zu den terminalen Pivalamidinate **9a** und **12a** isotype Struktur. Dementsprechend wird erneut eine polymere Kettenstruktur mit vierfach koordiniertem Metallzentrum durch Sättigung der Natrium-Koordinationssphäre von jeweils zwei THF-Molekülen sowie einer *syn-Z*-Konformation des Liganden beobachtet. Nennenswert kurze Na–C-Atomabstände möglicher Na– $\pi$ -Aren-WW treten dabei im Gegensatz zu **12a** nicht auf.

Während Metallierungsreagenzien mit den schweren Metallionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  zur thermodynamisch kontrollierten C–N-Bindungsspaltung führten, reagierte **1b** mit der Lithium-Metallbase  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit kleinerem Ionenradius in THF überraschend zu dem cyclischen Hexamer  $[\text{Li}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_6$  (**13b**). Zu Beginn der Reaktion wurden kleine, aber dennoch überschüssige Mengen an TMEDA hinzugegeben (5:1 TMEDA/ $\text{Li}^+$ ). Es wurde damit beabsichtigt, die dimere bzw. oligomere Struktur der

Lithium-Metallbase durch Solvatisierung des bidentaten Neutralliganden aufzubrechen, um eine höhere Reaktivität zur Deprotonierung zu generieren.<sup>[180–182]</sup> Eine vollständige Umsetzung konnte dadurch jedoch nicht erreicht werden. Durch fraktioniertes Kristallisieren wurden mit einer Ausbeute von 12% lediglich 31 mg hellgelber Kristalle von **13b** erhalten. Die weiteren Fraktionen enthielten Anteile des freien und unzersetzten Liganden **1b** und der Metallbase  $[(\text{Donor})_x\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ , vermutlich in verschiedenen Modifikationen, mit THF, Et<sub>2</sub>O und TMEDA als variierende Donormoleküle (Donor) unterschiedlicher Anzahl ( $0 \leq x \leq 2$ ). Die Anwesenheit kleiner Mengen an 2-VP konnte dabei nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Allerdings wurden keine eindeutigen vinyllischen Protonensignale im Bereich 7.5–5.0 ppm beobachtet, wie sie in den bisher diskutierten Fällen beschrieben wurden. Anhand der NMR-Spektren der isolierten Verbindung **13b** lässt sich dennoch eine verhältnismäßig hohe Stabilität in Lösung feststellen (die NMR-Spektren sind im Anhang E hinterlegt).

Wie bereits erwähnt, lassen die breiten <sup>1</sup>H-NMR-Signale und niedrige Signal-Rausch-Verhältnisse in <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren des freien Liganden **1b** und seiner Komplexverbindungen **5a** (M = Mg, vgl. Kapitel 2.2), **9b** (M = K) und **12b** (M = Na) auf eine hohe Dynamik in Lösung schließen. Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale aus den Spektren der Komplexverbindungen **6b** (M = Ca, vgl. Kapitel 2.2), **7b** (M = Sr, vgl. Kapitel 2.2) und **13b** (M = Li) sind dagegen klar zu erkennen. Die aufgelöste Feinstruktur der <sup>1</sup>H-NMR-Signale sowie erkennbare Kopplungsmuster ermöglichten die Charakterisierung in Lösung: Der intakte Alkylseitenarm wird durch vorhandene Signale im üblichen ppm-Bereich von CH<sub>2</sub>-Gruppen angezeigt ( $\delta_{\text{H}}$  3.77–3.74 und 3.12–3.10 ppm). Die zugehörigen <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Resonanzfrequenzen werden wie erwartet aufgrund der erfolgten Metallierung aus dem üblichen ppm-Bereich von CH<sub>2</sub>-Gruppen leicht ins NMR-Tiefeld verschoben ( $\delta_{\text{C}}$  50.3 und 41.3 ppm). Gleiches gilt für den <sup>13</sup>C-Kern der zentralen NCN-Einheit mit 162.2 ppm in [D<sub>8</sub>]THF im Vergleich zum freien Liganden ( $\delta_{\text{C}}$  154.9 ppm in [D<sub>8</sub>]THF). Des Weiteren werden keine Signale vorgefunden, welche auf eine Co-Koordination des hinzugefügten Neutralliganden TMEDA hindeuten. Durch die Aufnahme eines <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums wurde angesichts einer isolierten Resonanzfrequenz bei 1.00 ppm die Anwesenheit einer einzelnen Lithium-Spezies bewiesen. Weiterhin wird dabei ein hoher Kovalenzanteil der Li–N-Bindungen verdeutlicht, für ionogen aufgebaute Spezies mit resonanzstabilisierten Anionen werden Resonanzen im höheren NMR-Feld mit chemischen Verschiebungen von zum Teil negativen Werten erwartet.<sup>[118]</sup>

Die weitestgehend unflexible Zusammensetzung konnte durch RSA im kristallinen Zustand verifiziert werden. Das cyclische Hexamer in Abbildung A.7 in Anhang A verdeutlicht ein äußerst starres Gebilde aus Molekülen und bestätigt die intakten N-gebundenen



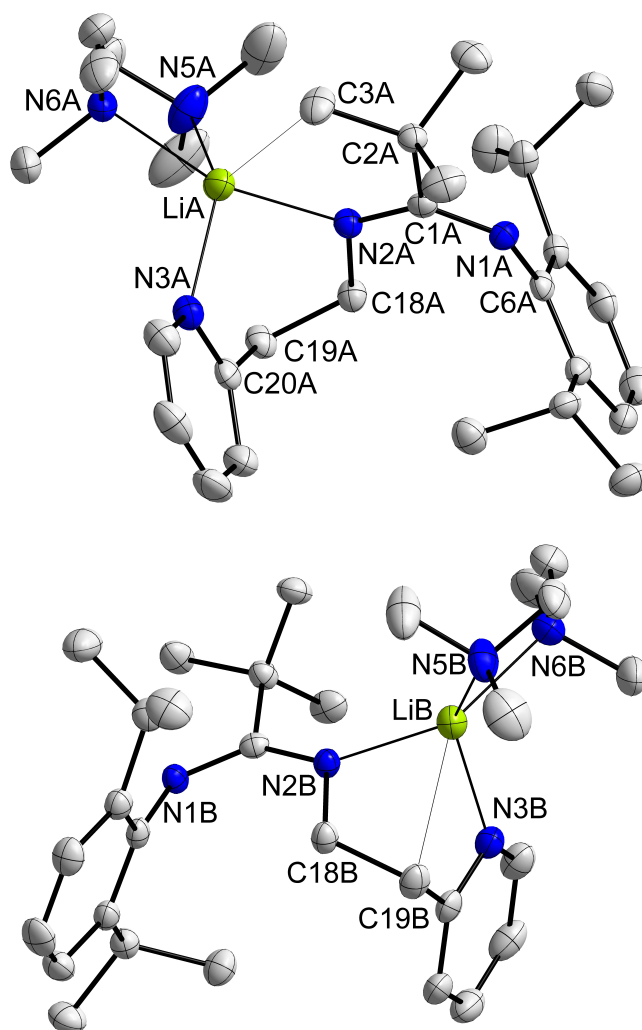
**Abbildung 2.45:** Monomerer Ausschnitt mit schematischer Atomnummerierung (oben) und dimerer Ausschnitt (unten) der hexameren Molekülstruktur von  $[\text{Li}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-N-C}_2\text{H}_4\text{-Py}\}]_6$  (**13b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): N1A–C8A 142.3(2), C1A–C2A 150.7(2), LiB–N1A 202.5(3), LiB–N2B 202.2(3), N2A–LiA–N3A 95.8(1), N1A–LiB–N2B 152.2(2), N1A–LiB–N3B 111.6(1), N2B–LiB–N3B 96.2(1). Weitere Strukturparameter sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 aufgeführt und die vollständige Molekülstruktur des cyclischen Hexamers ist in Abbildung A.7 in Anhang A abgebildet. Berechnete Li $\cdots$ C18-Abstände (pm, LiB $\cdots$ C18A ist eingezeichnet): 350.9 (LiA), 330.5 (LiB), 343.0 (LiC).

Alkylketten sowie die Abwesenheit von TMEDA-Neutralliganden. Das Hexamer besteht aus sechs Molekülen mit drei unterschiedlichen Einheiten A, B und C. Zu Gunsten der Übersicht wurden der monomere Ausschnitt des Moleküls A sowie der dimere Ausschnitt der Moleküle A und B in Abbildung 2.45 dargestellt. Daran wird eine ungewöhnliche,

dreifache Koordination der Lithiumionen durch N-Donoren deutlich. Die Position der Zentralatome wird durch die Koordination der sekundären Pyridyl- $N,N'$ -Bindungstasche des Amidinatanions verankert und die Metallzentren werden weiterhin durch die Dipp-gebundenen N-Donoratome der Nachbarmoleküle gebunden. Analog zu den polymeren homologen Komplexstrukturen resultiert daraus die oligomere Aggregation. Die Lithiumionen (LiB) werden dabei durch N–Li–N-Winkel von  $96.2(1)$ – $152.2(2)^\circ$  eingeschlossen, woraus eine starke Abweichung einer trigonal-planaren Ligandanordnung hervorgeht. Die LiB–N3B-Bindung der Pyridylbase nimmt dabei eine senkrechte Position zur längeren, intermolekularen Achse ein (N1A–LiB–N2B). Dies beruht zum einen auf der erhöhten Abstoßungskraft zwischen N1A und N2B durch die negative Ladung in der zentralen Einheit und zum anderen auf der nahezu gleich stark ausgeprägten inter- und intramolekularen Li–N-Wechselwirkung mit Abständen von  $202.5(3)$  (LiB–N1A) und  $202.2(3)$  pm (LiB–N2B). Die kleine Koordinationszahl liefert Grund zur Annahme der weiteren Sättigung der Koordinationssphäre durch sekundäre WW.  $M-\pi$ -Aren-WW werden allerdings nicht beobachtet. Berechnete und stark variierende Li $\cdots$ C-Abstände der Lithiumionen zur nächstgelegenen Methylgruppe der *iso*-Propylsubstituenten der benachbarten Moleküle betragen  $330.5$ – $353.9$  pm und liegen damit außerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von  $r_{\text{Li,C}} = 322$  pm.<sup>[7]</sup> Die kürzeren Li $\cdots$ H-Abstände von  $274.1$ – $287.4$  pm lassen dennoch auf eine mögliche, wenn auch sehr schwache WW schließen. Die dabei eingeschlossenen Li $\cdots$ H–C-Winkel betragen  $116.1$ – $123.3^\circ$  und deuten auf weitestgehend elektrostatische Anziehungskräfte im Sinne einer anagostischen  $3z2e$ -Bindung hin.<sup>[128,183]</sup>

Zur Synthese des Lithium-pivalamidinats [(tmeda)Li{Dipp–N=C(*t*Bu)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}] (**13a**) wurde gleichermaßen vorgegangen (s. Reaktionsschema in Abbildung 2.44 auf S. 91). Nach Isolation der hellgelben Kristalle deuteten die erhaltenen NMR-Spektren auf mehrere Datensätze und auf die Anwesenheit zweier Lithium-Spezies im Verhältnis von 6:1 hin ( $\delta_{\text{Li}}$  1.11 und  $-1.47$  ppm). Es ist bislang unklar, ob es sich dabei neben **13a** um eine Verunreinigung, hervorgerufen durch LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als TMEDA-Addukt, handelt. Alternativ kommt die Koexistenz isomerer Modifikationen von **13a** in Lösung in Frage. Trotz breiter <sup>1</sup>H-NMR-Signale konnten dennoch Resonanzfrequenzen des intakten C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Fragments sowie des Neutralliganden TMEDA ausgemacht werden. Anzeichen einer Lithium-vermittelten C–N-Bindungsspaltung in Lösung wurden dabei nicht detektiert. Dies konnte durch Untersuchung der Kristalle mittels RSA bestätigt werden (s. Abbildung 2.46). Auch hier wurden zwei verschiedene Komplexmoleküle (A und B) innerhalb einer Zelle beobachtet – es ist jedoch nicht zu erwarten, dass angesichts marginaler struktureller Unterschiede von A und B eine solche Differenz der Resonanzfrequenzen der <sup>7</sup>Li-Kerne verursacht wird.

Neben der monomeren Modifikationen werden anhand der Molekülstrukturen von **13a** weitere Unterschiede zum hexameren Lithium-benzamidinat **13b** festgestellt. Auch hier werden die Metallionen in der sekundären *N,N'*-Amidinattasche chelatisiert, aber statt der Koordination durch benachbarte Moleküle, werden die Lithiumzentren durch die N-Donoratome des bidentaten Neutralliganden TMEDA koordinativ abgesättigt. Aus Ko.Za. = 4 resultieren verzerrt tetraedrische Anordnungen in den Molekülen A und B. Aufgrund der Chelatkoordination werden dabei sowohl durch den Neutralliganden TMEDA ( $80.8(2)^\circ$  in A,  $82.4(2)^\circ$  in B) als auch durch die Chelattasche des monoanionischen Amidinats



**Abbildung 2.46:** Molekülstrukturen und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{tmeda})\text{Li}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]$  (**13a**). Die Modifikationen unterscheiden sich u. a. durch sekundäre WW zwischen Li und der *t*Bu-Gruppe (Modifikation A, oben) und der Methyleneinheit der Seitenkette (Modifikation B, unten). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): N1A–C6A 138.4(3), N1B–C6B 138.8(3), C1A–C2A 155.0(3), LiA $\cdots$ H3Ab 230(3), LiA $\cdots$ H3Ac 227(3), LiB $\cdots$ C19B 275.6(5), LiA–N5A 227.6(4), LiA–N6A 223.7(4), N2A–LiA–N3A  $89.3(2)$ , N5A–LiA–N6A  $80.8(2)$ , N2A–LiA–N5A  $104.2(2)$ , N3A–LiA–N6A  $101.5(2)$ , LiA $\cdots$ C3A 264.2 (ber.). Weitere Strukturparameter sind in den Tabellen 2.7 und 2.8 aufgeführt.

(89.3(2)° in A, 90.7(2)° in B) kleine N–Li–N-Bisswinkel eingeschlossen. Aufgrund der zweifachen Chelatisierung weichen die Bisswinkel stark von der ideal tetraedrischen Anordnung mit einem Tetraederwinkels von 109° ab.<sup>[7]</sup>

Während sich die Bindungslängen und -winkel in den beiden Modifikationen A und B nur unwesentlich unterscheiden, weisen sie verschiedenartige sekundäre WW auf. In Molekül A werden agostische WW zum Lithiumzentrum durch zwei der drei  $\sigma$ -C–H-Bindungen der *tert*-Butylgruppe beobachtet. Mit Li···H-Abständen von 227(3) und 230(3) pm liegen sie zwar im Grenzbereich zwischen agostischer und anagostischer Bindungstypen, mit berechneten durch Li···H–C eingeschlossenen Winkeln von 97.1–98.4° wird dennoch ein attraktiver, agostischer Typus angenommen.<sup>[86,127,128,183]</sup> Molekülformation B weist dagegen eine räumliche Nähe der Alkylkette zum Lithiumion auf, insbesondere der Pyridyl-verknüpften Methylengruppe mit einem Li···C-Abstand von 275.6(5) pm. Dieser ist kürzer als der Abstand der VAN-DER-WAALS-Radien ( $r_{\text{Li,C}} = 322 \text{ pm}^{[7]}$ ) und verdeutlicht eine existente Anziehungskraft. Mit berechnetem Li···H-Abstand von 242.6 pm und einem Winkel des Li···H–C-Fragments von 98.2° lässt sich diese ebenfalls als agostischer Bindungstyp beschreiben.

In Tabelle 2.7 wurden ausgewählte Strukturparameter der in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen zur Übersicht zusammengetragen. Es wird daran deutlich, dass die 1,3-azaallylischen Liganden lediglich in den Kalium-amidinen **9b** und [(thf)K{Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)}]<sub>n</sub><sup>[116]</sup> mit  $\eta^6$ -M– $\pi$ -Aren-WW bevorzugt die *anti*-Orientierung der *N*-gebundenen Substituenten zueinander einnehmen. Infolge der delokalisierten  $\pi$ -Elektronendichte in **9b** lässt sich keine Konfiguration bezüglich der Doppelbindung bestimmen.

Die übrigen Verbindungen, inklusive der Neutralverbindungen **11a** und **11b** sowie der beiden einzigen monomeren Strukturen von **9c** und **13a**, weisen die *syn-Z*-Konfiguration auf – die *N*-gebundenen Aryl- und Alkylsubstituenten bzw. Protonen werden in gleicher Richtung ausgerichtet. Des Weiteren wird weitestgehend eine delokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte in den NEN-Einheiten beobachtet, lediglich Verbindung **12a** sowie die Lithium-amidinate **13a** und **13b** lassen auf einen lokalen N–E-Doppelbindungscharakter schließen. Komplexverbindung **13a** bildet dabei die Ausnahme, da in der monomeren Struktur  $N_{\text{Ar}}\text{–E}$  kürzer ist als  $N_{\text{R}}\text{–E}$ .

Weiterhin variiert die Länge der M–N-Bindungen unter den Verbindungen stark, so dass sich kein Trend ausmachen lässt, welches N-Atom die negative Ladung trägt. So ist in **9b** und **12b** M– $N_{\text{Ar}}$  die kürzere Bindung, in **9a** und **12a** jedoch M– $N_{\text{R}}$ . Angesichts des zunehmenden kovalenten Bindungscharakters werden in hexamerem **13b** gleich lange M–N-Atomabstände festgestellt. Der zunehmende kovalente Charakter äußert sich



weiterhin durch abnehmende M–N-Bindungslängen mit steigender Elektronegativität von M in der Reihenfolge K > Na > Li.

Die Winkel, welche durch N–E–N und E–N–C<sub>Ar</sub> eingeschlossen werden, sind in den Lithium-Verbindungen signifikant größer als in den Natrium- und Kalium-Komplexen. Dies lässt auf einen weniger gespannten Zustand der zentralen Einheiten der Moleküle in Lösung schließen und verdeutlicht neben den weniger ionogenen Bindungszuständen einen erheblichen Stabilitätsvorteil der Lithium-Komplexe gegenüber den anderen Verbindungen. Die daraus resultierend ausbleibende C–N-Bindungsspaltung bestätigt einmal mehr die Schrägbeziehung zwischen Li<sup>+</sup> und Mg<sup>2+</sup> im Periodensystem – angesichts des kovalenten Charakters der M–N-Bindungen ähnelt das Reaktionsverhalten der Lithium-amidinate mehr den Eigenschaften der Magnesium-amidinate, als ihren schwereren Homologen.

**Tabelle 2.7:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der Alkalimetall-Komplexe [(thf)<sub>2</sub>M{Dipp–N=E–N(H)}]<sub>n</sub> **9a** (M = K, E = C(*t*Bu)), **12a** (M = Na, E = C(*t*Bu)), **12b** (M = Na, E = C(Ph)), [K{Dipp–N=C(Ph)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}]<sub>n</sub> (**9b**), [[18]Krone-6]K{Dipp–N=C(Ph)–N(H)} (**9c**), [(tmeda)Li{Dipp–N=C(*t*Bu)–N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}] (**13a**), [Li{Dipp–N=C(Ph)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}]<sub>6</sub> (**13b**) und der Neutralverbindungen Ar–N=C(*t*Bu)–NH<sub>2</sub> **11a** (Ar = Dipp), **11b** (Ar = Mes). Ar = Dipp, Mes; E = C(*t*Bu), C(Ph); M = K, Na, H, Li; R = H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py

Verb. (M)	Isomer	N <sub>Ar</sub> –E	N <sub>R</sub> –E	M–N <sub>Ar</sub> <sup>a</sup>	M–N <sub>R</sub>	N–E–N	E–N–C <sub>Ar</sub>
<b>9a</b> (K) <sup>b,c</sup>	<i>syn-Z</i>	131.8(6)	132.4(7)	271.9(4)	266.0(5)	129.6(5)	116.1(4)
<b>9b</b> (K) <sup>d</sup>	<i>anti</i>	132.7(4)	133.0(4)	276.6(3)	284.6(3)	125.8(3)	115.5(2)
		133.7(4)	131.8(4)	273.7(3)	284.8(3)	126.2(3)	116.0(2)
<b>9c</b> (K) <sup>b,c</sup>	<i>syn-Z</i>	132.2(5)	130.6(5)	–	262.0(3)	130.2(4)	114.8(2)
<b>11a</b> (H) <sup>b,c</sup>	<i>Z</i>	127.6(4)	136.2(5)	–	89(5)	124.4(3)	120.2(3)
<b>11a·EtOH</b> <sup>b</sup>	<i>Z</i>	129.1(2)	134.9(2)	–	86(2)	123.4(1)	117.8(1)
<b>11b</b> (H) <sup>b</sup>	<i>Z</i>	129.7(4)	134.9(4)	–	86(4)	123.2(3)	116.6(2)
<b>12a</b> (Na) <sup>b</sup>	<i>syn-Z</i>	133.8(2)	131.8(2)	237.8(2)	233.5(2)	128.3(2)	115.8(2)
<b>12b</b> (Na) <sup>b</sup>	<i>syn-Z</i>	132.5(4)	132.3(4)	231.2(3)	235.4(3)	130.9(3)	118.0(3)
<b>13a</b> (Li) <sup>d</sup>	<i>syn-Z</i>	131.6(3)	133.9(3)	–	204.5(4)	132.8(2)	128.7(2)
		131.8(3)	133.9(3)	–	203.1(4)	132.4(2)	129.8(2)
<b>13b</b> (Li) <sup>d</sup>	<i>syn-Z</i>	133.8(2)	131.9(2)	202.5(3)	200.9(3)	132.8(2)	124.6(1)
		134.1(2)	132.1(2)	201.3(3)	202.2(3)	132.7(2)	123.5(1)
		133.7(2)	132.6(2)	201.9(3)	201.3(3)	132.2(2)	123.5(1)

<sup>a</sup>Angaben als intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen.

<sup>b</sup>Dehydroaminierungsprodukt, RSA nach erfolgter C–N-Bindungsspaltung.

<sup>c</sup>Angaben der Strukturparameter unter Vorbehalt, mit  $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1578$  (**9a**), 0.0940 (**9c**), 0.0986 (**11a**). Definition:  $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ , als Maß für die Übereinstimmung zwischen allen beobachteten Strukturparametern ( $F_o$ ) und berechneten Strukturparametern ( $F_c$ ) der Reflexe mit Intensitäten  $I$  innerhalb des Vertrauensbereichs  $2\sigma(I)$ .

<sup>d</sup>Metallierungsprodukt, keine C–N-Bindungsspaltung der Molekülstruktur.

Ein weiterer möglicher Einfluss auf die Stabilisierung der ungespaltenen Verbindungen **9b**, **13a** und **13b** äußert sich durch beobachtete sekundäre Wechselwirkungen im kristallinen Zustand ( $M \cdots X$ , s. Tabelle 2.8). Insbesondere die ausgeprägten  $K-\pi$ -Aren-WW in **9b** scheinen zur kinetischen Stabilität beigetragen zu haben, sodass die Isolierung vor Eintritt der autogenen, aber thermisch beschleunigten C–N-Bindungsspaltung möglich war. Dennoch ist es nicht unwahrscheinlich, dass es sich wie im Falle von **9b** auch bei den Lithiumamidinaten um labile Intermediate handelt. Zumal sich eine Metall-induzierte  $\sigma$ -C–H-Aktivierung in  $\beta$ -Position, wie sie in Molekülstruktur B von **13a** vorgefunden wurde, als Ursache der  $\beta$ -Deprotonierung und simultaner oder anschließender C–N-Bindungsspaltung gut vorstellen lässt. Derartige intramolekulare Aktivierungen von  $sp^3C-H$ -Bindungen, auch bekannt als *Cyclometallierung*, wurden bereits in Zusammenhang mit d-Block-<sup>[184,185]</sup> aber auch mit s-Blockmetallen<sup>[40,186]</sup> beschrieben und sind in der Synthesechemie von großer Bedeutung.<sup>[118]</sup> Verlängerte N–CH<sub>2</sub>-Bindungslängen und kleinere E–N–CH<sub>2</sub>-Winkel (besonders ausgeprägt in **9b**) lassen sich damit in Verbindung bringen.

Dagegen weisen weder die  $N_{Py}-C$  noch die C–C-Atomabstände eine wesentliche Verlängerung oder Verkürzung im Vergleich zu den Neutralverbindungen **1a** und **1b** auf, weshalb sich daraus keine elektronische Umverteilung innerhalb des Seitenarms ableiten lässt. Die  $M-N_{Py}$ -Bindungen sind in **13a** und **13b** angesichts der allylischen negativen

**Tabelle 2.8:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) der nicht-gespaltenen Amidinate  $[K\{Dipp-N=C(Ph)N-C_2H_4-Py\}]_n$  (**9b**),  $[(tmeda)Li\{Dipp-N=C(tBu)N-C_2H_4-Py\}]$  (**13a**),  $[Li\{Dipp-N=C(Ph)N-C_2H_4-Py\}]_6$  (**13b**) und ihrer Neutralverbindungen  $Dipp-N=E-N(H)-C_2H_4-Py$  **1a** ( $E = C(tBu)$ ), **1b** ( $E = C(Ph)$ ).  $E = C(tBu)$ ,  $C(Ph)$ ;  $M = K, Li$ ;  $X = H, C$ .

Verb.	$M-N_{Py}$	$N_{Py}-C_{Py}$	$C_{Py}-CH_2$	$CH_2-CH_2$	$N-CH_2$	$E-N-CH_2$	$M \cdots X$
<b>1a</b>	–	134.4(2)	150.7(2)	153.3(2)	145.4(2)	128.7(1)	–
<b>1b</b>	–	134.6(2)	150.8(2)	152.2(2)	144.9(2)	121.5(1)	–
<b>9b</b>	279.4(3)	133.3(4)	151.3(5)	152.6(5)	147.8(4)	116.0(2)	292.2 <sup>a</sup>
	284.5(3)	133.9(4)	150.6(5)	153.0(4)	146.3(4)	116.4(2)	288.5 <sup>a</sup>
<b>13a</b>	212.5(4)	134.2(3)	149.9(3)	154.4(3)	146.4(3)	117.2(2)	227(3) <sup>b</sup>
	213.9(5)	134.9(3)	149.7(3)	154.4(3)	146.4(3)	117.1(2)	275.6(5) <sup>c</sup>
<b>13b</b>	205.4(3)	135.5(2)	149.4(3)	153.0(2)	146.4(2)	117.2(1)	274.6 <sup>d</sup>
	207.1(3)	135.2(2)	149.6(2)	153.5(2)	146.7(2)	116.8(1)	287.4 <sup>d</sup>
	207.8(3)	134.7(2)	149.3(3)	152.9(2)	146.8(2)	117.8(1)	274.1 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> $X = C$ ,  $M-\pi$ -Aren-WW zum Dipp-Rest des Nachbarmoleküls. Zur Berechnung der Werte wurde das *CCDC*-Programm Mercury 3.3 verwendet.

<sup>b</sup> $X = H$ , agostische WW zur *tert*-Butylgruppe.

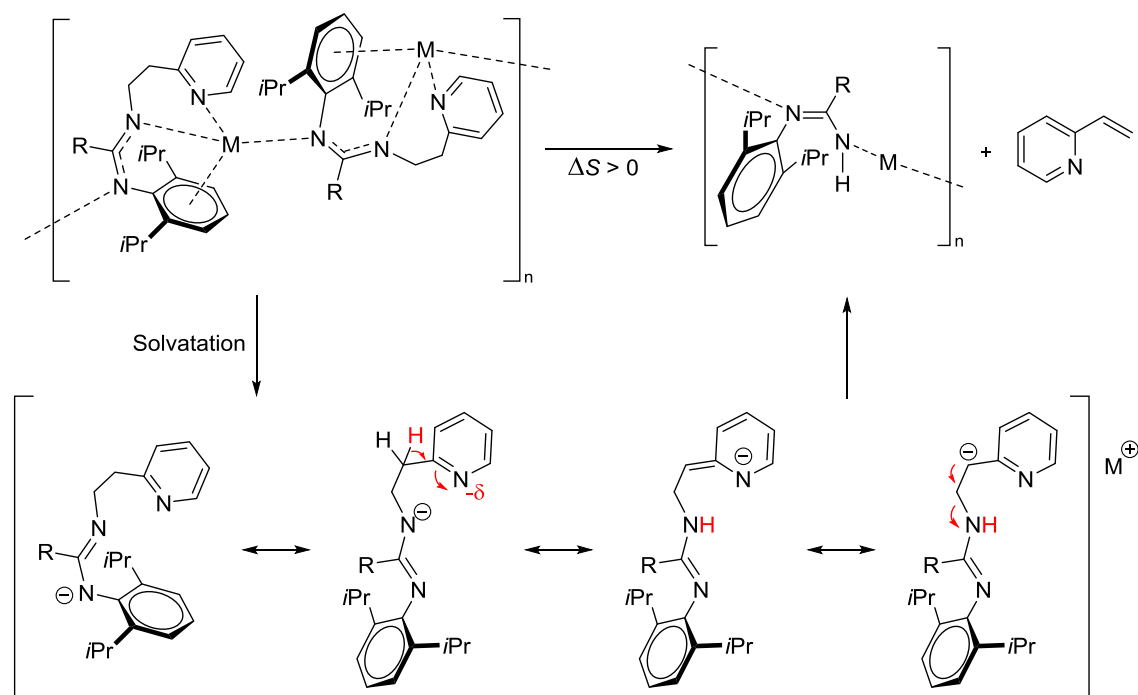
<sup>c</sup> $X = C$ , agostische WW zur Pyridyl-gebundenen CH<sub>2</sub>-Gruppe.

<sup>d</sup> $X = H$ , anagostische WW zur *iso*-Propylgruppe des Nachbarmoleküls. Zur Berechnung der Werte wurde das *CCDC*-Programm Mercury 3.3 verwendet.

Ladung erwartungsgemäß länger als die M–N-Bindungen zwischen Li und den N-Donoren der zentralen Einheit. Die M–N<sub>Py</sub>-Abstände in **9b** lassen sich dagegen mit den gemessenen M–N<sub>CH<sub>2</sub></sub>- und M–N<sub>Dipp</sub>-Bindungslängen vergleichen, weshalb sich keine lokale negative Ladung ableiten lässt. Dies veranschaulicht die stark ionischen und resonanzstabilisierten Verhältnisse in **9b** und deutet erneut einen möglichen Einfluss der Pyridylbase auf die nachfolgende Dehydroaminierung an. Die signifikant kürzere M–N-Bindung in **9c** nach erfolgter Dehydroaminierungsreaktion lässt sich aufgrund der lokalisierten negativen Ladung damit in Einklang bringen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass sich das Reaktionsverhalten der 1,3-azaallylischen Amidine gegenüber Alkalimetallbasen stark von dem unter Kapitel 2.2 aufgeführtem Reaktionsverhalten gegenüber Erdalkalimetallbasen unterscheidet: Die monovalenten und (leicht) elektropositiveren Alkalimetallionen mit geringerer Kationenladungsdichte neigen zur Vermittlung einer alternativen Reaktionsweise, der *Dehydroaminierungsreaktion* von Pival- und Benzamidinen unter Abspaltung von 2-Vinylpyridin. Durch mechanistische Untersuchungen der Stabilität in Lösung und im Festkörper lassen sich die erlangten und weiteren Einflussfaktoren auf diese ungewöhnliche Reaktionsweise folgendermaßen zusammenfassen:

Durch Variation der Lösungsmittel wurde kein Einfluss auf den Reaktionsweg festgestellt, die C–N-Bindungsspaltung läuft in unpolarem Toluol und gleichermaßen im polaren THF ab. Der unterschiedlich stark ausgeprägten Sterik des N-gebundenen Aromaten, Dipp oder Mes, ist ebenfalls kein Einwirken zuzuschreiben. E. BORDER *et al.* beobachteten eine vergleichbare Natrium- und Kalium-vermittelte Styren-Abspaltung in Bis( $\alpha$ -methylbenzyl)amin und postulierten eine Dehydrogenierung unter Migration des Metallfragments.<sup>[173]</sup> Dies kann in den hier untersuchten Fällen anhand der erlangten Resultate weitestgehend ausgeschlossen werden: Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet und das Ergebnis des Isotopenmarkierungsexperiments lässt statt einer CH-Deprotonierung und anschließender Migration des Metallfragments auf eine NH-Deprotonierung und anschließende Protonenwanderung schließen. Weiterhin kann ein binuklearer Mechanismus im Sinne einer doppelten Deprotonierung angesichts kinetischer Untersuchungen ausgeschlossen werden. Die temperaturabhängigen Reaktionen verdeutlichen überdies die kinetisch kontrollierte Metallierungsreaktion und zeigen das Dehydroaminierungsprodukt als thermodynamisch stabil auf. Dennoch wird dabei das Metallierungsprodukt intermediär gebildet. Während erhöhte Temperaturen die Dehydroaminierungsreaktion begünstigen, führen sekundäre WW zur Stabilisierung des ungespaltenen Metallierungsproduktes. So scheinen beispielsweise M– $\pi$ -WW die polymere Struktur in **9b** zu stabilisieren, während



**Abbildung 2.47:** Vorgeschlagener Mechanismus zur Alkalimetall-vermittelten Dehydroaminierungsreaktion: Die Aggregation fördert die Isomerisierung in NEN und anschließender Protonenwanderung unter C–N-Bindungssapltung. Die elektronegative Pyridylbase unterstützt den vermutlich ionischen Mechanismus. Angesichts der Entropiezunahme verläuft die Reaktion exergonisch. M = Na, K.

agostische WW sowie weniger ionogene Bindungsverhältnisse die monomere Struktur in **13a** festigen. Des Weiteren scheint die vermehrt aufgetretene hohe Molekülaggregation im direkten Zusammenhang mit der Reaktionsweise zu stehen. Das kleinere Lithiumkation begünstigt Aggregationen geringerer Molekülanzahl ( $n = 1, 6$ ), während die größeren Kationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  eine größere Oberfläche zur höheren Anzahl an WW bereitstellen. Dadurch werden überwiegend polymere Strukturen der Kalium- und Natrium-amidinate sowohl im Metallierungs- als auch im Dehydroaminierungsprodukt in kristallinem Zustand festgestellt. Diese polymeren Strukturen lassen sich durch Zusatz bi- (TMEDA) und oligodentater ([18]Krone-6) Neutraldonoren in Monomere aufbrechen (**13a** und **9c**). Durchaus vorstellbar sind vorhandene intermolekulare N–M-WW auch im gelösten Zustand, wenn auch in geschwächter Form – breite  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, insbesondere im Falle von **9b** liefern Grund zu dieser Annahme. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird der in Abbildung 2.47 abgebildete Mechanismus aufgestellt.

Angesichts der hohen Tendenz zur delokalisierten  $\pi$ -Elektronendichte in der zentralen Einheit NEN wird eine vergleichsweise leicht vonstatten gehende Isomerisierung des  $\text{sp}^2\text{N}$ -Atoms angenommen ( $\text{ArN}-\text{C}(\text{Ph})=\text{NR} \longleftrightarrow \text{ArN}=\text{C}(\text{Ph})-\text{NR}$ ), begünstigt durch intermolekulare und ionogene M–N-Koordinationsbindungen. Es erfolgt die Deprotonierung in  $\beta$ -Position unter Mitwirken der Pyridylbase infolge des elektronegativen und elektronen-

ziehenden Charakters sowie der stark ausgeprägten M–N<sub>Py</sub>-WW. Des Weiteren wird eine konzertiert ablaufende intramolekulare [1,3]-Protonenwanderung vorgeschlagen, zumal der Prozess bereits bei RT eintritt und ein nicht-konzertierter und intermolekularer Prozess mit einer höheren Aktivierungsenergie in Verbindung steht.<sup>[118]</sup> Anschließend erfolgt die schnelle Eliminierung von 2-Vinylpyridin aufgrund des instabilen Zustands.

Infolge der vermehrt beobachteten polymeren Aggregate vor und nach dem Eliminierungsschritt ist dieser aufgrund zunehmender Teilchenzahl mit einer Entropiezunahme verbunden, was der möglichen Triebkraft der Reaktion entspricht. Dies deckt sich mit den durchgeführten Versuchen zur Ermittlung der Gleichgewichtslage. Angesichts der gescheiterten Rückreaktion, der Hydroaminierungsreaktion, bei verschiedenen Temperaturen ist der thermisch favorisierten Dehydroaminierungsreaktion ein stark exergonischer Charakter zuzuschreiben.





quartären *ipso*-Kohlenstoffkerne der Aromaten durch die erfolgte Deprotonierung im Allgemeinen eine Verschiebung der Signallage ins NMR-Tiefeld von ca. 3 ppm. Die Resonanzfrequenzen der Alkylkette weisen eine stärkere Diskrepanz von 5–7 ppm und die der *N*-gebunden Alkyleinheit bis zu 17 ppm im Vergleich zu den Neutralverbindungen auf. Am deutlichsten ist die Verschiebung der Signallagen an der zentralen Einheit NEN mit 17–21 ppm zu erkennen.

Ein Trend zwischen den Natrium- und Kalium-Komplexen im Zusammenhang mit der unterschiedlich stark ausgeprägten Elektropositivität ist jedoch nicht zu vernehmen. Dies ist zum einen auf die unterschiedliche Polarität der verwendeten deuterierten Lösungsmittel aufgrund des abweichenden Löslichkeitsverhaltens zurückzuführen. Zum anderen werden daran erneut die überwiegend ionischen Koordinationsbindungen deutlich, weshalb weitere Eigenschaften des Metallions, wie Ionenradius und Polarisierbarkeit in den Hintergrund rücken. Bemerkenswerterweise wird auch eine Differenz der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Formamidineinheiten festgestellt, es wirkt also ebenfalls ein geringeres effektives Magnetfeld am Kern der *CH*-Protonen nach NH-Deprotonierung. Es wird daher eine Verarmung der Elektronendichte der  $\sigma\text{-C-H}$ -Bindung in NC(H)N angenommen, welche auf das Elektronendefizit am zentralen Kohlenstoffatom zurückzuführen ist. Dieses wurde bereits in Kapitel 2.2 anhand der Erdalkalimetall-Komplexe und hinsichtlich der 1,3-azaallylischen Funktion eingehend erörtert und lässt sich gleichermaßen für die Alkalimetall-Komplexe formulieren (vgl. Abbildung 2.17 auf S. 43).

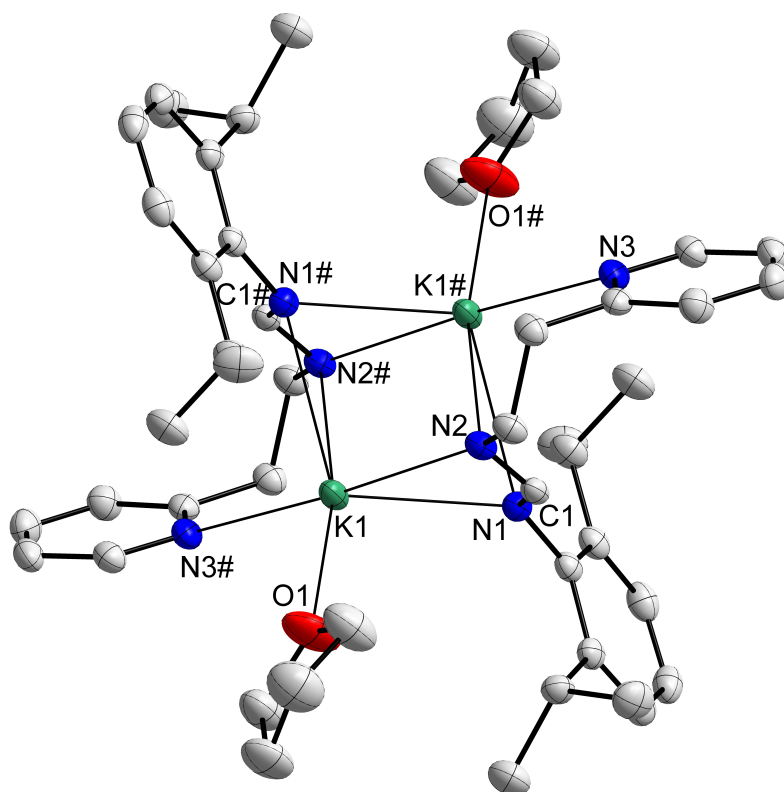
**Tabelle 2.9:** Ausgewählte  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm) der Formamidine **2a** (E = CH; X = N), **2b** (E = X = CH) und des Triazens **3a** (E = X = N) sowie ihrer Kalium- (**9e–g**) und Natrium-Komplexverbindungen **12c** und **12d**. Ar = Dipp, Tripp; n. a. = nicht auswertbar; s = Singulett. Elektronegativitäten nach A. L. ALLRED und E. G. ROCHOW: 2.20 (H), 1.01 (Na), 0.91 (K), 3.07 (N).<sup>[7]</sup>

Verb.	Lsm.	$\delta$ Py, Ph <i>i</i> -C	$\delta$ Ar <i>i</i> -C	$\delta$ NC(H)N	$\delta$ N-CH <sub>2</sub> -	$\delta$ Py, Ph-CH <sub>2</sub> -
<b>2a</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	159.8	147.7	148.8	40.7	37.7
<b>9e</b> (K)	[D <sub>8</sub> ]THF	154.4	150.3	166.4	58.0	44.3
<b>12c</b> (Na)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	163.1	151.4	169.9	56.0	42.4
<b>2b</b> (H)	[D <sub>8</sub> ]THF	141.2	150.2	150.2	43.0	36.8
<b>9f</b> (K)	[D <sub>8</sub> ]THF	142.0	148.0	169.4	53.7	41.6
<b>12d</b> (Na)	[D <sub>8</sub> ]THF	143.4	154.2	167.4	59.0	43.4
<b>3a</b> (H)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160.0	146.3	–	43.1	n. a.
<b>9g</b> (K)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	163.2	149.6	–	60.0	40.9
	<b>2a</b> (H)	<b>9e</b> (K)	<b>12c</b> (Na)	<b>2b</b> (H)	<b>9f</b> (K)	<b>12d</b> (Na)
$\delta$ NC(H)N	6.90 (s)	7.44 (s)	7.63 (s)	7.20 (s)	7.76 (s)	7.62 (s)
Lsm.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[D <sub>8</sub> ]THF	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[D <sub>8</sub> ]THF	[D <sub>8</sub> ]THF	[D <sub>8</sub> ]THF



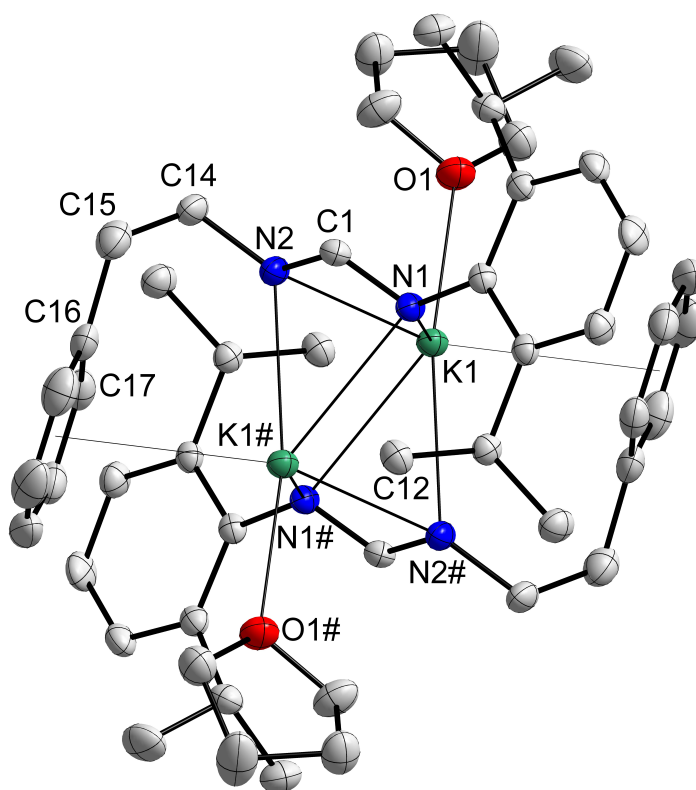
Die gelblichen Einkristalle von **9e** konnten durch Kristallisation aus THF bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Wie Abbildung 2.50 zeigt, ist der *N*-gebundene Seitenarm nach NH-Deprotonierung erhalten geblieben und **9e** weist im Festkörper eine dimere Aggregation auf. Die Zentralatome sind trigonal-antiprismatisch durch das  $\eta^2$ -gebundene Formamidinat und das  $\eta^3$ -gebundene Formamidinat des Aggregats umgeben. Die Koordinationssphären werden dabei durch das O-Donoratom des THF-Moleküls sterisch und elektronisch abgesättigt (Ko.Za. = 6). Die  $\text{K}_2\text{N}_4$ -Einheiten, eingeschlossen durch die N-Donoren der zentralen Formamidinateinheit, bilden dabei die Anordnung eines gestauchten Oktaeders mit kurzen aber nicht-bindenden  $\text{K}\cdots\text{K}$ -Abständen von  $340.9(1)\text{ pm}$ .

Symmetrische, dimere Modifikationen wie diese sind nicht untypisch für Alkalimetall-Komplexe mit bi- und tridentaten Ligandensystemen.<sup>[53,87,187]</sup> Die  $\text{K}\cdots\text{K}$ -Abstände von **9e** liegen im Bereich zwischen beobachteten Abständen der bidentat-bindenden Triazenide  $[(\text{thf})_2\text{K}\{\text{N}_3(\text{Mes})_2\}_2]$  ( $356.1(1)\text{ pm}$ ) und  $[(\text{dme})\text{K}\{\text{N}_3(\text{Mes})_2\}_2]$  ( $346.8(1)\text{ pm}$ ).<sup>[87]</sup>



**Abbildung 2.50:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**9e**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome wurden zu Gunsten der Übersicht nicht angezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ):  $\text{K1}-\text{O1}$   $271.4(2)$ ,  $\text{K1}-\text{N1}$   $280.0(2)$ ,  $\text{K1}-\text{N2}$   $282.8(2)$ ,  $\text{K1}-\text{N1\#}$   $299.2(2)$ ,  $\text{K1}-\text{N2\#}$   $283.4(2)$ ,  $\text{N2\#}-\text{K1}-\text{N3}$   $176.3(1)$ ,  $\text{O1}-\text{K1}-\text{N2}$   $167.5(1)$ ,  $\text{N1}-\text{K1}-\text{N1\#}$   $108.0(1)$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit # gekennzeichnet (Symmetrietransformation:  $-x+1, -y, -z+1$ ).

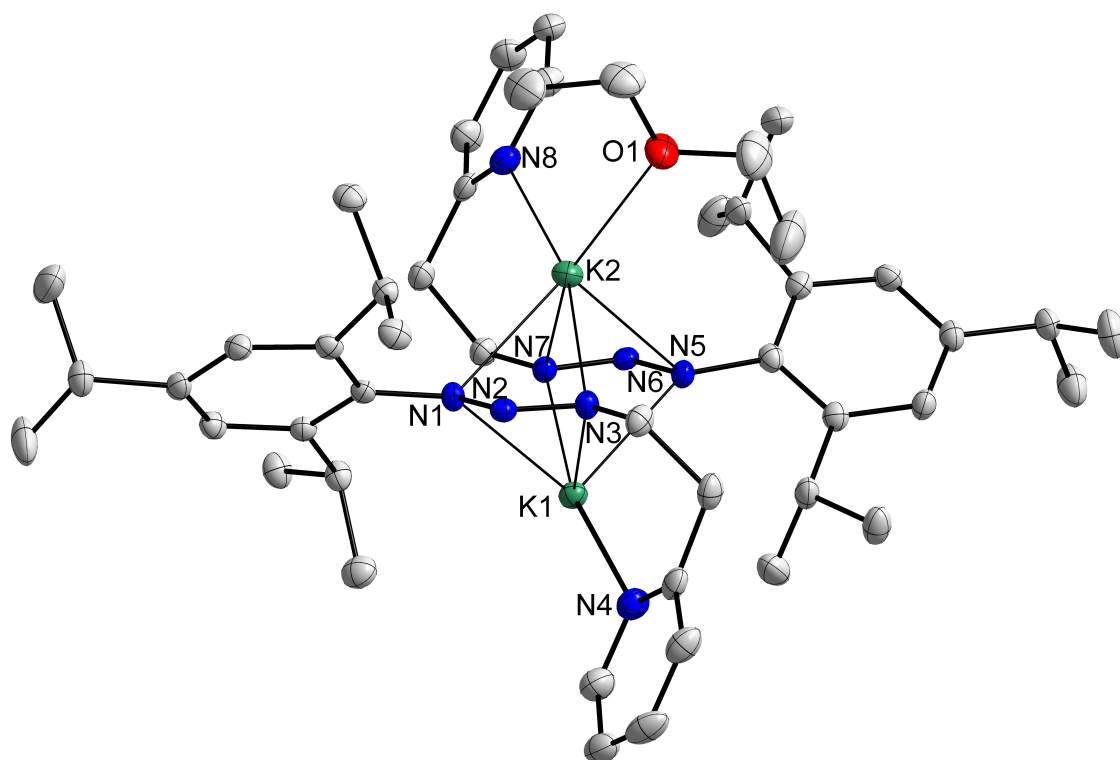
Weitere Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.10 auf S. 111 ersichtlich. Analog zu den freien Liganden **2a** und **2b** sind auch ihre Kalium-Komplexe isoelektronisch zueinander: Auch **9f** kristallisierte als THF-Addukt aus einer gesättigten THF-Lösung bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (s. Abbildung 2.51). Die dimeren Komplexe sind weiterhin annähernd isotyp mit einer zweizähligen Drehspiegelachse, aber nicht isostrukturell. Sie weisen unterschiedliche Raumgruppen auf (vgl. Anhang B) und die Kaliumionen in **9e** werden durch die zusätzliche Pyridylbase koordiniert, während die Koordinationssphären der Metallzentren in **9f** neben THF-Molekülen durch ausgeprägte Kalium- $\pi$ -Aren-WW der Phenylgruppe des jeweils aggregierenden Formamidinats abgesättigt werden. Die Kaliumionen weisen dabei einen berechneten Abstand zu den Centroiden der Phenylringe von 325.8 ppm auf und die WW erscheinen damit schwächer als sie im polymeren Kalium-benzamidinat **9b** beobachtet wurden (vgl. Abschnitt 2.4, S. 89). Dennoch liegen die sechs einzelnen  $\text{K}\cdots\text{C}$ -Atomabstände im Bereich von 323.8–380.8 pm, woraus eine  $\eta^6$ -WW hervorgeht.



**Abbildung 2.51:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Ph}\}]_2$  (**9f**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ):  $\text{K1}-\text{O1}$  269.3(1),  $\text{K1}-\text{N1}$  276.4(1),  $\text{K1}-\text{N2}$  291.6(1),  $\text{K1}-\text{N1\#}$  293.1(1),  $\text{K1}-\text{N2\#}$  281.3(1),  $\text{K1\#}\cdots\text{C16}$  331.6(2),  $\text{K1\#}\cdots\text{C17}$  323.9(2),  $\text{K1\#}\cdots\text{C18}$  348.3(2),  $\text{K1\#}\cdots\text{C12}$  337.2(2),  $\text{N2\#}-\text{K1}-\text{O1}$  163.4(1),  $\text{N1}-\text{K1}-\text{N1\#}$  104.7(1),  $\text{N2}-\text{K1}-\text{C16\#}$  150.1(4). Berechnete Parameter:  $\text{K1}\cdots\text{Ph\#}$  325.8 pm,  $\text{K1\#}\cdots\text{H12}$  318.4 pm,  $\text{K1\#}\cdots\text{H12}-\text{C12}$   $92.7^{\circ}$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit # gekennzeichnet (Symmetrietransformation:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ).

Des Weiteren lassen intermolekulare  $K \cdots C$ -Abstände innerhalb des Dimers zwischen K-Atom und Methylgruppe der Dipp-Einheit des aggregierten Formamidinats ( $K1 \# \cdots C12$ ) von 337.2(2) pm auf eine sekundäre elektrostatische Absättigung der Metallionen im kristallinen Zustand schließen. Der Abstand liegt innerhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Abstände von 397.2 pm<sup>[7]</sup> und lässt sich mit einem berechneten, durch  $K1 \# \cdots H12-C12$  eingeschlossenen Winkel von 92.7° in attraktive und agostische Wechselwirkungen einordnen.

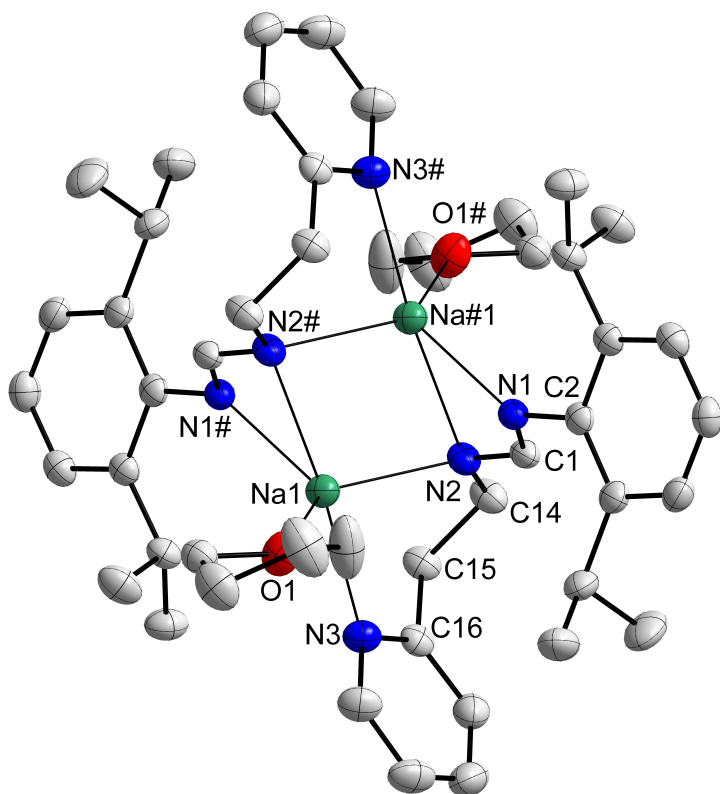
Wie bereits beschrieben zeigen die erhaltenen analytischen Daten des Triazenids **9g** 0.5 Äquivalente an koordinertem Diethylether an – dieses Verhältnis von Kaliumion zu Neutraldonor konnte mittels RSA verifiziert werden. Die beiden Kaliumionen des Dimers in Abbildung 2.52 sind dabei nicht symmetrieäquivalent und weisen unterschiedliche Koordinationssphären auf. Eines davon ist fünffach, durch ein tridentat und ein bidentat bindendes Triazenidmolekül koordiniert. Das weitere Kaliumion wird sechsfach infolge der zusätzlichen Diethylether-Koordination umgeben. Erneut wird das geschilderte  $K_2N_4$ -Oktaeder gebildet, welches die dimere Modifikation kennzeichnet. Der im Vergleich zu **9e**



**Abbildung 2.52:** Molekülstruktur mit schematischer Atomnummerierung von  $[(Et_2O)_{1/2}K\{\text{Tripp-N=N-N-C}_2\text{H}_4\text{-Py}\}]_2$  (**9g**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): K2–O1 268.1(2), K1–N5 286.2(2), K1–N7 280.9(2), K1 $\cdots$ N2 315.7(2), K1 $\cdots$ N6 326.9(2), K2–N1 283.2(2), K2–N3 285.3(2), K2 $\cdots$ N6 317.5(2), K2 $\cdots$ N2 324.4(2), N4–K1–N1 95.8(1), N4–K1–N7 168.8(1), N3–K2–N8 165.9(1), O1–K2–N1 125.3(1), O1–K2–N7 146.1(1), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt.

und **9f** kürzere K···K-Abstand von 338.1(1) pm verdeutlicht die stärker ausgeprägte Stauung des Polyeders. Die daraus resultierenden kurzen K–N-Abstände der Zentralatome zu den zentralen N-Atomen der N<sub>3</sub>-Einheiten von 315.7(2)–326.9(2) pm lassen eine Teilnahme dieser am Koordinationsverhalten nicht ausschließen. Dies untermauert die Einzigartigkeit des Triazenid-Grundgerüsts gegenüber den verwandten 1,3-azaallylischen Systemen der (Form)Amidinate, welchen die LEWIS-Basizität von E in NEN verwehrt ist.

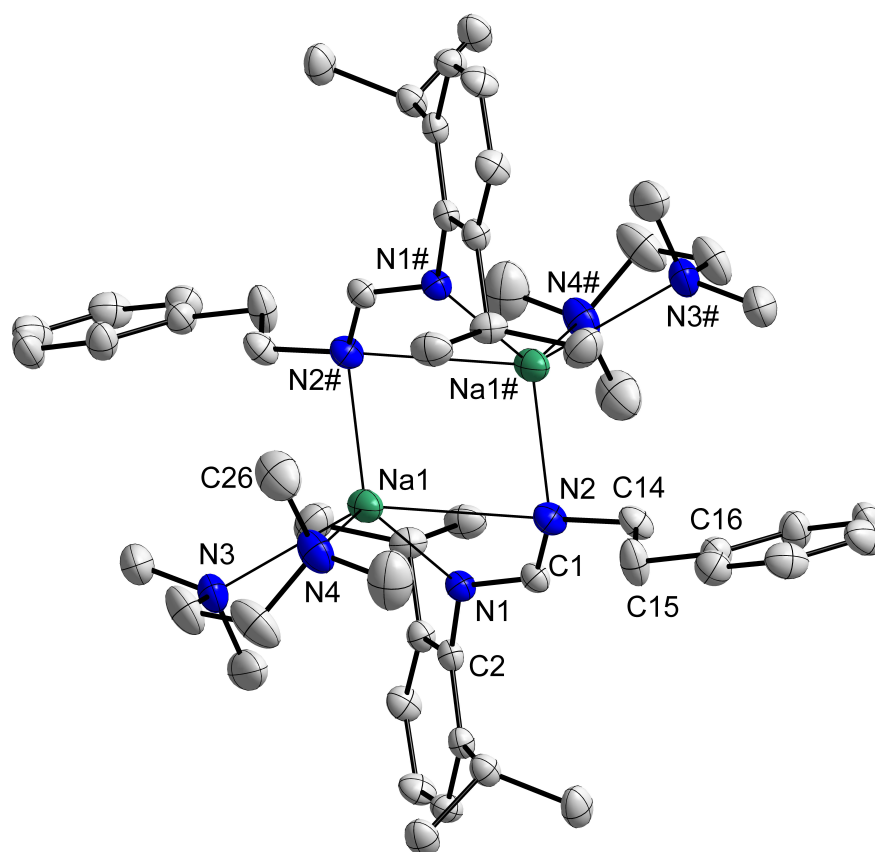
Auf den ersten Blick mögen auch die Kalium- (**9e**, s. S. 105) und Natrium-Komplexe (**12c**) des Formamidins **2a** isotyp zueinander erscheinen. Ihre Molekülstrukturen weisen gleichermaßen dimere Modifikationen der Komplexe als THF-Addukte auf. Doch infolge des kleineren Natrium-Ionenradius wird in **12c** eine Koordinationsumgebung geringerer Anzahl an Verknüpfungen festgestellt (Ko.Za. = 5) und statt der K<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Oktaeder werden nun Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Quadrate durch die Aggregation ausgebildet (s. Abbildung 2.53). Die dreizähligen Liganden binden dabei bidentat, wobei die Natriumionen in der alternativen, durch die Pyridylbase eingeschlossene Chelattasche verankert werden.



**Abbildung 2.53:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von [(thf)Na{Dipp–N=C(H)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**12c**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Na1–O1 234.8(1), Na1–N1# 246.9(1), Na1–N2 245.5(1), Na1–N2# 251.6(1), Na···N1 336.0 (ber.), O1–Na1–N2 132.6(1), O1–Na1–N3 88.8(1), N1#–Na1–N3 124.0(1), N2#–Na1–N3 174.1(1), N2–Na–N3 80.3(1), weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit # gekennzeichnet (Symmetrietransformation:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ).

Das aggregierte Formamidinat anion bindet das selbige Zentralatom dagegen über die eigentliche  $N,N'$ -Chelattasche des Azaallyl-Anions. Durch den Winkel von  $174.1(1)^\circ$ , welcher durch  $N2\#-Na1-N3$  eingeschlossen wird ( $\hat{=} \alpha$ , vgl. Gleichung 2.1 auf S. 47) und dem durch  $O1-Na1-N2$  eingeschlossenen Winkel von  $132.6(1)^\circ$  für  $\beta$  ergibt sich für den GODDARD-Winkel  $\tau$  ein Betrag von 0.7. Daraus lässt sich eine verzerrt trigonal-bipyramidale Anordnung der verknüpften Donoratome um die Zentralatome in **12c** ableiten.

Die quadratische  $Na_2N_2$ -Ebene des dimeren Aggregats wird gleichermaßen in der Molekülstruktur von **12d** beobachtet (s. Abbildung 2.54). Auch hier bevorzugen die Natriumionen eine fünffache Koordinationsumgebung. Angesichts der fehlenden Pyridylbase werden die Zentralatome in der Formamidinat-Chelattasche platziert und aggregieren über das einfach koordinierte zweite Formamidinat anion. Die Koordinationsphären werden



**Abbildung 2.54:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(tmeda)Na\{Dipp-N=C(H)N-C_2H_4-Ph\}]_2$  (**12d**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ):  $Na1-N3$  273.5(2),  $Na1-N4$  245.5(2),  $Na1-N1$  233.3(2),  $Na1-N2$  288.0(2),  $Na1-N2\#$  240.0(2),  $Na1\cdots C14\#$  302.9(3),  $N3-Na-N4$  71.4(1),  $N1-Na-N3$  103.0(1),  $N1-Na-N4$  123.7(1),  $N2-Na-N3$  146.3(1),  $N2\#-Na-N4$  108.4(1),  $N2\#-Na-N3$  112.3(1). Berechnete Parameter:  $Na1\cdots N1\#$  384.4 pm,  $Na1\cdots C26$  319.5 pm,  $Na1\cdots H26$  321.9 pm,  $Na1\cdots H26-C26$   $79.8^\circ$ ,  $Na1\cdots C14-H14$   $103.3^\circ$ , weitere Strukturparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt. Symmetrieäquivalente Atome sind mit # gekennzeichnet (Symmetrietransformation:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ).

durch den bidentat bindenden  $N,N'$ -Neutraldonor TMEDA abgesättigt. Im Unterschied zur Molekülstruktur von **12c** findet die Donoratom-Anordnung um die Zentralatome in **12d** eine höhere Übereinstimmung mit der einer quadratisch pyramidalen Anordnung: Die intermolekulare und verknüpfende Bindung zwischen Zentralatom und aggregierendem Formamidinat ( $\text{Na1-N2\#}$ ) schneidet dabei mit einem berechneten Winkel von  $86.2^\circ$  nahezu rechtwinklig die  $\text{N}_4$ -Ebene (eingeschlossen durch  $\text{N1-N2-N3-N4}$ ). Weiterhin wird mit dem durch  $\text{N2\#-Na-N4}$  eingeschlossenen Winkel von  $108.4(1)^\circ$  für  $\alpha$  und  $103.0(1)^\circ$  für  $\beta$  ( $\text{N1-Na-N3}$ ) ein Betrag für  $\tau$  von 0.09 errechnet.

Die Abweichung von der Ausrichtung der LEWIS-Donoratome nach den Ecken einer idealen quadratischen Pyramide ist damit bemerkenswert gering, obwohl die trigonal-bipyramidale Anordnung in fünffach koordinierten Metallkomplexen mit einem geringen Energiegewinn gegenüber der quadratisch-pyramidalen Anordnung in Verbindung steht.<sup>[7]</sup>

Eine mögliche Ursache zur dennoch bevorzugten quadratisch-pyramidalen Komplexgestalt liefert der Effekt der zusätzlichen sterischen Absättigung durch etwaige WW der Natriumionen mit der  $\sigma\text{-C-H}$ -Bindung der nahegelegenen Methylgruppe des TMEDA-Liganden. Mit den berechneten  $\text{Na}\cdots\text{C}$ - und  $\text{Na}\cdots\text{H}$ -Abständen von 319.5 pm und 321.9 pm sowie dem dabei eingeschlossenen Winkel von  $79.8^\circ$  wird ein agostischer Bindungstypus gekennzeichnet. Daraus resultieren des Weiteren signifikant unterschiedlich lange  $\text{Na-N}$ -Bindungslängen der Natriumionen zum koordinierten TMEDA von 245.5(2) pm und 273.5(2) pm.

In Tabelle 2.10 wurden zur Übersicht einige ausgewählte Strukturparameter der in diesem Abschnitt vorgestellten Alkalimetall-Komplexe zusammengefasst. Besonders auffallende Gemeinsamkeiten der Komplexverbindungen äußern sich durch die dimeren Modifikationen mit übereinstimmender *syn-E*-Konfiguration der anionischen Liganden im kristallinen Zustand – analog zu den unter Kapitel 2.2 vorgestellten Magnesium-Komplexverbindungen. Infolge der Deprotonierung hat demnach eine Isomerisierung der zentralen NEN-Einheiten stattgefunden: Die verwendeten 1,3-azaallylischen Neutralliganden bevorzugen die *anti*-Stellung infolge mehr oder minder stark ausgeprägter intermolekularer H-Brücken im kristallinen Zustand (vgl. Abschnitt 2.1). Außerdem weisen die Neutralliganden Doppelbindungscharakter in  $\text{N}_{\text{Ar}}-\text{E}$  auf, vermutlich aufgrund der resonanzstabilisierenden Wirkung des anknüpfenden Aromaten Ar (Dipp, Tripp). Im Gegensatz dazu wurde in den Magnesium-Komplexen und wird nun auch in den Natrium-formamidinaten **12c** und **12d** eine delokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte im Azaallyl-Anion beobachtet, die Bindungslängen in NEN unterscheiden sich nicht signifikant. Die Kalium-Komplexe **9e-g** weisen dagegen trotz *syn-E*-Isomerie einen weitestgehend lokalisierten Doppelbindungscharakter in  $\text{N}_{\text{CH}_2}-\text{E}$  auf ( $\Delta d = 2.1\text{--}3.1$  pm).

**Tabelle 2.10:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) der Kalium-Komplexe **9e-g**; [(thf)K{Dipp-N=C(H)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}]<sub>2</sub> (**9e**), [(thf)K{Dipp-N=C(H)-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph}]<sub>2</sub> (**9f**), [(Et<sub>2</sub>O)<sub>1/2</sub>K{Tripp-N=N-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}]<sub>2</sub> (**9g**) und der Natrium-Komplexe [(thf)Na{Dipp-N=C(H)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}]<sub>2</sub> (**12c**) und [(tmeda)Na{Dipp-N=C(H)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph}]<sub>2</sub> (**12d**). Ar = Dipp, Tripp; E = C(H), N; M = K, Na.

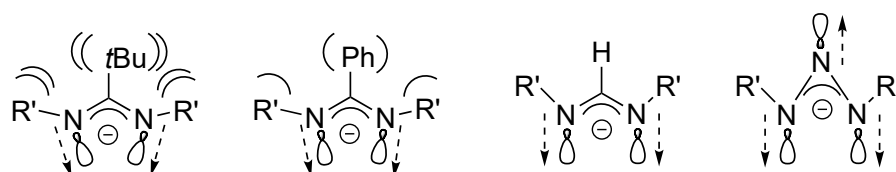
Verb.	<b>9e</b>	<b>9f</b>	<b>9g</b>	<b>12c</b>	<b>12d</b>
Isomer	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>	<i>syn-E</i>
Ko.Za.	6	5+6 $\pi$ (+1)	5, 6	5	5(+1)
N <sub>Ar</sub> -E	133.4(2)	133.3(2)	133.1(3), 132.6(3)	132.8(2)	132.3(3)
N <sub>CH<sub>2</sub></sub> -E	130.3(2)	131.2(2)	130.2(3), 130.2(2)	131.2(2)	131.8(3)
N <sub>NEN</sub> -C <sub>Ar</sub>	139.1(2)	139.6(2)	141.1(3), 142.0(3)	140.2(2)	141.4(2)
N <sub>NEN</sub> -C <sub>CH<sub>2</sub></sub>	144.7(2)	145.6(2)	146.3(3), 146.3(3)	145.1(2)	146.4(3)
M-N <sub>Ar</sub>	280.0(2)	276.4(1)	285.8(2), 293.2(2)	246.9(1) <sup>a</sup>	233.3(2)
M-N <sub>CH<sub>2</sub></sub>	282.8(2)	291.6(1)	277.1(2), 280.9(2)	245.5(1)	288.0(2)
M-N <sub>Py</sub>	284.6(2) <sup>a</sup>	–	280.3(2), 280.4(2)	247.2(1)	–
M...M	340.9(1)	348.3(1)	338.1(1)	300.8(1)	337.4(2)
N-E-N	121.8(2)	121.2(1)	112.4(2), 112.5(2)	122.4(1)	123.5(2)
N <sub>Ar</sub> -M-N <sub>CH<sub>2</sub></sub>	48.3(1)	47.8(1)	45.7(1), 45.3(1)	55.3(1) <sup>a</sup>	51.7(1)
E-N-C <sub>Ar</sub>	119.7(2)	120.4(1)	112.3(2), 112.4(2)	118.6(1)	118.2(2)
E-N-C <sub>CH<sub>2</sub></sub>	116.8(2)	115.7(1)	110.5(2), 111.2(2)	116.2(1)	114.7(2)

<sup>a</sup>Angaben als intermolekulare Wechselwirkungen.

Infolge der Deprotonierung werden stark verkürzte Bindungsverhältnisse in N<sub>NEN</sub>-C<sub>Ar</sub> und N<sub>NEN</sub>-C<sub>CH<sub>2</sub></sub> demonstriert. Die zweizähligen Formamidinate in **9f** und **12d** binden über die am Aromaten anküpfende LEWIS-Base mit signifikant kürzeren M-N<sub>Ar</sub>-Bindungslängen im Vergleich zu den M-N<sub>CH<sub>2</sub></sub>-Bindungen und verdeutlichen trotz partiell delokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte eine weitestgehend lokalisierte negative Ladung an N<sub>Ar</sub>. In den tridentat bindenden Formamidinaten **9e** und **12c** liegt dagegen ein symmetrischer Bindungsmodus vor. Interessanterweise bildet Triazenid **9g** mit kürzeren M-N<sub>CH<sub>2</sub></sub>-Bindungen die Ausnahme und die ebenfalls kurzen M-N<sub>Py</sub>-Bindungen erinnern an die Bindungsverhältnisse im labilen Metallierungsprodukt **9b** aus Abschnitt 2.4.

Des Weiteren sinken die M-N-Atomabstände erwartungsgemäß von Kalium zu Natrium mit zunehmender Elektronegativität und Kationenladungsdichte. Der N-E-N-Bindungswinkel wird dagegen in Abhängigkeit des Metallions nicht signifikant geweitet. Doch erneut grenzt sich **9g** von den Formamidinaten ab: Während die N-E-N-Bindungswinkel der Formamide durch Deprotonierung signifikant kleiner werden ( $129.0(4)^{\circ}$  für **2a**, vgl. S. 31), unterscheiden sie sich in Triazenid **9g** und Triazen **3a** nicht merklich ( $113.6(1)^{\circ}$  für **3a**, vgl. S. 29). Demnach hängt der N-E-N-Bindungswinkel stark von der Beschaffenheit

der zentralen Einheit ab, dem hingegen wird der N–M–N-Bisswinkel durch die Natur des Metallions dominierend bestimmt. Die diskutierten Molekülstrukturen aus vorherigen Kapiteln rekapitulierend sinkt der Bisswinkel in etwa mit zunehmendem Ionenradius des Metallzentrums in der Reihenfolge:  $\text{Mg} > \text{Na} \geq \text{Ca} > \text{Sr} \geq \text{K}$ . Je nach Modifikation und Aggregation steht dabei jedoch stark die alternative Bindungstasche der Pyridylbase in Konkurrenz.



**Abbildung 2.55:** Sterische und elektronische Effekte auf die N-gebundenen Reste R' in Amidinaten (R = Ph, *t*Bu), Formamidinaten und Triazeniden.

In Kapitel 2.2 stellte sich anhand der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Magnesiumamidinate und -triazenide ein Trend der Abwinkelung der N-gebundenen und *syn*-stehenden Substituenten in Abhängigkeit der Sterik des Rückgrats von E heraus: Die durch E–N–C<sub>Ar</sub> eingeschlossenen Winkel sinken mit abnehmender Sterik (vgl. S. 38 und Abbildung 2.55). Eine ähnliche Situation wird anhand der hier vorgestellten Alkalimetallformamidinate und -triazenide erkennbar. Die durch E–N–C<sub>Ar</sub> und E–N–C<sub>CH<sub>2</sub></sub> eingeschlossenen Winkel sind im Falle des Triazenids signifikant spitzer, die Metallzentren erfahren eine geringere räumliche Nähe der anknüpfenden Fragmente CH<sub>2</sub> und C<sub>Ar</sub>. Nun stellt sich jedoch die Frage, ob hier gleichermaßen von einem sterischen Effekt gesprochen werden kann, zumal weder für E = N noch für E = C(H) von einer hohen räumlichen Beanspruchung ausgegangen werden kann. Weiterhin ist gemäß des VSEPR-Modells eine hohe gegenseitige elektronische Abstoßung zwischen freiem  $\pi$ -Elektronenpaar des zentralen N-Atoms und den  $\sigma$ -N–C<sub>CH<sub>2</sub>,Ar</sub>-Bindungen für Triazenide zu erwarten.<sup>[7]</sup> Womöglich wird das zentrale sp<sup>2</sup>N-Hybridorbital, wie in Abbildung 2.55 schematisch dargestellt, infolge der spitzen N–E–N-Winkel stark nach außen gedrängt, woraus eine verminderte elektronische Abstoßung resultiert und die E–N–R'-Winkel sinken.

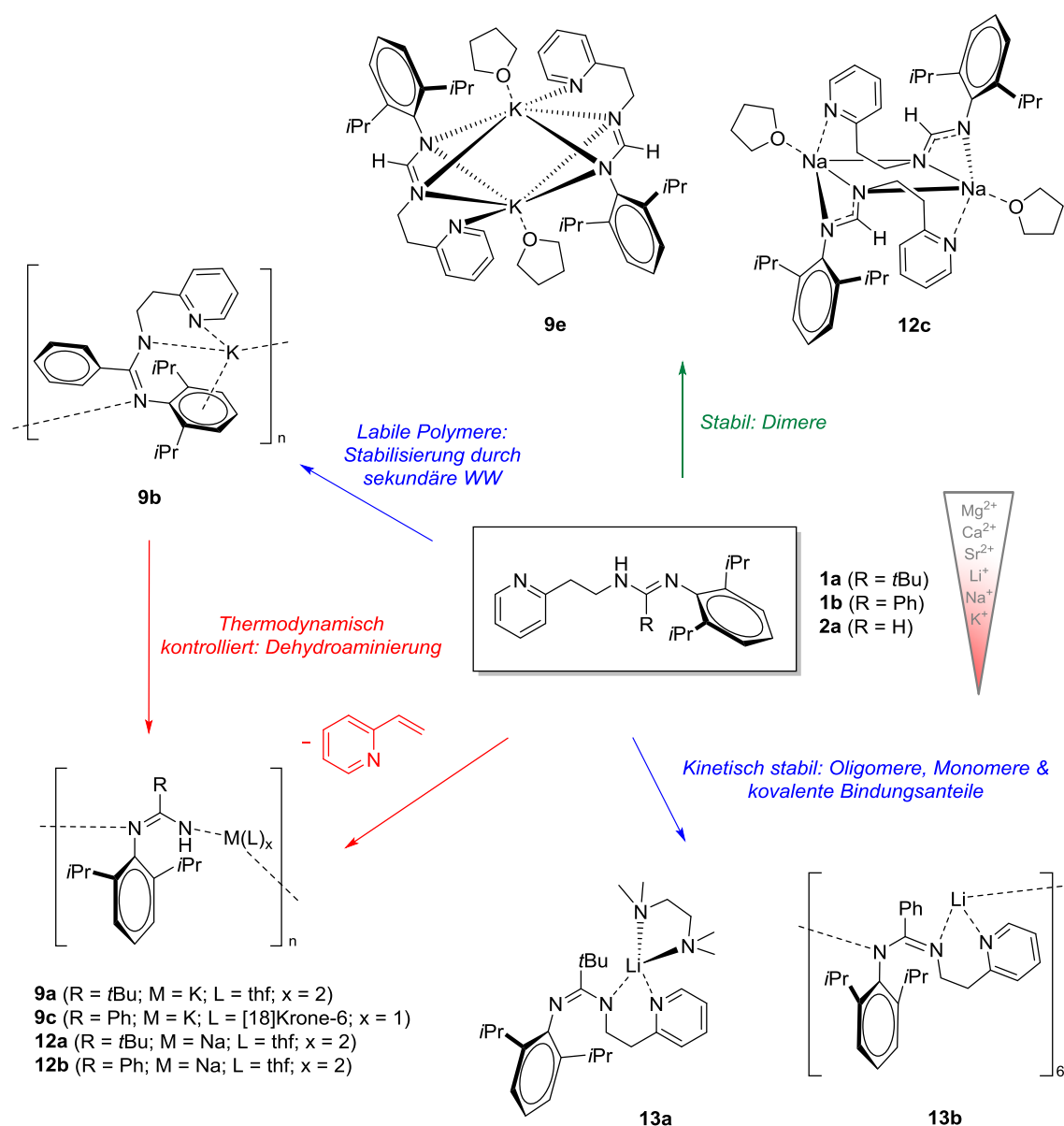
Wie eingangs beschrieben können sich derartige Effekte auch auf die sp<sup>2</sup>N-Hybridorbitale der endständigen N-Atome in NEN auswirken (vgl. Abschnitt 1.2). Es ist nicht auszuschließen, dass dies in direktem Zusammenhang mit der in Abschnitt 2.4 beschriebenen unerwarteten C–N-Bindungsspaltung (Dehydroaminierung) steht. Dabei wurden der zusätzlichen Pyridylbase und dem Ionenradius sowie der Elektronegativität des Metallions ausschlaggebende Einflussfaktoren zugeschrieben. Angesichts der hier vorgestellten Ergebnisse lässt sich ein weiterer Einflussfaktor auf das Reaktionsverhalten beschreiben.



Pival- und Benzamidinate bilden kinetisch labile Alkalimetall-Komplexe in Kombination hoher Aggregationszahlen. Infolge der Labilität wird der Seitenarm als 2-Vinylpyridin abgespalten. Die dimeren Formamidinate mit geringerem sterischen Anspruch des Rückgrats sind dagegen stabil und unterlaufen keiner Dehydroaminierungsreaktion. Angesichts der in Abbildung 2.55 dargestellten Ausrichtung der  $sp^2N$ -Hybridorbitale infolge der hohen sterischen Abstoßung von *t*Bu (Ph) und R' ist eine starke Repulsion der  $sp^2N$ -Hybridorbitale zu erwarten und lässt eine gewisse Labilität nachvollziehen, womöglich tritt dieser Effekt im Falle der *tert*-Butylgruppe stärker gegenüber der Phenylgruppe hervor. Gleichzeitig wird durch die Ausrichtung die Koordination von Kationen geringer Kationenladungsdichte ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) in der NEN-Chelattasche erschwert, weshalb die Koordination in der alternativen, durch die Pyridylbase eingeschlossenen Chelattasche bevorzugt wird. Um der Orbital-Orbital-Abstoßung entgegenzuwirken bilden die Alkalimetall-amidinate bevorzugt *syn-Z*-Konfigurationen aus, ggf. unter Abspaltung des Seitenarms. Die Bildung von dimeren Aggregaten mit *syn-E*-Konfiguration wird durch die Hybridorbital-Ausrichtung blockiert – lediglich die Formamidinate und Triazenide der Alkalimetalle bilden diese Modifikation im kristallinen Zustand. Infolge der dennoch hohen Neigung zur Aggregation (sterische und elektronische Absättigung) der Alkalimetallionen aufgrund der hohen Kationenoberfläche ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) bilden die Amidinate polymere Kettenstrukturen.

Auf einen Zusammenhang zwischen unerwartetem Reaktionsweg und Aggregationsverhalten schlossen auch P. C. ANDREWS und Mitarbeiter aus der Reaktion von *N*- $\alpha$ -(Methylbenzyl)allylamin ( $PhCH(CH_3)-NH-CH_2CH=CH_2$ , *N*-mba) mit Alkalimetallbasen des Lithiums, Natriums und Kaliums.<sup>[173,188–191]</sup> Sie beobachteten drei mögliche isomere Strukturen infolge einer sigmatropen Umlagerung der allylischen Einheit im Anion: das Azaallylamid  $PhCH(CH_3)-NM-CH=CHCH_3$ , stabilisiert durch bidentate Neutraldonoren, das Azaenolat  $PhC(=CH_2)-NM-C_2H_4CH_3$ , stabilisiert als Polymer mit tridentaten Neutraldonoren und das Allylamid  $PhCH(CH_3)-NM-CH_2CH=CH_2$  bei ausbleibender Umlagerung. Letztgenanntes Anion bildete labile Dimere, der Umlagerung zum azaallylischen Isomer über eine 1,3-Protonenwanderung wurde mittels theoretischer Untersuchung eine hohe Stabilisierungsenergie von  $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  zugeschrieben. Die Isomerisierung infolge der delokalisierten Allylfunktion ist demnach thermodynamisch stark favorisiert.<sup>[188,189]</sup>

Eine Übersicht der erlangten Erkenntnisse bezüglich der unterschiedlichen Reaktionsweisen der Amidine und Formamidine mit Alkalimetallbasen ist schematisch in Abbildung 2.56 dargestellt. Formamidine reagieren aufgrund der geringeren Repulsion der  $sp^2N$ -Hybridorbitale mit Alkalimetallbasen zu stabilen dimeren Aggregaten über eine „gewöhnliche“ NH-Deprotonierungsreaktion, unabhängig der Natur des Metallions (**9e**, **12c**). Die



**Abbildung 2.56:** Schematische Darstellung der kinetisch und thermodynamisch kontrollierten Reaktionswege von tridentaten Amidinaten und Formamidinaten mit Alkalimetallbasen sowie der synergetischen Einflussfaktoren aus Natur des Metallions und der Sterik des Ligandrückgrats.

Amidinate sind nach NH-Deprotonierungsreaktion dagegen labil. Infolge der Orbital-Orbital-Abstoßung werden keine dimeren Aggregate gebildet. Ihre polymeren Strukturen lassen sich kinetisch bei tiefen Temperaturen durch sekundäre Wechselwirkungen bei hohem Kationenradius stabilisieren (**9b**). Die monomeren und oligomeren Strukturen werden durch bidentate Neutraldonoren (**13a**) und geringer Elektropositivität des Metallions (**13b**) aufgrund kovalenter Bindungsanteile ebenfalls stabilisiert.

Die alternative Dehydroaminierungsreaktion im Falle hoch ionischer Bindungsverhältnisse (M = Na, K), einer hohen Orbital-Orbital-Abstoßung (R = *t*Bu, Ph) und einer ausgeprägten anionischen Ladungsdelokalisation wird thermodynamisch begünstigt (**9a**, **9c**,

**12a, 12c**). Durch die zusätzliche polarisierende Pyridylbase im Seitenarm wird die Delokalisation der negativen Ladung gefördert (vgl. Abschnitt 2.4). Aufgrund des „härteren“ und bivalenten Charakters sowie der höheren Elektronegativität der Erdalkalimetallionen lassen sich dagegen die Benzamidinate des Magnesiums, Calciums und Strontiums mit *syn-E*-Konfiguration isolieren (**5a, 6b, 7b**, vgl. Kapitel 2.2).

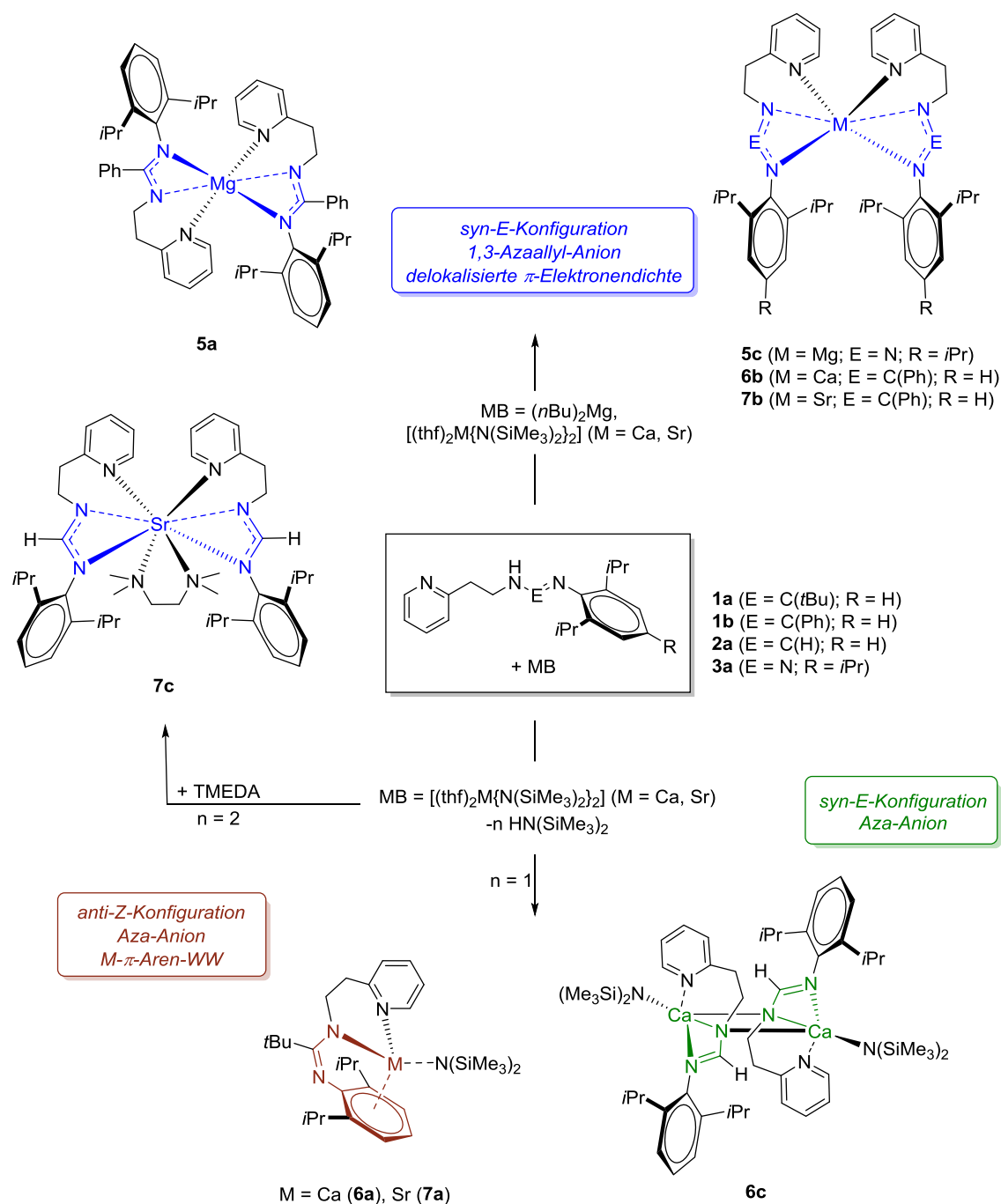


## 3 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung von s-Blockmetall-Komplexen sowie Studien zu deren Reaktivität. Von besonderem Interesse war dabei die Untersuchung des katalytischen Potentials von Calcium-Komplexen in Hydroaminierungsreaktionen, da die Bedeutung von Calciumionen als katalytisch aktive Zentren in den letzten Jahren stark zugenommen hat. Die katalytische Aktivität sollte mit homologen Strontium-Komplexen verglichen werden. Um das Koordinations- und Reaktionsverhalten nachvollziehen zu können, stand weiterhin die Synthese von homologen Magnesium- und artverwandten Kalium-, Natrium- und Lithium-Komplexen im Fokus.

Ausgangspunkt der Forschungen stellten 1,3-azaallylische Verbindungen mit zentralen NEN-Einheiten, der Amidine (NC(R)N), Formamidine (NC(H)N) und Triazene (NNN) dar, deren unterschiedliches Koordinationsverhalten in Abhängigkeit der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Rückgrats (E) studiert werden sollte. Es wurde angestrebt, sie so zu modifizieren, dass die Metallzentren sterisch abgeschirmt werden, um so eine hohe kinetische und thermische Stabilität der Komplexe zu generieren. Gleichzeitig sollte ihre Beschaffenheit so gewählt werden, dass die Komplexe dennoch reaktiv genug sind, um die potentielle Eignung von aktiven Präkatalysatoren zu festigen. Um dies zu gewährleisten, sollten asymmetrische Liganden mit sterisch anspruchsvollen Aryl- auf der einen und Pyridylethyl- bzw. Phenylethylsubstituenten auf der anderen Seite bezüglich der NEN-Einheit synthetisiert werden.

Ausgehend von bekannten Synthesen asymmetrischer Amidine wurden die neuartigen Pivalamidine *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)pivalamidin (**1a**), *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-phenylethyl)pivalamidin (**1c**), *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)pivalamidin (**1d**) und *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylpropan-2-yl)pivalamidin (**1e**) sowie das Benzamidin *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)benzamidin (**1b**) in guten bis moderaten Ausbeuten isoliert. Über eine zweistufige Synthese, die sich gleichermaßen als „Eintopf“-Variante durchführen ließ, wurden die strukturverwandten Formamidine *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)formamidin (**2a**) und *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-phenylethyl)formamidin (**2b**) dargestellt. Die Methode zur Synthese der isoelektronischen Triazene *N*-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazene (**3a**) und *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazene (**3b**) konnte erfolgreich über GRIGNARD-Reaktionen entwickelt werden.



**Abbildung 3.1:** Schematische Übersicht der stöchiometrischen Metallierungsreaktionen von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)pivalamidin (**1a**), *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)benzamidin (**1b**), *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)formamidin (**2a**) und *N*-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazen (**3a**) mit Bis(trimethylsilyl)amiden (M = Ca, Sr) und Organylen (M = Mg) der Erdalkalimetalle. Die unterschiedlichen Koordinationsmodi und Konfigurationen sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet.

Zur Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen dienten NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden die Koordinationsmodifikationen, die Bindungsmodi und die Konfigurationen ermittelt. Für die Darstellungen der entsprechenden Erdalkalimetall-Komplexe boten sich Metallierungsreaktionen mit Metall-bis(trimethylsilyl)amiden und Metallorganylen an. Um hetero-

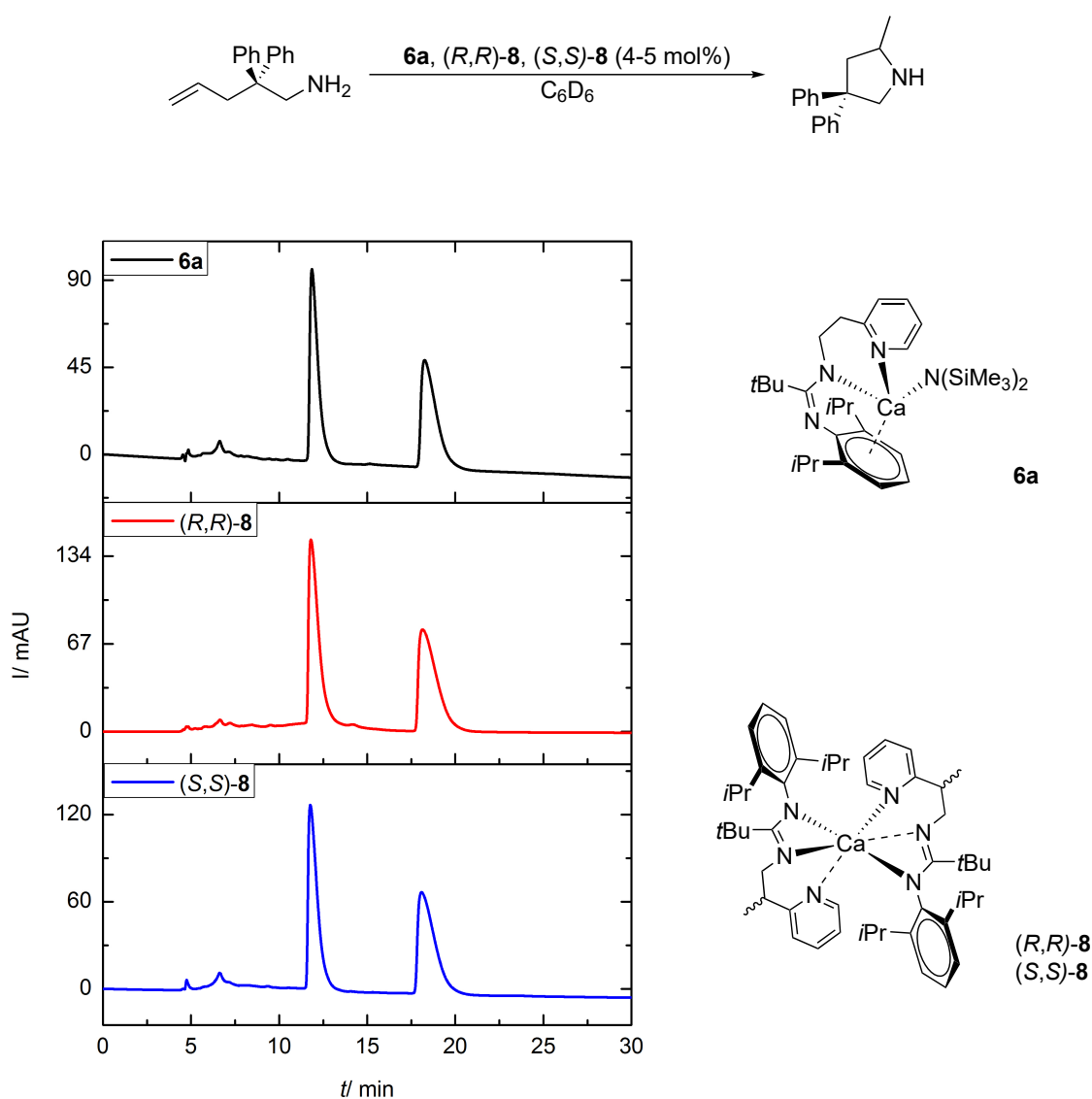
leptische Komplexstrukturen zu generieren wurden diese stöchiometrisch oder überschüssig eingesetzt. Unter Verwendung von Di-*n*-butylmagnesium als Metallierungsreagenz wurden die homoleptischen Magnesium-Komplexe **5a–c** ausnahmslos mit *syn-E*-Konfiguration der monoanionischen 1,3-azaallylischen Liganden unabhängig der sterischen und elektronischen Eigenschaften der zentralen Einheit NEN isoliert. Im Allgemeinen ist die  $\pi$ -Elektronendichte der NEN-Einheit in diesem Koordinationsmodus delokalisiert.

Eine Ausnahme bildet in vielerlei Hinsicht das Calcium-formamidinat **6c**, welches durch Metallierung des Formamidins **2a** mit  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  dargestellt wurde. Trotz *syn-E*-Konfiguration verfügt die zentrale NEN-Einheit infolge des heteroleptischen und dimeren Koordinationsmusters über eine lokalisierte  $\pi$ -Elektronendichte. Ebenfalls heteroleptische Koordinations- und monoaza-anionische Bindungsmodi, aber *anti-Z*-Konfigurationen der Liganden wurden anhand der Calcium- und Strontium-pivalamidinate **6a** und **7a** festgestellt (E = C(*t*Bu)). Ausgeprägte Metall– $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen begünstigen die Isomerie der Ether-freien Komplexverbindungen und führen zu einer hohen kinetischen und thermischen Stabilität auch im gelösten Zustand. Die Zugabe von zweizähligen Neutralliganden und die Verwendung von Benzamidinen und Formamidinen mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten im Rückgrat der zentralen Einheit (E = C(H), C(Ph)) führt aufgrund fehlender sterischer Abschirmung der Metallzentren zur kinetisch bevorzugten Bildung der homoleptischen Calcium- (**6b**) und Strontium-Komplexe **7b** und **7c** (s. Abbildung 3.1).

Aufgrund der vielversprechenden heteroleptischen Komplexstrukturen wurde das katalytische Potential der Verbindungen **6a** und **7a** in intramolekularen Cyclohydroaminierungsreaktionen getestet. Die katalytische Aktivität dieser Erdalkalimetall-Komplexe konnte am Beispiel der Cyclisierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin zu 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin gezeigt werden. Mechanistische Untersuchungen haben verdeutlicht, dass die katalytische Produktivität und Effizienz der eingesetzten Präkatalysatoren eng mit der zur Verfügung stehenden Metallionenoberfläche sowie dem resultierenden Bewegungsfreiraum der Substratmoleküle zusammenhängen. Der Elementarschritt der Insertion der ungesättigten Bindung des Substrats in die  $\sigma$ -M–N-Bindung der katalytisch aktiven Spezies wurde als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt identifiziert. Die freie Aktivierungsenthalpie des hypothetischen Übergangszustands wird dabei stark durch die Aktivierungsentropie dominiert. Im Falle des Strontium-Komplexes tritt dieser Effekt deutlicher gegenüber dem Calcium-Komplex hervor.

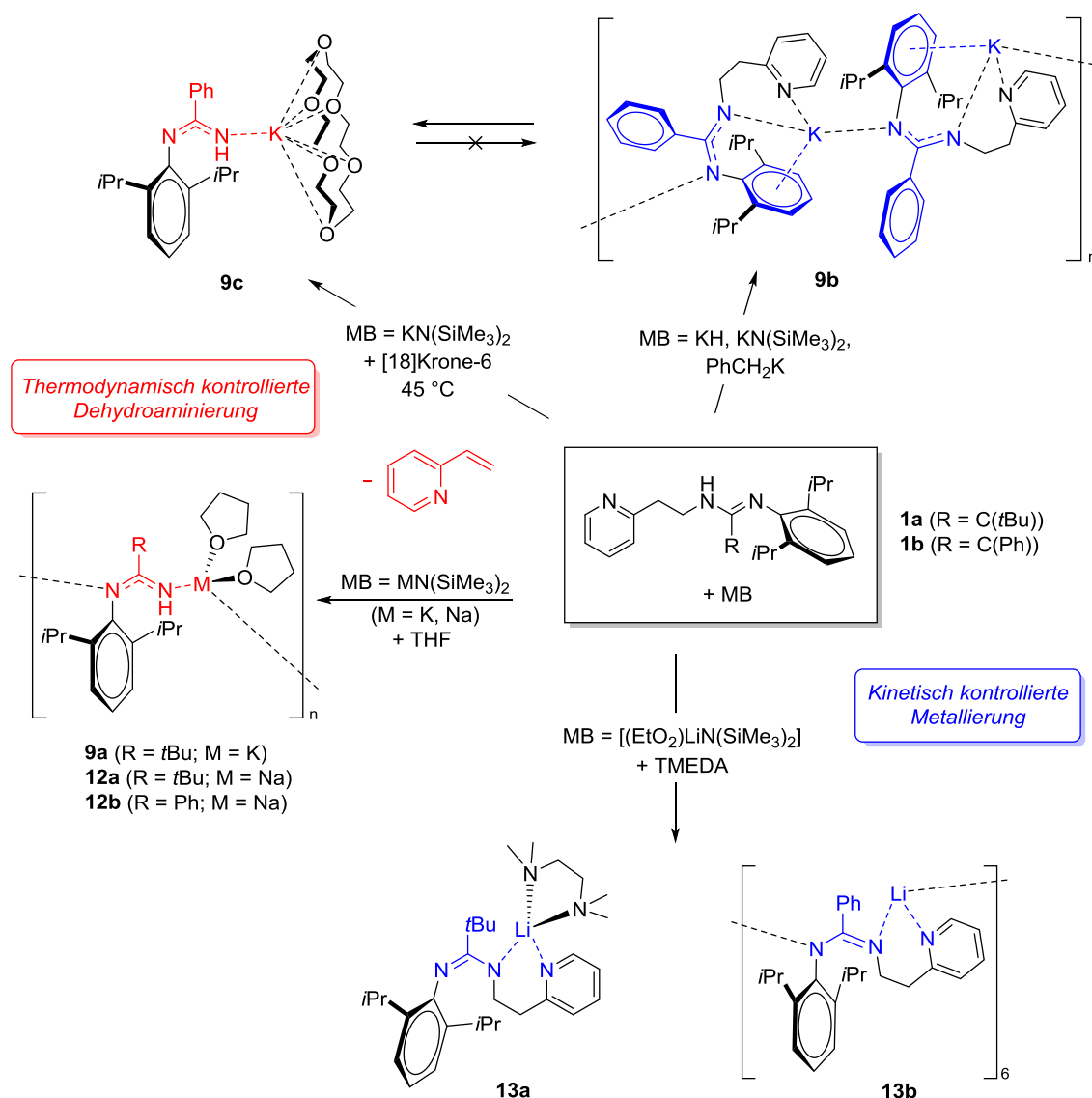
Durch Einführung eines stereogenen Zentrums wurde das modifizierte Pivalamidin *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylpropan-2-yl)pivalamidin (**1e**) isoliert und die Enantiomere konnten mittels chiraler HPLC separiert werden. Die Methylgruppe im Seitenarm der

Amidineinheit bewirkte eine Verdrillung dieser, sodass die stöchiometrische Umsetzung mit  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  zu den homoleptischen chiralen Calcium-Komplexen (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** führte. Eingesetzt als Präkatalysatoren in besagter Cyclohydroaminierungsreaktion konnte die katalytische Aktivität von (*R,R*)- und (*S,S*)-**8** dennoch bewiesen werden. Infolge der homoleptischen Strukturen wurde jedoch eine Aktivitätshemmung im Vergleich zu den heteroleptischen Vorläufern festgestellt. Weiterhin konnte anhand der verwendeten Präkatalysatoren trotz stereogener Zentren keine Stereokontrolle erlangt werden (*ee* = 0%, chirale HPLC, s. Abbildung 3.2). Dies wird gleichermaßen auf die homoleptischen Komplexstrukturen aufgrund des Verlusts der optischen Aktivität der katalytisch aktiven Spezies während der Reaktion zurückgeführt.



**Abbildung 3.2:** Intramolekulare Cyclohydroaminierungsreaktion (oben) mit den chiralen Präkatalysatoren (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** sowie **6a** (rechts im Bild). Das Enantiomerenverhältnis von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin wurde anschließend mittels chiraler HPLC bestimmt (Chromatogramme links im Bild).





**Abbildung 3.3:** Schematische Übersicht der unterschiedlichen Reaktionsweisen der tridentaten Pival- (**1a**) und Benzamidine (**1b**) mit Alkalimetallbasen von Lithium, Natrium und Kalium. Die zwei verschiedenen Reaktionswege sind farblich gekennzeichnet: die Metallierungsreaktion (blau) und die Metallierung mit anschließender Abspaltung von 2-Vinylpyridin, der Dehydroaminierungsreaktion (rot).

Analog zu den Erdalkalimetall-Komplexen wurde auch eine starke Abhängigkeit der verwendeten Kombination aus Ligandbeschaffenheit und Natur des Metallions auf die Stabilität und Struktur der Alkalimetall-Komplexe festgestellt (s. Abbildung 3.3). Die Reaktion von Pivalamidin **1a** führt unter Abspaltung von 2-Vinylpyridin zu den terminal metallierten Amidinaten [(thf)<sub>2</sub>M{Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)}]<sub>n</sub> **9a** (M = K), **10** (M = Cs) und **12a** (M = Na). Diese unerwartete Reaktivität des Pivalamidins stellte sich als unabhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels (THF, Toluol, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), von der eingesetzten Stöchiometrie (1:1, 2:1, 1:2), von der Sterik des *N*-gebundenen Aromaten (Dipp, Mes), von dem Metallionenradius (M = K, Cs, Na) sowie von der Säurestärke der verwendeten Metallbase (MN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KH) heraus. Nach Umsetzung des Benzamidins **1b** mit

$\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde ebenfalls das entsprechende terminal metallierte Natrium-amidinat **12b** isoliert. Die terminal metallierten Alkalimetall-Komplexe **9a**, **12** und **12b** weisen im kristallinen Zustand übereinstimmend polymere Kettenstrukturen mit *syn-Z*-Konfiguration der Liganden auf. Angesichts der formalen Rückreaktion der Hydroaminierung lässt sich diese Umwandlung als Alkalimetall-vermittelte *Dehydroaminierungsreaktion* beschreiben.

Nach den Umsetzungen des Benzamidins **1b** mit unterschiedlichen Basen des Kaliums ( $\text{KH}$ ,  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{PhCH}_2\text{K}$ ) konnte dagegen das labile Kalium-benzamidinat  $[\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_n$  **9b** mit intakter *N*-gebundener Pyridylethyl-Seitenkette, aber ebenfalls polymerer Modifikation isoliert werden. Tiefe Temperaturen ( $0-24^\circ\text{C}$ ) und ausgeprägte Metall- $\pi$ -Aren-Wechselwirkungen stützen die kinetische Stabilität von **9b**. Erhöhte Temperaturen fördern dagegen die thermodynamisch begünstigte C-N-Bindungsspaltung, sodass das terminal metallierte Kalium-benzamidinat **9c** als Kronenether-Addukt isoliert und strukturell aufgeklärt werden konnte. Mechanistische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass **9b** intermediär gebildet wird und die zusätzliche Pyridylbase des Seitenarms sowie stark ionische Bindungsverhältnisse die anschließende Umlagerung und Abspaltung des Seitenarms unterstützen. Eine Gleichgewichtslage zwischen **9b** und **9c** wurde nicht beobachtet.

Neben M- $\pi$ -Aren-WW führen auch weniger ionogene, primäre LEWIS-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zum Stabilitätsgewinn. Aufgrund der kovalenten Anteile der Li-N-Bindungen konnten die kinetisch stabilen Lithium-amidinate als TMEDA-Addukt (**13a**) und als cyclisches Hexamer (**13b**) nach Umsetzung der Pival- und Benzamide mit  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$  in Gegenwart von TMEDA dargestellt werden. Analog zu den terminal metallierten Amidinaten liegen die monoanionischen Liganden der Lithium-Komplexe in der *syn-Z*-Konfiguration vor. Die bidentate Metallkoordination wird dabei in der alternativen, durch die Pyridylbase eingeschlossenen Chelattasche gegenüber der Verankerung in der NEN-Einheit bevorzugt.

Die Komplexverbindung **9b** bildet mit *anti*-angeordneten Benzamidinaten eine Besonderheit unter den Alkalimetall-amidinaten.

Die Kalium- und Natrium-Komplexe der Formamide (**9e**, **9f**, **12c** und **12d**) und des isoelektronischen Triazens **9g** ließen sich gleichermaßen über Metallierungsreaktionen darstellen (s. Abbildung 3.4). Im Gegensatz zu den Amidinaten bilden sie übereinstimmend kinetisch stabile dimere Komplexmodifikationen mit *syn-E*-Konfiguration der ungespaltenen monoanionischen 1,3-azaallylischen Liganden. Divergierend zu den Magnesium-Komplexen wird jedoch nur teilweise eine Delokalisation der  $\pi$ -Bindung in NEN festgestellt. Die isoelektronischen Formamide **2a** und **2b** führen zu isotypen Kalium-Komplexen **9e** und **9f**.



durch das Ausmaß der Metall-Ligand-Wechselwirkungen beeinträchtigt. Durch die C<sub>2</sub>-verbrückte Pyridylbase konnte weitestgehend eine tridentate Koordination generiert werden. Kombiniert mit der sterischen Abschirmung der Metallzentren durch N-gebundene Arylsubstituenten konnte eine Vielzahl von sekundären Wechselwirkungen in Form von M- $\pi$ -Aren-WW oder M- $\sigma$ -H-C-WW erzwungen werden. Infolge der daraus resultierenden kinetischen Stabilisierung konnte das SCHLENK-analoge Gleichgewicht unterbunden werden.

Dies scheint die Bedingung für stereokontrollierte Reaktionsführungen sein. Dennoch wirkt sich die hohe sterische Abschirmung der Metallzentren negativ auf die katalytische Effizienz infolge einer geringen Anzahl reaktiver Stöße in Komplex-katalysierten Cyclohydroaminierungsreaktionen aus. Der Schlüssel für stereokontrollierte und effiziente Hydroaminierungen liegt demnach im genauen Einstellen der Flexibilität und der kinetischen Stabilität der Komplexverbindungen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

Alle aufgeführten Arbeitsschritte zur Synthese von Metallkomplexen wurden unter Stickstoffatmosphäre mittels Standard-SCHLENK-Technik unter Verwendung sauerstofffreier und absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. THF, Toluol und *n*-Pentan wurden über KOH vorgetrocknet, mit Stickstoff gesättigt und über Natrium und Benzophenon destilliert. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, [D<sub>8</sub>]Toluol und [D<sub>8</sub>]THF wurden über Natrium, CDCl<sub>3</sub> wurde über CaH<sub>2</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden anschließend destilliert und mit Stickstoff gesättigt.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 M (0.02–0.045 mm Korngröße) der Firma *Roth* verwendet und der Verlauf mittels Dünnschichtchromatographie unter Verwendung von Silica-beschichteten Aluminium-Platten (F<sub>254</sub>, *Merck*; 254 nm, 365 nm) verfolgt. Für präparative und analytische Trennungen mittels HPLC wurde eine Anlage der Firma *Varian* verwendet. Zur Detektion diente ein UV/Vis-Detektor (ProStar 335) und die verwendeten Trennsäulen stammten von der Firma *Chiral Technologies Europe*. Die Lösungsmittel (HPLC gradient grade) wurden von der Firma *Roth* bezogen. Sämtliche Chemikalien stammten handelsüblich von gewerblichen Anbietern (*Fluka*, *Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Roth Merck TCI GmbH*, *Fluorochem* und *abcr GmbH*). Alle verwendeten Amine (inkl. 2-Vinylpyridin) wurden über CaH<sub>2</sub> getrocknet und vor Gebrauch destilliert – mit Ausnahme von TMEDA, welches über CaH<sub>2</sub> refluxiert und mehrfach destilliert wurde.

Die NMR-Spektren wurden an Avance 250 MHz-, 300 MHz-, 400 MHz-, bzw. 600 MHz-Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren sind auf TMS (Trimethylsilan) als externen Standard bezogen und die chemischen Verschiebungen wurden auf das Restprotonen-Signal des verwendeten Lösungsmittels referenziert und sind in ppm angegeben. Für die <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurde LiCl als externer Standard herangezogen. Für die <sup>133</sup>Cs{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren diente CsNO<sub>3</sub> als externer Standard und die NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Programms MestReNova (*Mestrelab*) bearbeitet. Es wurden des Weiteren <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-HSQC- und <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-HMBC-Experimente zur Signal-Zuordnung hinzugezogen. Die Multiplizitäten der <sup>1</sup>H-NMR-Signale wurden als Dublett (d), Doppeldublett (dd), Dreifachdublett (ddd), Doppeltriplett (dt), Multiplett (m), Quartett (q), Singulett (s), Septett (sept) und Triplet (t) sowie durch

zugehörige Kopplungskonstanten  ${}^nJ_{A,E}$  (Kopplung zwischen den Kernen A und B über  $n$  Bindungen) gekennzeichnet. Des Weiteren wurden Massenspektren an einem SSQ710-Massenspektrometer der Firma *Finnigan* oder an einem MAT95XL-Massenspektrometer der Firma *ThermoFinnigan* aufgenommen und die gemessenen Fragmente und Molpeaks (M) in  $m/z$  (Masse pro Ladung) angegeben.

IR-Spektren wurden mit Hilfe eines ALPHA FT-IR-Spektrometers der Firma *Bruker* im MIR-Bereich von  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  gemessen und die Bandenintensitäten in stark (s, engl. strong,  $\leq 60\%$  Transmission), mittel (m, engl. medium,  $60\% < \text{Transmission} \leq 90\%$ ), schwach (w, engl. weak,  $> 90\%$  Transmission) und sehr schwach (vw, engl. very weak,  $\approx 100\%$  Transmission) unterteilt. Elementaranalysen wurden an einem Elementaranalysator Eurocvector von *Hekatech* mit Wärmeleitdetektor durchgeführt und die gefundenen (gef.) und berechneten (ber.) elementaren Massenanteile aufgeführt. Für die Ermittlung der Massenanteile diente Helium (99.9%) als Trägergas und zur Spontanverbrennung wurden Temperaturen von bis zu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  eingesetzt. Durch die Bildung von metastabilen Carbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle während des Verbrennungsprozesses, welche nur langsam zersetzt werden, wurden in einigen Fällen der im Folgenden aufgeführten Verbindungen zu geringe Kohlenstoffanteile gemessen (**6b**, **7b**, **9b**, **9e**, **9f**, **10**, **12b**, **12c** und **12d**). Schmelz- (Smp.) und Zersetzungspunkte (Zers.) wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer *Stuart* SMP3 Schmelzpunktapparatur gemessen. Die angegebenen Ausbeuten wurden nicht optimiert und beziehen sich auf die kristalline bzw. destillierte Ausbeute.

Die Intensitäts-Datensätze zur kristallographischen Strukturbestimmung wurden mit einem *Nonius Kappa* CCD-Diffraktometer aufgenommen. Es wurden dabei Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) und ein Graphitrohr-Monochromator verwendet. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert und das Phasenproblem wurde über direkte Methoden (SHELXS<sup>[192]</sup>) gelöst.<sup>[193]</sup> Mit Differenzfouriersynthese konnten die Atomlagen ermittelt werden. Das vorläufig erhaltene Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren gegen  $F_0^2$  verfeinert (SHELXL-97 und SHELXL-2014).<sup>[192]</sup> Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit Hilfe des Programms Diamond 3.2k (*Crystal Impact*) und kristallographische Daten sowie die Parameter zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen sind in Anhang B aufgeführt.

## 4.2 Synthese der Amidine

Die Imidoylchloride  $\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{Cl}$  und  $\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{Cl}$  wurden nach Literaturvorschrift ausgehend von  $\text{Dipp-NH}_2$  über  $\text{Dipp-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})t\text{Bu}$ , bzw.  $\text{Dipp-N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Ph}$

hergestellt.<sup>[51]</sup> Das Derivat Mes–N=C(*t*Bu)Cl konnte analog ausgehend von Mes–NH<sub>2</sub> erhalten werden. Sie wurden wasser- und sauerstofffrei aufbewahrt und ihre Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft.

**Dipp–N=C(*t*Bu)Cl.** Ausbeute: 11.63 g, 41.6 mmol, 91%; Sdp. 200 °C, 1.7·10<sup>-2</sup> mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400.13 MHz): δ 7.23 (m, 3H), 2.90–2.83 (m, 2H), 1.53–1.52 (m, 9H), 1.33–1.26 (m, 12H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100.61 MHz): δ 154.7, 143.3, 136.6, 124.6, 123.0, 44.0, 28.5, 23.2, 23.0.

**Dipp–N=C(Ph)Cl.** Ausbeute: 12.64 g, 42.2 mmol, 99%; Sdp. 190 °C, 1.5·10<sup>-2</sup> mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 2H), 7.65–7.55 (m, 4H), 7.32–7.30 (m, 2H), 2.89 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 144.0, 143.7, 136.9, 135.2, 132.2, 129.6, 128.7, 125.1, 123.2, 28.9, 23.5, 23.0.

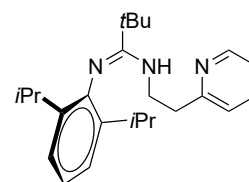
**Mes–N=C(*t*Bu)Cl.** Ausbeute: 9.86 g, 41.5 mmol, 99%. Sdp. 130 °C, 2.1·10<sup>-2</sup> mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 6.88 (s, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 1.44 (s, 9H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 155.5, 143.2, 133.3, 128.6, 126.1, 44.0, 28.7, 21.0, 17.7.

#### 4.2.1 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)pivalamidin, Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1a)

Zu einer Lösung aus NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1.18 g, 10.6 mmol) in Toluol (15 mL) wurden 2.99 g (10.6 mmol) Dipp–N=C(*t*Bu)Cl tropfenweise bei 0 °C hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 120 °C gerührt, wobei sich der entstandene gelbliche Feststoff wieder löste. Nach Abkühlen der Reaktions-



mischung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL DCM suspendiert und mit 2%iger wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung gewaschen (2 x 50 mL). Die organische Phase wurde anschließend separiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und durch fraktioniertes Kristallisieren aus *n*-Pentan wurden 2.47 g (6.8 mmol, 64%) von **1a** als hellgelbe Kristalle erhalten.

**1a.** Smp. 58–60 °C; *t*<sub>r</sub> = 12.3 min (GC-FID).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $400.13\text{ MHz}$ ):  $\delta$  8.49–8.47 (m, 1H, Py N-CH), 7.55 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH), 7.14–7.10 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 2H, Dipp *m*-CH), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 1H, Py *o*-CH), 6.90–6.87 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 5.61 (s, br, 1H, NH), 3.01–2.93 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-), 2.69–2.65 (m, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.27 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $100.62\text{ MHz}$ ):  $\delta$  159.9 (Py *i*-C), 157.4 (NC(*t*Bu)N), 149.1 (Py N-CH), 147.0 (Dipp *i*-C), 137.6 (Dipp *o*-C), 136.8 (Py *m*-C), 123.1 (Py *o*-C), 122.0 (Dipp *m*-C), 121.7 (Py *p*-C), 120.8 (Dipp *p*-C), 42.7 (N-CH<sub>2</sub>), 38.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.6 (Py-CH<sub>2</sub>-), 29.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ,  $600.15\text{ MHz}$ ):  $\delta$  8.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8\text{ Hz}$ , 1H, Py N-CH), 7.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ , 2H, Dipp *m*-CH), 7.11–7.08 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 6.91 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.5\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH), 6.52–6.50 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.40 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, Py *o*-CH), 6.11 (s, br, 1H, NH), 3.29 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.04 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6\text{ Hz}$ , 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.30 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.0\text{ Hz}$ , 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.39 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ ,  $150.91\text{ MHz}$ ):  $\delta$  160.6 (Py *i*-C), 157.2 (NC(*t*Bu)N), 149.0 (Py N-CH), 147.7 (Dipp *i*-C), 137.6 (Dipp *o*-C), 136.4 (Py *m*-C), 123.6 (Py *o*-C), 123.0 (Dipp *m*-C), 122.4 (Dipp *p*-C), 121.4 (Py *p*-C), 43.1 (N-CH<sub>2</sub>), 39.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.1 (Py-CH<sub>2</sub>-), 29.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 365 (20, [M]<sup>+</sup>), 322 (20, [C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 308 (10, [C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 244 (10, [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N]<sup>+</sup>), 229 (30, [C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>), 186 (20, [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (20, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 121 (20, [C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (60, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (20, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 57 (60, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 43 (20, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 41 (30, [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>).

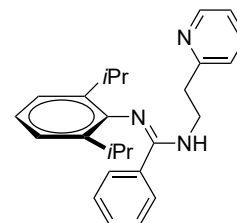
IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3324 (w), 3055 (vw), 2956 (m), 2923 (m), 2863 (m), 1653 (s), 1585 (m), 1568 (m), 1532 (m), 1469 (m), 1437 (m), 1429 (m), 1395 (w), 1380 (w), 1361 (m), 1328 (m), 1311 (m), 1288 (m), 1259 (m), 1229 (m), 1159 (w), 1095 (m), 1063 (w), 1046 (w), 1009 (m), 985 (w), 936 (w), 923 (m), 855 (w), 825 (m), 800 (m), 783 (m), 746 (m), 680 (w), 629 (w), 605 (w), 589 (w), 520 (vw), 502 (w), 436 (w), 419 (w).

EA C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub> (365.55 g/mol): ber. C 78.85, H 9.65, N 11.49; gef. C 78.20, H 9.87, N 11.14.



### 4.2.2 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)benzamidin, Dipp–N=C(Ph)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**1b**)

Die Umsetzung von Dipp–N=C(Ph)Cl (3.30 g, 11.1 mmol) mit NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1.24 g, 11.1 mmol) und anschließende Aufarbeitung erfolgten nach Vorschrift 4.2.1. Nach Kristallisation aus einer Mischung aus *n*-Pentan und Toluol (5:1) wurden 2.90 g (7.5 mmol, 68%) von **1b** als gelbe Kristalle erhalten.



Die analytischen Daten weisen auf die Koexistenz von zwei Rotameren von **1b** im Verhältnis von ca. 1:1 bei 0 °C in Lösung hin. Durch Kühlung der NMR Proben konnte die Peakbreite nur bedingt verbessert werden (die <sup>1</sup>H-NMR-Intensitäten wurden so gewählt, dass die Rotamere zusammen ein Isomer ergeben).

**1b.** Smp. 104–105 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 0 °C, 400.13 MHz): δ 8.53 (m, 0.5H, Py N–CH), 8.25 (m, 0.5H, Py N–CH), 7.61–6.86 (m, 11H, *H*<sub>ar</sub>), 5.37 (s, br, 0.5H, NH), 5.22 (s, br, 0.5H, NH), 3.95 (m, 1H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.37–3.36 (m, 1H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.24 (m, 1H, Py–CH<sub>2</sub>–), 3.13–3.07 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.74 (m, 1H, Py–CH<sub>2</sub>–), 1.17–1.16 (m, 10H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.89–0.88 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 40 °C, 100.61 MHz): δ 159.5 (Py *i*-C), 156.2 (NC(Ph)N), 149.3 (Py N–CH), 144.6 (Dipp *i*-C), 139.1 (Ph *i*-C), 136.4 (Py *m*-C), 136.0 (Dipp *o*-C), 129.2 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 128.3 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 127.9 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 123.2 (*C*<sub>ar</sub>), 122.9 (*C*<sub>ar</sub>), 121.4 (*C*<sub>ar</sub>), 42.5 (N–CH<sub>2</sub>–), 38.1 (Py–CH<sub>2</sub>–), 28.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.47 (m, 1H, Py N–CH), 7.60 (m, 1H, Py *m*-CH), 7.24–6.76 (m, 10H, *H*<sub>ar</sub>), 6.37 (s, br, 1H, NH), 3.87 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.27–3.18 (m, 2H, Py–CH<sub>2</sub>–), 3.10 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93–0.91 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 100.62 MHz): δ 161.8 (Py *i*-C), 154.9 (NC(Ph)N), 150.1 (Py N–CH), 147.6 (Dipp *i*-C), 139.0 (Dipp *o*-C), 136.8 (Py *m*-C), 133.6 (Ph *i*-C), 129.6 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 128.9 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 128.5 (Ph *C*<sub>ar</sub>), 123.9 (*C*<sub>ar</sub>), 123.8 (*C*<sub>ar</sub>), 123.1 (*C*<sub>ar</sub>), 121.9 (*C*<sub>ar</sub>), 42.3 (N–CH<sub>2</sub>–), 38.6 (Py–CH<sub>2</sub>–), 29.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (Micro-ESI pos. in MeOH): *m/z* (%) 408 (10, [M+Na]<sup>+</sup>), 386 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 281 (5, [C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 265 (10, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 264 (20, [C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N]<sup>+</sup>).

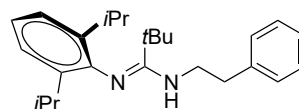
IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3238 (m), 3042 (m), 2954 (m), 2862 (m), 1624 (s), 1596 (m), 1567 (m), 1536 (s), 1489 (m), 1475 (m), 1459 (m), 1443 (m), 1419 (m), 1380 (m), 1357 (m), 1340 (m), 1314 (m), 1300 (m), 1280 (m), 1257 (m), 1246 (m), 1212 (m), 1145 (m), 1110 (w), 1055

(w), 1039 (m), 1009 (w), 993 (w), 785 (m), 774 (m), 761 (s), 696 (s), 659 (m), 618 (m), 535 (w), 497 (m), 429 (w).

EA  $C_{26}H_{31}N_3$  (385.25 g/mol): ber. C 81.00, H 8.10, N 10.90; gef. C 81.02, H 8.28, N 10.36.

#### 4.2.3 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-phenylethyl)pivalamidin, Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Ph (**1c**)

Die Umsetzung von Dipp–N=C(*t*Bu)Cl (2.30 g, 8.2 mmol) mit NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Ph (0.99 g, 8.2 mmol) und anschließende Aufarbeitung erfolgten nach Vorschrift 4.2.1. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurden 2.79 g (7.6 mmol, 93%) eines gelblichen Öls erhalten.



**1c.** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, 250.13 MHz): δ 7.19–7.16 (m, 2H, Dipp *m*-CH), 7.12–6.99 (m, 4H, Ph *p*-CH, Dipp *p*-CH, Ph *o*-CH), 6.81–6.78 (m, 2H, Ph *m*-CH), 4.07 (t, br, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.9 Hz, 1H, NH), 3.21 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (q, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, N–CH<sub>2</sub>–), 2.16 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>–), 1.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, 62.90 MHz): δ 156.6 (NC(*t*Bu)N), 147.0 (Dipp *i*-C), 138.9 (Ph *i*-C), 137.5 (Dipp *o*-C), 128.9 (Ph *o*-C, Ph *m*-C), 126.8 (Ph *p*-C), 122.6 (Dipp *m*-C), 121.7 (Dipp *p*-C), 44.2 (N–CH<sub>2</sub>–), 38.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.7 (Ph–CH<sub>2</sub>–), 29.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 364 (20, [M]<sup>+</sup>), 321 (40, [M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 217 (30, [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>), 186 (10, [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (5, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 121 (20, [C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 105 (20, [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 91 (30, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 77 (10, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 57 (5, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 28 (90, [CH<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3436 (w), 3060 (w), 3025 (w), 2955 (m), 2865 (m), 1654 (s), 1586 (m), 1508 (s), 1496 (m), 1454 (m), 1429 (s), 1394 (m), 1379 (m), 1359 (m), 1277 (m), 1258 (m), 1217 (m), 1158 (m), 1108 (m), 1083 (m), 1060 (m), 1042 (m), 1029 (m), 933 (m), 881 (m), 799 (m), 787 (m), 744 (s), 699 (s), 621 (vw), 575 (vw), 549 (vw), 495 (w).

EA  $C_{25}H_{36}N_2$  (364.29 g/mol): ber. C 82.36, H 9.95, N 7.68; gef. C 82.51, H 10.07, N 7.72.

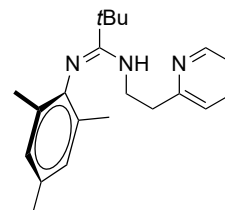
#### 4.2.4 Synthese von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)pivalamidin, Mes–N=C(*t*Bu)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**1d**)

Die Umsetzung von Mes–N=C(*t*Bu)Cl (3.32 g, 14.0 mmol) mit NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1.71 g, 14.0 mmol) und anschließende Aufarbeitung erfolgten nach Vorschrift 4.2.1. Durch fraktioniertes Kristallisieren aus *n*-Pentan bei –20 °C wurden 2.10 g (6.5 mmol, 46%) von **1d**

als gelbe Kristalle erhalten.

**1d.** Smp. 31–33 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.48 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, Py N-CH), 7.57 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Py *m*-CH), 7.14–7.11 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Py *o*-CH), 6.71 (s, 2H, Mes *m*-CH), 5.50 (s, br, 1H, NH), 2.92 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 2.22 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 159.9 (Py *i*-C), 159.1 (NC(*t*Bu)N), 149.1 (Py N-CH), 145.9 (Mes *i*-C), 136.8 (Py *m*-C), 129.6 (Mes *p*-C), 127.8 (Mes *m*-C), 127.6 (Mes *o*-C), 123.2 (Py *o*-C), 121.7 (Py *p*-C), 42.6 (N-CH<sub>2</sub>-), 38.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.7 (Py-CH<sub>2</sub>-), 29.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.9 (*p*-CH<sub>3</sub>), 18.5 (*o*-CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.25 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, Py N-CH), 6.92 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 1H, Py *m*-CH), 6.87 (s, 2H, Mes *m*-CH), 6.54–6.51 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.39 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Py *o*-CH), 5.92 (s, br, 1H, NH), 2.98 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.33 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 2.29 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 160.6 (Py *i*-C), 158.5 (NC(*t*Bu)N), 149.0 (Py N-CH), 147.3 (Mes *i*-C), 136.3 (Py *m*-C), 129.1 (Mes *p*-C), 128.3 (Mes *m*-C), 127.3 (Mes *o*-C), 123.1 (Py *o*-C), 121.4 (Py *p*-C), 43.0 (N-CH<sub>2</sub>-), 39.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.2 (Py-CH<sub>2</sub>-), 29.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 18.9 (*o*-CH<sub>3</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 323 (100, [M]<sup>+</sup>), 308 (75, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 266 (30, [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 219 (10, [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 215 (100, [C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 203 (70, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 186 (30, [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 161 (25, [C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (55, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 135 (20, [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 119 (30, [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (40, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (30, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 78 (40, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 65 (10, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 57 (40, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 41 (30, [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 29 (15, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3359 (w), 3041 (w), 2960 (m), 2927 (m), 2904 (m), 2866 (w), 1648 (s), 1606 (m), 1593 (m), 1568 (m), 1524 (s), 1474 (s), 1435 (m), 1393 (m), 1363 (m), 1336 (w), 1311 (m), 1290 (m), 1246 (m), 1232 (m), 1178 (w), 1152 (m), 1050 (w), 1036 (w), 1001 (w), 922 (m), 868 (m), 856 (m), 787 (w), 766 (m), 751 (m), 727 (m), 629 (w), 584 (m).

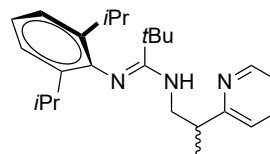
EA C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub> (323.24 g/mol): ber. C 77.97, H 9.04, N 12.99; gef. C 77.70, H 8.94, N 12.94.

#### 4.2.5 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylpropan-2-yl)pivalamidin, Dipp–N=C(*t*Bu)–N(H)–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH–Py (**1e**)

Die Umsetzung von Dipp–N=C(*t*Bu)Cl (0.82 g, 2.9 mmol) mit racemischem NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH–Py (0.40 g, 2.9 mmol) und anschließende Aufarbeitung erfolgten nach Vorschrift 4.2.1.

Durch fraktioniertes Kristallisieren aus einer Mischung aus Toluol und *n*-Pentan (1:1) wurden 0.61 g (1.6 mmol, 55%)

von **1e** als farbloses Öl erhalten. Die Racemattrennung erfolgte mittels chiraler HPLC (Chiralpak<sup>®</sup> IA, *n*-Hexan/EtOH 99.98:0.02, 0.1% add. DEA, 1 mL/min, 254 nm). Die absolute Konfiguration wurde durch Komplexierung und anschließender Kristallisation ermittelt (s. Abschnitt 4.6.1).



(*R*)-**1e**.  $t_r = 6.62$  min (HPLC);  $[\alpha]_D^{21} = -49.2^\circ$ , 1.26 g/L in DCM.

(*S*)-**1e**.  $t_r = 8.20$  min (HPLC);  $[\alpha]_D^{21} = 43.4^\circ$ , 1.48 g/L in DCM.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 600.15 MHz):  $\delta$  8.49 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py N–CH), 7.58 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py *m*-CH), 7.13–7.11 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.99–6.96 (m, 3H, Dipp *m*-CH, Py *o*-CH), 6.88 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 5.40 (s, br, 1H, NH), 2.97 (sept, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89–2.82 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 2.79–2.75 (m, 1H, Py–CHCH<sub>3</sub>), 1.22 (s, br, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17–1.13 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 3H, Py–CHCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 150.93 MHz):  $\delta$  163.9 (Py *i*-C), 157.3 (NC(*t*Bu)N), 149.0 (Py N–CH), 146.9 (Dipp *i*-C), 137.7 (Dipp *o*-C), 137.4 (Dipp *o*-C), 136.8 (Py *m*-C), 122.1 (Dipp *m*-C), 121.9 (Py *o*-C), 121.8 (Py *p*-C), 120.8 (Dipp *p*-C), 48.4 (N–CH<sub>2</sub>–), 41.3 (Py–CHCH<sub>3</sub>), 38.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.9 (Py–CHCH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  8.27–8.25 (m, 1H, Py N–CH), 7.18–7.17 (m, 2H, Dipp *m*-CH), 7.10–7.06 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 6.96 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py *m*-CH), 6.54–6.51 (m, 2H, Py *p*-CH, Py *o*-CH), 5.88 (s, br, 1H, NH), 3.32–3.23 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.06–3.02 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 2.52–2.48 (m, 1H, Py–CHCH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34–1.29 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 3H, Py–CHCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  164.4 (Py *i*-C), 157.2 (NC(*t*Bu)N), 149.1 (Py N–CH), 147.6 (Dipp *i*-C), 137.8 (Dipp *o*-C), 137.4 (Dipp *o*-C), 136.5 (Py *m*-C), 122.4 (Py *o*-C), 122.1 (Dipp *m*-C), 121.6 (Dipp *p*-C), 121.5 (Py *p*-C), 48.7 (N–CH<sub>2</sub>–), 41.0 (Py–CHCH<sub>3</sub>), 39.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.0 (Py–CHCH<sub>3</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 379 (100,  $[M]^+$ ), 336 (30,  $[M - C_3H_7]^+$ ), 322 (10,  $[M - C_3H_7-CH_3]^+$ );  $[M - C_4H_9]^+$ ), 289 (20,  $[M - 2xC_3H_7]^+$ ), 261 (5,  $[C_{17}H_{29}N_2]^+$ ), 244 (20,  $[C_{16}H_{24}N_2]^+$ ), 229 (30,  $[C_{15}H_{21}N_2]^+$ ), 217 (20,  $[C_{14}H_{21}N_2]^+$ ), 204 (15,  $[C_{13}H_{20}N_2]^+$ ), 186 (10,  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ), 146 (5,  $[C_9H_{10}N_2]^+$ ;  $[C_{10}H_{12}N]^+$ ), 120 (5,  $[C_8H_{10}N]^+$ ), 106 (5,  $[C_7H_8N]^+$ ), 57 (5,  $[C_4H_9]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (vw), 3058 (vw), 2958 (m) 2867 (m), 1685 (m), 1651 (m), 1618 (s), 1590 (m), 1570 (m), 1519 (m), 1474 (m), 1463 (m), 1433 (m), 1394 (m), 1377 (m), 1363 (m), 1329 (m), 1299 (m), 1258 (m), 1221 (m), 1199 (m), 1169 (m), 1125 (m), 1055 (m), 1044 (m), 993 (m), 957 (w), 935 (w), 901 (w), 883 (w), 858 (w), 827 (m), 786 (m), 747 (s), 717 (m), 681 (w), 626 (w), 598 (w), 564 (m), 544 (w), 516 (w), 484 (w), 465 (w).

EA  $C_{25}H_{37}N_3$  (379.59 g/mol): ber. C 79.10, H 9.83, N 11.07; gef. C 78.82, H 9.92, N 10.82.

### 4.3 Synthese der Formamide - Allgemeine Synthesevorschrift

#### 4.3.1 Formamidin-Synthese - Methode I

Dipp-NH<sub>2</sub> (4.00 g, 22.6 mmol), 3.34 g Triethylorthoformiat (22.6 mmol) und 0.1 mL Essigsäure wurden eine Stunde bei 140 °C gerührt, bis ca. 2.6 mL Ethanol abgeschieden wurden. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurden 2.76 g (22.6 mmol) NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py, bzw. 2.73 g (22.6 mmol) NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph hinzugefügt und das Gemisch drei Stunden bei 140 °C gerührt, bis kein weiterer Ethanol abgeschieden wurden. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Rückstand mit kaltem *n*-Heptan (10 mL) gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und anschließend durch Kristallisation aufgereinigt.

#### 4.3.2 Formamidin-Synthese - Methode II

Das Formimidat Dipp-N=C(H)OEt wurde nach Literaturvorschrift ausgehend von Dipp-NH<sub>2</sub> und Triethylorthoformiat hergestellt, wasser- und sauerstofffrei aufbewahrt und die Reinheit mittels NMR-Spektroskopie überprüft.<sup>[74]</sup>

Die äquimolare Mischung aus Dipp-N=C(H)OEt und NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py sowie katalytische Mengen konzentrierter Salzsäure wurden 2-24 h bei 140 °C gerührt, bis die entsprechende Menge an Ethanol abgeschieden wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand umkristallisiert.

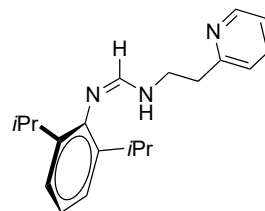
**Dipp-N=C(H)OEt.** Ausbeute: 12.81 g, 54.9 mmol, 97%; Sdp. 105 °C, 8.5·10<sup>-2</sup> mbar.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, 250.13 MHz):  $\delta$  7.61 (s, 1H), 7.25 (m, 3H), 4.56 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H), 3.18 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H), 1.59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 3H), 1.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $27^\circ\text{C}$ , 62.90 MHz):  $\delta$  154.0, 139.5, 123.8, 123.0, 62.0, 28.0, 23.6, 14.5.

### 4.3.3 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)formamidin, Dipp–N=C(H)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**2a**)

Nach Synthesemethode I (Vorschrift 4.3.1) und Kristallisieren aus einem Gemisch aus Ethylacetat und *n*-Heptan (1:9) wurden 2.48 g (8.0 mmol, 35%) von **2a** erhalten. Die alternative Methode (Vorschrift 4.3.2) führte zu 1.23 g (4.0 mmol 29%) von **2a**, ausgehend von 3.17 g (13.6 mmol) Dipp–N=C(H)OEt und 1.66 g (13.6 mmol) NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py und nach Kristallisation aus



einer Mischung aus Petrolether und Ethylacetat (7:3). Die analytischen Daten weisen auf die Koexistenz von zwei isomeren Strukturen von **2a** in Lösung bei Raumtemperatur im Verhältnis von ca. 4:1 hin (zu Gunsten der Übersicht sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Isomers mit geringerem Anteil im Folgenden nicht aufgeführt).

**2a.** Smp.  $75^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.4\text{ Hz}$ , 1H, Py N–CH), 7.63 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH), 7.23–7.21 (m, 2H, Py *o*-CH, NC(H)N), 7.18–7.15 (m, 1H, Py *p*-CH), 7.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 2H, Dipp *m*-CH), 7.01–6.98 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 5.21 (s, br, 1H, NH), 3.85 (s, br, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.14–3.08 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Py–CH<sub>2</sub>–), 1.15 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 100.61 MHz):  $\delta$  159.8 (Py *i*-C), 149.5 (Py N–CH), 148.8 (NC(H)N), 147.7 (Dipp *i*-C), 140.5 (Dipp *o*-C), 139.3 (Dipp *o*-C), 136.7 (Py *m*-C), 123.7 (Py *o*-C), 123.3 (Dipp *p*-C), 122.8 (Dipp *m*-C), 121.7 (Py *p*-C), 40.7 (N–CH<sub>2</sub>–), 37.7 (Py–CH<sub>2</sub>–), 27.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.7\text{ Hz}$ , 1H, Py N–CH), 7.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2\text{ Hz}$ , 2H Dipp *m*-CH), 7.14–7.10 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 7.04–6.93 (m, 1H, Py *m*-CH), 6.90 (s, 1H, NC(H)N), 6.74 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6\text{ Hz}$ , 1H, Py *o*-CH), 6.61–6.52 (m, 1H, Py *p*-CH), 4.66 (s, br, 1H, NH), 3.81 (s, br, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.37–3.33 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.02–2.93 (m, 2H, Py–CH<sub>2</sub>–), 1.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 100.61 MHz):  $\delta$  160.4 (Py *i*-C), 149.5 (Py N–CH), 149.3 (NC(H)N), 140.3 (Dipp *i*-C), 136.1 (Py *m*-CH), 136.1 (Py *m*-CH), 132.3 (Dipp *o*-C), 123.4 (Py *o*-CH), 123.4 (Py *o*-C), 123.2 (Dipp *m*-C), 123.1 (Dipp *p*-C), 121.3 (Py *p*-C), 40.4 (N–CH<sub>2</sub>–), 37.1 (Py–CH<sub>2</sub>–), 28.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

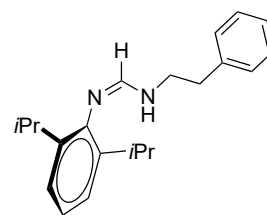
MS (DEI):  $m/z$  (%) 309 (40,  $[M]^+$ ), 266 (10,  $[C_{17}H_{20}N_3]^+$ ), 203 (10,  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ), 186 (15,  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{16}N]^+$ ), 172 (15,  $[C_{11}H_{10}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{16}]^+$ ), 158 (15,  $[C_{10}H_{10}N_2]^+$ ;  $[C_{11}H_{12}N]^+$ ), 146 (25,  $[C_{11}H_{14}]^+$ ;  $[C_{10}H_{12}N]^+$ ), 130 (20,  $[C_{10}H_{10}]^+$ ;  $[C_9H_8N]^+$ ), 106 (80,  $[C_7H_8N]^+$ ), 93 (100,  $[C_6H_7N]^+$ ), 78 (20,  $[C_5H_4N]^+$ ), 65 (15,  $[C_5H_5]^+$ ), 43 (20,  $[C_3H_7]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 33205 (w), 3050 (w), 2960 (m), 2929 (m), 2867 (m), 1659 (s), 1628 (s), 1584 (s), 1566 (m), 1460 (s), 1430 (s), 1394 (m), 1380 (m), 1361 (m), 1316 (m), 1257 (s), 1235 (m), 1220 (m), 1186 (m), 1157 (s), 1107 (m), 1096 (m), 1076 (m), 1051 (m), 1024 (m), 986 (s), 936 (w), 845 (m), 822 (m), 807 (m), 795 (m), 783 (s), 770 (s), 748 (s), 701 (m), 662 (m), 630 (m), 604 (m), 534 (w), 504 (m), 435 (m).

EA  $C_{20}H_{27}N_3$  (309.45 g/mol): ber. C 77.63, H 8.79, N 13.58; gef. C 77.63, H 8.79, N 13.78.

#### 4.3.4 Synthese von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-phenylethyl)formamidin, Dipp–N=C(H)–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Ph (**2b**)

Nach Synthesemethode I (Vorschrift 4.3.1) und Kristallisieren aus Ethanol wurden 2.65 g (8.9 mmol, 39%) von **2b** als farblose Kristalle erhalten. Die alternative Methode (Vorschrift 4.3.2) führte zu 2.08 g (6.7 mmol 58%) von **2b** nach Kristallisation aus Toluol, ausgehend von 2.71 g (11.6 mmol) Dipp–N=C(H)OEt und 1.41 g (13.6 mmol)  $NH_2C_2H_4-Ph$ .



**2b.** Smp. 121 °C.

$^1H$ -NMR ( $[D_8]$ THF, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.26–7.25 (m, 4H, Ph *o-CH*, Ph *m-CH*), 7.20 (s, br, 1H, NC(H)N), 7.18–7.13 (m, 1H, Ph *p-CH*), 6.98 (d,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 2H, Dipp *m-CH*), 6.85 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6$  Hz, 1H, Dipp *p-CH*), 6.09 (s, br, NH), 3.65–3.62 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.17 (sept,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.96 (t,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 2H, Ph–CH<sub>2</sub>–), 1.14 (d,  $^3J_{H,H} = 7.2$  Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $[D_8]$ THF, 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  150.2 (NC(H)N, Dipp *i-C*), 141.2 (Ph *i-C*), 140.7 (Dipp *o-C*), 129.8 (Ph *o-C*), 129.2 (Ph *m-C*), 126.9 (Ph *p-C*), 123.2 (Dipp *m-C*), 122.9 (Dipp *p-C*), 43.0 (N–CH<sub>2</sub>–), 36.8 (Ph–CH<sub>2</sub>–), 28.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

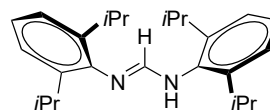
MS (DEI):  $m/z$  (%) 308 (40,  $[M]^+$ ), 265 (25,  $[C_{18}H_{21}N_2]^+$ ), 203 (10,  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ), 188 (80,  $[C_{12}H_{16}N_2]^+$ ), 172 (15,  $[C_{11}H_{12}N_2]^+$ ), 161 (45,  $[C_{10}H_{13}N_2]^+$ ;  $[C_{11}H_{15}N]^+$ ), 146 (25,  $[C_{11}H_{14}]^+$ ;  $[C_{10}H_{12}N]^+$ ), 130 (20,  $[C_{10}H_{10}]^+$ ;  $[C_9H_8N]^+$ ), 104 (20,  $[C_8H_8]^+$ ;  $[C_7H_6N]^+$ ), 91 (100,  $[C_7H_7]^+$ ;  $[C_6H_5N]^+$ ), 78 (5,  $[C_6H_6]^+$ ), 65 (5,  $[C_5H_5]^+$ ), 39 (10,  $[C_3H_3]^+$ ), 29 (20,  $[C_2H_5]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3203 (w), 3058 (w), 3027 (w), 2957 (m), 2928 (m), 2866 (m), 1661 (s), 1629 (m), 1603 (m), 1584 (m), 1495 (w), 1479 (w), 1461 (m), 1452 (m), 1428 (m), 1398 (m), 1381 (m), 1362 (m), 1324 (w), 1306 (w), 1256 (m), 1235 (m), 1187 (m), 1157 (m), 1070 (w), 1057 (w), 1028 (w), 991 (m), 935 (w), 831 (w), 793 (m), 779 (m), 769 (m), 746 (s), 701 (s), 662 (m).

EA  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (308.46 g/mol): ber. C 81.77, H 9.15, N 9.08; gef. C 81.64, H 9.12, N 9.09.

### 4.3.5 Dipp–N=C(H)–N(H)–Dipp (2c)

Als Nebenprodukt bei den Synthesen nach Methode I (Vorschrift 4.3.1) und Methode II (4.3.2) von **2a** und **2b** konnte aus der Waschlösung, bzw. der Mutterlauge **2c** als farbloser Feststoff isoliert werden. Ausbeuten: 12-24%.



**2c.** Smp. 160–166 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.15–7.08 (m, 7H, *o-CH*, *p-CH*,  $\text{NC(H)N}$ ), 5.57 (s, br, 0.2H, *NH*), 3.34–3.30 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.05–2.95 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  145.9 ( $\text{NC(H)N}$ ), 142.5 (Dipp *i-C*), 139.2 (Dipp *o-C*), 128.4 (Dipp *o-C*), 123.1 (Dipp *m-C*), 28.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 364 (10,  $[\text{M}]^+$ ), 321 (10,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 309 (70,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2]^+$ ), 266 (25,  $[\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2]^+$ ), 230 (40,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$ ), 203 (80,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ ), 188 (65,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}]^+$ ), 177 (100,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}]^+$ ), 162 (50,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}]^+$ ), 146 (80,  $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}]^+$ ;  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}]^+$ ), 106 (100,  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ ), 78 (20,  $[\text{C}_6\text{H}_6]^+$ ), 65 (10,  $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ ), 43 (10,  $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3026 (vw), 3049 (vw), 2959 (m), 2926 (m), 2865 (m), 1711 (vw), 1661 (s), 1629 (m), 1584 (m), 1567 (m), 1458 (m), 1433 (m), 1396 (m), 1381 (m), 1361 (m), 1332 (m), 1295 (m), 1256 (m), 1235 (m), 1186 (m), 1157 (m), 1107 (w), 1096 (m), 1076 (w), 1055 (w), 1013 (w), 986 (m), 935 (w), 823 (w), 796 (m), 783 (m), 768 (m), 701 (w), 673 (w), 506 (w), 435 (w).

EA  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_2$  (364.58 g/mol): ber. C 82.36, H 9.95, N 7.68; gef. C 82.28, H 9.96, N 7.79.

## 4.4 Synthese der Triazene

Die Synthese des Tosylats  $\text{TsC}_2\text{H}_4\text{-Py}$  ausgehend von  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{-Py}$  und anschließende Umsetzung mit  $\text{NaN}_3$  zum Azid  $\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}$  wurden nach Literaturvorschrift durchgeführt.<sup>[194]</sup> Nach Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie ( $\text{EtOAc}/n\text{-Hexan}$  2:1  $\rightarrow$  1:0)



wurde  $\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}$  als gelbes Öl erhalten und die Reinheit wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie überprüft.

**$\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{-Py}$ .** Ausbeute: 6.49 g, 43.8 mmol, 60%;  $R_f$  (EtOAc/*n*-Hexan 2:1,  $\text{SiO}_2$ ) = 0.67.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  8.54–8.52 (m, 1H), 7.60 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 1H), 7.17 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H), 7.15–7.12 (m, 1H), 3.69 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H), 3.03 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  158.1, 149.6, 136.6, 123.6, 121.9, 50.7, 37.5.

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3050 (vw), 3010 (vw), 2926 (w), 2089 (s), 1735 (w), 1675 (w), 1591 (m), 1569 (m), 1473 (m), 1435 (m), 1261 (m), 1217 (m), 1147 (m), 1099 (m), 1049 (m), 993 (m), 938 (m), 910 (m), 868 (m), 813 (m), 751 (s), 664 (m), 626 (m), 596 (m), 581 (m), 554 (m), 502 (m).

### Grignard-Verbindungen **TrippMgBr(thf)<sub>2</sub>** und **MesMgBr(thf)<sub>2</sub>**

Eine Suspension aus 570 mg Mg und 140 mg  $\text{Mg}^*$  (29.2 mmol) in 50 mL THF und unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde langsam mit ArBr (19.7 mmol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach Start der Reaktion wurde die Mischung 9 h unter Rückfluss und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Volumen auf 10 mL eingengt und die Grignard-Verbindung mit *n*-Pentan gefällt. Der Feststoff wurde abdekantiert, mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 5 mL), anschließend im Hochvakuum getrocknet und der THF-Gehalt mittels NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Grignard-Verbindungen wurden als Lösung in THF aufbewahrt und der Mg-Gehalt durch komplexometrische Titration mit EDTA (0.01 N) gegen Erio T bestimmt.

**TrippMgBr(thf)<sub>2</sub>.** Ausbeute: 6.57 g, 14.6 mmol, 74%;  $c = 0.90$  M (in THF).

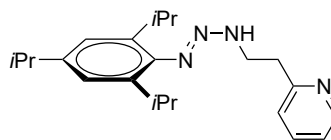
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, 250.13 MHz):  $\delta$  7.19 (s, 2H), 3.77–3.71 (m, 8H, thf), 3.24–3.08 (m, 2H), 3.05 (m, 1H), 1.52 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 12H), 1.41 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 6H), 1.35–1.30 (m, 8H, thf).

**MesMgBr(thf)<sub>2</sub>.** Ausbeute: 10.31 g, 28.1 mmol, 77%;  $c = 0.74$  M (in THF).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.00 (s, br, 2H), 3.68 (s, br, 8H, thf), 2.64 (s, br, 6H), 2.34 (s, br, 3H), 1.14–1.10 (m, 8H, thf).

#### 4.4.1 Synthese von *N*-(2,4,6-Triisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazen, Tripp–N=N–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**3a**)

Tropfenweise wurden zu einer Lösung aus N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1.89 g, 12.8 mmol) in THF (40 mL) 17 mL TrippMgBr(thf)<sub>2</sub> (15.3 mmol, 0.90 M in THF) bei 0 °C unter Rühren hinzugefügt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die rötliche Lösung vorsichtig mit demineral. Wasser (100 mL) abgelöscht und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (50 mL). Die organische Phase wurde gesammelt, mit demineral. Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Hochvakuum entfernt und Kristallisieren aus *n*-Pentan bei –20 °C führten zu 1.92 g (5.4 mmol, 43%) **3a** als farblose Kristalle, welche unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt wurden.



**3a.** Smp. 62–63 °C, Zers. > 70 °C (N<sub>2</sub> ↑).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.36–8.35 (m, 1H, Py N–CH), 8.29 (s, br, 1H, NH), 7.18 (s, 2H, Tripp *m*-CH), 6.98 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.7 Hz, 1H, Py *m*-CH), 6.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1H, Py *o*-CH), 6.58–6.55 (m, 2H, Py *p*-CH), 3.99 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.36–3.33 (m, 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91–2.84 (m, 3H, Py–CH<sub>2</sub>–, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.30–1.27 (m, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 160.0 (Py *i*-C), 149.7 (Py N–CH), 146.3 (Tripp *i*-C), 143.6 (Tripp *p*-C), 140.6 (Tripp *o*-C), 136.0 (Py *m*-C), 123.2 (Py *o*-C), 121.4 (Tripp *m*-C), 121.3 (Py *p*-C), 43.1 (N–CH<sub>2</sub>–), 34.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.6 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 353 (5, [M]<sup>+</sup>), 324 (5, [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 309 (5, [M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 281 (10, [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 246 (5, [C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N]<sup>+</sup>), 232 (20, [C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 218 (100, [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (25, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>), 188 (10, [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 175 (25, [C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N]<sup>+</sup>), 145 (5, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>), 133 (15, [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 119 (20, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (95, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (25, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 78 (10, [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 43 (25, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

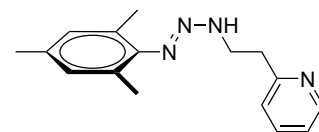
MS (Micro-ESI pos. in MeOH): *m/z* (%) 375 (100, [M+Na]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>–1</sup>): 3245 (m), 3070 (m), 3007 (m), 2957 (m), 2943 (m), 2863 (m), 1594 (m), 1567 (m), 1476 (m), 1461 (m), 1452 (m), 1437 (s), 1393 (m), 1350 (m), 1313 (m), 1300 (m), 1267 (w), 1249 (m), 1230 (m), 1192 (s), 1165 (m), 1121 (m), 1105 (m), 1068 (w), 1054 (m), 1001 (m), 978 (m), 955 (w), 943 (w), 920 (w), 872 (m), 817 (w), 778 (m), 768 (m), 757 (m), 717 (m), 654 (m), 637 (m), 606 (m), 509 (m), 406 (m).

EA C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub> (352.53 g/mol): ber. C 74.96, H 9.15, N 15.89; gef. C 75.25, H 9.30, N 15.54.

#### 4.4.2 Synthese von *N*-(2,4,6-Trimethylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)triazen, Mes–N(H)N=N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**3b**)

Die Umsetzung von MesMgBr(thf)<sub>2</sub> (14.1 mmol, 19 mL, 0.74 M in THF) mit N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (1.90 g, 12.8 mmol) und anschließende Aufarbeitung erfolgten nach Vorschrift 4.4.1. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -60 °C wurden 1.2 g (4.4 mmol, 34%) von **3b** als orange-brauner Feststoff erhalten und wasser- und sauerstofffrei aufbewahrt.



**3b.** Smp. 46–48 °C, Zers. > 52 °C (N<sub>2</sub> ↑); *t*<sub>1/2</sub> ≈ 1.5 Monate.

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 24 °C, 400.13 MHz): δ 9.38 (s, br, 1H, NH), 8.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.0 Hz, Py N–CH), 7.68 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Py *m*-CH), 7.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, Py *o*-CH), 7.21–7.17 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.81 (s, 2H, Mes *m*-CH), 3.99 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.16 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, Py–CH<sub>2</sub>–), 2.22 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 24 °C, 100.62 MHz): δ 160.6 (Py *i*-C), 150.1 (Py N–CH), 147.0 (Mes *i*-C), 137.1 (Py *m*-C), 134.6 (Mes *p*-C), 130.6 (Mes *o*-C), 129.7 (Mes *m*-C), 124.1 (Py *o*-C), 122.2 (Py *p*-C), 42.4 (N–CH<sub>2</sub>–), 37.8 (Py–CH<sub>2</sub>–), 20.8 (*p*-CH<sub>3</sub>), 18.8 (*o*-CH<sub>3</sub>).

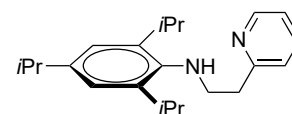
MS (DEI): *m/z* (%) 269 (5, [M]<sup>+</sup>), 240 (60, [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 225 (10, [M – 3xCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 196 (5, [C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 162 (5, [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 148 (50, [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 134 (60, [C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (60, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (35, [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 65 (20, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 51 (10, [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 29 (5, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3242 (m), 3053 (m), 3009 (m), 2961 (m), 2939 (m), 2908 (m), 2852 (m), 1592 (m), 1567 (m), 1543 (w), 1478 (s), 1457 (m), 1433 (s), 1401 (s), 1333 (m), 1308 (m), 1243 (m), 1228 (m), 1181 (m), 1140 (m), 1033 (m), 1000 (m), 975 (m), 958 (m), 894 (w), 849 (s), 772 (s), 752 (s), 735 (s), 688 (m), 650 (m), 628 (m), 579 (s), 515 (m).

EA C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (268.36 g/mol): ber. C 71.61, H 7.51, N 20.88; gef. C 71.05, H 7.45, N 20.71.

#### 4.4.3 Tripp–N(H)–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py (**4**)

Erwärmen einer Lösung von **3a** (260 mg, 0.73 mmol) in *n*-Pentan zum gelinden Sieden führte zur Gasentwicklung. Durch Kristallisation bei -20 °C wurden 70 mg des Amins **4** als hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten (0.22 mmol, 30%).



**4.** Smp. 74–75 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $24^\circ\text{C}$ ,  $400.13\text{ MHz}$ ):  $\delta$  8.58–8.57 (m, 1H, Py N–CH), 7.63 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH) 7.24 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0\text{ Hz}$ , 1H, Py *o*-CH), 7.17–7.14 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.91 (s, 2H, Tripp, *m*-CH), 3.24 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4\text{ Hz}$ , 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.18–3.10 (m, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Py–CH<sub>2</sub>–), 2.84 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 1H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.23 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 6H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$ , 12H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $24^\circ\text{C}$ ,  $100.61\text{ MHz}$ ):  $\delta$  160.5 (Py *i*-C), 149.4 (Py N–CH), 143.8 (Tripp *p*-C), 142.6 (Tripp *o*-C), 141.2 (Tripp *i*-C), 136.4 (Py *m*-C), 123.6 (Py *o*-C), 121.4 (Tripp *m*-C), 120.8 (Py *p*-C), 51.3 (N–CH<sub>2</sub>–), 39.1 (Py–CH<sub>2</sub>–), 34.0 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.7 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 324 (80, [M]<sup>+</sup>), 309 (5, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 281 (10, [M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 232 (80, [C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 219 (100, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (25, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>), 117 (5, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 106 (15, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (35, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (5, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (10, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

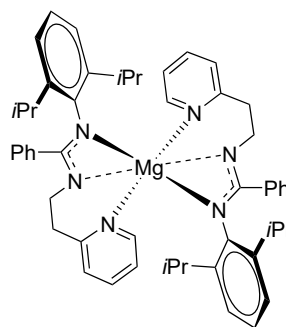
IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3331 (m), 2998 (w), 2959 (m), 2926 (m), 2883 (m), 2864 (m), 2837 (m), 1591 (m), 1564 (w), 1469 (m), 1453 (m), 1433 (m), 1419 (m), 1378 (m), 1361 (m), 1314 (m), 1298 (m), 1262 (w), 1241 (m), 1225 (m), 1204 (m), 1192 (m), 1177 (m), 1445 (w), 1118 (m), 1103 (m), 1066 (w), 1050 (w), 1003 (m), 985 (m), 936 (w), 877 (m), 859 (m), 790 (m), 775 (m), 755 (m), 744 (m), 729 (m), 646 (w), 625 (w), 475 (m).

EA C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (324.51 g/mol): ber. C 81.43, H 9.94, N 8.63; gef. C 81.43, H 9.75, N 8.91.

## 4.5 Synthese der Magnesium-Komplexe

### 4.5.1 Synthese von [Mg{Dipp–N=C(Ph)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}<sub>2</sub>] (5a)

Eine Lösung aus Amidin **1b** (200 mg, 0.52 mmol) in THF (3 mL) und 1 mL TMEDA wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.70 mL (0.70 mmol) einer 1 molaren Lösung aus (*n*Bu)<sub>2</sub>Mg in *n*-Heptan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter leichter Gasentwicklung über Nacht (ca. 16 h) gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet, in einer Mischung aus *n*-Pentan, Toluol und THF (1:2:4) aufgenommen und die Suspension über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte filtriert. Nach Aufkonzentrieren der Lösung wurden 80 mg von **5a** als hellgelbe Kristalle bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten (0.10 mmol, 38%). Die analytischen Daten weisen auf die Koexistenz von drei isomeren Strukturen des Liganden (im Verhältnis von ca. 2:1:0.5) in Lösung bei Raumtemperatur hin (die  $^1\text{H-NMR}$ -Intensitäten wurden so gewählt, dass die Isomere zu-



sammen ein Isomer ergeben. Durch die Komplexität konnten nicht alle Signale zweifelsfrei zugeordnet werden).

**5a.** Smp. 155–158 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.97–7.74 (m, 2H, Py N–CH), 7.55–7.37 (m, 4H, Ph *o*-CH), 7.07–6.88 (m, 12H, Ph *m*-CH, Ph *p*-CH, Dipp *m*-CH, Dipp *p*-CH), 6.83–6.78 (m, 2H, Py *m*-CH), 6.54–6.48 (m, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6.34–6.25 (m, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 4.29–4.22 (m, 1H, N–CH<sub>2</sub>– minor), 3.72 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> major), 3.69–3.66 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$  Hz, 3H, N–CH<sub>2</sub>– major), 3.43–3.26 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minor), 2.51 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 3H, Py–CH<sub>2</sub>– major), 2.06 (m, 1H, Py–CH<sub>2</sub>– minor), 1.36–1.29 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minor), 1.13 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minor), 0.88–0.70 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> major).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  172.1 (NC(Ph)N), 171.6 (NC(Ph)N), 165.2 (Py *i*-C), 164.0 (Py *i*-C), 162.8 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 162.1 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 150.8 ( $C_{\text{ar}}$ ), 149.0 (Py N–CH), 148.9 (Py N–CH), 146.9 (Py N–CH), 146.9 (Dipp *i*-C), 145.7 ( $C_{\text{ar}}$ ), 143.2 ( $C_{\text{ar}}$ ), 142.2 ( $C_{\text{ar}}$ ), 139.0 (Py *m*-C), 137.8 (Py *m*-C), 137.5 (Py *m*-C), 135.1 ( $C_{\text{ar}}$ ), 134.0 ( $C_{\text{ar}}$ ), 130.9 (Ph *o*-C), 129.7 (Ph *o*-C), 129.3 ( $C_{\text{ar}}$ ), 128.6 (Ph *o*-C), 128.5 (Ph  $C_{\text{ar}}$ ), 128.4 (Ph  $C_{\text{ar}}$ ), 127.7 (Ph  $C_{\text{ar}}$ ), 125.7 ( $C_{\text{ar}}$ ), 124.9 ( $C_{\text{ar}}$ ), 124.8 ( $C_{\text{ar}}$ ), 123.3 (Dipp *m*-C), 123.3 (Dipp *m*-C), 122.9 ( $C_{\text{ar}}$ ), 121.7 ( $C_{\text{ar}}$ ), 121.5 ( $C_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $C_{\text{ar}}$ ), 120.9 ( $C_{\text{ar}}$ ), 120.0 ( $C_{\text{ar}}$ ), 49.3 (N–CH<sub>2</sub>– minor), 47.9 (N–CH<sub>2</sub>– major), 39.9 (Py–CH<sub>2</sub>– minor), 39.8 (Py–CH<sub>2</sub>– major), 28.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> major), 27.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> minor), 25.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 408 (5, [MgL]<sup>+</sup>), 385 (90, [L]<sup>+</sup>), 342 (69, [L –C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 292 (20, [C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 279 (25, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 264 (70, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 249 (90, [C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 235 (100, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 206 (20, [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 117 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (40, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (10, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (5, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

MS (Micro-ESI pos. in MeOH):  $m/z$  (%) 386 (100, [L +H]<sup>+</sup>), 264 (80, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3242 (w), 3029 (w), 2954 (m), 2921 (w), 2861 (w), 1624 (m), 1597 (m), 1567 (m), 1536 (m), 1474 (m), 1459 (m), 1446 (m), 1435 (m), 1420 (m), 1379 (w), 1347 (m), 1313 (m), 1301 (m), 1255 (m), 1177 (m), 1145 (m), 1099 (w), 1070 (m), 1054 (w), 1038 (w), 1025 (w), 1011 (w), 993 (w), 913 (vw), 838 (vw), 816 (w), 784 (w), 761 (m), 730 (w), 696 (m), 676 (m), 637 (w), 616 (w), 588 (m), 561 (m), 535 (m), 498 (m), 473 (m), 463 (m), 445 (m).

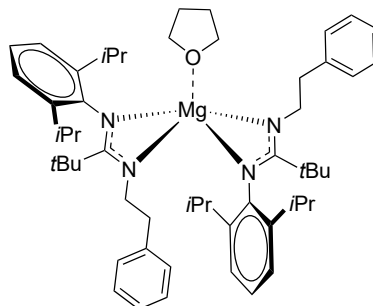
EA [C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>MgN<sub>6</sub>] (793.40 g/mol): ber. C 78.72, H 7.62, N 10.59; gef. C 78.25, H 8.00, N 9.98.

### 4.5.2 Synthese von [(thf)Mg{Dipp–N=C(*t*Bu)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Ph}<sub>2</sub>] (**5b**)

Die Umsetzung von Amidin **1c** (280 mg, 0.77 mmol) mit 1.1 mmol (*n*Bu)<sub>2</sub>Mg in THF (10 mL) und anschließende Aufarbeitung erfolgten in Analogie zur Synthese von **5a** (Vorschrift 4.5.1). Durch Kristallisation aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei 5 °C wurden 130 mg von **5b** als farblose Kristalle erhalten (0.16 mmol, 42%).

**5b.** Smp. 154–158 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 400.13 MHz): δ 7.05 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 4H, Dipp *m*-CH), 6.99–6.96 (m, 6H, Ph *o*-CH, Ph *p*-CH) 6.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, Dipp *p*-CH), 6.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 4H, Ph *m*-CH), 3.61 (m, 2H, thf O–CH<sub>2</sub>–), 3.54–3.47 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.40–3.35 (m, 4H, N–CH<sub>2</sub>–), 2.03–1.99 (m, 4H, Ph–CH<sub>2</sub>–), 1.76 (m, 2H, thf –CH<sub>2</sub>–), 1.30–1.24 (m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 100.62 MHz): δ 177.2 (NC(H)N), 148.5 (Ph *i*-C), 143.2 (Dipp *i*-C), 142.1 (Dipp *o*-C), 129.5 (Ph *m*-C), 128.6 (Dipp *m*-C), 126.1 (Ph *o*-C), 123.7 (Ph *p*-C), 122.9 (Dipp *p*-C), 68.4 (thf O–CH<sub>2</sub>–), 52.0 (N–CH<sub>2</sub>–), 41.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.5 (Ph–CH<sub>2</sub>–), 30.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.5 (thf –CH<sub>2</sub>–), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

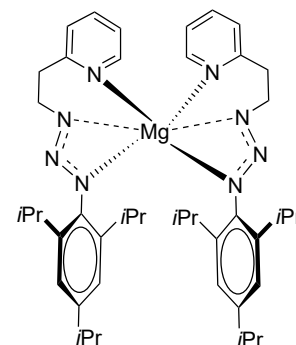
MS (DEI): *m/z* (%) 751 (15, [M – thf]<sup>+</sup>), 707 (35, [M – thf–C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 387 (25, [MgL]<sup>+</sup>), 364 (65, [L]<sup>+</sup>), 321 (100, [L – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 307 (50, [C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 259 (10, [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 244 (20, [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 217 (100, [C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 186 (35, [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 146 (20, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 105 (50, [C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 91 (30, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 57 (10, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3059 (vw), 2957 (m), 2864 (m), 1657 (m), 1587 (w), 1479 (m), 1449 (m), 1431 (m), 1380 (m), 1361 (m), 1344 (m), 1329 (m), 1315 (m), 1258 (m), 1209 (m), 1183 (m), 1161 (m), 1089 (s), 1054 (m), 1030 (s), 1016 (s), 934 (w), 918 (w), 880 (m), 797 (m), 767 (m), 745 (m), 730 (m), 698 (m), 636 (m), 612 (m), 574 (m), 487 (m), 463 (m), 452 (m).

EA [C<sub>54</sub>H<sub>78</sub>MgN<sub>4</sub>O] (823.55 g/mol): ber. C 78.76, H 9.55, N 6.80; gef. C 77.68, H 9.49, N 6.27.

### 4.5.3 Synthese von $[\text{Mg}(\text{Tripp}-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py})_2]$ (**5c**)

Die Umsetzung von Triazen **3a** (190 mg, 0.54 mmol) mit 0.6 mmol  $(n\text{Bu})_2\text{Mg}$  in THF (4 mL) bei  $0^\circ\text{C}$  erfolgte in Analogie zur Synthese von **5a** (Vorschrift 4.5.1). Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in einer Mischung aus THF und Toluol (7:1) umkristallisiert und bei  $-20^\circ\text{C}$  115 mg von **5c** als farblose Kristalle erhalten (0.16 mmol, 59%). Die analytischen und physikalischen Daten weisen auf co-kristallines Toluol (1.0 eq) hin, welches durch das Trocknen im Hochvakuum zum Teil entfernt wurde.



**5c.** Smp.  $191\text{--}195^\circ\text{C}$  (Zers.,  $\text{N}_2 \uparrow$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz, 2H, Py N-CH), 7.14–7.12 (m, 2H, Tol *m*-CH), 7.10 (s, 4H, Tripp *m*-CH), 7.05–7.00 (m, 3H, Tol *o*-CH, Tol *p*-CH), 6.91 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz, 2H, Py *m*-CH), 6.56 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, Py *o*-CH), 6.49 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2H, Py *p*-CH), 4.15 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.22 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.91–2.81 (m, 6H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Py-CH<sub>2</sub>-), 2.11 (s, 3H, Tol CH<sub>3</sub>), 1.29 (d, 12H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 24H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 100.61 MHz):  $\delta$  162.6 (Py *i*-C), 150.3 (Py N-CH), 145.2 (Tripp *i*-C), 143.3 (Tripp *p*-C), 141.9 (Tripp *o*-C), 138.2 (Py *m*-C), 137.9 (Tol *i*-C), 129.3 (Tol *o*-C), 128.6 (Tol *m*-C), 125.7 (Tol *p*-C), 125.5 (Py *o*-C), 122.1 (Py *p*-C), 121.2 (Tripp *m*-C), 50.5 (N-CH<sub>2</sub>-), 38.6 (Py-CH<sub>2</sub>-), 34.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.7 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.4 (Tol CH<sub>3</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 324 (30, [L -N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 309 (5, [L -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 281 (15, [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 232 (30, [C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 218 (100, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (70, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>), 175 (20, [C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N]<sup>+</sup>), 133 (15, [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>), 119 (15, [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 106 (90, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (50, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (15, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (15, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 2956 (w), 2865 (w), 1593 (w), 1568 (w), 1463 (w), 1436 (m), 1401 (w), 1381 (w), 1358 (w), 1311 (w), 1263 (w), 1234 (w), 1192 (w), 1166 (w), 1121 (w), 1103 (w), 1069 (w), 1052 (w), 1012 (w), 1000 (w), 943 (w), 919 (w), 874 (w), 799 (w), 767 (w), 757 (w), 730 (w), 695 (w), 639 (w), 629 (w), 612 (w), 603 (w), 584 (w), 560 (w), 536 (w), 496 (m), 483 (w).

EA [C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>MgN<sub>8</sub>] $\cdot$ (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (819.48 g/mol): ber. C 74.75, H 8.61, N 13.67; gef. C 74.82, H 8.76, N 13.78.

EA [C<sub>44</sub>H<sub>62</sub>MgN<sub>8</sub>] (727.34 g/mol): ber. C 72.66, H 8.59, N 15.41; gef. C 72.82, H 8.77, N 15.06.

## 4.6 Synthese der Calcium- und Strontium-Komplexe

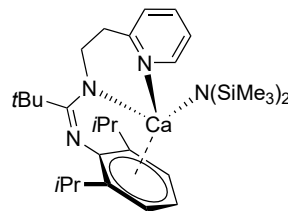
Die Metallbasen [(thf)<sub>2</sub>M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) wurden vorab nach geringfügig modifizierten Literaturangaben über Salzmetathese-<sup>[17]</sup> oder Metall/Metall-Austausch-Reaktionen<sup>[195]</sup> synthetisiert.

### 4.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift

In einem SCHLENK-Gefäß wurde [(thf)<sub>2</sub>M{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) in Toluol suspendiert und unter Rühren bei RT mit der äquimolaren Menge an (in Toluol) gelöstem Liganden versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4-24 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in geeignetem Lösungsmittel suspendiert und die Lösung gegebenenfalls durch Filtration von festen Bestandteilen abgetrennt und im Anschluss für mindestens 2 Tage bei -20 °C gelagert. Die so entstandenen Kristalle wurden abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

### 4.6.2 Synthese von [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N]Ca{Dipp-N=C(*t*Bu)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py} (6a)

Die Umsetzung von Amidin **1a** (130 mg, 0.35 mmol) mit [(thf)<sub>2</sub>Ca{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (177 mg, 0.35 mmol) in Toluol (15 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus Toluol wurden 117 mg von **6a** als orangefarbene Kristalle erhalten (0.21 mmol, 59%).



**6a.** Smp. 156–158 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 7.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, 1H, Py N-CH), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 6.87 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py *m*-CH), 6.47–6.43 (m, 2H, Py *o*-CH, Py *p*-CH), 3.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.17 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.43 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.30 (s, br, 18H, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 172.7 (NC(H)N), 162.3 (Py *i*-C), 156.4 (Dipp *i*-C), 147.3 (Py N-CH), 143.2 (Dipp *o*-C), 138.7 (Py *m*-C), 124.9 (Py *o*-C), 124.1 (Dipp *m*-C), 121.3 (Py *p*-C), 120.4 (Dipp *p*-C), 49.2 (N-CH<sub>2</sub>-), 40.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.0 (Py-CH<sub>2</sub>-), 30.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.9 (NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



MS (DEI):  $m/z$  (%) 564 (2,  $[M]^+$ ), 521 (10,  $[M - C_3H_7]^+$ ), 365 (40,  $[L]^+$ ), 322 (45,  $[C_{21}H_{28}N_3]^+$ ), 308 (20,  $[C_{20}H_{26}N_3]^+$ ), 260 (10,  $[C_{17}H_{28}N_2]^+$ ), 244 (25,  $[C_{16}H_{23}N_2]^+$ ;  $[C_{17}H_{27}N]^+$ ), 229 (90,  $[C_{16}H_{23}N]^+$ ;  $[C_{15}H_{21}N_2]^+$ ), 203 (45,  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ), 186 (35,  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{16}N]^+$ ), 162 (40,  $[C_{10}H_{14}N_2]^+$ ;  $[C_{11}H_{16}N]^+$ ), 146 (100,  $[C_{11}H_{14}]^+$ ;  $[C_{10}H_{12}N]^+$ ), 130 (35,  $[C_9H_8N]^+$ ), 106 (95,  $[C_7H_8N]^+$ ), 57 (10,  $[C_3H_7N]^+$ ).

MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH):  $m/z$  (%) 366 ( $< 1$ ,  $[L + H]^+$ ), 261 (3,  $[C_7H_{11}N]^+$ ), 244 (100,  $[C_{16}H_{24}N_2]^+$ ;  $[C_{17}H_{27}N]^+$ ), 188 (18,  $[C_{12}H_{16}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{18}N]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3325 (w), 3055 (vw), 2955 (m), 2863 (m), 1655 (s), 1586 (m), 1534 (m), 1469 (m), 1437 (m), 1381 (m), 1360 (m), 1341 (m), 1312 (m), 1289 (m), 1257 (m), 1231 (m), 1104 (m), 1071 (m), 1032 (m), 1011 (m), 933 (m), 879 (m), 813 (m), 784 (s), 747 (s), 681 (m), 657 (m), 620 (m), 606 (m), 591 (m), 539 (m).

EA  $[C_{30}H_{52}CaN_4Si_2]$  (565.01 g/mol): ber. C 63.77, H 9.28, N 9.92; gef. C 63.55, H 9.24, N 9.74.

#### 4.6.3 Synthese von $[Ca\{Dipp-N=C(Ph)N-C_2H_4-Py\}_2]$ (**6b**)

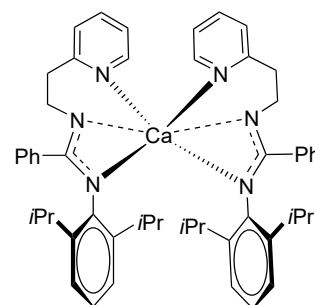
Die Umsetzung von Amidin **1b** (294 mg, 0.76 mmol) mit  $[(\text{thf})_2Ca\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (385 mg, 0.76 mmol) in Toluol (18 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus einer Mischung aus Toluol (3 mL) und THF (1 mL) wurden 145 mg von **6b** als gelbe Kristalle erhalten (0.18 mmol, 47%).

**6b.** Smp. 112–114 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  8.86–8.85 (m, 2H, Py N-CH), 7.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H, Ph *o*-CH), 7.06–7.02 (m, 6H, Py *m*-CH, Ph *m*-CH), 6.96 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H, Dipp *m*-CH), 6.91–6.86 (m, 4H, Dipp *p*-CH, Ph *p*-CH), 6.73–6.69 (m, 2H, Py *p*-CH), 6.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, Py *o*-CH), 3.60–3.55 (m, 8H, N-CH<sub>2</sub>-, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.66–2.63 (m, 4H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 24 °C, 100.61 MHz):  $\delta$  172.6 (NC(Ph)N), 163.9 (Py *i*-C), 148.8 (Py N-CH), 147.8 (Dipp *i*-C), 141.4 (Dipp *o*-C), 138.0 (Py *m*-C), 136.3 (Ph *i*-C), 129.5 (Ph *o*-C), 127.5 (Ph *m*-C), 125.1 (Py *o*-C), 122.8 (Dipp *m*-C), 121.5 (Dipp *p*-C), 121.3 (Py *p*-C), 49.8 (N-CH<sub>2</sub>-), 42.3 (Py-CH<sub>2</sub>-), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 808 ( $< 1$ ,  $[M]^+$ ), 765 ( $< 5$ ,  $[M - C_3H_7]^+$ ), 424 (5,  $[CaL]^+$ ), 385 (45,



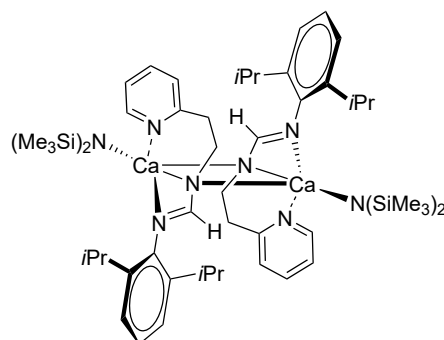
[L]<sup>+</sup>), 342 (30, [L -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 292 (15, [C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 279 (20, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 249 (40, [C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 235 (50, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 177 (40, [C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N]<sup>+</sup>), 162 (100, [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>), 106 (50, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 103 (40, [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 79 (30, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 44 (25, [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 2860 (m), 2810 (m), 1625 (m), 1597 (m), 1568 (w), 1545 (w), 1535 (w), 1511 (w), 1479 (m), 1460 (s), 1429 (m), 1413 (m), 1380 (m), 1344 (m), 1320 (m), 1308 (m), 1252 (m), 1224 (m), 1214 (w), 1178 (m), 1141 (m), 1099 (m), 1080 (m), 1055 (m), 1038 (m), 1023 (m), 1007 (m), 994 (w), 975 (m), 933 (m), 914 (vw), 886 (vw), 837 (vw), 815 (w), 801 (w), 779 (m), 758 (m), 750 (m), 699 (m), 663 (w), 647 (w), 634 (m), 616 (vw), 601 (w), 588 (m), 552 (w), 536 (w), 510 (m), 460 (m).

EA [C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>CaN<sub>6</sub>] (809.17 g/mol): ber. C 77.19, H 7.47, N 10.39; gef. C 75.00, H 7.40, N 9.97.

#### 4.6.4 Synthese von $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ca}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}\}_2$ (**6c**)

Die Umsetzung von Formamidin **2a** (238 mg, 0.77 mmol) mit [(thf)<sub>2</sub>Ca{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (385 mg, 0.76 mmol) in Toluol (20 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus einer Mischung aus Toluol, *n*-Pentan und THF (3:1:1) bei 5 °C wurden 56 mg von **6c** als gelbe Kristalle erhalten (0.06 mmol, 16%). Die aufgezeichneten NMR-Daten deuten auf eine Umlagerung zur homoleptischen Verbindung von **6c** in Lösung hin.



**6c.** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.22 MHz): δ 9.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.2 Hz, 2H, Py N-CH), 7.90 (s, 1H, NC(H)N), 7.15–7.14 (m, 4H, Dipp *m*-CH), 7.13–7.07 (m, 2H, Dipp *p*-CH), 6.94 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 2H, Py *m*-CH), 6.68–6.65 (m, 2H, Py *p*-CH), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Py *o*-CH), 3.53 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.39 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.79–2.76 (m, 4H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

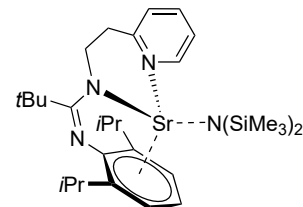
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.63 MHz): δ 167.7 (NC(H)N), 162.2 (Py *i*-C), 150.0 (Dipp *i*-C), 149.7 (Py N-CH), 142.9 (Dipp *o*-C), 137.8 (Py *m*-C), 124.7 (Py *o*-C), 123.1 (Dipp *m*-C), 122.4 (Dipp *p*-C), 121.5 (Py *p*-C), 53.2 (N-CH<sub>2</sub>-), 41.9 (Py-CH<sub>2</sub>-), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 364 (1, [C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>CaN<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 309 (90, [L]<sup>+</sup>), 266 (30, [L -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 230 (40, [L -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 203 (90, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 188 (40, [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 172 (70, [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),

146 (55, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (60, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (15, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (25, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

#### 4.6.5 Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sr}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$ (**7a**)

Die Umsetzung von Amidin **1a** (62 mg, 0.17 mmol) mit [(thf)<sub>2</sub>Sr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (94 mg, 0.17 mmol) in Toluol (4 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus Toluol wurden 67 mg von **7a** als orangefarbene Kristalle erhalten (0.11 mmol, 64%). Identischer Ablauf unter Verwendung von einem Molverhältnis von 1:2 aus Amidin **1a** (146 mg, 0.40 mmol) und [(thf)<sub>2</sub>Sr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (440 mg, 0.80 mmol) in Toluol (20 mL) führte zu 110 mg (0.18 mmol, 45%) von **7a**. Die analytischen und physikalischen Daten stimmen überein.



**7a.** Smp. 149–153 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 7.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, Py N-CH), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 6.92–6.86 (m, 2H, Dipp *p*-CH, Py *m*-CH), 6.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Py *o*-CH), 6.48–6.44 (m, 1H, Py *p*-CH), 3.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.19 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.53 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.28 (t, <sup>2</sup>J<sub>Si,H</sub> = 2.8 Hz, 18H, NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 172.2 (NC(H)N), 162.5 (Py *i*-C), 159.0 (Dipp *i*-C), 146.9 (Py N-CH), 144.3 (Dipp *o*-C), 138.5 (Py *m*-C), 124.8 (Py *o*-C), 124.3 (Dipp *m*-C), 121.5 (Py *p*-C), 119.7 (Dipp *p*-C), 49.7 (N-CH<sub>2</sub>-), 39.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.2 (Py-CH<sub>2</sub>-), 30.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.8 (NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 365 (75, [L]<sup>+</sup>), 322 (70, [C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 308 (20, [C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 259 (5, [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 244 (20, [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N]<sup>+</sup>), 229 (100, [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 186 (20, [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (15, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 58 (2, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>).

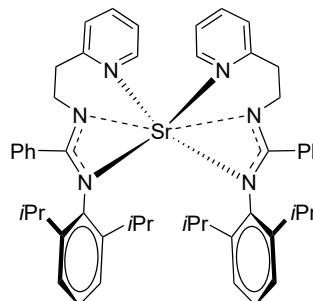
MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH): *m/z* (%) 366 (60, [L + H]<sup>+</sup>), 261 (3, [C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>), 244 (100, [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3053 (vw), 2950 (m), 2866 (m), 1651 (m), 1599 (m), 1529 (m), 1477 (m), 1435 (m), 1392 (m), 1355 (m), 1341 (m), 1311 (m), 1246 (m), 1234 (m), 1102 (m), 1063 (s), 1010 (m), 932 (m), 878 (m), 813 (s), 791 (s), 768 (s), 748 (s), 659 (m), 638 (m), 619 (m), 603 (m), 583 (m), 538 (m), 508 (m).

EA [C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>SrN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>] (612.55 g/mol): ber. C 58.82, H 8.56, N 9.15; gef. C 59.03, H 8.41, N 9.05.

#### 4.6.6 Synthese von [Sr{Dipp–N=C(Ph)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}<sub>2</sub>] (7b)

Die Umsetzung von Amidin **1b** (294 mg, 0.65 mmol) mit [(thf)<sub>2</sub>Sr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (357 mg, 0.65 mmol) in Toluol (20 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus Toluol (4 mL) wurden 143 mg von **7b** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.17 mmol, 51%).



**7b.** Smp. 110–113 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.68–8.67 (m, 2H, Py N–CH), 7.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H, Ph *o*-CH), 7.01–6.96 (m, 10H, Py *m*-CH, Ph *m*-CH, Dipp *m*-CH), 6.90–6.83 (m, 4H, Dipp *p*-CH, Ph *p*-CH), 6.66–6.63 (m, 2H, Py *p*-CH), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Py *o*-CH), 3.62–3.53 (m, 8H, N–CH<sub>2</sub>–, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.75–2.72 (m, 4H, Py–CH<sub>2</sub>–), 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 172.2 (NC(H)N), 163.8 (Py *i*-C), 148.3 (Py N–CH), 147.8 (Dipp *i*-C), 141.4 (Dipp *o*-C), 137.9 (Py *m*-C), 137.3 (Ph *i*-C), 128.7 (Ph *o*-C), 127.4 (Ph *m*-C), 127.3 (Ph *p*-C), 124.9 (Py *o*-C), 122.5 (Dipp *m*-C), 121.5 (Dipp *p*-C), 121.4 (Py *p*-C), 50.7 (N–CH<sub>2</sub>–), 42.8 (Py–CH<sub>2</sub>–), 28.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

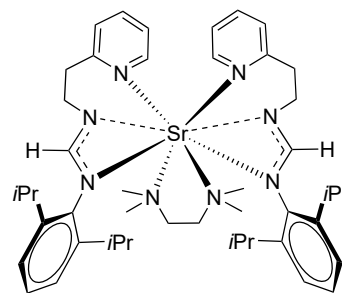
MS (DEI): *m/z* (%) 857 (< 5, [M]<sup>+</sup>), 813 (10, [M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 751 (< 5, [M – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 708 (5, [C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>Sr]<sup>+</sup>), 472 (10, [SrL]<sup>+</sup>), 385 (55, [L]<sup>+</sup>), 342 (35, [L – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 292 (10, [C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 280 (20, [C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 249 (40, [C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 235 (75, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 162 (40, [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 103 (25, [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 79 (20, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (10, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3239 (w), 3047 (w), 2954 (m), 2862 (w), 1624 (m), 1596 (m), 1567 (m), 1536 (m), 1500 (w), 1475 (m), 1459 (m), 1435 (m), 1380 (w), 1356 (w), 1340 (w), 1314 (m), 1301 (m), 1281 (m), 1256 (m), 1145 (m), 1098 (w), 1055 (w), 1039 (w), 1008 (w), 992 (w), 955 (w), 934 (w), 825 (w), 805 (w), 784 (w), 773 (m), 761 (m), 696 (m), 662 (w), 619 (w), 583 (w), 535 (w), 498 (w).

EA [C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>SrN<sub>6</sub>] (856.71 g/mol): ber. C 72.90, H 7.06, N 9.81; gef. C 70.41, H 7.09, N 9.46.

### 4.6.7 Synthese von [(tmeda)Sr{Dipp–N=C(H)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}<sub>2</sub>] (7c)

Die Umsetzung von Formamidin **2a** (249 mg, 0.80 mmol) mit [(thf)<sub>2</sub>Sr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (445 mg, 0.81 mmol) in Toluol (16 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus einer Mischung aus Toluol (1 mL) und TMEDA (0.2 mL) wurden 126 mg von **7c** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.15 mmol, 38%). Die analytischen und physikalischen Daten weisen auf co-kristallines Toluol (1.0 eq) hin, welches durch das Trocknen im Hochvakuum zum Teil entfernt wurde.



**7c.** Smp. 75–77 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 250.13 MHz): δ 8.78 (s, br, 2H, Py N–CH), 7.99 (s, 2H, NC(H)N), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H, Dipp *m*-CH), 7.13–7.09 (m, 4H, Dipp *p*-CH, Tol *m*-CH), 7.06–6.99 (m, 4H, Py *m*-CH, Tol *o*-CH, Tol *p*-CH), 6.76–6.74 (m, 2H, Py *o*-CH), 6.67–6.65 (m, 2H, Py *p*-CH), 3.67 (s, br, 4H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.43 (s, br, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.96 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H, Py–CH<sub>2</sub>–), 2.17 (s, br, 4H, tmeda N–CH<sub>2</sub>–), 2.14 (s, br, 12H, tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.11 (s, br, 3H, Tol CH<sub>3</sub>), 1.16–1.14 (m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 62.90 MHz): δ 168.4 (NC(H)N), 162.1 (Py *i*-C), 151.2 (Dipp *i*-C), 149.9 (Py N–CH), 142.8 (Dipp *o*-C), 137.9 (Tol *i*-C), 136.7 (Py *m*-C), 129.3 (Tol *o*-C), 128.6 (Tol *m*-C), 125.7 (Tol *p*-C), 123.7 (Py *o*-C), 123.2 (Dipp *m*-C), 122.0 (Dipp *p*-C), 121.1 (Py *p*-C), 57.7 (tmeda N–CH<sub>2</sub>–), 55.1 (N–CH<sub>2</sub>–), 45.9 (tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43.2 (Py–CH<sub>2</sub>–), 28.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.4 (Tol CH<sub>3</sub>).

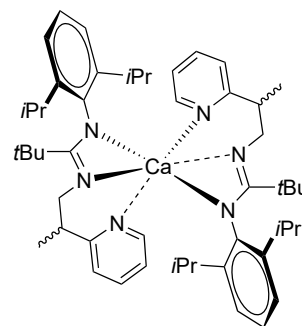
MS (DEI): *m/z* (%) 704 (< 1, [M – tmeda]<sup>+</sup>), 661 (< 1, [M – tmeda – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 309 (60, [L]<sup>+</sup>), 266 (20, [L – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 230 (40, [L – C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 203 (95, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 172 (60, [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 146 (55, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (80, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 78 (15, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (25, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3050 (vw), 2961 (w), 2929 (w), 1660 (m), 1628 (w), 1584 (w), 1567 (w), 1459 (w), 1430 (w), 1395 (w), 1380 (w), 1362 (w), 1317 (w), 1257 (w), 1235 (w), 1220 (w), 1186 (w), 1157 (w), 1107 (w), 1096 (w), 1076 (w), 1051 (w), 1025 (w), 986 (w), 937 (w), 888 (w), 845 (w), 822 (w), 795 (w), 782 (w), 770 (m), 748 (w), 701 (w), 669 (w), 629 (w), 603 (w), 592 (w), 566 (w), 534 (w), 503 (w).

EA [C<sub>46</sub>H<sub>68</sub>SrN<sub>8</sub>] · 0.5 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (866.53 g/mol): ber. C 68.59, H 8.37, N 12.93; gef. C 68.20, H 8.35, N 12.38.

#### 4.6.8 Synthese von $[\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N-CH}_2\text{CH}_3\text{CH-Py}\}_2]$ (**8**)

Die Umsetzung von Amidin (*R*)-**1e** (186 mg, 0.49 mmol), bzw. (*S*)-**1e** (183 mg, 0.48 mmol) mit  $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (287 mg, 0.57 mmol, bzw. 237 mg, 0.47 mmol) in Toluol (20 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.6.1. Durch Kristallisation aus Toluol (4 mL) bei 5 °C wurden blassgelbe Kristalle von (*R,R*)-**8** bzw. (*S,S*)-**8** erhalten. Ihre analytischen Daten sind übereinstimmend.



(*R,R*)-**8**. Ausbeute: 50 mg, 0.06 mmol, 26%. Smp. 204–205 °C (Zers.).

(*S,S*)-**8**. Ausbeute: 31 mg, 0.04 mmol, 16%. Smp. 203–208 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 400.22 MHz):  $\delta$  8.56 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 4H, Py N-CH), 7.23 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.11 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.07–7.02 (m, 4H, Py *m*-CH, Dipp *p*-CH), 6.61 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2H, Py *o*-CH), 6.67–6.64 (m, 2H, Py *p*-CH), 3.69–3.61 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-), 3.55 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.34–3.28 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.67–2.62 (m, 2H, Py-CHCH<sub>3</sub>), 1.65 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 6H, Py-CHCH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 100.65 MHz):  $\delta$  172.9 (NC(*t*Bu)N), 167.5 (Py *i*-C), 150.2 (Dipp *i*-C), 146.1 (Py N-CH), 141.1 (Dipp *o*-C), 138.1 (Py *m*-C), 123.0 (Dipp *m*-C), 122.8 (Dipp *m*-C), 121.3 (Py *o*-C), 120.9 (Py *p*-C), 119.6 (Dipp *p*-C), 57.6 (N-CH<sub>2</sub>-), 45.2 (Py-CHCH<sub>3</sub>), 41.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.2 (Py-CHCH<sub>3</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 796 (5, [M]<sup>+</sup>), 753 (40, [M - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 418 (5, [CaL]<sup>+</sup>), 379 (55, [L]<sup>+</sup>), 336 (35, [L - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 322 (15, [L - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 259 (5, [L - C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>), 244 (45, [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 229 (85, [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>), 217 (60, [C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 203 (30, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 146 (10, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 120 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 57 (10, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 41 (5, [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 2955 (m), 2867 (w), 1651 (m), 1590 (w), 1568 (w), 1514 (w), 1470 (m), 1452 (m), 1426 (m), 1379 (m), 1357 (m), 1331 (w), 1312 (m), 1258 (w), 1235 (w), 1178 (w), 1158 (w), 1097 (w), 1056 (w), 1039 (w), 1020 (w), 1004 (w), 995 (w), 932 (w), 897 (w),

861 (w), 829 (w), 782 (m), 750 (m), 713 (m), 681 (w), 647 (w), 636 (w), 585 (w), 550 (w), 522 (w).

EA [C<sub>50</sub>H<sub>72</sub>CaN<sub>6</sub>] (797.22 g/mol): ber. C 75.33, H 9.10, N 10.54; gef. C 75.05, H 9.13, N 10.34.

## 4.7 Katalytische Cyclohydroaminierung

Das Aminoalken 2,2-Diphenylpent-4-en-amin (Substrat) wurde nach Literaturvorschrift ausgehend von Diphenylacetonitril und Allylbromid über das 2,2-Diphenylpent-4-en-nitril hergestellt.<sup>[24]</sup> Die Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Für die kinetischen Untersuchungen (s. Abschnitt 4.7.2) wurden Maßlösungen des Substrats sowie der Präkatalysatoren **6a**, **7a**, (*R,R*)-**8** und (*S,S*)-**8** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> angefertigt und der Gehalt über <sup>1</sup>H-NMR-Intensitäten gegen TMSS als internem Standard ermittelt.

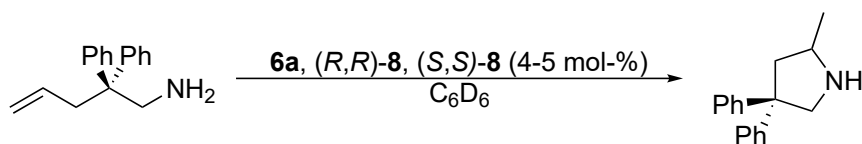
**2,2-Diphenylpent-4-en-amin.** Ausbeute: 6.15 g, 25.9 mmol, 54%; Sdp. 205 °C, 2.2·10<sup>-2</sup> mbar; *c* = 1.03 M (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz): δ 7.12–7.07 (m, 8H, *H*<sub>ar</sub>), 7.05–7.01 (m, 2H, *H*<sub>ar</sub>), 5.50–5.40 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.01 (dt, *trans*-<sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 17.2 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.92 (dt, *cis*-<sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 10.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.16 (s, 2H, –CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.86 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, =CHCH<sub>2</sub>–), 0.43 (s, br, 2H, –NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz): δ 147.2 (Ph *i*-C), 135.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 128.7 (*C*<sub>ar</sub>), 128.3 (*C*<sub>ar</sub>), 126.2 (*C*<sub>ar</sub>), 117.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 51.5 (CPh<sub>2</sub>), 48.8 (–CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 41.2 (=CHCH<sub>2</sub>–).

### 4.7.1 Allgemeine Vorschrift - Präparativer Maßstab

Eine Lösung aus Substrat (89-144 mg, 0.37-0.61 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 4–5 mol-% Präkatalysator (**6a**, (*R,R*)-**8**, (*S,S*)-**8**) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt und der Umsatz mittels <sup>1</sup>H-NMR verfolgt. Nach beendeter Reaktion (**6a**: 4 mol-%, 18 h, 45 °C, 89% Umsatz; (*R,R*)-**8**: 5 mol-%, 7 d, RT, 88% Umsatz; (*S,S*)-**8**: 4 mol-%, 4 d, RT, 87%) wurde die Reaktionsmischung mit demineral. Wasser (2–5 mL) abgelöscht und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde gesammelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (EtOAc/*n*-Hexan/ TEA 2:1:0.5) wurde das Pyrrolidin-Derivat als blassgelbes Öl erhalten und das Enantiomerenverhältnis mittels chiraler HPLC (Chiralcel<sup>®</sup> OJ, *n*-Hexan/EtOH 9:1, 0.1% add. DEA, 3 mL/min, 265 nm) ermittelt.



**2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin.**  $R_f$  (EtOAc/*n*-Hexan/TEA 2:1:0.5, SiO<sub>2</sub>) = 0.29.  
 $t_r$  = 11.81 min, 18.17 min (HPLC);  $ee$  = 0%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.28–7.19 (m, 8H,  $H_{ar}$ ), 7.17–7.12 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 3.64 (dd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 11.4 Hz, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.4 Hz, 1H, NH–CH<sub>2</sub>), 3.45 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 11.4 Hz, 1H, NH–CH<sub>2</sub>), 3.37–3.30 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH–CH<sub>3</sub>), 2.71 (ddd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 12.8 Hz, 6.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.6 Hz, 1H, CH–CH<sub>2</sub>), 2.01 (dd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 12.6 Hz, 9.0 Hz, 1H, CH–CH<sub>2</sub>), 1.67 (s, br, 1H, NH), 1.18 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  148.0 (Ph *i*-C), 147.3 (Ph *i*-C), 128.5 ( $C_{ar}$ ), 128.4 ( $C_{ar}$ ), 127.2 ( $C_{ar}$ ), 127.1 ( $C_{ar}$ ), 126.1 ( $C_{ar}$ ), 126.1 ( $C_{ar}$ ), 58.1 (NH–CH<sub>2</sub>), 57.5 (NH–CH<sub>2</sub>), 53.3 (CPh<sub>2</sub>), 47.3 (CH–CH<sub>2</sub>), 22.6 (–CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.21 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 7.2 Hz, 2H,  $H_{ar}$ ), 7.12–7.07 (m, 6H,  $H_{ar}$ ), 7.03–6.99 (m, 2H,  $H_{ar}$ ), 3.51 (ddd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 11.0 Hz, 6.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.4 Hz, 1H, NH–CH<sub>2</sub>), 3.33 (dd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 11.0 Hz, 8.2 Hz, 1H, NH–CH<sub>2</sub>), 3.19–3.09 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH–CH<sub>3</sub>), 2.38 (ddd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 12.2 Hz, 6.4 Hz, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.2 Hz, 1H, CH–CH<sub>2</sub>), 1.80 (dd, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 12.4 Hz, 9.2 Hz, 1H, CH–CH<sub>2</sub>), 1.01 (d, <sup>3</sup> $J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 3H, –CH<sub>3</sub>).

HR-MS (GC-EI): C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N [M+H]<sup>+</sup> ber. 238.1590 amu; gef. 238.1596 amu (error 2.5 ppm).

#### 4.7.2 Allgemeine Vorschrift - Kinetische Untersuchungen

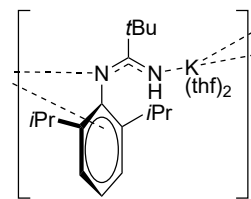
Im Stickstoff-Gegenstrom wurde ein NMR-Röhrchen mit 0.11 mL (0.11 mmol) einer 1.03 molaren Lösung aus Substrat in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und 0.10 mL (0.31 mmol) einer 0.031 molaren Lösung aus TMSS in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als interner Standard befüllt und die Mischung mit 2, 3, bzw. 4 mol-% Präkatalysator (**6a**; 0.014 M in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, **7a**; 0.017 M in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) versetzt. Unverzüglich wurde das Volumen auf 0.45 mL mit C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgefüllt und die Lösung bis zur Überführung des Röhrchens in den NMR-Probenkopf bei –78 °C eingefroren. Die NMR-Proben wurden an einem Avance Bruker 400 MHz-Spektrometer bei voreingestellter Messtemperatur (10, 12, 24, 40, bzw. 50 °C) mit NS = 8 min<sup>–1</sup> und einer Pulsverzögerung von 8 s als 2D-Experimente vermessen. Die Umsätze wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Intensitäten verfolgt und für temperaturabhängige Experimente in 6 h alle 10 min ein Spektrum aufgenommen, für konzentrationsabhängige Messungen in 24 h alle 30 min ein Spektrum. Durch das Verhältnis der <sup>1</sup>H-NMR-Integrale zwischen Substrat, bzw. Pyrrolidin-Derivat und TMSS wurden die Konzentrationen und durch Doppelbestimmung die Messunsicherheit erhalten.



## 4.8 Synthese der Alkalimetall-Komplexe von K und Cs

### 4.8.1 Synthese von $[(\text{thf})_2\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$ (**9a**)

In einem SCHLENK-Gefäß wurden 53 mg (1.32 mmol) KH in THF (10 mL) suspendiert und mit einer Lösung aus Amidin **1a** (295 mg, 0.81 mmol) in THF (5 mL) unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter leichter Gasentwicklung über Nacht (ca. 16 h) gerührt.



Die rötliche Suspension wurde über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte filtriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und in wenig THF aufgenommen. Durch Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden 110 mg von **9a** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.30 mmol, 37%). Die Verwendung von  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  statt KH als Metallbase, führte zu einer weiteren Modifikation von **9a**.<sup>[116]</sup> Die aufgezeichneten NMR-Daten deuten auf das Hydrolyseprodukt von **9a** hin.

**9a.** Smp. 122–127 °C (Zers.).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  7.23 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.16–7.12 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 3.51 (s, 2H, NH), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.28 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 100.61 MHz):  $\delta$  161.1 (NC(*t*Bu)N), 145.5 (Dipp *i*-C), 138.9 (Dipp *o*-C), 123.6 (Dipp *m*-C), 123.2 (Dipp *p*-C), 37.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3394 (vw), 2957 (w), 2867 (w) 1647 (w), 1624 (w), 1588 (w), 1473 (w), 1458 (w), 1379 (w), 1325 (w), 1250 (w), 1012 (m), 980 (m), 943 (m), 847 (m), 769 (m), 684 (m), 645 (m), 535 (m).

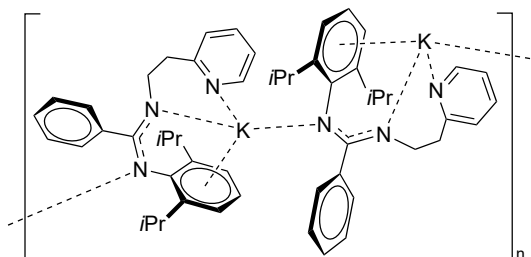
### 4.8.2 Synthese von $[\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_n$ (**9b**)

Die Umsetzung von Amidin **1b** (235 mg, 0.61 mmol) mit KH (38 mg, 0.95 mmol) in THF (12 mL) erfolgte in Analogie zur Synthese von **9a** (Vorschrift 4.8.1). Durch Kristallisation aus einer Mischung aus THF und Toluol (ca. 1:1) bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden 78 mg von **9b** als farblose Kristalle erhalten (0.17 mmol, 28%). Durch Trocknung im Hochvakuum wurde koordiniertes THF zum Teil entfernt. Unter Verwendung von  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ , bzw. Benzylkalium statt KH als Metallbase, wurden weitestgehend übereinstimmende analytische Daten erhalten. Jedoch weisen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale stark ausgeprägte Peakbreiten und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ein sehr geringes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Physikalische und

analytische Daten weisen des weiteren auf co-kristallines THF (0.5 eq) hin.

**9b.** Smp. 156–159 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 26 °C, 300.19 MHz):  $\delta$  8.41 (m, 1H, Py N-CH), 7.58 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH), 7.22–7.12 (m, 7H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6.84 (m, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 6.68 (m, 1H,  $H_{\text{ar}}$ ), 3.80 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.64–3.61 (m, 1H, thf O-CH<sub>2</sub>-), 3.14 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), Py-CH<sub>2</sub>-), 1.80–1.76 (m, 1H, thf -CH<sub>2</sub>-), 1.10 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$ , 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.93–0.91 (m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  150.1 (Py N-CH), 139.1 (Dipp *o*-C), 136.9 (Py *m*-C), 129.1 ( $C_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $C_{\text{ar}}$ ), 124.1 ( $C_{\text{ar}}$ ), 123.0 ( $C_{\text{ar}}$ ), 121.8 ( $C_{\text{ar}}$ ), 39.2 (Py-CH<sub>2</sub>-), 29.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.6 (thf -CH<sub>2</sub>-).

MS (DEI): *m/z* (%) 385 (100, [L]<sup>+</sup>), 342 (65, [L - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 292 (15, [C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 279 (20, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 264 (60, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 235 (50, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 206 (15, [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (70, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (15, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 79 (10, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 65 (< 5, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 43 (5, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH): *m/z* (%) 386 (100, [L + H]<sup>+</sup>), 264 (10, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3281 (w), 3241 (w), 3215 (w), 3138 (w), 3040 (w), 2952 (w), 2924 (w), 2865 (w), 1621 (w), 1596 (w), 1533 (w), 1459 (w), 1441 (w), 1378 (w), 1356 (w), 1338 (w), 1313 (w), 1299 (w), 1279 (w), 1256 (w), 1244 (w), 1144 (w), 960 (w), 879 (w), 784 (w), 774 (w), 758 (w), 727 (w), 714 (w), 694 (w), 680 (w), 667 (w), 655 (w), 641 (w), 616 (w), 595 (w), 581 (w), 568 (w), 555 (w), 533 (w), 501 (w), 491 (w).

EA [C<sub>52</sub>H<sub>60</sub>K<sub>2</sub>N<sub>6</sub>]<sub>n</sub>·n/2(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) (919.36 g/mol): ber. C 73.16, H 7.46, N 9.14; gef. C 71.21, H 7.52, N 9.01.

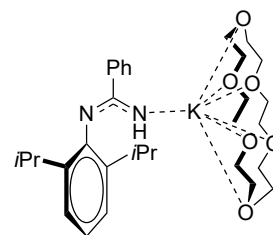
### 4.8.3 Synthese von $[[[18]\text{Krone-6}]\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}]$ (**9c**)

Die Reaktionsmischung aus Amidin **1b** (301 mg, 0.78 mmol) und KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (160 mg, 0.80 mmol) in 9 mL THF wurde 26 h bei 45 °C gerührt und der Umsatz durch Entnahme von NMR-Proben in regelmäßigen Abständen verfolgt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 3 mL Toluol suspendiert. Durch Filtration über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte wurde die Lösung von festen Bestandteilen befreit. Durch Zugabe von [18]Krone-6 (193 mg,

0.73 mmol), 4 mL *n*-Pentan und 1 mL THF wurden orangefarbene Kristalle von **9c** bei 5 °C erhalten (89 mg, 0.15 mmol, 20%). Die analytischen und physikalischen Daten weisen auf co-kristallines THF (0.5 eq).

**9c.** Smp. 180–185 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 600.15 MHz): δ 8.40–8.38 (m, 2H, Ph *o*-CH), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.27–7.22 (m, 3H, Ph *m*-CH, Ph *p*-CH), 7.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 4.36 (s, br, 1H, NH), 3.61–3.58 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.57–3.56 (m, 2H, thf O–CH<sub>2</sub>–), 3.22 (s, br, 24H, [18]Krone-6 O–CH<sub>2</sub>–), 1.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.62 MHz): δ 158.2 (NC(Ph)N), 149.9 (Dipp *i*-C), 140.9 (Dipp *o*-C), 123.1 (Dipp *m*-C), 121.3 (Dipp *p*-C), 70.4 ([18]Krone-6 O–CH<sub>2</sub>–), 67.8 (thf O–CH<sub>2</sub>–), 28.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (thf –CH<sub>2</sub>–), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 318 (10, [M –[18]Krone-6]), 303 (10, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>KN<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 280 (30, [C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 264 (15, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N]<sup>+</sup>), 248 (10, [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 237 (20, [C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N]<sup>+</sup>), 221 (5, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 203 (5, [C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 177 (100, [C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 162 (95, [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>), 146 (10, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>), 133 (10, [C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 120 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 103 (35, [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 89 (15, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 73 (10, [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup>), 59 (5, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>), 45 (25 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 39 (15, [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 28 (20, [CH<sub>2</sub>N]<sup>+</sup>).

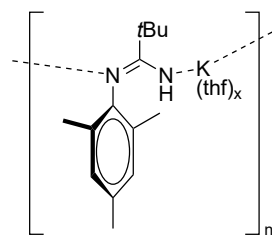
IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 2956 (w), 2863 (w), 1641 (w), 1611 (w), 1573 (w), 1499 (m), 1426 (m), 1378 (w), 1351 (m), 1326 (w), 1250 (w), 1103 (s), 1025 (w), 961 (m), 882 (w), 856 (w), 838 (w), 783 (w), 745 (m), 698 (m), 648 (w).

EA [C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (582.31 g/mol): ber. C 63.89, H 8.13, N 4.81;

[C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] · 0.5 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (618.86 g/mol): ber. C 64.05, H 8.31, N 4.53; gef. C 63.58, H 8.36, N 4.36.

#### 4.8.4 Synthese von $[(\text{thf})_x\text{K}\{\text{Mes}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$ (**9d**)

Eine Suspension aus KH (44 mg, 1.08 mmol) in 2 mL THF wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 270 mg (0.83 mmol) Amidin **1d** in 4 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei deutlicher Gasentwicklung über Nacht gerührt. Über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte wurde die rot-bräunliche Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet



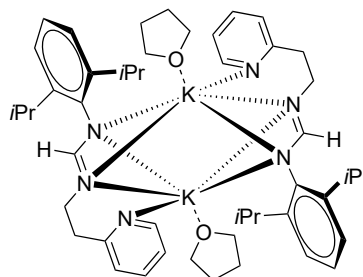
und anschließend in einer Mischung aus Toluol und THF (4:1) gelöst und nach erfolgreicher Kristallisation bei tiefen Temperaturen wurden mit Diethylether (ca. 4 mL) 200 mg von **9d** als rosa Feststoff ausgefällt.

**9d.**  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  6.62 (s, 2H, Mes *m-CH*), 3.72 (s, br, 1H, NH), 3.63–3.60 (m, 1H, thf O– $\text{CH}_2$ –), 2.13 (s, 3H, *p-CH}\_3*), 1.99 (s, 6H, *o-CH}\_3*), 1.80–1.75 (m, 1H, thf – $\text{CH}_2$ –), 1.20 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 100.62 MHz):  $\delta$  173.3 (NC(*tBu*)N), 155.2 (Mes *i-C*), 131.4 (Mes *o-C*), 128.5 (Mes *m-C*), 126.2 (Mes *p-C*), 68.4 (thf O– $\text{CH}_2$ –), 39.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.6 (thf – $\text{CH}_2$ –), 21.2 (*p-CH}\_3*), 18.8 (*o-CH}\_3*).

#### 4.8.5 Synthese von $[(\text{thf})\text{K}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_2$ (**9e**)

Eine Lösung aus Formamidin **2a** (322 mg, 1.04 mmol) in 7.5 mL Toluol wurde unter Rühren bei RT zu einer Lösung aus  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (248 mg, 1.24 mmol) in 7.5 mL Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und anschließend in 5 mL THF aufgenommen. Die Suspension wurde durch Filtrieren über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte von festen Rückständen befreit und anschließend die klare Lösung auf etwa 2.5 mL unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Nach Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden nach wenigen Stunden 200 mg von **9e** erhalten (0.24 mmol, 46%). Durch das Trocknen im Hochvakuum wurde koordiniertes THF entfernt.



Die Suspension wurde durch Filtrieren über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte von festen Rückständen befreit und anschließend die klare Lösung auf etwa 2.5 mL unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Nach Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden nach wenigen Stunden 200 mg von **9e** erhalten (0.24 mmol, 46%). Durch das Trocknen im Hochvakuum wurde koordiniertes THF entfernt.

**9e.** Smp.  $157^\circ\text{C}$  (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $24^\circ\text{C}$ , 400.13 MHz):  $\delta$  8.42–8.41 (m, 1H, Py N–CH), 7.54 (m, 1H, Py *m-CH*), 7.44 (s, 1H, NC(*H*)N), 7.19 (m, 2H, Dipp *m-CH*), 7.04 (m, 1H, Dipp *p-CH*), 6.83–6.59 (m, 2H, Py *o-CH*, Py *p-CH*), 3.52 (m, 2H, N– $\text{CH}_2$ –), 3.22 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),

2.89 (m, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 1.11–1.06 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 100.62 MHz): δ 166.4 (NC(H)N), 154.4 (Py *i*-C), 150.3 (Dipp *i*-C), 149.5 (Py N-CH), 141.8 (Dipp *o*-C), 136.9 (Py *m*-C), 124.2 (Dipp *m*-C), 123.0 (Py C<sub>ar</sub>), 122.8 (Py C<sub>ar</sub>), 121.5 (Dipp *p*-C), 58.0 (N-CH<sub>2</sub>-), 44.3 (Py-CH<sub>2</sub>-), 28.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

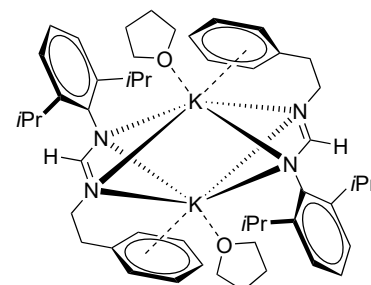
MS (DEI): *m/z* (%) 839 (2, [M]<sup>+</sup>), 765 (1, [M - thf]<sup>+</sup>), 309 (100, [L]<sup>+</sup>), 281 (60, L - 2xCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 266 (35, [L - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 230 (30, [L - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 203 (85, [L - C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 172 (90, [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup>), 146 (80, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (90, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (75, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (10, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3499 (vw), 3054 (vw), 2958 (w), 2865 (w), 2810 (vw), 1658 (m), 1643 (m), 1631 (m), 1585 (m), 1566 (w), 1549 (m), 1460 (m), 1431 (w), 1381 (w), 1359 (w), 1331 (w), 1255 (w), 1203 (w), 1161 (w), 1109 (w), 1076 (w), 1054 (m), 986 (w), 844 (w), 796 (w), 782 (m), 761 (m), 746 (w), 630 (w), 606 (w).

EA [C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>K<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O] (767.20 g/mol): ber. C 68.88, H 7.88, N 10.95; gef. C 65.99, H 7.47, N 11.16.

#### 4.8.6 Synthese von [(thf)K{Dipp-N=C(H)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph}]<sub>2</sub> (**9f**)

Eine Lösung aus Formamidin **2b** (300 mg, 0.97 mmol) in 7.5 mL Toluol wurde unter Rühren bei RT zu einer Lösung aus KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (250 mg, 1.27 mmol) in 7.5 mL Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und in 3 mL THF aufgenommen. Die Suspension wurde durch Filtrieren über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte von festen Rückständen befreit und durch Kristallisation bei -20 °C wurden nach einigen Tagen 100 mg von **9f** erhalten (0.24 mmol, 25%). Durch Trocknung im Hochvakuum wurde koordiniertes THF zum Teil entfernt.



Die Suspension wurde durch Filtrieren über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte von festen Rückständen befreit und durch Kristallisation bei -20 °C wurden nach einigen Tagen 100 mg von **9f** erhalten (0.24 mmol, 25%). Durch Trocknung im Hochvakuum wurde koordiniertes THF zum Teil entfernt.

**9f.** Smp. 127 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 400.13 MHz): δ 7.76 (s, 1H, NC(H)N), 7.27–7.07 (m, 5H, Ph *o*-CH, Ph *m*-CH, Ph *p*-CH), 7.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 6.92–6.89 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 3.65–3.62 (m, 1H, thf O-CH<sub>2</sub>-), 3.48–3.42 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 1.79–1.76 (m, 1H, thf -CH<sub>2</sub>-), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $24^\circ\text{C}$ ,  $100.62\text{ MHz}$ ):  $\delta$  169.4 (NC(H)N), 148.0 (Dipp *i*-C), 144.3 (Dipp *o*-C), 142.0 (Ph *i*-C), 129.4 (Ph *o*-C), 128.9 (Ph *m*-C), 126.3 (Ph *p*-C), 123.2 (Dipp *m*-C), 123.2 (Dipp *p*-C), 68.3 (thf O-CH<sub>2</sub>-), 53.7 (N-CH<sub>2</sub>-), 41.6 (Ph-CH<sub>2</sub>-), 28.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.4 (thf -CH<sub>2</sub>-), 24.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

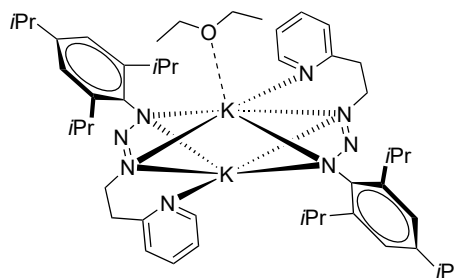
MS (DEI):  $m/z$  (%) 347 (5, [KL]<sup>+</sup>), 308 (5, [L]<sup>+</sup>), 188 (5, [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 161 (5, [C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N]<sup>+</sup>), 92 (5, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>), 39 (100, [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (w), 3027 (w), 2957 (m), 2928 (m), 2866 (w), 1663 (m), 1641 (w), 1629 (m), 1584 (w), 1462 (w), 1451 (w), 1428 (w), 1381 (w), 1257 (m), 1237 (m), 1187 (w), 1157 (m), 1097 (w), 989 (m), 957 (m), 843 (m), 831 (m), 805 (m), 792 (m), 779 (m), 768 (m), 746 (m), 701 (m), 664 (m), 637 (m), 497 (m).

EA [C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>KN<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> (418.65 g/mol): ber. C 71.72, H 8.43, N 6.69; gef. C 70.80, H 8.44, N 6.75.

#### 4.8.7 Synthese von [(Et<sub>2</sub>O)<sub>1/2</sub>K{Tripp-N=N-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}]<sub>2</sub> (**9g**)

Eine Suspension aus KH (34 mg, 0.85 mmol) in 4 mL Diethylether wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 200 mg (0.57 mmol) Triazen **3a** in 4 mL Diethylether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei deutlicher Gasentwicklung über Nacht gerührt. Durch Zugabe von 7 mL Toluol wurde der entstandene Niederschlag größtenteils gelöst und durch Filtration über eine mit Kieselgur belegte SCHLENK-Fritte wurde die Lösung von restlichen festen Bestandteilen befreit. Durch Aufkonzentrieren der Lösung unter vermindertem Druck und anschließender Lagerung bei  $5^\circ\text{C}$  wurden 40 mg vom **9g** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.05 mmol, 16%).



**9g.** Smp.  $79\text{--}83^\circ\text{C}$ , Zers.  $> 90^\circ\text{C}$  (N<sub>2</sub> ↑).

$^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $24^\circ\text{C}$ ,  $600.15\text{ MHz}$ ):  $\delta$  8.06–8.05 (m, 1H, Py N-CH), 7.20 (s, 2H, Tripp *m*-CH), 6.96 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8\text{ Hz}$ , 1H, Py *m*-CH), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8\text{ Hz}$ , 1H, Py *o*-CH), 6.51–6.49 (m, 1H, Py *p*-CH), 4.16 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8\text{ Hz}$ , 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 3.32 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 2H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.26 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 2H, Et<sub>2</sub>O O-CH<sub>2</sub>-), 3.02 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8\text{ Hz}$ , 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 2.96 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 1H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.37 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$ , 6H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$ , 12H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0\text{ Hz}$ , 2H, Et<sub>2</sub>O -CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $24^\circ\text{C}$ ,  $100.62\text{ MHz}$ ):  $\delta$  163.2 (Py *i*-C), 149.6 (Tripp *i*-C), 148.4

(Py N-CH), 141.2 (Tripp *p*-C), 140.7 (Tripp *o*-C), 136.7 (Py *m*-C), 124.4 (Py *o*-C), 121.0 ( $C_{ar}$ ), 120.8 ( $C_{ar}$ ), 66.0 (Et<sub>2</sub>O O-CH<sub>2</sub>-), 65.9 (Et<sub>2</sub>O O-CH<sub>2</sub>-), 60.0 (N-CH<sub>2</sub>-), 40.9 (Py-CH<sub>2</sub>-), 34.8 (*p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.6 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.5 (*o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 15.7 (Et<sub>2</sub>O -CH<sub>3</sub>), 15.5 (Et<sub>2</sub>O -CH<sub>3</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 353 (5, [L]<sup>+</sup>), 324 (100, [L -N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 309 (5, [M -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 281 (15, [C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 232 (20, [C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N]<sup>+</sup>), 219 (40, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N]<sup>+</sup>), 204 (30, [C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>]<sup>+</sup>), 188 (10, [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 175 (15, [C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N]<sup>+</sup>), 160 (5, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>), 133 (5, [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 119 (5, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (25, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (35, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 75 (10, [C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 59 (2, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 45 (10, [CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 31 (10, [CH<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>).

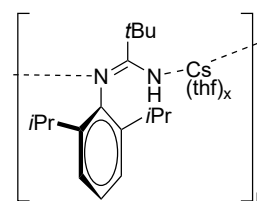
MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH):  $m/z$  (%) 391 (100, [KL]<sup>+</sup>), 375 (5, [L +Na]<sup>+</sup>), (5, [L -N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 283 (< 5, [C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 231 (10, [C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N]<sup>+</sup>), 203 (5, [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3247 (w), 3064 (w), 2956 (w), 2942 (w), 2862 (w), 1461 (w), 1451 (w), 1437 (w), 1393 (w), 1350 (w), 1192 (w), 1165 (w), 1103 (w), 1020 (w), 999 (w), 974 (w), 943 (w), 920 (w), 889 (w), 872 (w), 844 (w), 797 (w), 777 (w), 767 (w), 714 (w), 685 (w), 676 (w), 651 (w), 635 (w), 605 (w), 589 (w), 575 (w), 548 (w), 537 (w), 508 (w).

EA [C<sub>48</sub>H<sub>72</sub>K<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O] (855.34 g/mol): ber. C 67.40, H 8.48, N 13.10; gef. C 66.42, H 8.49, N 13.09.

#### 4.8.8 Synthese von [(thf)<sub>x</sub>Cs{Dipp-N=C(*t*Bu)-N(H)}]<sub>n</sub> (10)

Eine Lösung aus Amidin **3a** (285 mg, 0.78 mmol) in 12 mL THF wurde unter Rühren bei RT langsam zu einer Lösung aus CsN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (250 mg, 0.85 mmol) in 4 mL THF getropft und die rote Reaktionsmischung wurde über Nacht (ca. 16 h) gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet und durch Kristallisation aus einer Mischung aus THF/Toluol (1:2) wurden 170 mg von **10** als weißlicher Feststoff erhalten (0.41 mmol).



**10.** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 600.15 MHz): δ 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), dd (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 4.55 (s, br, 1H, NH), 3.48–3.47 (m, 1.5H, thf O-CH<sub>2</sub>-), 3.00 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50–1.49 (m, 1.5H, thf -CH<sub>2</sub>-), 1.24 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>133</sup>Cs{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 52.48 MHz): δ 89.5 (s, br).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 392 (5,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{CsN}_2]^+$ ), 260 (60,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2]^+$ ), 245 (35,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}]^+$ ), 217 (45,  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$ ), 203 (100,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ ), 186 (30,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}]^+$ ;  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$ ), 162 (20,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{18}]^+$ ), 144 (15,  $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}]^+$ ), 133 (50,  $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}]^+$ ;  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}]^+$ ), 115 (10,  $[\text{C}_9\text{H}_8]^+$ ), 91 (10,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ ), 57 (5,  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 41 (15,  $[\text{CHN}_2]^+$ ), 29 (< 5,  $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ).

MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH):  $m/z$  (%) 261 (100,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2]^+$ ).

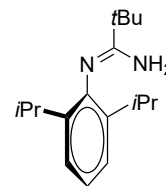
EA  $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{CsN}_2]$  (392.05 g/mol): ber. C 52.05, H 6.94, N 7.14; gef. C 49.50, H 6.99, N 6.76.

## 4.9 Isolierung der Hydrolyseprodukte nach C–N-Bindungsspaltung

Durch Hydrolyse von **9d** (ca. 40 mg) in THF, anschließende Extraktion mit Toluol und Kristallisation aus einer Mischung aus THF, Toluol und *n*-Pentan wurden gelbliche Kristalle von Mes–N=C(*t*Bu)–NH<sub>2</sub> (**11b**) bei –20 °C erhalten. Unter Verwendung von **10** (Reaktionsmischung) wurden aus einer Mischung aus Toluol und THF (1:1) farblose Kristalle von Dipp–N=C(*t*Bu)–NH<sub>2</sub> (**11a**) erhalten. 2-Vinylpyridin (**2-VP**) wurde als Nebenprodukt aus der Mutterlauge isoliert und die Reaktionsmischung mittels GC-FID untersucht. Nach Trocknung und Hydrolyse von **9c** (ca. 60 mg) mit deionisiertem Wasser und anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung (EtOAc/*n*-Hexan 2:1) wurden 20 g von Dipp–N=C(Ph)–NH<sub>2</sub> (**11c**) als farblosen und amorphen Feststoff erhalten.

**11a.** Smp. 140–143 °C (Zers.);  $t_r$  = 8.41 min (GC-FID).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.10 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.02–6.98 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 4.21 (s, 2H, NH), 2.96 (sept, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.17–1.14 (m, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.61 MHz):  $\delta$  162.2 (NC(*t*Bu)N), 144.5 (Dipp *i*-C), 139.2 (Dipp *o*-C), 123.3 (Dipp *m*-C), 122.9 (Dipp *p*-C), 37.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.23 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 7.15–7.11 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 3.50 (s, 2H, NH), 3.14 (sept, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 2.6 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.61 MHz):  $\delta$  161.3 (NC(*t*Bu)N), 145.7 (Dipp *i*-C), 138.9 (Dipp *o*-C), 123.6 (Dipp *m*-C), 123.2 (Dipp *p*-C), 37.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



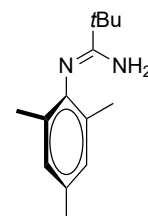
MS (DEI):  $m/z$  (%) 260 (80,  $[M]^+$ ), 245 (50,  $[C_{17}H_{27}N]^+$ ;  $[C_{16}H_{25}N_2]^+$ ), 229 (10,  $[C_{16}H_{23}N]^+$ ;  $[C_{15}H_{21}N_2]^+$ ), 217 (70,  $[C_{14}H_{21}N_2]^+$ ), 203 (100,  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ), 186 (40,  $[C_{13}H_{16}N]^+$ ;  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ), 175 (15,  $[C_{11}H_{15}N_2]^+$ ), 160 (10,  $[C_{10}H_{12}N_2]^+$ ), 144 (15,  $[C_{10}H_{10}N]^+$ ), 130 (10,  $[C_9H_8N]^+$ ), 115 (10,  $[C_9H_8]^+$ ), 91 (10,  $[C_6H_5N]^+$ ), 77 (5,  $[C_6H_5]^+$ ), 57 (15,  $[C_4H_9]^+$ ), 43 (5,  $[C_3H_7]^+$ ), 41 (15,  $[CHN_2]^+$ ), 29 (5,  $[C_2H_5]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3498 (w), 3395 (w), 3057 (v), 2958 (v), 2866 (m), 1646 (m), 1624 (s), 1587 (s), 1521 (s), 1473 (m), 1460 (m), 1433 (m), 1394 (m), 1378 (m), 1360 (m), 1346 (m), 1325 (m), 1254 (m), 1212 (m), 1177 (m), 1148 (w), 1102 (m), 1056 (m), 1038 (m), 935 (m), 866 (s), 832 (m), 797 (m), 768 (s), 747 (m), 724 (m), 684 (m), 626 (w), 597 (w), 548 (w), 533 (w), 423 (s).

EA  $C_{17}H_{28}N_2$  (260.41 g/mol): ber. 78.41, H 10.84, N 10.76; gef. C 77.33, H 10.28, N 10.39.

**11b.** Smp. 127–128 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  6.81 (s, 2H, Mes *m-CH*), 4.19 (s, 2H, NH), 2.23 (s, 3H, *p-CH*<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6H, *o-CH*<sub>3</sub>), 1.33 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).



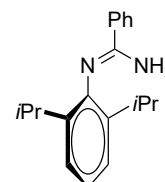
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  162.4 ( $\text{NC}(\text{tBu})\text{N}$ ), 143.9 (Mes *i-C*), 131.4 (Mes *p-C*), 128.8 (Mes *m-C*), 128.5 (Mes *o-C*), 37.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.9 (*p-CH*<sub>3</sub>), 17.9 (*o-CH*<sub>3</sub>).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 323 (5,  $[C_{21}H_{29}N_3]^+$ ), 218 (100,  $[C_{14}H_{22}N_2]^+$ ), 203 (45,  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ;  $[C_{14}H_{21}N]^+$ ), 186 (< 5,  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{16}N]^+$ ), 176 (10,  $[C_{11}H_{16}N_2]^+$ ), 161 (35,  $[C_{10}H_{13}N_2]^+$ ), 146 (5,  $[C_9H_{10}N_2]^+$ ), 134 (< 5,  $[C_9H_{12}N]^+$ ), 57 (< 5,  $[C_4H_9]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3443 (m), 3293 (w), 3152 (w), 2958 (m), 2910 (m), 2867 (w), 1638 (m), 1619 (m), 1585 (m), 1475 (m), 1398 (w), 1353 (m), 1239 (m), 1219 (m), 1151 (w), 1072 (w), 1032 (w), 1014 (w), 852 (m), 821 (w), 508 (w), 459 (w).

**11c.** Smp. 157–159 °C;  $R_f$  (EtOAc/*n*-Hexan 2:1,  $\text{SiO}_2$ ) = 0.42

$^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{Toluene}$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.75–7.72 (m, 2H, Ph *o-CH*), 7.21–7.19 (m, 2H, Ph *m-CH*), 7.12–7.10 (m, 3H, Dipp *m-CH*, Ph *p-CH*), 6.98–6.97 (m, 1H, Dipp *p-CH*), 3.87 (s, br, 2H, NH), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.25–1.22 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).



MS (DEI):  $m/z$  (%) 280 (90,  $[M]^+$ ), 264 (60,  $[C_{18}H_{20}N_2]^+$ ;  $[C_{19}H_{22}N]^+$ ), 248 (60,  $[C_{17}H_{16}N_2]^+$ ;  $[C_{18}H_{19}N]^+$ ), 237 (100,  $[C_{16}H_{17}N_2]^+$ ;  $[C_{17}H_{19}N]^+$ ), 221 (10,  $[C_{16}H_{15}N]^+$ ;  $[C_{15}H_{13}N_2]^+$ ), 203 (20,  $[C_{15}H_9N]^+$ ;  $[C_{13}H_{19}N_2]^+$ ), 186 (10,  $[C_{12}H_{14}N_2]^+$ ;  $[C_{13}H_{16}N]^+$ ), 176

(8, [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>), 160 (10, [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup>), 146 (5, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>), 132 (15, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 104 (40, [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (10, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>+</sup>), 77 (20, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 57 (5, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 43 (5 [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 39 (< 5, [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3430 (m), 3246 (w), 3118 (m), 3062 (m), 2960 (m), 2922 (m), 2860 (m), 1626 (m), 1609 (m), 1590 (m), 1573 (m), 1497 (m), 1446 (m), 1436 (m), 1381 (m), 1361 (m), 1342 (m), 1321 (m), 1256 (m), 1202 (m), 1177 (w), 1155 (w), 1102 (m), 1077 (m), 1053 (m), 1038 (m), 1023 (m), 935 (m), 922 (w), 852 (m), 805 (m), 790 (m), 778 (m), 747 (m), 694 (s), 638 (m), 616 (m), 557 (m), 512 (m), 474 (m), 438 (m).

**2-VP.**  $t_r = 2.82$  min (GC-FID).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  8.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.8 Hz, 1H, Py N-CH), 7.66 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py *m*-CH), 7.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H, Py *o*-CH), 7.17–7.15 (m, 1H, Py *p*-CH), 6.83 (dd, *trans*-<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 17.2 Hz, *cis*-<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.8 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 6.21 (dd, *trans*-<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 17.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.50 (dd, *cis*-<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C, 100.61 MHz):  $\delta$  155.7 (Py *i*-C), 149.4 (Py N-CH), 136.9 (CH=CH<sub>2</sub>), 136.8 (Py *m*-C), 122.6 (Py *o*-C), 121.4 (Py *p*-C), 118.7 (CH=CH<sub>2</sub>).

## 4.10 Synthese der Alkalimetall-Komplexe von Na und Li

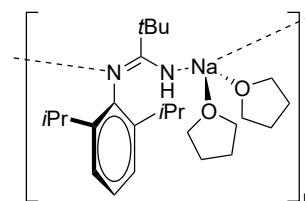
Die Metallbasen NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [(Et<sub>2</sub>O)LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurden vorab nach geringfügig modifizierten Literaturangaben über Metallierungs-Reaktionen synthetisiert.<sup>[172]</sup>

### 4.10.1 Allgemeine Synthesevorschrift

In einem SCHLENK-Gefäß wurde NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bzw. [(Et<sub>2</sub>O)LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Toluol oder THF suspendiert und unter Rühren bei RT mit einer Lösung aus 1.0-1.3 eq Liganden in Toluol oder THF versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht (ca. 16 h) gerührt und anschließend aufkonzentriert. Bei nicht erfolgter Kristallisation wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis zur Trockene entfernt, der Rückstand in geeignetem Lösungsmittel suspendiert und die Lösung gegebenenfalls durch Filtration von festen Bestandteilen abgetrennt. Die so erhaltenen gesättigten Lösungen wurden bei 5 °C, bzw. -20 °C gelagert und die entstandenen Kristalle wurden abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

### 4.10.2 Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Na}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$ (**12a**)

Die Umsetzung von Amidin **1a** (291 mg, 0.79 mmol) mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (160 mg, 0.87 mmol) in THF (9 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Die Reaktionsmischung wurde auf ein Volumen von ca. 2 mL aufkonzentriert und durch Lagerung bei 5 °C wurden 110 mg von **12a** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.26 mmol, 33%). Die aufgezeichneten NMR-Daten deuten auf das Hydrolyseprodukt von **12a** hin.



**12a.** Smp. 145–147 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 26 °C, 300.19 MHz):  $\delta$  7.25–7.22 (m, 2H, Dipp *m-CH*), 7.14–7.11 (m, 1H, Dipp *p-CH*), 3.50 (s, 2H, *NH*), 3.13 (sept,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29–1.26 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  161.1 ( $\text{NC}(\text{tBu})\text{N}$ ), 145.5 (Dipp *i-C*), 138.9 (Dipp *o-C*), 123.6 (Dipp *m-C*), 123.2 (Dipp *p-C*), 37.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 23.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

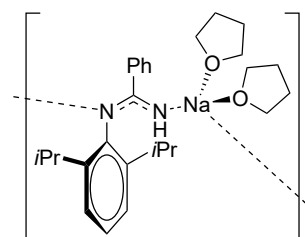
MS (DEI):  $m/z$  (%) 427 (< 5,  $[\text{M}]^+$ ), 413 (< 5,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 260 (20,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2]^+$ ), 244 (20,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}]^+$ ), 229 (10,  $[\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}]^+$ ), 217 (30,  $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$ ), 203 (100,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ ), 186 (30,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}]^+$ ), 146 (20,  $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}]^+$ ;  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}]^+$ ), 118 (20,  $[\text{C}_9\text{H}_{10}]^+$ ), 106 (65,  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ ), 93 (35,  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{N}]^+$ ), 77 (20,  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ), 57 (90,  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ), 41 (65,  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{N}]^+$ ).

MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH):  $m/z$  (%) 261 (100,  $[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2]^+$ ), 244 (30,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3497 (vw), 3394 (vw), 2956 (m), 2867 (w), 1647 (w), 1624 (m), 1588 (m), 1523 (m), 1459 (m), 1433 (m), 1395 (m), 1360 (m), 1325 (m), 1252 (s), 1212 (m), 1056 (m), 997 (s), 853 (m), 794 (s), 768 (s), 704 (m), 659 (s), 542 (m).

### 4.10.3 Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Na}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}]_n$ (**12b**)

Die Umsetzung von Amidin **1b** (291 mg, 0.73 mmol) mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (133 mg, 0.73 mmol) in THF (11 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Durch Kristallisation aus THF/Toluol (1:1) bei 5 °C wurden 100 mg von **12b** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.22 mmol, 31%).  $^1\text{H-NMR}$ -Signale weisen stark ausgeprägte Peakbreiten und die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis auf, sodass nicht alle Signale zugeordnet werden konnten.



**12b.** Smp. 105–107 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.52 (s, br, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.32–7.22 (m, 2H,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.08–6.82 (m, 4H,  $H_{\text{ar}}$ ), 4.17–4.09 (m, br, 1H, NH), 3.43–3.36 (m, 10H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , thf  $\text{O-CH}_2-$ ), 1.35–1.13 (m, 20H, thf  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  171.7 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 151.8 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 147.6 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 143.5 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 142.7 ( $^{\text{q}}\text{C}$ ), 129.1 ( $C_{\text{ar}}$ ), 128.6 ( $C_{\text{ar}}$ ), 125.6 ( $C_{\text{ar}}$ ), 123.3 ( $C_{\text{ar}}$ ), 122.2 ( $C_{\text{ar}}$ ), 67.8 (thf  $\text{O-CH}_2-$ ), 28.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.7 (thf  $-\text{CH}_2-$ ), 24.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

MS (DEI):  $m/z$  (%) 385 (40,  $[\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3]^+$ ), 342 (15,  $[\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_3]^+$ ), 292 (5,  $[\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2]^+$ ), 280 (100,  $[\text{L}]^+$ ), 264 (80,  $[\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}]^+$ ;  $[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2]^+$ ), 248 (60,  $[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}]^+$ ;  $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$ ), 237 (90,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2]^+$ ), 220 (10,  $[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}]^+$ ), 203 (15,  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2]^+$ ), 186 (5,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2]^+$ ), 160 (5,  $[\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2]^+$ ;  $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}]^+$ ), 132 (5,  $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}]^+$ ), 106 (5,  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ ).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3238 (w), 3042 (w), 2953 (m), 2861 (w), 1623 (m), 1596 (m), 1567 (m), 1536 (m), 1492 (w), 1475 (w), 1461 (m), 1443 (w), 1380 (w), 1356 (w), 1341 (w), 1314 (m), 1300 (m), 1280 (w), 1257 (m), 1246 (m), 1212 (vw), 1145 (m), 1098 (m), 1072 (m), 1055 (m), 1039 (w), 1009 (w), 993 (w), 804 (w), 785 (w), 773 (m), 761 (m), 696 (m), 673 (w), 661 (m), 618 (w), 535 (w), 497 (w), 429 (w).

EA  $[\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{NaO}_2]$  (446.61 g/mol): ber. 72.61, H 8.80, N 6.27; gef. C 71.47, H 8.35, N 7.33.

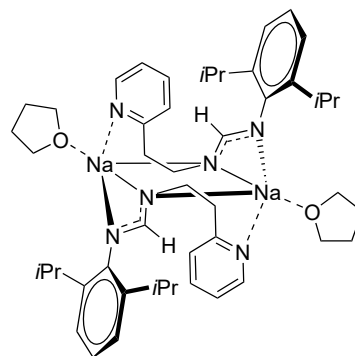
#### 4.10.4 Synthese von $[(\text{thf})\text{Na}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_2$ (**12c**)

Die Umsetzung von Formamidin **2a** (340 mg, 1.10 mmol) mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (260 mg, 1.42 mmol) in Toluol (14 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Durch Kristallisation aus THF/Toluol (ca. 1:1) bei 5 °C wurden 170 mg von **12c** erhalten (0.21 mmol, 38%).

**12c.** Smp. 169 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  8.22 (s, br, 1H, Py N-CH), 7.63 (s, br, 1H, NC(H)N), 7.18–7.17 (m, 2H, Dipp *m*-CH), 7.08–7.00 (m, 2H, Py *m*-CH, Dipp *p*-CH), 6.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 1H, Py *o*-CH), 6.59–6.56 (m, 1H, Py *p*-CH), 3.64 (s, br, 2H, N- $\text{CH}_2-$ ), 3.59–3.56 (m, 4H, thf  $\text{O-CH}_2-$ ), 3.52–3.48 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.90 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$  Hz, 2H, Py- $\text{CH}_2-$ ), 1.47–1.44 (m, 4H, thf  $-\text{CH}_2-$ ), 1.20 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  169.9 (NC(H)N), 163.1 (Py *i*-C), 151.4 (Dipp



*i*-C), 148.8 (Py N-CH), 142.4 (Dipp *o*-C), 137.1 (Py *m*-C), 124.1 (Py *o*-C), 123.2 (Dipp *m*-C), 121.5 (Py *p*-C), 121.2 (Dipp *p*-C), 67.9 (thf O-CH<sub>2</sub>-), 56.0 (N-CH<sub>2</sub>-), 42.4 (Py-CH<sub>2</sub>-), 28.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (thf -CH<sub>2</sub>-), 24.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

MS (DEI): *m/z* (%) 309 (100, [L]<sup>+</sup>), 266 (25, [C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 203 (25, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 186 (20, [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 172 (30, [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>]<sup>+</sup>), 159 (15, [C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (20, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (20, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 93 (15, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>), 29 (15, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

MS (Micro-ESI pos. in THF + MeOH): *m/z* (%) 310 (100, [L + H]<sup>+</sup>), 291 (8, [C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 205 (85, [C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3205 (vw), 3050 (w), 3014 (vw), 2957 (m), 2934 (m), 2867 (m), 2804 (m), 1661 (m), 1642 (m), 1629 (m), 1594 (m), 1585 (m), 1564 (m), 1552 (s), 1461 (m), 1452 (m), 1431 (s), 1380 (m), 1343 (m), 1331 (m), 1256 (m), 1214 (m), 1197 (m), 1187 (m), 1159 (m), 1108 (m), 1098 (m), 1055 (m), 1026 (m), 1000 (m), 986 (m), 935 (w), 906 (m), 845 (w), 822 (w), 796 (m), 782 (m), 772 (m), 760 (s), 701 (w), 608 (w), 516 (w), 430 (w).

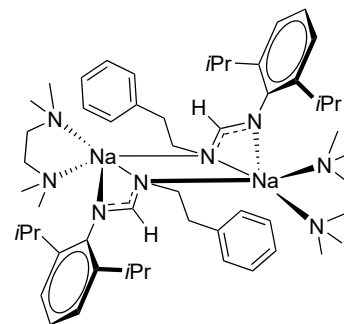
EA [C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>NaO]<sub>2</sub> (807.09 g/mol): ber. 71.43, H 8.49, N 10.41; gef. C 69.30, H 7.43, N 10.47.

#### 4.10.5 Synthese von [(tmeda)Na{Dipp-N=C(H)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Ph}]<sub>2</sub> (**12d**)

Die Umsetzung von Formamidin **2b** (310 mg, 1.00 mmol) mit NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (238 mg, 1.29 mmol) in Toluol (12 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Durch Kristallisation aus THF/Toluol/TMEDA (ca. 2:3:1) bei 5 °C wurden 43 mg farblose Kristalle von **12d** erhalten (0.05 mmol, 10%).

**12d.** Smp. 111–114 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 600.15 MHz): δ 7.62 (s, 1H, NC(H)N), 7.16–7.15 (m, 4H, Ph *o*-CH, Ph *m*-CH), 7.06–7.05 (m, 1H, Ph *p*-CH), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 6.61 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 3.48–3.44 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-), 2.30 (s, br, 4H, tmeda N-CH<sub>2</sub>-), 2.15 (m, 12H, tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 150.93 MHz): δ 167.4 (NC(H)N), 154.2 (Dipp *i*-C), 143.4 (Ph *i*-C), 142.8 (Dipp *o*-C), 129.7 (Ph *o*-C), 128.7 (Ph *m*-C), 126.0 (Ph *p*-C), 122.7 (Dipp *m*-C), 119.6 (Dipp *p*-C), 59.1 (tmeda N-CH<sub>2</sub>-), 59.0 (N-CH<sub>2</sub>-), 46.4 (tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

43.4 (Ph-CH<sub>2</sub>-), 28.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

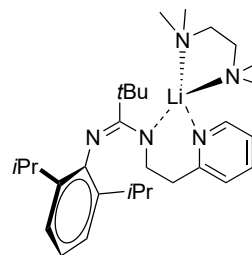
MS (DEI): *m/z* (%) 308 (80, [L]<sup>+</sup>), 265 (10, [L - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 203 (5, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 188 (100, [C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N]<sup>+</sup>), 161 (50, [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>]<sup>+</sup>), 91 (15, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 58 (15, [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 43 (< 5, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 2955 (w), 2862 (w), 2826 (w), 2777 (w), 1668 (w), 1595 (w), 1556 (m), 1496 (w), 1461 (m), 1438 (m), 1377 (w), 1356 (w), 1329 (w), 1293 (w), 1240 (m), 1198 (w), 1155 (w), 1134 (w), 1105 (w), 1063 (w), 1034 (w), 996 (w), 946 (w), 865 (w), 828 (w), 783 (m), 758 (w), 745 (w), 699 (m), 670 (w), 570 (m), 514 (m), 494 (m), 469 (m), 446 (m), 431 (m).

EA [C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>Na]<sub>2</sub> (893.32 g/mol): ber. 72.61, H 9.70, N 12.54; gef. C 69.54, H 9.16, N 11.12.

#### 4.10.6 Synthese von [(tmeda)Li{Dipp-N=C(tBu)N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py}] (13a)

Die Umsetzung von Amidin **1a** (215 mg, 0.59 mmol) mit [(Et<sub>2</sub>O)LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (160 mg, 0.66 mmol) in einer Mischung aus Toluol (8 mL) und TMEDA (0.6 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Die Reaktionsmischung wurde auf ein Volumen von ca. 2 mL aufkonzentriert und durch Lagerung bei -20 °C wurden 113 mg von **13a** als hellgelbe Kristalle erhalten (0.24 mmol, 41%).



**13a.** Smp. 111–113 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 400.13 MHz):  $\delta$  7.78 (s, br, 1H, Py N-CH), 7.35–7.30 (m, 2H, Dipp *m*-CH), 7.11–7.07 (m, 1H, Dipp *p*-CH), 7.02–6.96 (m, 1H, Py *m*-CH), 6.62–6.60 (m, 1H, Py *o*-CH), 6.51–6.49 (m, 1H, Py *p*-CH), 3.69–3.65 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.29–3.25 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.37 (s, br, 2H, Py-CH<sub>2</sub>-), 2.02–1.98 (m, 10H, tmeda N-CH<sub>2</sub>-, tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.68–1.45 (m, 21H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 100.62 MHz):  $\delta$  163.1 (Py *i*-C), 153.6 (Dipp *i*-C), 146.5 (Py N-CH), 137.6 (Dipp *o*-C), 137.0 (Py *m*-C), 123.7 (Py *o*-C), 121.3 (Dipp *m*-C), 120.7 (Py *p*-C), 116.6 (Dipp *p*-C), 57.6 (tmeda N-CH<sub>2</sub>-), 49.5 (N-CH<sub>2</sub>-), 46.1 (tmeda N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.9 (Py-CH<sub>2</sub>-), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.6 (CH(CH<sub>3</sub>)), 24.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 24 °C, 155.51 MHz):  $\delta$  1.11 (s, br, major), -1.47 (s, br, minor).

MS (DEI): *m/z* (%) 365 (95, [L]<sup>+</sup>), 322 (85, [C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 308 (35, [C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 260 (20, [C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) 244 (30, [C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N]<sup>+</sup>), 229 (100, [C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N]<sup>+</sup>; [C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),

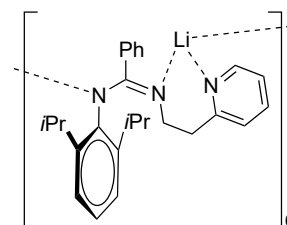
203 (50, [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 186 (40, [C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N]<sup>+</sup>), 172 (10, [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N]<sup>+</sup>), 146 (20, [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 116 (10, [C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N]<sup>+</sup>), 106 (75, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (10, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 58 (50, [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 41 (8, [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>): 3014 (vw), 2952 (m), 2863 (m), 2831 (m), 2792 (m), 1656 (m), 1587 (m), 1567 (w), 1532 (s), 1465 (m), 1438 (s), 1420 (m), 1381 (m), 1362 (m), 1343 (m), 1312 (m), 1288 (m), 1260 (m), 1229 (m), 1211 (m), 1173 (m), 1152 (m), 1096 (w), 1045 (m), 1032 (m), 1017 (m), 944 (m), 935 (m), 913 (m), 823 (w), 781 (m), 768 (m), 744 (s), 726 (m), 680 (w), 635 (w).

EA C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>LiN<sub>5</sub> (467.69 g/mol): ber. 73.88, 10.33, N 14.36; gef. C 73.03, H 9.94, N, 13.24.

#### 4.10.7 Synthese von [Li{Dipp–N=C(Ph)N–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>–Py}]<sub>6</sub> (**13b**)

Die Umsetzung von Amidin **1b** (260 mg, 0.67 mmol) mit [(Et<sub>2</sub>O)LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (190 mg, 0.78 mmol) in einer Mischung aus Toluol (7 mL) und TMEDA (0.6 mL) erfolgte nach Vorschrift 4.10.1. Durch Kristallisation aus THF/Toluol (ca. 3:1) bei –20 °C wurden 31 mg von **13b** erhalten (0.08 mmol, 12%).



**13b.** Smp. 230–233 °C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 400.13 MHz): δ 8.26 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.8 Hz, 1H, Py N–CH), 7.70 (td, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, 1H, Py *m*-CH), 7.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 2H, Ph *o*-CH), 7.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1H, Py *o*-CH), 7.15–7.12 (m, 1H, Py *p*-CH), 7.00–6.92 (m, 3H, Ph *m*-CH, Ph *p*-CH), 6.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 2H, Dipp *m*-CH), 6.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 1H, Dipp *p*-CH), 3.77–3.74 (m, 2H, N–CH<sub>2</sub>–), 3.28 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.12–3.10 (m, 2H, Py–CH<sub>2</sub>–), 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 100.62 MHz): δ 166.3 (Py *i*-C), 162.2 (NC(Ph)N), 153.4 (Dipp *i*-C), 148.8 (Py N–CH), 145.4 (Ph *i*-C), 139.2 (Dipp *o*-C), 138.4 (Py *m*-C), 130.1 (Ph *o*-C), 127.3 (Ph *m*-C), 126.4 (Ph *p*-C), 125.1 (Py *o*-C), 122.1 (Dipp *m*-C), 121.8 (Py *p*-C), 117.7 (Dipp *p*-C), 50.3 (N–CH<sub>2</sub>), 41.3 (Py–CH<sub>2</sub>–), 28.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 24 °C, 155.51 MHz): δ 1.00.

MS (DEI): *m/z* (%) 391 (5, [M]<sup>+</sup>), 385 (100, [L]<sup>+</sup>), 342 (55, [L –C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 292 (20, [C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 279 (10, [C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 264 (50, [C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 249 (55, [C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 235 (75, [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 220 (15, [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; [C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N]<sup>+</sup>), 206 (20, [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>), 172 (5, [C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 106 (45, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sup>+</sup>), 91 (20, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 78 (10, [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>), 57 (5, [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>),

43 (10, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 41 (5, [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

IR ( $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ): 3050 (w), 3022 (w), 2957 (m), 2863 (m), 1629 (w), 1599 (m), 1570 (w), 1510 (s), 1480 (m), 1461 (m), 1434 (m), 1360 (m), 1345 (m), 1311 (m), 1253 (m), 1242 (m), 1222 (m), 1149 (w), 1097 (w), 1069 (w), 1055 (w), 1039 (w), 1029 (w), 933 (w), 903 (m), 795 (w), 786 (m), 773 (m), 751 (m), 729 (m), 714 (m), 696 (m), 637 (m), 596 (vw), 585 (w), 569 (w), 542 (w), 519 (m), 477 (m), 465 (m), 450 (m).

EA [C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>LiN<sub>3</sub>]<sub>6</sub> (391.49 g/mol): ber. 79.77, H 7.72, N 10.73; gef. C 80.04, H 8.00, N 10.12.



## Literaturverzeichnis

- [1] Jäger, T. *Handbuch Sicherheitsgefahren: Globale Gesellschaft und internationale Beziehungen*; Springer VS, Wiesbaden, **2015**.
- [2] Glüsing, J.; Jung, A.; Klussmann, U.; Thielke, T. *Der Fluch der Ressourcen*; in: Spiegel Online; <http://www.spiegel.de/lebenundlernen/schule/der-fluch-der-ressourcen-a-449715.html>, Stand: 04.07.2018.
- [3] Liebig, M. *Nachhaltige Nutzung mineralischer Rohstoffe am Beispiel der DR Kongo*; Institut für Politikwissenschaft, Universität Hamburg, Forschungsstelle Kriege, Rüstung und Entwicklung, Arbeitspapier 5, **2009**.
- [4] Behrendt, S.; Scharp, D. M. Seltene Metalle - Maßnahmen und Konzepte zur Lösung des Problems konfliktverschärfender Rohstoffausbeutung am Beispiel Coltan. Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung IZT Berlin gGmbH, 2007; <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/seltene-metalle>, Stand: 23.05.2018.
- [5] Hiebel, M.; Reh, K. *Nachrichten aus der Chemie* **2018**, *66*, 606–608.
- [6] Weyer, H.-J.; Bott, C. *Nachrichten aus der Chemie* **2018**, *66*, 609–610.
- [7] Wiberg, N.; ; Wiberg, E.; Holleman, A. F. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Ed., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [8] Hill, M. S.; Liptrot, D. J.; Weetman, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [9] Behr, A. *Angewandte homogene Katalyse*; 1. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] Bange, C. A.; Waterman, R. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12598–12605.
- [11] Seayad, J.; Tillack, A.; Hartung, C. G.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795–813.
- [12] Crimmin, M. R.; Arrowsmith, M.; Barrett, A. G. M.; Casely, I. J.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670–9685.
- [13] Li, J. J. *Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*; 2. Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2003**.

- [14] Wixey, J. S.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5449–5451.
- [15] Zhang, X.; Emge, T. J.; Hultzs, K. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 394–398.
- [16] Penafiel, J.; Maron, L.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 201–206.
- [17] Nixon, T. D.; Ward, B. D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11790–11792.
- [18] Coman, S. M.; Parvulescu, V. I. *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1327–1355.
- [19] Yildirim, I.; Sungur, P.; Crecelius-Vitz, A. C.; Yildirim, T.; Kalden, D.; Hoepfener, S.; Westerhausen, M.; Weber, C.; Schubert, U. S. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6086–6098.
- [20] Glock, C.; Younis, F. M.; Ziemann, S.; Görls, H.; Imhof, W.; Kriek, S.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2013**, *32*, 2649–2660.
- [21] Hu, H.; Cui, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1208–1211.
- [22] Zulys, A.; Dochnahl, M.; Hollmann, D.; Löhnwitz, K.; Herrmann, J.-S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7794–7798.
- [23] Haak, E.; Doye, S. *Chem. unserer Zeit* **1999**, *33*, 296–303.
- [24] Martínez, P. H.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *Chem. Commun.* **2006**, 2221–2223.
- [25] Beller, M.; Breindl, C.; Riermeier, T. H.; Eichberger, M.; Trauthwein, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3389–3391.
- [26] Roesky, P. W.; Müller, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708–2710.
- [27] Howk, B. W.; Little, E. L.; Scott, S. L.; Whitman, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1899–1902.
- [28] Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703.
- [29] Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*; Volume 1: Applications; 2002; 2. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [30] Chen, J.; Goforth, S. K.; McKeown, B. A.; Gunnoe, T. B. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2884–2891.
- [31] Arrowsmith, M.; Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1493–1506.

- [32] Brinkmann, C.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2193–2207.
- [33] Zhou, X.; Wei, B.; Sun, X.-L.; Tang, Y.; Xie, Z. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5751–5753.
- [34] Roesky, P. W. *Molecular Catalysis of Rare-Earth Elements*; 1. Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [35] Aizenberg, M.; Milstein, D.; Tulip, T. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4093–4095.
- [36] Hong, S.; Tian, S.; Metz, M. V.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768–14783.
- [37] Dunne, J. F.; Fulton, D. B.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17680–17683.
- [38] Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 275–294.
- [39] Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103.
- [40] Roşca, S.-C.; Dinoi, C.; Caytan, E.; Dorcet, V.; Etienne, M.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6505–6509.
- [41] Arrowsmith, M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Lomas, S. L.; Heng, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14249–14256.
- [42] Barrett, A. G. M.; Brinkmann, C.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hunt, P.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12906–12907.
- [43] Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366–7376.
- [44] Buch, F.; Harder, S. *Z. Naturforsch. B* **2008**, *63*, 169–177.
- [45] Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48–49.
- [46] Lachs, J. R.; Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Kociok-Köhn, G.; Hill, M. S.; Mahon, M. F.; Procopiou, P. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4173–4179.
- [47] Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4943–4946.
- [48] Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734–736.

- [49] Gagne, M. R.; Brard, L.; Conticello, V. P.; Giardello, M. A.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1992**, *11*, 2003–2005.
- [50] Edelmann, F. T. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–350.
- [51] Loh, C.; Seupel, S.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *8*, 1312–1321.
- [52] Edelmann, F. T. In *Chapter Two - Recent Progress in the Chemistry of Metal Amidinates and Guanidinates: Syntheses, Catalysis and Materials*; Hill, A. F., Fink, M. J., Eds.; Advances in Organometallic Chemistry; Academic Press, Vol. 61; pp 55–374, **2013**.
- [53] Loh, C.; Seupel, S.; Koch, A.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14440–14449.
- [54] Schwamm, R. J.; Day, B. M.; Mansfield, N. E.; Knowelden, W.; Hitchcock, P. B.; Coles, M. P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14302–14314.
- [55] Johnson, A. L.; Willcocks, A. M.; Richards, S. P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8613–8622.
- [56] Anga, S.; Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Panda, T. K. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 955–965.
- [57] Nevoralová, J.; Chlupatý, T.; Padělková, Z.; Ružička, A. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745-746*, 186–189.
- [58] Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; Takolpuckdee, P.; Tomov, A. K.; White, Andrew J P.; Williams, D. J.; Elsegood, Mark R J.; Dale, S. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988–9997.
- [59] Deacon, G. B.; Junk, P. C.; Wang, J.; Werner, D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12553–12563.
- [60] Ali, S. H.; Deacon, G. B.; Junk, P. C.; Hamidi, S.; Wiecko, M.; Wang, J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 230–242.
- [61] Deacon, G. B.; Hossain, M. E.; Junk, P. C.; Salehisaki, M. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 247–265.
- [62] Hamidi, S.; Jende, L. N.; Dietrich, H. M.; Maichle-Mössmer, C.; Törnroos, K. W.; Deacon, G. B.; Junk, P. C.; Anwander, R. *Organometallics* **2013**, *32*, 1209–1223.

- [63] Jende, L. N.; Maichle-Mössmer, C.; Anwander, R. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *857*, 138–144.
- [64] Werner, D.; Zhao, X.; Best, S. P.; Maron, L.; Junk, P. C.; Deacon, G. B. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2084–2102.
- [65] Sunderland, T. L.; Berry, J. F. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18564–18571.
- [66] Kulkarni, N. V.; Elkin, T.; Tumaniskii, B.; Botoshansky, M.; Shimon, L. J. W.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2014**, *33*, 3119–3136.
- [67] Huang, S.-H.; Wang, X.; Nesterov, V.; Hrovat, D. A.; Hall, M. B.; Richmond, M. G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5832–5843.
- [68] Cole, M. L.; Jones, C.; Junk, P. C.; Kloth, M.; Stasch, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482–4491.
- [69] Hamidi, S.; Dietrich, H. M.; Werner, D.; Jende, L. N.; Maichle-Mössmer, C.; Törnroos, K. W.; Deacon, G. B.; Junk, P. C.; Anwander, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2460–2466.
- [70] Junk, P. C.; Cole, M. L. *Chem. Commun.* **2007**, 1579–1590.
- [71] Tsai, Y.-J.; Pastor, M. B.; Lo, W.; Zhao, Q. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *434*, 85–91.
- [72] Cole, M. L.; Junk, P. C. *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2624–2629.
- [73] Cole, M. L.; Junk, P. C. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 135–140.
- [74] Zhang, J.; Zhang, G.; Wu, W.; Zhang, X.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15052–15054.
- [75] Zhang, J.; Su, X.; Fu, J.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12541–12543.
- [76] McGarrigle, E. M.; Fritz, S. P.; Favereau, L.; Yar, M.; Aggarwal, V. K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3060–3063.
- [77] Hirano, K.; Urban, S.; Wang, C.; Glorius, F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1019–1022.
- [78] Tam, A.; Armstrong, I. S.; La Cruz, T. E. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3586–3589.
- [79] Westhusin, S.; Gantzel, P.; Walsh, P. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5956–5959.
- [80] Lim, H.; Zhang, H.; Barra, M. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4917–4921.
- [81] Bordwell, F. G.; Ji, G. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8398–8401.

- [82] Uray, G.; Wolfbeis, O. S. *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 627–641.
- [83] Kraft, A.; Peters, L.; Powell, H. R. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3499–3505.
- [84] Raczynska, E.; Oszczapowicz, J. *Tetrahedron* **1985**, 5175–5179.
- [85] Schwarzenbach, G.; Lutz, K. *Helv. Chim. Acta* **1940**, 1162–1190.
- [86] Loh, C.; Seupel, S.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 1480–1491.
- [87] Kalden, D.; Krieck, S.; Gorls, H.; Westerhausen, M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099.
- [88] Hong, J.; Zhang, L.; Wang, K.; Chen, Z.; Wu, L.; Zhou, X. *Organometallics* **2013**, *32*, 7312–7322.
- [89] Glock, C.; Loh, C.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3261–3269.
- [90] Giesbrecht, G. R.; Shafir, A.; Arnold, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3601–3604.
- [91] Reuther, J. F.; Bhatt, M. P.; Tian, G.; Batchelor, B. L.; Campos, R.; Novak, B. M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4587–4595.
- [92] Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Ketkov, S. Y.; Cherkasov, A. V.; Lyssenko, K. A.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4173–4183.
- [93] Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Bowlings, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7816–7824.
- [94] Elkin, T.; Kulkarni, N. V.; Tumanskii, B.; Botoshansky, M.; Shimon, Linda J. W.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2013**, *32*, 6337–6352.
- [95] Boéré, R. T.; Klassen, V.; Wolmerhäuser, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**,
- [96] Roberts, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *14*, 277–284.
- [97] Bielefeld, J.; Doye, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15155–15158.
- [98] Nobuaki, U.; Hidefumi, N.; Yuta, T.; O., I. M.; Takahiro, T.; Takeshi, A. *Heteroat. Chem.* **2011**, *22*, 426–431.
- [99] Ishikawa, T. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*; John Wiley & Sons, Ltd., **2009**.

- [100] Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Rocha-Alonso, F.; Ríos-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Höpfl, H.; Parra-Hake, M. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1150–1156.
- [101] Fereyduni, E.; Rofouei, M. K.; Kamaee, M.; Ramalingam, S.; Sharifkhani, S. M. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *90*, 193–201.
- [102] Sieh, D. H.; Wilbur, D. J.; Michejda, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3883–3887.
- [103] Hauber, S.-O.; Lissner, F.; Deacon, G. B.; Niemeyer, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871–5875.
- [104] Appel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 801–811.
- [105] Kijrungaiboon, W.; Chantarasriwong, O.; Chavasiri, W. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 674 – 677.
- [106] Alunni, S.; de Angelis, F.; Ottavi, L.; Papavasileiou, M.; Tarantelli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15151–15160.
- [107] Alunni, S.; Del Giacco, T.; de Maria, P.; Fifi, G.; Fontana, A.; Ottavi, L.; Tesei, I. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3276–3281.
- [108] Alunni, S.; Laureti, V.; Ottavi, L.; Ruzziconi, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 718–725.
- [109] Mosconi, E.; de Angelis, F.; Tarantelli, F.; Alunni, S.; Sgamellotti, A. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 100–107.
- [110] Liang, S.; Hammond, G. B.; Xu, B. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6013–6016.
- [111] Krachko, T.; Lyaskovskyy, V.; Lutz, M.; Lammertsma, K.; Slootweg, J. C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 916–921.
- [112] Zeldin, M.; Mehta, P.; Vernon, W. D. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 463–466.
- [113] Lane, H. P.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G. *Acta Cryst. C* **1992**, *48*, 2002–2004.
- [114] Breitmaier, E.; Jung, G. *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen*; Thieme, **2005**.
- [115] Hamilton, W. C.; Ibers, J. C. *Hydrogen bonding in solids: methods of molecular structure determination*; W. A. Benjamin, New York, **1968**.

- [116] Kalden, D.; Oberheide, A.; Loh, C.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10944–10959, Die Konfigurationen der dort publizierten Verbindungen **2a** und **2b** wurden fälschlicherweise als *syn-Z* bezeichnet. Es handelt sich um *anti-Z*-Isomere.
- [117] Allen, F. H.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpenc, A. G.; Taylor, R. In *International Tables for Crystallography*; Prince, E., Ed.; Volume C, Online edition, ch. 9.5, pp.790–811, **2006**.
- [118] Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*; 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [119] Barrett, Anthony G M.; Casely, I. J.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Lachs, J. R.; Mahon, M. F.; Procopiou, P. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4445–4453.
- [120] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; Steudel, R.; Breher, F.; Finze, M.; Johrendt, D.; Kaupp, M.; Lunk, H.; Radius, U. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; De Gruyter Studium; 5. Ed., Walter de Gruyter, **2014**.
- [121] Fraser, R. R.; Mansour, T. S.; Savard, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232–3234.
- [122] Brown, W. H.; Iverson, B. L.; Anslyn, E.; Foote, C. S. *Organic Chemistry*; 7. Ed., Cengage Learning, **2013**.
- [123] Glock, C.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8108–8113.
- [124] Fischer, R.; Langer, J.; Krieck, S.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1359–1365.
- [125] Buchanan, W. D.; Allis, D. G.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4449–4465.
- [126] Torvisco, A.; O'Brien, A. Y.; Ruhlandt-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1268 – 1292.
- [127] Zhang, Y.; Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A.; Oldfield, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3515–3519.
- [128] Scherer, W.; Dunbar, A. C.; Barquera-Lozada, J. E.; Schmitz, D.; Eickerling, G.; Kratzert, D.; Stalke, D.; Lanza, A.; Macchi, P.; Casati, N. P. M.; Ebad-Allah, J.; Kuntscher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2505–2509.
- [129] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Merle, P. G. *Dalton Trans.* **2007**, 585–594.



- [130] Rad'kov, V. Y.; Skvortsov, G. G.; Fukin, G. K.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M.; Trifonov, A. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, 785–790.
- [131] Lisovskii, A.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1692–1698.
- [132] Li, J.-F.; Weng, L.-H.; Wei, X.-H.; Liu, D.-S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1401–1405.
- [133] Lee, H. S.; Niemeyer, M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126–6128.
- [134] Sadique, A. R.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6349–6355.
- [135] Sarazin, Y.; Howard, R. H.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. *Dalton Trans.* **2006**, 340–350.
- [136] Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478.
- [137] Causero, A.; Ballmann, G.; Pahl, J.; Zijlstra, H.; Färber, C.; Harder, S. *Organometallics* **2016**, *35*, 3350–3360.
- [138] Andrews, P. C.; Brym, M.; Jones, C.; Junk, P. C.; Kloth, M. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 355–363.
- [139] Rufińska, A.; Goddard, R.; Weidenthaler, C.; Bühl, M.; Pörschke, K.-R. *Organometallics* **2006**, *25*, 2308–2330.
- [140] Clot, E.; Eisenstein, O. *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*; pp 1–36, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.
- [141] Westerhausen, M.; Gärtner, M.; Fischer, R.; Langer, J.; Yu, L.; Reiher, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292–6306.
- [142] Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Lappert, M. F. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 121–127.
- [143] Van der Heijden, H.; Schaverien, C. J.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1989**, *8*, 255–258.
- [144] Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042–2043.
- [145] Wixey, J. S.; Ward, B. D. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7693–7696.
- [146] Jenter, J.; Köppe, R.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2011**, *30*, 1404–1413.

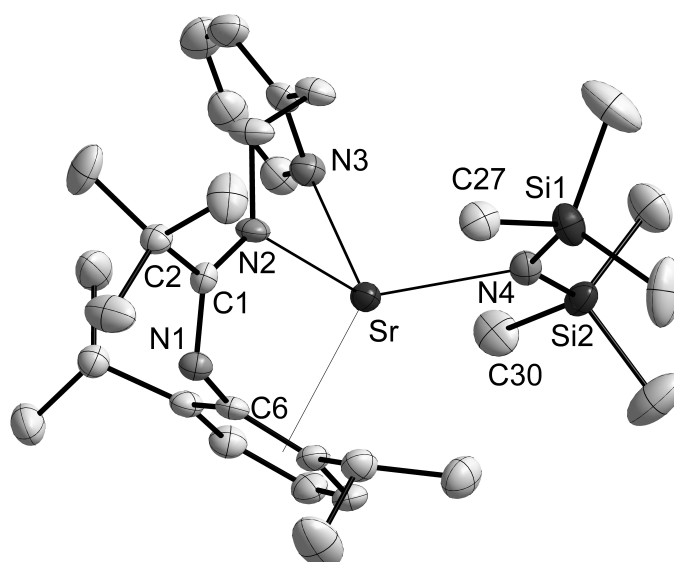
- [147] Liu, B.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. Y. S., Carpentier *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2784–2802.
- [148] Cho, J.; Hollis, T. K.; Helgert, T. R.; Valente, E. J. *Chem. Commun.* **2008**, 5001–5003.
- [149] Antunes, M. A.; Munhá, R. F.; Alves, L. G.; Schafer, L. L.; Martins, A. M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2–6.
- [150] Bender, C. F.; Widenhoefer, R. A. *Chem. Commun.* **2008**, 2741–2743.
- [151] Bernoud, E.; Oulié, P.; Guillot, R.; Mellah, M.; Hannedouche, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4930–4934.
- [152] Julian, L. D.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13813–13822.
- [153] Rastätter, M.; Zulus, A.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2006**, 874–876.
- [154] Khandelwal, M.; Wehmschulte, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4179–4183.
- [155] Koller, J.; Bergman, R. G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4577–4579.
- [156] Stubbert, B. D.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4253–4271.
- [157] Panda, T. K.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Jenter, J.; Roesky, P. W.; Tamm, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270–4279.
- [158] Bennett, S. D.; Core, B. A.; Blake, M. P.; Pope, S. J. A.; Mountford, P.; Ward, B. D. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5871–5885.
- [159] Eedugurala, N.; Wang, Z.; Yan, K.; Boteju, K. C.; Chaudhary, U.; Kobayashi, T.; Ellern, A.; Slowing, I. I.; Pruski, M.; Sadow, A. D. *Organometallics* **2017**, *36*, 1142–1153.
- [160] Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*; 4. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [161] Hesp, K. D.; Tobisch, S.; Stradiotto, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 413–426.
- [162] Mukherjee, A.; Sen, T. K.; Ghorai, P. K.; Samuel, P. P.; Schulzke, C.; Mandal, S. K. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10530–10545.
- [163] Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275–294.
- [164] Datta, S.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1207–1213.

- [165] Bordwell, F. G.; Drucker, G. E.; Fried, H. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632–635.
- [166] Bordwell, F. G.; Algrim, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2964–2968.
- [167] Andraos, J.; Chiang, Y.; Grant, A. S.; Guo, H.-X.; Kresge, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7411–7412.
- [168] Bordwell, F. G.; Drucker, G. E.; Fried, H. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632–635.
- [169] Fraser, R. R.; Bresse, M.; Mansour, T. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620–621.
- [170] Bordwell, F. G.; Branca, J. C.; Hughes, D. L.; Olmstead, W. N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3305–3313.
- [171] Oberheide, A. *Synthese und Reaktivität von s-Block-Metall-Amidinatkomplexen*; Bachelorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, **2014**.
- [172] Ojeda-Amador, A. I.; Martínez-Martínez, A. J.; Kennedy, A. R.; O'Hara, C. T. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5719–5728.
- [173] Border, E. C.; Maguire, M.; MacLellan, J. G.; Andrews, P. C. *Organometallics* **2017**, *36*, 1496–1504.
- [174] Unkelbach, C.; Rosenbaum, H. S.; Strohmann, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10612–10614.
- [175] Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Ramsay, D. L.; Robertson, S. D. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5875–5887.
- [176] Westerhausen, M.; Langer, J.; Kriek, S.; Fischer, R.; Görls, H.; Köhler, M. In *Alkaline-Earth Metal Compounds*; Harder, S., Ed.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg, **2013**, Vol. 45; pp 29–72.
- [177] Scholz, E. *Karl-Fischer-Titration: Methoden zur Wasserbestimmung*; Band 20 von Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Springer-Verlag, **2013**.
- [178] Limbach, H.-H.; Hennig, J.; Stulz, J. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5432–5436.
- [179] Kerr, W. J.; Morrison, A. J.; Pazicky, M.; Weber, T. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2250–2253, PMID: 22506495.
- [180] Lucht, B. L.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6009–6010.

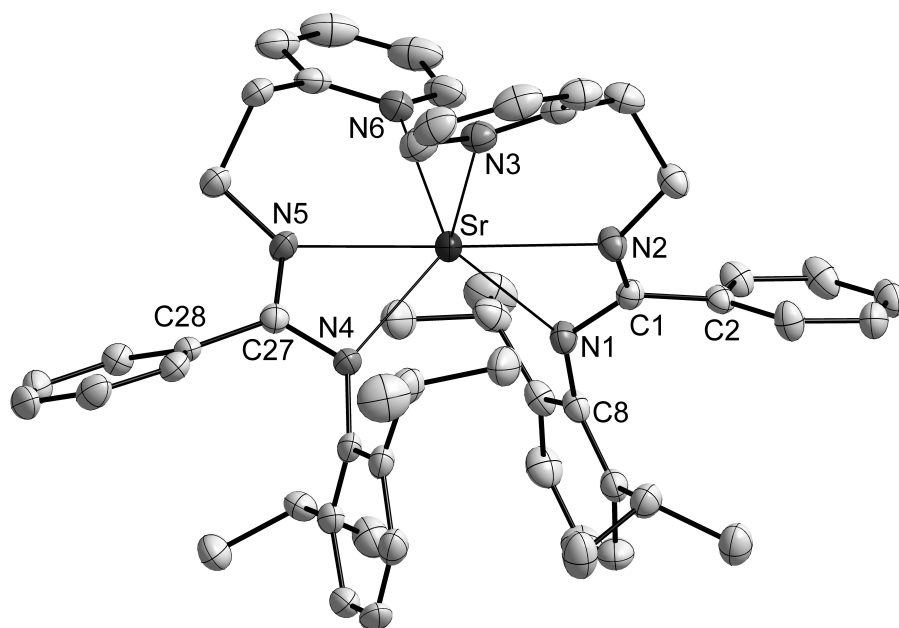
- [181] Romesberg, F. E.; Bernstein, M. P.; Gilchrist, J. H.; Harrison, A. T.; Fuller, D. J.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3475–3483.
- [182] Lappert, M. F.; Slade, M. J.; Singh, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304.
- [183] Sajjad, M. A.; Schwerdtfeger, P.; Harrison, J. A.; Nielson, A. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5485–5496.
- [184] Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083 – 4091.
- [185] Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576–623.
- [186] Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430–3434.
- [187] Gantzel, P.; Walsh, P. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3450–3451.
- [188] Andrews, P. C.; Koutsaplis, M.; Robertson, E. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1697–1704.
- [189] Andrews, P. C.; Blair, V. L.; Koutsaplis, M.; Thompson, C. D. *Organometallics* **2012**, *31*, 8135–8144.
- [190] Andrews, P. C.; Blair, V. L.; Border, E. C.; Peatt, A. C.; MacLellan, J. G.; Thompson, C. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 7509–7519.
- [191] Border, E. C.; Koutsaplis, M.; Andrews, P. C. *Organometallics* **2016**, *35*, 303–305.
- [192] a) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122. b) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [193] a) COLLECT, *Data Collection Software*; Nonius B.V. The Netherlands, **1998**  
b) Otwinowski, Z.; Minor, W. *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode*, *Methods in Enzymology*, *276*; *Macromolecular Crystallography*, Part A, **1997**, C.W. Carter, Jr., R.M. Sweet, Eds., Academic Press.
- [194] Bevilacqua, V.; King, M.; Chaumontet, M.; Nothisen, M.; Gabillet, S.; Buisson, D.; Puente, C.; Wagner, A.; Taran, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5872–5876.
- [195] Westerhausen, M.; Hartmann, M.; Makropoulos, N.; Wieneke, B.; Wieneke, M.; Schwarz, W.; Stalke, D. *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 117–125.

## Anhang A

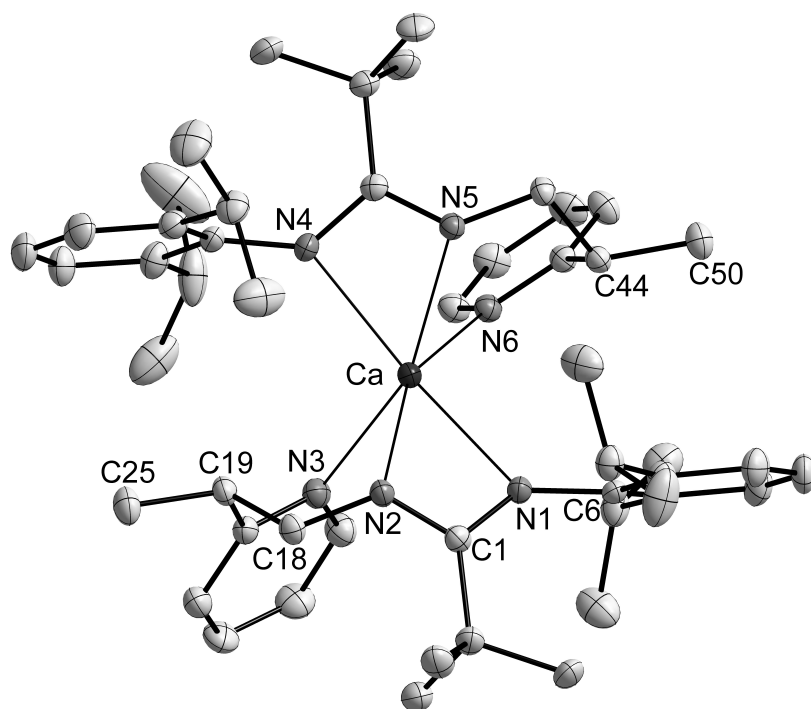
### Ausgewählte Molekülstrukturen



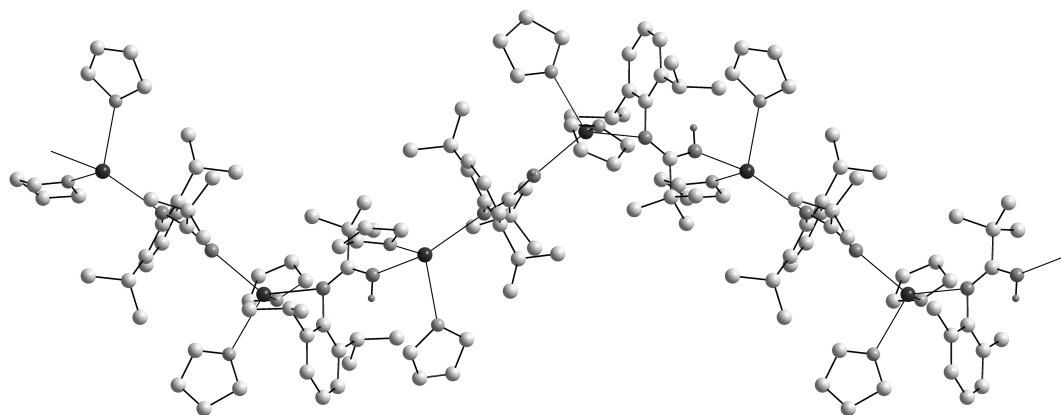
**Abbildung A.1:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sr}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$  (**7a**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Sr–N4 244.5(3), N4–Si1 168.4(3), N4–Si2 168.1(3), C1–C2 155.3(4), Sr  $\cdots$  Si1 367.0(1), Sr  $\cdots$  Si2 336.0(1), N2–Sr–N3 83.3(1), N2–Sr–N4 118.3(1), N3–Sr–N4 106.7(1), Sr–N4–Si1 124.4(1), Sr–N4–Si2 107.6(1). Berechnete Abstände: Sr  $\cdots$  C6 288.6, Sr  $\cdots$  N1 364.6, Sr  $\cdots$  C27 372.5, Sr  $\cdots$  C30 308.4, Sr  $\cdots$  Dipp 268.0, Sr  $\cdots$  H30, 278.6, Sr  $\cdots$  H30–C30 98.3 $^\circ$ , weitere Strukturparameter in Tabelle 2.4, Kapitel 2.2.



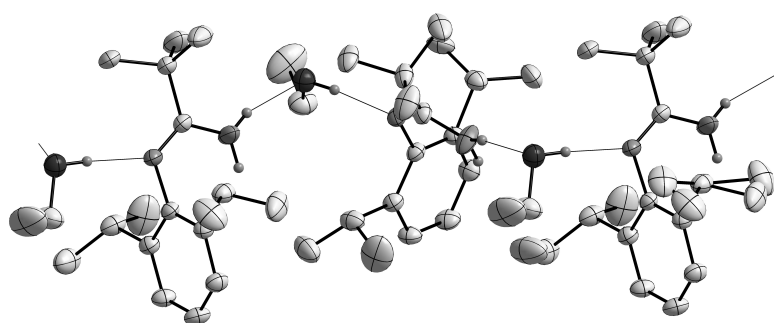
**Abbildung A.2:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Sr}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}_2]$  (**7b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): C1–C2 150.1(3), N2–Sr–N3 73.2(1), N1–Sr–N3 125.7(1), N2–Sr–N5 171.1(1), N4–Sr–N6 125.2(1). Berechnet:  $\pi\text{Dipp}\cdots\pi\text{Dipp}$  506.8 pm,  $\text{Dipp}\angle\text{Dipp}$   $17.4^\circ$ , weitere Strukturparameter in Tabelle 2.4, Kapitel 2.2.



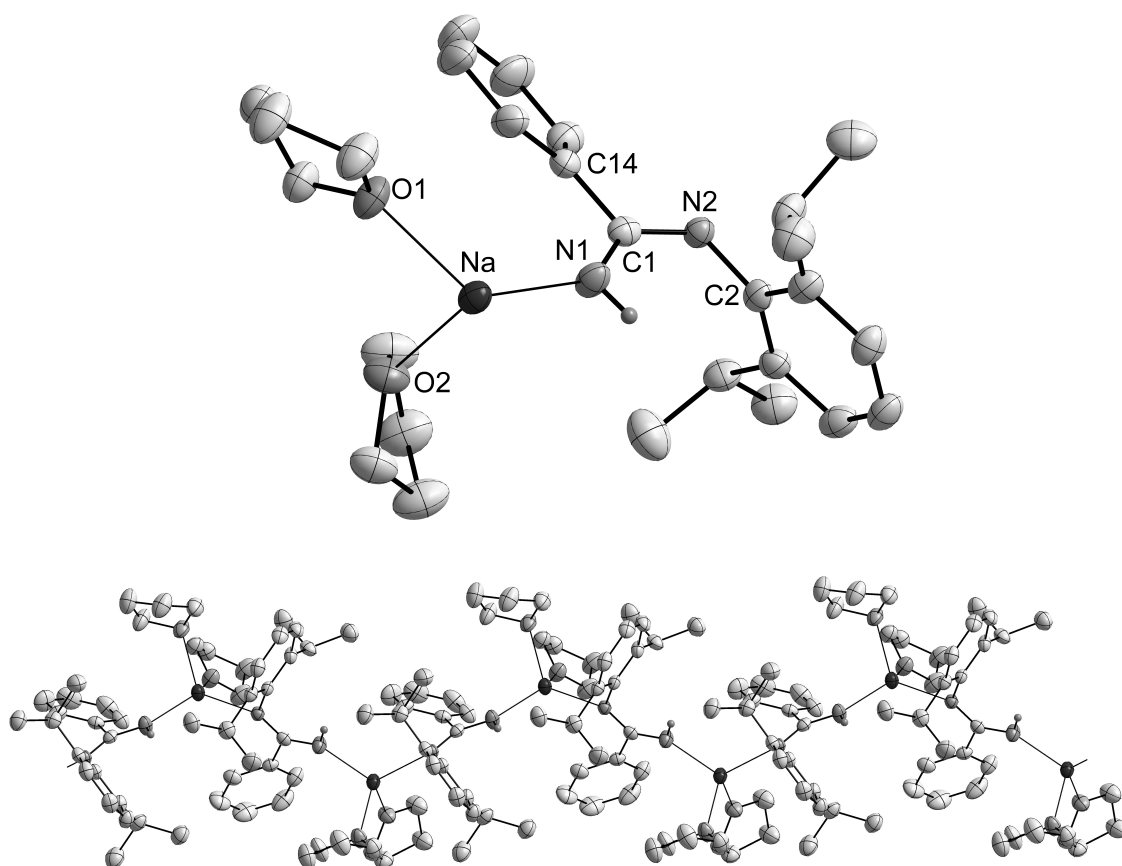
**Abbildung A.3:** Molekülstruktur und schematische Atomnummerierung von  $[\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{Py}\}_2]$  ((*S,S*)-**8**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ): Ca–N1 244.1(2), Ca–N2 238.5(2), Ca–N3 253.9(2), N1–C1 134.6(2), N2–C1 133.3(2), N1–C6 140.5(2), N2–C18 145.5(2), C19–C25 152.9(2), C44–C50 153.6(3), N1–Ca–N4 159.3(1), N2–Ca–N6 152.8(1), N3–Ca–N5 156.2(1), N1–Ca–N2 55.2(1), N2–Ca–N3 73.8(1), C1–N1–C6 130.3(2), C1–N2–C18 128.2(2).



**Abbildung A.4:** Strukturmotiv der molekularen Kettenstruktur von  $[(\text{thf})_2\text{K}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  (**9a**) in kristallinem Zustand. C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt und ausgewählte Strukturparameter sind in Kapitel 2.4 aufgeführt.

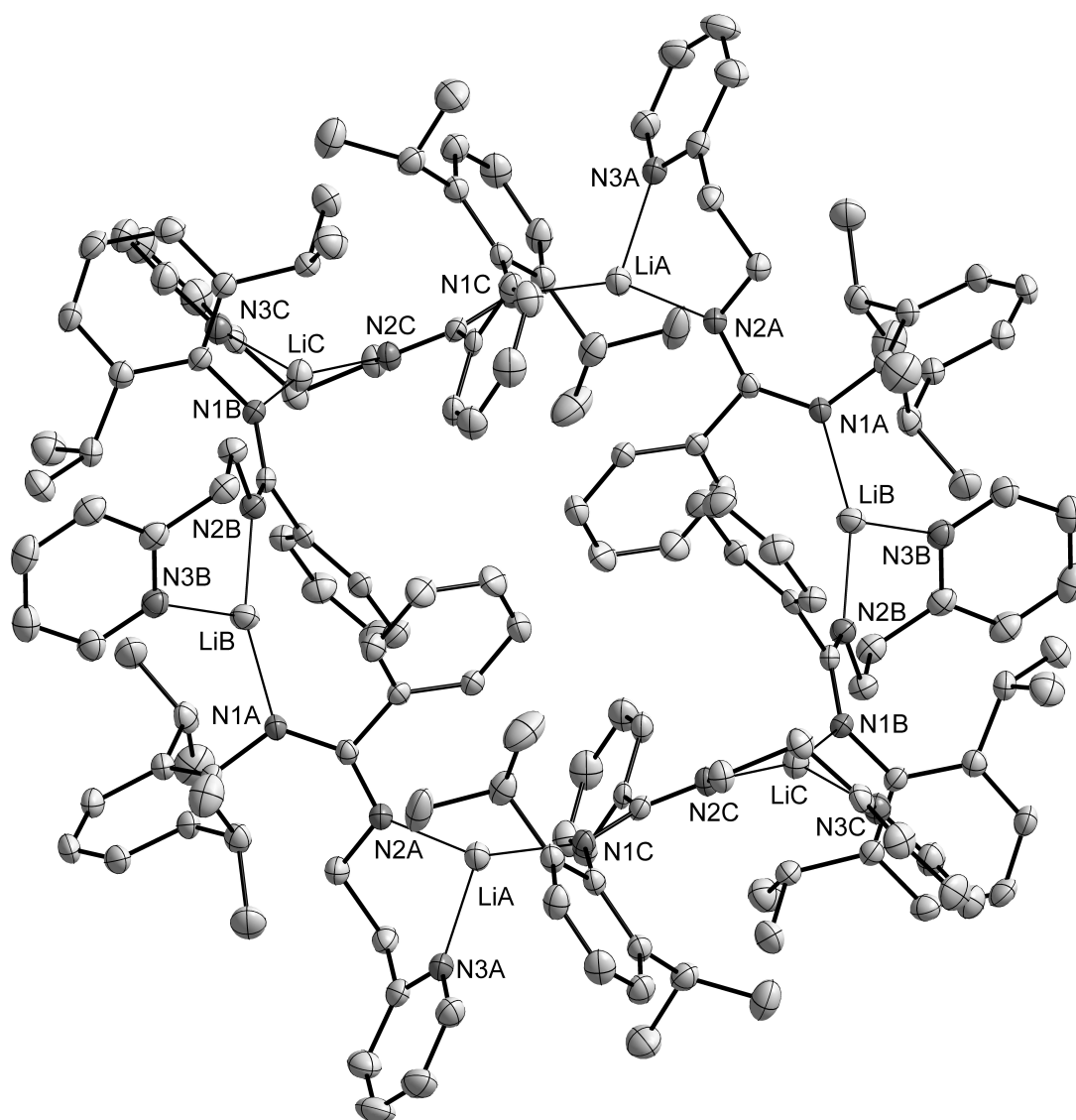


**Abbildung A.5:** Molekulare Kettenstruktur von **11a** als Ethanol-Addukt  $\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})-\text{NH}_2\cdot\text{EtOH}$  in kristallinem Zustand. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Berechnete  $\text{OH}\cdots\text{N}$ -Bindungen: 191.9 pm, weitere Strukturparameter sind in Kapitel 2.4 aufgeführt.



**Abbildung A.6:** Monomerer Ausschnitt (oben) der molekularen Kettenstruktur von  $[(\text{thf})_2\text{Na}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{N}(\text{H})\}]_n$  (**12b**) in kristallinem Zustand. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und C-gebundene H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (pm): Na–O1 230.8(3), Na–O2 232.8(3), N2–C2 141.8(4), C1–C14 151.1(4), weitere Strukturparameter sind in Kapitel 2.4 aufgeführt.





**Abbildung A.7:** Molekülstruktur von  $[\text{Li}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(\text{Ph})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]_6$  (**13b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und H-Atome sind zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Kapitel 2.4 aufgeführt. Das Hexamer besteht aus drei nicht-symmetrieäquivalenten Einheiten, verwendete Symmetrietransformation zur Generierung der symmetrieäquivalenten Atome:  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

## Anhang B

# Kristallographische Daten der Röntgenstrukturanalysen

	<b>1b</b>	<b>2a (Motiv)</b>	<b>2c</b>	<b>3a</b>
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>27.5</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	385.54	309.45	400.63	352.52
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 4 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	9.5004(1)	9.0286(1)	12.8014(2)	9.6337(3)
b [Å]	15.0977(3)	9.0286(1)	22.1467(4)	10.0254(3)
c [Å]	15.8095(3)	44.6099(8)	18.9023(3)	12.7019(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90	79.095(2)
$\beta$ [°]	95.760(1)	90	106.218(1)	67.974(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90	63.825(2)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2256.17(7)	3636.40(9)	5145.71(15)	1020.20(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.135	1.130	1.034	1.148
Gem. Reflexe	13535	25501	64531	10565
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	5170 (0.0275)	3634 (0.0321)	11753 (0.0338)	4506 (0.0301)
$s^a$	1.071	1.060	1.054	1.056
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0458	0.0942	0.0496	0.0552
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.1133	0.2699	0.1218	0.1154
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.235; -0.180	0.533; -0.270	0.453; -0.297	0.290; -0.215
Identif. Code	FO6039	FO5949	FO6266	FO6135

	<b>4</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>60</sub> MgN <sub>6</sub>	C <sub>61</sub> H <sub>86</sub> MgN <sub>4</sub> O	C <sub>51</sub> H <sub>70</sub> MgN <sub>8</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	324.50	793.37	915.65	819.46
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Monoklin	Trigonal	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	31.6880(11)	33.1045(3)	10.2881(1)	10.9662(3)
b [Å]	5.8008(2)	33.1045(3)	23.0017(2)	14.5521(4)
c [Å]	25.7953(9)	27.3889(3)	23.5852(3)	15.7366(3)
$\alpha$ [°]	90	90	90	87.937(1)
$\beta$ [°]	125.794(2)	90	97.603(1)	83.740(1)
$\gamma$ [°]	90	120	90	78.836(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3846.0(2)	25994.4(6)	5532.22(10)	2448.77(11)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.121	0.912	1.099	1.111
Gem. Reflexe	4406	45442	24888	28639
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	4423 (0.0796)	12844 (0.0536)	12629 (0.0255)	11076 (0.0318)
$s^a$	1.028	1.037	1.057	1.039
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0773	0.0563	0.0564	0.0669
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.1989	0.1471	0.1491	0.1525
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.323; -0.1989	0.306; -0.376	0.679; -0.345	0.619; -1.050
Identif. Code	FO6057	FO6299	FO5918	FO6238

	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>7a</b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> CaN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>60</sub> CaN <sub>6</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>88</sub> CaN <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> SrN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	565.02	809.14	1017.82	612.56
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	230(2)	-140(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a [Å]	12.3412(5)	11.9432(2)	11.7902(2)	12.4750(3)
b [Å]	15.7404(6)	19.2797(3)	27.3841(6)	15.8620(4)
c [Å]	18.1095(7)	20.0270(4)	11.3666(2)	17.9909(4)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90
$\beta$ [°]	105.762(2)	95.972(1)	90.675(1)	106.659(2)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3385.6(2)	4586.42	3669.61(12)	3410.59(14)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.109	1.172	0.921	1.193
Gem. Reflexe	20736	29604	25663	19616
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	7505 (0.0853)	10453 (0.1048)	8350 (0.0385)	7750 (0.0663)
$s^a$	1.167	1.129	1.046	1.131
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0742	0.0799	0.0569	0.0547
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.1437	0.1804	0.1568	0.1097
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.347; -0.319	0.396; -0.322	0.460; -0.408	0.521; -0.311
Identif. Code	FO5905	FO6105	FO6058	FO5893

	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>(R,R)-8</b>	<b>(S,S)-8</b>
Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>60</sub> SrN <sub>6</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>76</sub> SrN <sub>8</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> CaN <sub>6</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> CaN <sub>6</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	658.68	912.84	797.22	797.22
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub>
a [Å]	11.8846(2)	13.7474(3)	11.9581(2)	11.9728(2)
b [Å]	19.3809(2)	27.3642(5)	16.9041(3)	16.9256(4)
c [Å]	20.1264(3)	14.5119(2)	12.7267(2)	12.7315(3)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	95.693(1)	110.447(1)	114.685(1)	114.750(1)
γ [°]	90	90	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4612.93(11)	5115.23(16)	2337.50(7)	2343.01(9)
ρ <sub>ber.</sub> [g · cm <sup>-1</sup> ]	1.234	1.185	1.133	1.130
Gem. Reflexe	27257	53430	27728	24162
Unabh. Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	10151 (0.0481)	11669 (0.0390)	10305 (0.0272)	10536 (0.0308)
<i>s</i> <sup>a</sup>	1.123	1.078	1.042	1.071
<i>R</i> <sub>1(2σ)</sub> <sup>b</sup>	0.0460	0.0433	0.0374	0.0404
w <i>R</i> <sub>2(all.)</sub> <sup>c</sup>	0.0867	0.0894	0.0841	0.0875
Restelektronendichte ( <i>T</i> <sub>min.</sub> ; <i>T</i> <sub>max.</sub> ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.438; -0.425	0.717; -0.550	0.618; -0.198	0.407; -0.203
Identif. Code	FO6130	FO6099	FO6519	FO6508

	<b>9a (Motiv)</b>	<b>9b</b>	<b>9c (Motiv)</b>	<b>9e</b>
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> KN <sub>2</sub> O	C <sub>56</sub> H <sub>68</sub> K <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O	C <sub>33</sub> H <sub>51</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>6.5</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>36</sub> KN <sub>3</sub> O <sub>1.25</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	370.61	919.36	618.86	437.67
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Tetragonal	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>I4</i> <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
a [Å]	20.9602(7)	9.2934(2)	22.0166(3)	10.1600(2)
b [Å]	20.9602(7)	11.8700(3)	19.6348(3)	14.6984(2)
c [Å]	24.1433(6)	12.9576(3)	24.9236(4)	18.3533(3)
α [°]	90	103.140(1)	90	85.666(1)
β [°]	90	109.575(1)	107.343(1)	77.389(1)
γ [°]	90	96.870(1)	90	84.115(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	10606.9(6)	1281.31(5)	10284.4(3)	2656.59(8)
ρ <sub>ber.</sub> [g · cm <sup>-1</sup> ]	0.928	1.191	1.199	1.094
Gem. Reflexe	14505	16922	60168	18174
Unabh. Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	5665 (0.0440)	10020 (0.0295)	23453 (0.0492)	11519 (0.0221)
<i>s</i> <sup>a</sup>	1.777	1.067	1.143	1.026
<i>R</i> <sub>1(2σ)</sub> <sup>b</sup>	0.1578	0.0547	0.0940	0.0556
w <i>R</i> <sub>2(all.)</sub> <sup>c</sup>	0.4324	0.1408	0.2265	0.1336
Restelektronendichte ( <i>T</i> <sub>min.</sub> ; <i>T</i> <sub>max.</sub> ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	1.073; -0.355	1.024; -0.314	1.054; -0.737	0.921; -0.954
Identif. Code	FO5779	FO6367	FO6533	FO5888

	<b>9f</b>	<b>9g</b>	<b>11a (Motiv)</b>	<b>11· EtOH</b>
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>70</sub> K <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> K <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	837.30	855.34	260.41	306.48
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>
a [Å]	11.0505(2)	9.8230(2)	9.9998(13)	11.2274(3)
b [Å]	16.2844(3)	13.3716(2)	17.771(2)	16.5606(4)
c [Å]	13.6014(2)	19.2543(3)	10.3605(13)	11.8370(2)
$\alpha$ [°]	90	103.811(1)	90	90
$\beta$ [°]	103.773(1)	97.403(1)	117.761(4)	115.632(1)
$\gamma$ [°]	90	91.040(1)	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2377.21(7)	2432.30(7)	1629.2(3)	1984.30(8)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.170	1.168	1.062	1.026
Gem. Reflexe	17198	30259	14249	11468
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	5239 (0.0302)	11032 (0.0417)	2877 (0.0437)	4530 (0.0288)
$s^a$	1.079	1.093	1.176	1.087
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0406	0.0631	0.0986	0.0605
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.0962	0.1283	0.2721	0.1437
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.811; -0.435	0.373; -0.306	0.540; -0.256	0.240; -0.210
Identif. Code	FO5875	FO6326	FO6184	FO5965

	<b>11b</b>	<b>12a</b>	<b>12b</b>
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>43</sub> Na <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>43</sub> NaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	218.34	426.60	446.59
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Rhomboedrisch	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	<i>R3c</i>	<i>I4<sub>1</sub>cd</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a [Å]	26.3601(12)	21.4723(3)	11.1138(4)
b [Å]	26.3601(12)	21.4723(3)	20.4671(8)
c [Å]	10.4232(4)	22.5062(3)	12.0806(5)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	102.633(3)
$\gamma$ [°]	120	90	90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	6272.3(5)	10376.7(2)	2681.42(18)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.040	1.092	1.106
Gem. Reflexe	17939	11137	22277
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	2943 (0.0685)	5904 (0.0293)	5476 (0.1039)
$s^a$	1.040	1.090	1.079
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0799	0.0471	0.0886
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.1999	0.1055	0.1510
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.383; -0.261	0.177; -0.142	0.233; -0.224
Identif. Code	FO6531	FO5803	FO6267

	<b>12c</b>	<b>12d</b>	<b>13a</b>	<b>13b</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> NaN <sub>3</sub> O	C <sub>54</sub> H <sub>84</sub> Na <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> LiN <sub>5</sub>	C <sub>170</sub> H <sub>196</sub> Li <sub>6</sub> N <sub>18</sub>
Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	403.53	891.27	487.69	2533.08
Messtemperatur [°C]	-140(2)	-140(2)	-140(2)	-140(2)
Kristallsystem	Orthorombisch	Triklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
a [Å]	14.1180(3)	9.7126(3)	21.9283(3)	14.5994(4)
b [Å]	15.8834(3)	10.9726(4)	15.4886(3)	19.2482(5)
c [Å]	20.9616(5)	13.1503(4)	18.1164(3)	20.3075(5)
$\alpha$ [°]	90	83.239(2)	90	112.940(2)
$\beta$ [°]	90	85.283(2)	103.499(1)	106.718(1)
$\gamma$ [°]	90	78.153(2)	90	100.474(1)
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4700.47(17)	1359.64(8)	5983.04(17)	4745.5(2)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.140	1.089	1.083	0.886
Gem. Reflexe	32853	18454	33595	70036
Unabh. Reflexe ( $R_{\text{int}}$ )	5174 (0.0478)	6129 (0.0567)	13176 (0.0539)	21750 (0.0822)
$s^a$	1.097	1.032	1.114	0.990
$R_{1(2\sigma)}^b$	0.0485	0.0709	0.0763	0.0544
$wR_{2(\text{all.})}^c$	0.1112	0.1896	0.1573	0.1349
Restelektronendichte ( $T_{\text{min.}}$ ; $T_{\text{max.}}$ ) [e · Å <sup>-3</sup> ]	0.391; -0.324	0.688; -0.547	0.262; -0.229	0.198; -0.208
Identif. Code	FO5871	FO6497	FO5966	FO5966

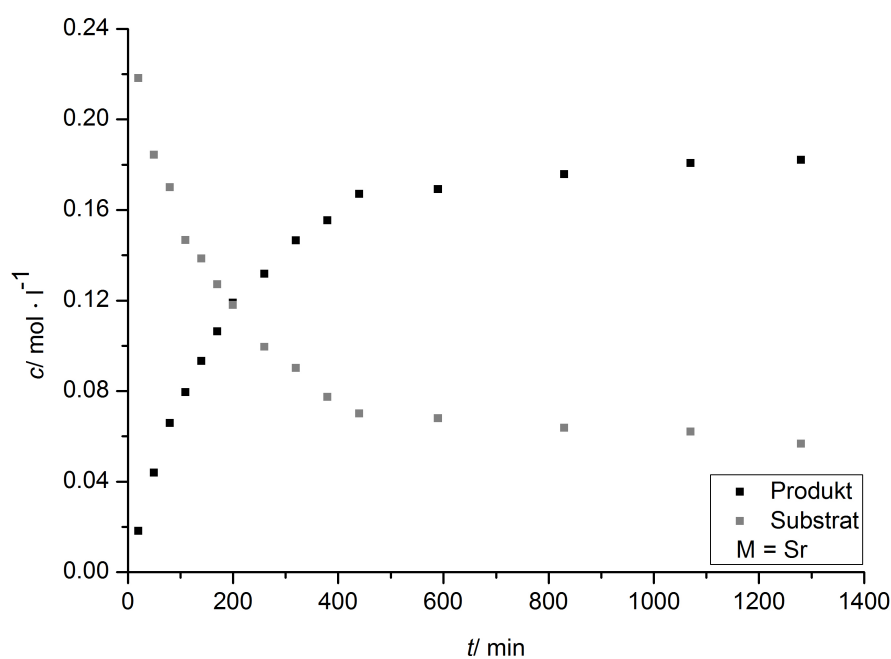
$$^a s = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(N_o - N_p)\}^{1/2}.$$

$$^b R_1 = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|.$$

$$^c wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{1/2} \text{ mit } w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP; P = [2F_c^2 + \max(F_o^2)]/3.$$

## Anhang C

### Reaktionskinetik

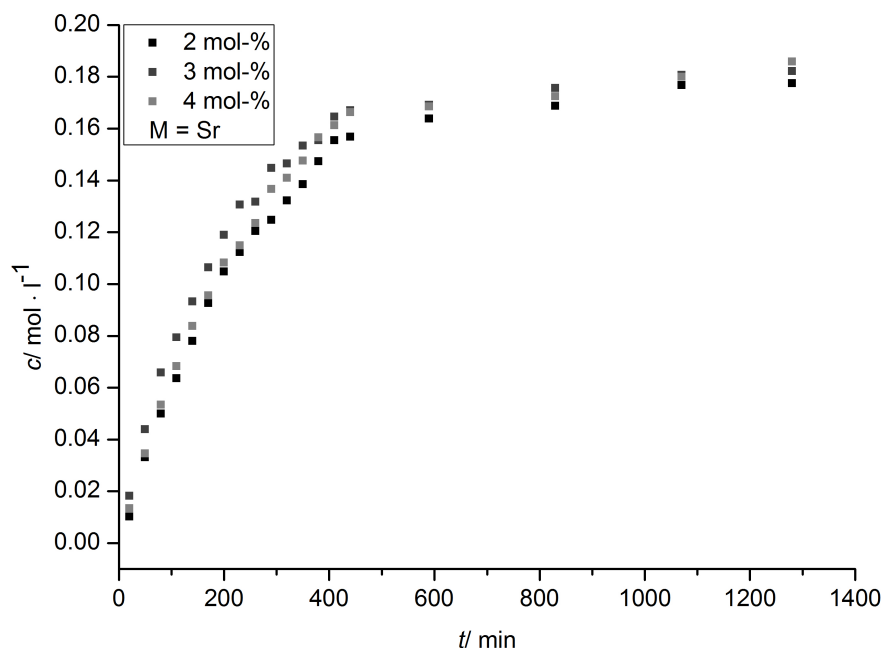


**Abbildung C.1:** Reaktionskinetik der Cyclohydroaminierungsreaktion: Graphische Auftragung der Konzentrationen von 2.2-Diphenylpent-4-en-amin (Substrat, rot markiert) und 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin (Produkt, schwarz markiert) gegen die Zeit am Beispiel von 3 mol-%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{Sr}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}]$  (**7a**) bei 24 °C.

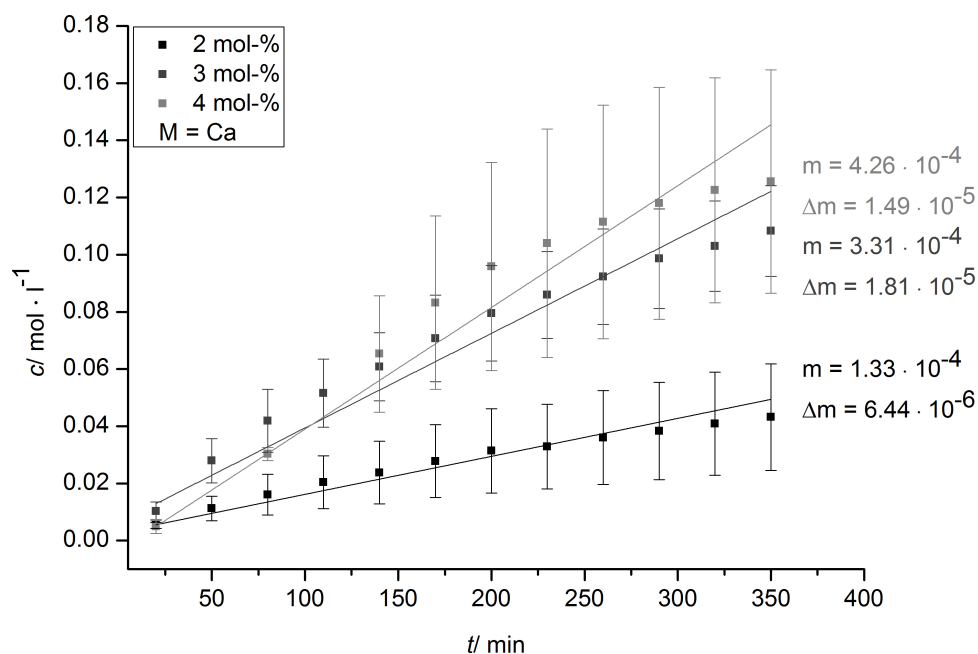
**Tabelle C.1:** Wertetabelle zur Bestimmung der Reaktionsrate mittels Produktkonzentration  $c(\text{Prod.})$  in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und zugehöriger Mussunsicherheit  $u$  aus  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen nach den Gleichungen 2.2 und 2.3 in Kapitel 2.3 am Beispiel von 2 mol-% von Präkatalysator **7a** und einer Messtemperatur von  $24^\circ\text{C}$ .

t/ min	Erstbestimmung			Zweitbestimmung			$c(\text{Prod.})$	$u$
	$\int$ Subs.	$\int$ Prod.	$\int$ TMSS	$\int$ Subs.	$\int$ Prod.	$\int$ TMSS		
20	$3.34 \cdot 10^6$	$1.31 \cdot 10^5$	$3.59 \cdot 10^7$	$3.60 \cdot 10^6$	$1.41 \cdot 10^5$	$3.20 \cdot 10^7$	0.0101	0.001
50	$3.25 \cdot 10^6$	$3.88 \cdot 10^5$	$3.48 \cdot 10^7$	$3.47 \cdot 10^6$	$4.64 \cdot 10^5$	$3.08 \cdot 10^7$	0.033	0.0049
80	$3.06 \cdot 10^6$	$5.87 \cdot 10^5$	$3.33 \cdot 10^7$	$3.22 \cdot 10^6$	$7.01 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^7$	0.0499	0.0055
110	$2.83 \cdot 10^6$	$7.77 \cdot 10^5$	$3.57 \cdot 10^7$	$3.01 \cdot 10^6$	$9.38 \cdot 10^5$	$3.26 \cdot 10^7$	0.0636	0.0089
140	$2.68 \cdot 10^6$	$9.52 \cdot 10^5$	$3.65 \cdot 10^7$	$2.92 \cdot 10^6$	$1.14 \cdot 10^6$	$3.18 \cdot 10^7$	0.078	0.0123
170	$2.57 \cdot 10^6$	$1.11 \cdot 10^6$	$3.37 \cdot 10^7$	$2.64 \cdot 10^6$	$1.27 \cdot 10^6$	$3.13 \cdot 10^7$	0.0926	0.0095
200	$2.47 \cdot 10^6$	$1.29 \cdot 10^6$	$3.55 \cdot 10^7$	$2.58 \cdot 10^6$	$1.44 \cdot 10^6$	$3.08 \cdot 10^7$	0.1048	0.0131
230	$2.33 \cdot 10^6$	$1.36 \cdot 10^6$	$3.55 \cdot 10^7$	$2.41 \cdot 10^6$	$1.59 \cdot 10^6$	$3.14 \cdot 10^7$	0.1123	0.0156
260	$2.30 \cdot 10^6$	$1.50 \cdot 10^6$	$3.47 \cdot 10^7$	$2.33 \cdot 10^6$	$1.67 \cdot 10^6$	$3.18 \cdot 10^7$	0.1205	0.0119
290	$2.23 \cdot 10^6$	$1.59 \cdot 10^6$	$3.45 \cdot 10^7$	$2.28 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^6$	$3.38 \cdot 10^7$	0.1247	0.0089
320	$2.03 \cdot 10^6$	$1.70 \cdot 10^6$	$3.51 \cdot 10^7$	$2.15 \cdot 10^6$	$1.87 \cdot 10^6$	$3.31 \cdot 10^7$	0.1322	0.0104
350	$2.02 \cdot 10^6$	$1.80 \cdot 10^6$	$3.60 \cdot 10^7$	$2.05 \cdot 10^6$	$1.95 \cdot 10^6$	$3.26 \cdot 10^7$	0.1385	0.0123
380	$1.95 \cdot 10^6$	$1.88 \cdot 10^6$	$3.42 \cdot 10^7$	$1.97 \cdot 10^6$	$2.04 \cdot 10^6$	$3.29 \cdot 10^7$	0.1474	0.0091
410	$1.91 \cdot 10^6$	$1.98 \cdot 10^6$	$3.44 \cdot 10^7$	$1.95 \cdot 10^6$	$2.13 \cdot 10^6$	$3.24 \cdot 10^7$	0.1554	0.0103
440	$1.82 \cdot 10^6$	$2.00 \cdot 10^6$	$3.45 \cdot 10^7$	$1.92 \cdot 10^6$	$2.16 \cdot 10^6$	$3.25 \cdot 10^7$	0.1568	0.0104
470	$1.73 \cdot 10^6$	$2.10 \cdot 10^6$	$3.44 \cdot 10^7$	$1.86 \cdot 10^6$	$2.26 \cdot 10^6$	$3.27 \cdot 10^7$	0.1638	0.0103
500	$1.70 \cdot 10^6$	$2.19 \cdot 10^6$	$3.44 \cdot 10^7$	$1.75 \cdot 10^6$	$2.30 \cdot 10^6$	$3.27 \cdot 10^7$	0.1687	0.0084
530	$1.64 \cdot 10^6$	$2.24 \cdot 10^6$	$3.45 \cdot 10^7$	$1.72 \cdot 10^6$	$2.39 \cdot 10^6$	$3.16 \cdot 10^7$	0.1768	0.0136
560	$1.65 \cdot 10^6$	$2.35 \cdot 10^6$	$3.65 \cdot 10^7$	$1.68 \cdot 10^6$	$2.40 \cdot 10^6$	$3.15 \cdot 10^7$	0.1774	0.0148
590	$1.61 \cdot 10^6$	$2.40 \cdot 10^6$	$3.58 \cdot 10^7$	$1.63 \cdot 10^6$	$2.45 \cdot 10^6$	$3.20 \cdot 10^7$	0.1809	0.012
620	$1.52 \cdot 10^6$	$2.45 \cdot 10^6$	$3.65 \cdot 10^7$	$1.58 \cdot 10^6$	$2.55 \cdot 10^6$	$3.24 \cdot 10^7$	0.1839	0.0147
650	$1.47 \cdot 10^6$	$2.47 \cdot 10^6$	$3.62 \cdot 10^7$	$1.55 \cdot 10^6$	$2.57 \cdot 10^6$	$3.32 \cdot 10^7$	0.1836	0.0114
680	$1.43 \cdot 10^6$	$2.56 \cdot 10^6$	$3.54 \cdot 10^7$	$1.44 \cdot 10^6$	$2.64 \cdot 10^6$	$3.33 \cdot 10^7$	0.1908	0.0087
710	$1.37 \cdot 10^6$	$2.55 \cdot 10^6$	$3.48 \cdot 10^7$	$1.43 \cdot 10^6$	$2.64 \cdot 10^6$	$3.35 \cdot 10^7$	0.1915	0.0067
740	$1.39 \cdot 10^6$	$2.58 \cdot 10^6$	$3.63 \cdot 10^7$	$1.40 \cdot 10^6$	$2.66 \cdot 10^6$	$3.32 \cdot 10^7$	0.1903	0.0113
770	$1.32 \cdot 10^6$	$2.62 \cdot 10^6$	$3.52 \cdot 10^7$	$1.37 \cdot 10^6$	$2.72 \cdot 10^6$	$3.36 \cdot 10^7$	0.1958	0.0083
800	$1.24 \cdot 10^6$	$2.68 \cdot 10^6$	$3.62 \cdot 10^7$	$1.32 \cdot 10^6$	$2.73 \cdot 10^6$	$3.35 \cdot 10^7$	0.1957	0.0095
830	$1.21 \cdot 10^6$	$2.68 \cdot 10^6$	$3.61 \cdot 10^7$	$1.28 \cdot 10^6$	$2.82 \cdot 10^6$	$3.35 \cdot 10^7$	0.1996	0.0125
860	$1.19 \cdot 10^6$	$2.74 \cdot 10^6$	$3.54 \cdot 10^7$	$1.19 \cdot 10^6$	$2.84 \cdot 10^6$	$3.34 \cdot 10^7$	0.2047	0.0097
890	$1.16 \cdot 10^6$	$2.87 \cdot 10^6$	$3.50 \cdot 10^7$	$1.23 \cdot 10^6$	$2.90 \cdot 10^6$	$3.33 \cdot 10^7$	0.2129	0.0066
920	$1.17 \cdot 10^6$	$2.91 \cdot 10^6$	$3.66 \cdot 10^7$	$1.18 \cdot 10^6$	$2.87 \cdot 10^6$	$3.33 \cdot 10^7$	0.2089	0.0083
950	$1.13 \cdot 10^6$	$2.94 \cdot 10^6$	$3.50 \cdot 10^7$	$1.18 \cdot 10^6$	$2.94 \cdot 10^6$	$3.31 \cdot 10^7$	0.2178	0.0063
980	$1.09 \cdot 10^6$	$2.88 \cdot 10^6$	$3.45 \cdot 10^7$	$1.13 \cdot 10^6$	$2.95 \cdot 10^6$	$3.31 \cdot 10^7$	0.2173	0.0073
1010	$1.06 \cdot 10^6$	$2.85 \cdot 10^6$	$3.54 \cdot 10^7$	$1.10 \cdot 10^6$	$2.98 \cdot 10^6$	$3.31 \cdot 10^7$	0.2151	0.0119
1040	$1.04 \cdot 10^6$	$2.92 \cdot 10^6$	$3.57 \cdot 10^7$	$1.06 \cdot 10^6$	$3.03 \cdot 10^6$	$3.24 \cdot 10^7$	0.2209	0.0146
1070	$1.04 \cdot 10^6$	$2.97 \cdot 10^6$	$3.51 \cdot 10^7$	$1.07 \cdot 10^6$	$3.00 \cdot 10^6$	$3.23 \cdot 10^7$	0.2239	0.0104
1100	$1.01 \cdot 10^6$	$3.02 \cdot 10^6$	$3.59 \cdot 10^7$	$1.03 \cdot 10^6$	$3.07 \cdot 10^6$	$3.20 \cdot 10^7$	0.2267	0.0145
1130	$9.61 \cdot 10^5$	$2.97 \cdot 10^6$	$3.69 \cdot 10^7$	$9.90 \cdot 10^5$	$3.08 \cdot 10^6$	$3.23 \cdot 10^7$	0.2215	0.019
1160	$9.50 \cdot 10^5$	$3.07 \cdot 10^6$	$3.61 \cdot 10^7$	$9.51 \cdot 10^5$	$3.01 \cdot 10^6$	$3.26 \cdot 10^7$	0.2236	0.0092
1190	$9.67 \cdot 10^5$	$3.05 \cdot 10^6$	$3.71 \cdot 10^7$	$9.19 \cdot 10^5$	$3.09 \cdot 10^6$	$3.27 \cdot 10^7$	0.2221	0.0155
1220	$9.02 \cdot 10^5$	$3.14 \cdot 10^6$	$3.70 \cdot 10^7$	$9.38 \cdot 10^5$	$3.13 \cdot 10^6$	$3.16 \cdot 10^7$	0.2319	0.0176
1250	$9.22 \cdot 10^5$	$3.17 \cdot 10^6$	$3.80 \cdot 10^7$	$9.07 \cdot 10^5$	$3.11 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^7$	0.2288	0.0186
1280	$9.04 \cdot 10^5$	$3.12 \cdot 10^6$	$3.66 \cdot 10^7$	$9.12 \cdot 10^5$	$3.17 \cdot 10^6$	$3.16 \cdot 10^7$	0.2341	0.0193
1310	$8.45 \cdot 10^5$	$3.18 \cdot 10^6$	$3.71 \cdot 10^7$	$8.73 \cdot 10^5$	$3.16 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^7$	0.2337	0.0175
1340	$8.41 \cdot 10^5$	$3.18 \cdot 10^6$	$3.68 \cdot 10^7$	$8.46 \cdot 10^5$	$3.21 \cdot 10^6$	$3.27 \cdot 10^7$	0.2325	0.015
1370	$8.20 \cdot 10^5$	$3.22 \cdot 10^6$	$3.65 \cdot 10^7$	$8.20 \cdot 10^5$	$3.23 \cdot 10^6$	$3.18 \cdot 10^7$	0.2392	0.0166

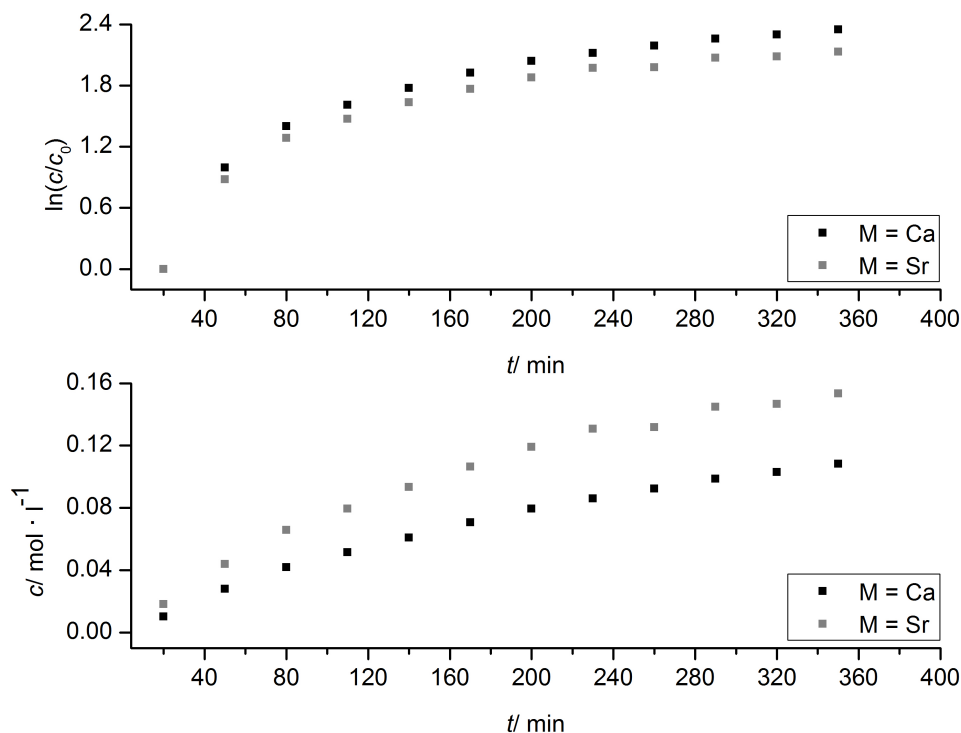




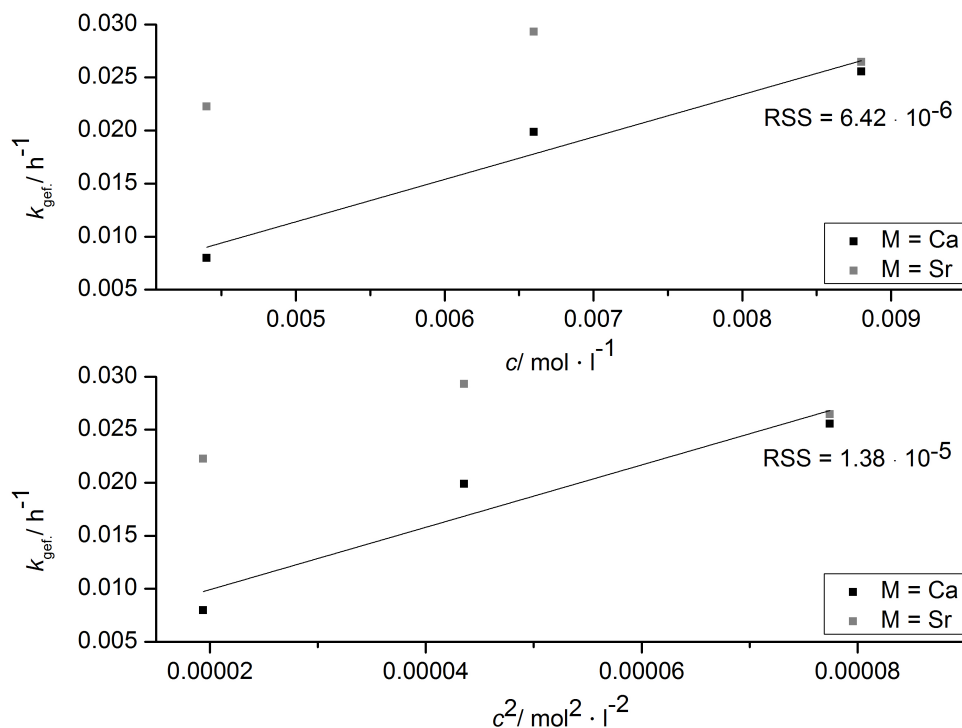
**Abbildung C.2:** Auftragung der mittleren Produktkonzentration  $c$  gegen die Zeit  $t$  in Abhängigkeit der Katalysatorbeladung von  $[\{(Me_3Si)_2N\}Sr\{Dipp-N=C(tBu)-N-C_2H_4-Py\}]$  (**7a**): Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt konstant bei  $c(\text{Produkt}) \leq c(\text{Edukt})$  mit 2, 3 und 4 mol-% **7a**, nahezu unabhängig der Katalysatorbeladung (die Messunsicherheit  $u$  wird zu Gunsten der Übersicht nicht gezeigt).



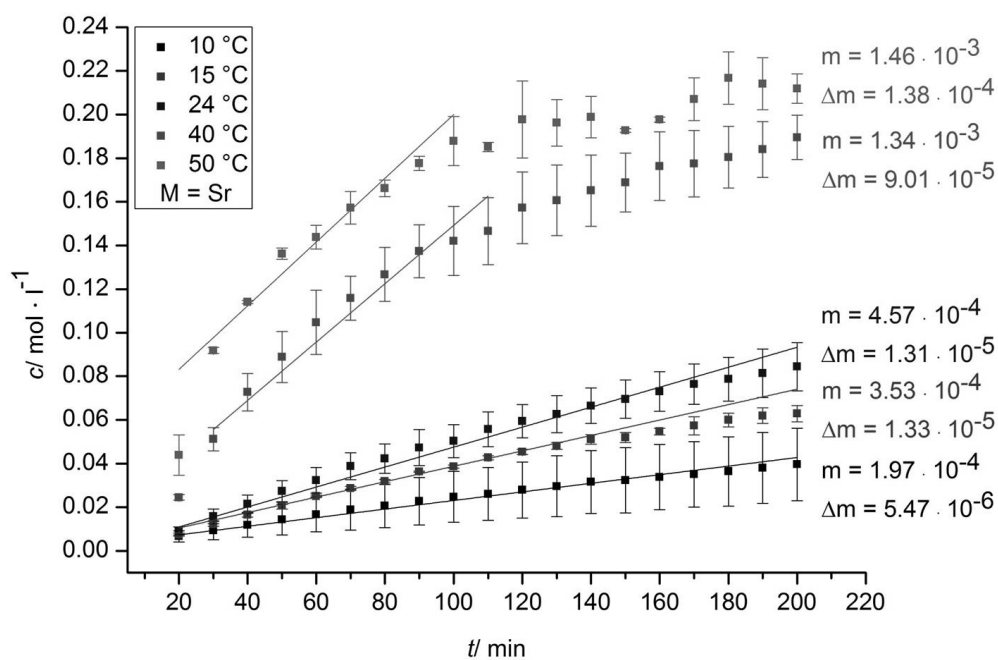
**Abbildung C.3:** Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstanten durch variierte Katalysatorbeladungen mit 2, 3 und 4 mol-%  $[\{(Me_3Si)_2N\}Ca\{Dipp-N=C(tBu)N-C_2H_4-Py\}]$  (**6a**) bei  $24^\circ\text{C}$  in  $C_6D_6$ . Durch Korrelationsanalyse ermitteltes Zeitgesetz nullter Ordnung bei  $c(\text{Produkt}) \leq c(\text{Edukt})$ , dadurch gilt  $m = k$   $m =$  Steigung;  $k =$  Geschwindigkeitskonstante;  $\Delta m =$  Standardfehler von  $m$ ; die Messunsicherheit  $u$  ist durch Gewichtung angezeigt.



**Abbildung C.4:** Umsatz-Zeit-Diagramme zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Cyclohydroaminierung mit  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$  **6a** ( $\text{M} = \text{Ca}$ ) und **7a** ( $\text{M} = \text{Sr}$ ): Vergleich der linearen Abhängigkeit zwischen der Zeit  $t$  und logarithmierter Produktkonzentration  $c$  (oben, Zeitgesetz erster Ordnung) und der einfachen Produktkonzentration  $c$  (unten, Zeitgesetz nullter Ordnung).

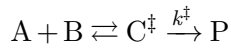


**Abbildung C.5:** Korrelationsanalyse von Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatorkonzentration: Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Cyclohydroaminierungen als Funktion der Katalysatorkonzentration  $c$  (oben) und der quadratischen Katalysatorkonzentration  $c^2$  (unten) mit  $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}\text{M}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$  **6a** ( $\text{M} = \text{Ca}$ ) und **7a** ( $\text{M} = \text{Sr}$ ). RSS = Residuenquadratsumme als Maß der Abweichung der Linearität.



**Abbildung C.6:** Graphische Bestimmung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten mit 3 mol-%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Sr}\{\text{Dipp}-\text{N}=\text{C}(\text{tBu})\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Py}\}$  (**7a**) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 10, 15, 24, 40 und 50 °C.  $m$  = Steigung;  $\Delta m$  = Standardfehler von  $m$ ; Messunsicherheit  $u$  durch Gewichtung angezeigt.

## Theorie des Übergangszustands



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger \cdot [C^\ddagger] = k \cdot [A] \cdot [B]$$

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger_0}{k_B T}\right)$$

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K) = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$R = N_A \cdot k_B$$

Verwendete Naturkonstanten:

Universelle Gaskonstante:  $R = 8.3144598 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

AVOGADRO-Konstante:  $N_A = 6.022\,140\,857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

BOLTZMANN-Konstante:  $k_B = 1.3806485279 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

PLANCKSCHES Wirkungsquantum:  $h = 6.626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

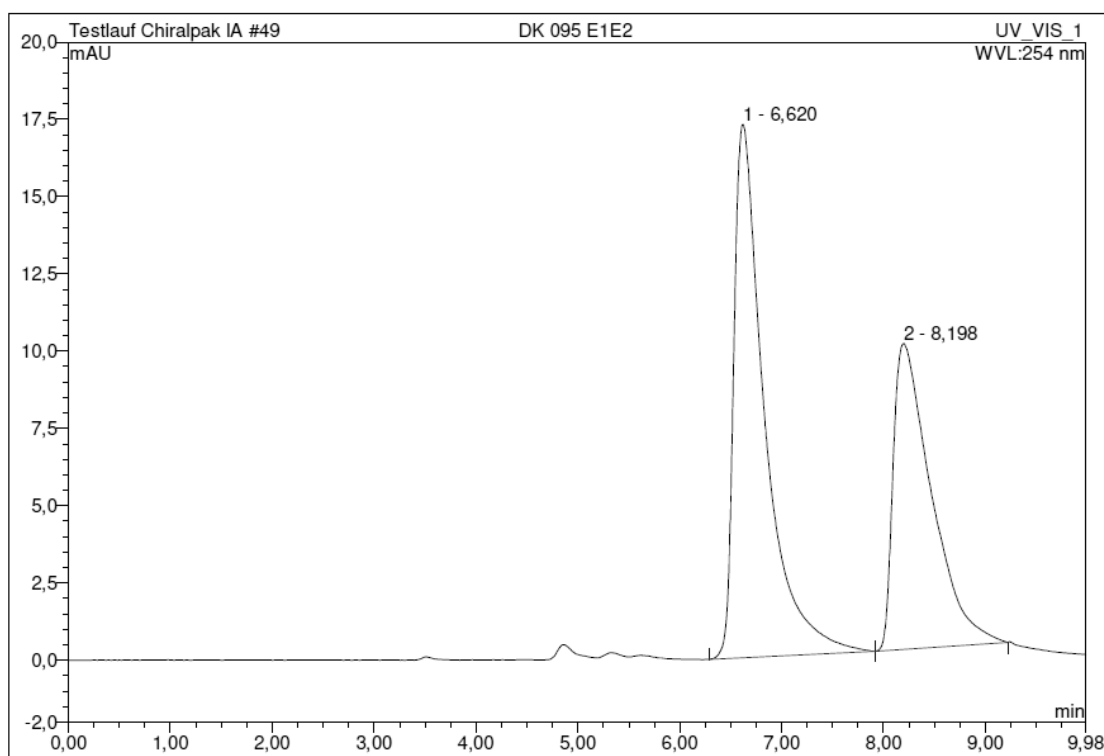
Annahmen:

- Im Übergangszustand  $C^\ddagger$  gilt der klassische, harmonische Oszillator als Modellsystem.
- Übergangszustand  $C^\ddagger$  und Ausgangsstoffe A und B liegen im Gleichgewicht, zwischen Übergangszustand und Produkt P liegt kein Gleichgewicht vor. Die Reaktion verläuft mit einer Geschwindigkeit  $v$  zweiter Ordnung. Zerfallsgeschwindigkeit zu P ist viel größer, als zu A + B (Transmissionskoeffizient  $\kappa = 1$ ).
- Die Kern-Bewegung wird gegenüber der Elektronen-Bewegung vernachlässigt (analog BORN-OPPENHEIMER-Näherung).
- Die Moleküle bewegen sich im Übergangszustand als einatomige Elemente entlang der Reaktionskoordinate (Translation separiert von anderen Freiheitsgraden im eindimensionalen Raum).
- Die Wahrscheinlichkeitsdichte der reaktiven Stöße ist durch die BOLTZMANN-Verteilung gegeben.

$$\begin{aligned}
\Rightarrow k &= k^\ddagger \cdot \frac{[C^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} = k^\ddagger \cdot K^\ddagger = k^\ddagger \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger^\circ}{k_B T}\right) \\
&= \frac{k_B T \cdot \kappa}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger^\circ}{k_B T}\right) \\
&= \frac{k_B T \cdot \kappa}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger^\circ}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger^\circ}{R}\right) \quad (R = N_A \cdot k_B) \\
&= \frac{k_B T \cdot \kappa}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m^\ddagger^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m^\ddagger^\circ}{R}\right) \quad (\text{C.1}) \\
\Rightarrow \frac{k \cdot h}{k_B T \cdot \kappa} &= \exp\left(-\frac{\Delta H_m^\ddagger^\circ}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m^\ddagger^\circ}{R}\right) \quad (\kappa = 1) \\
\Rightarrow \ln\left(\frac{k \cdot h}{k_B T}\right) &= -\frac{\Delta H_m^\ddagger^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_m^\ddagger^\circ}{R}
\end{aligned}$$

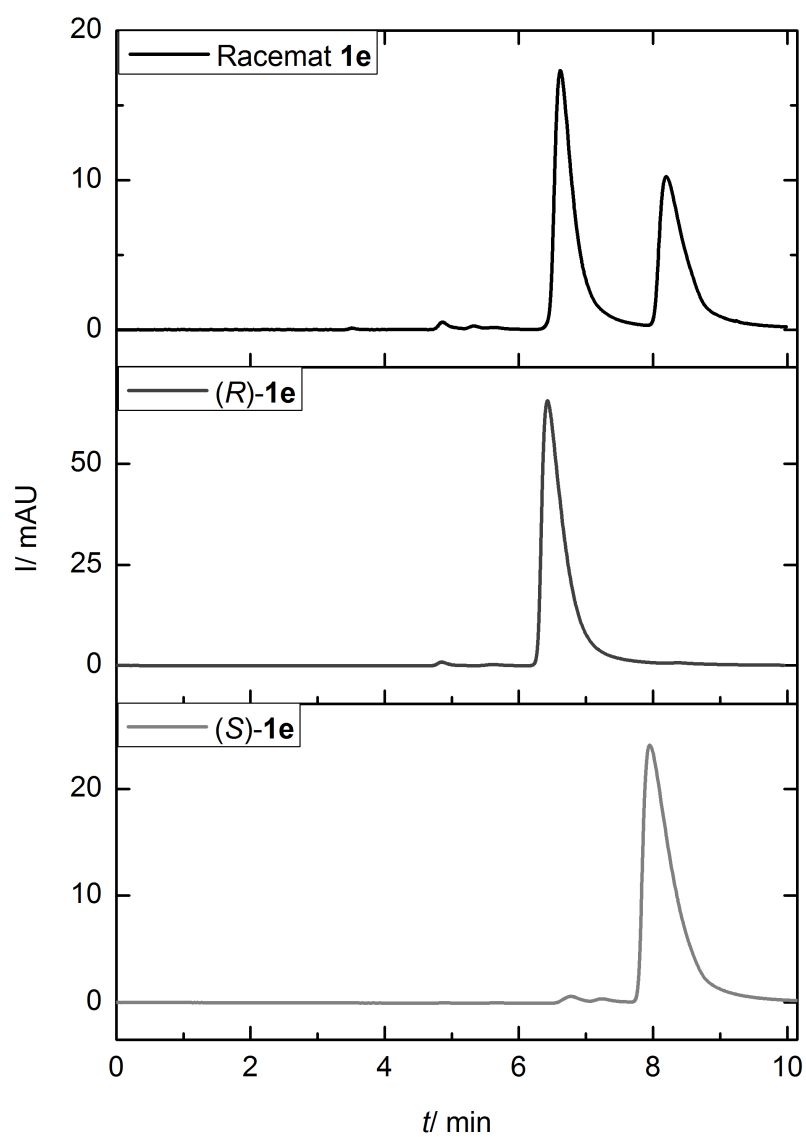
# Anhang D

## Chromatogramme

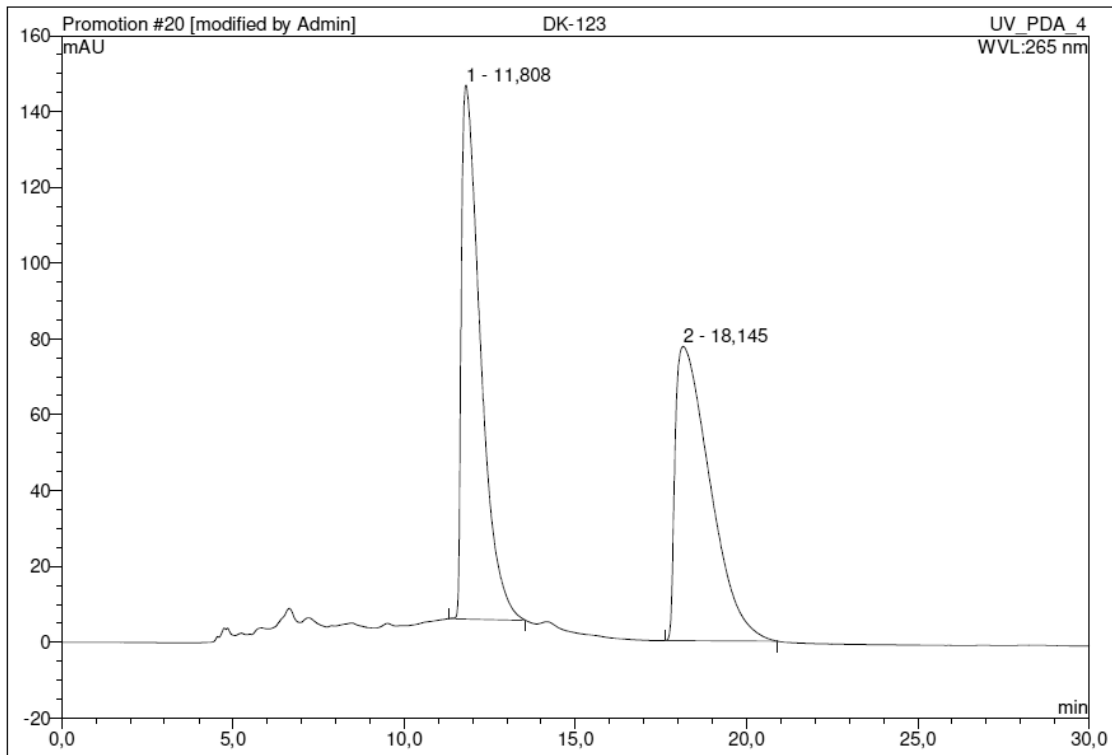


No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	6,62	n.a.	17,255	6,038	58,46	n.a.	BMB
2	8,20	n.a.	9,892	4,290	41,54	n.a.	BMB
<b>Total:</b>			27,148	10,328	100,00	0,000	

**Abbildung D.1:** Säulenchromatographische Enantiomerentrennung von DippN=C(*t*Bu)-N(H)-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH-Py (**1e**) mit Chiralpak<sup>®</sup> IA, *n*-Hexan/EtOH 99.98:0.02, 0.1% add. DEA, 1 mL/min, 254 nm.



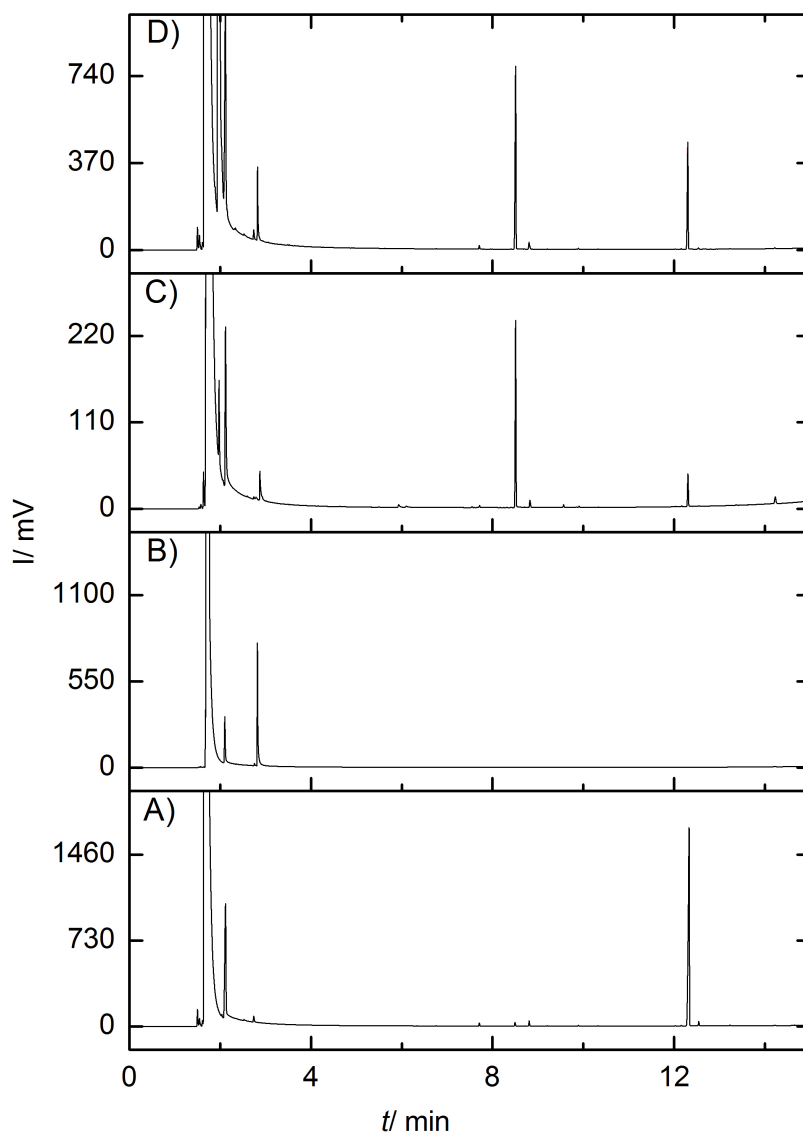
**Abbildung D.2:** Gestaffelte Anordnung der Chromatogramme von Racemat Dipp- $\text{N}=\text{C}(t\text{Bu})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}-\text{Py}$  (**1e**), sowie der separierten (*R*)- und (*S*)-Enantiomere zur Reinheitsüberprüfung.



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height mAU	Area mAU*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	11,81	n.a.	140,756	91,040	49,90	n.a.	BMB*
2	18,15	n.a.	77,598	91,403	50,10	n.a.	BMB*
<b>Total:</b>			218,354	182,443	100,00	0,000	

**Abbildung D.3:** Säulenchromatographische Enantiomerentrennung von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin nach Cyclisierung von 2,2-Diphenylpent-4-en-amin durch  $[\text{Ca}\{\text{Dipp-N}=\text{C}(t\text{Bu})\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}-\text{Py}\}_2]$  ((*R,R*)-**8**) mit Chiralcel<sup>®</sup> OJ, *n*-Hexan/EtOH 9:1, 0.1% add. DEA, 3 mL/min, 265 nm.

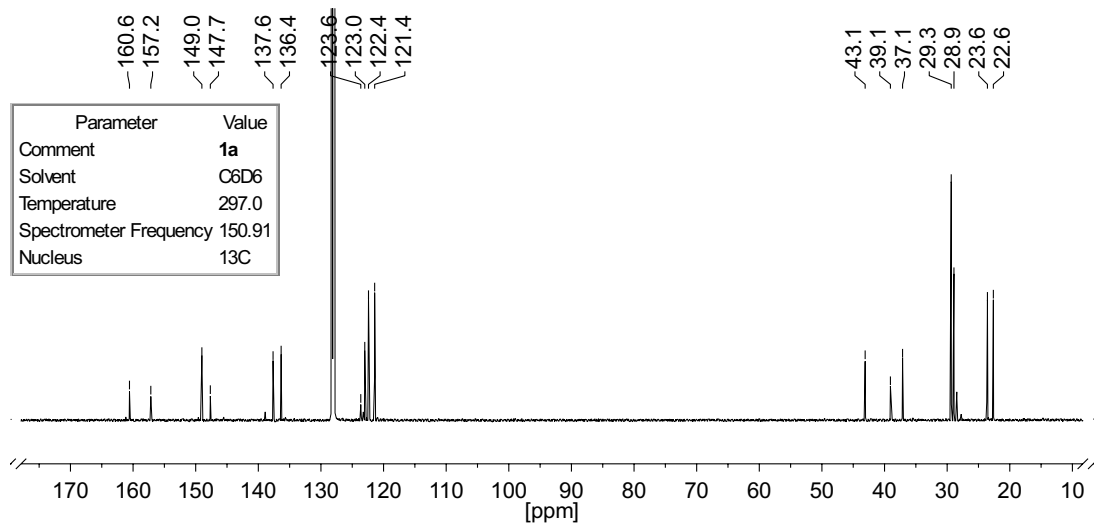
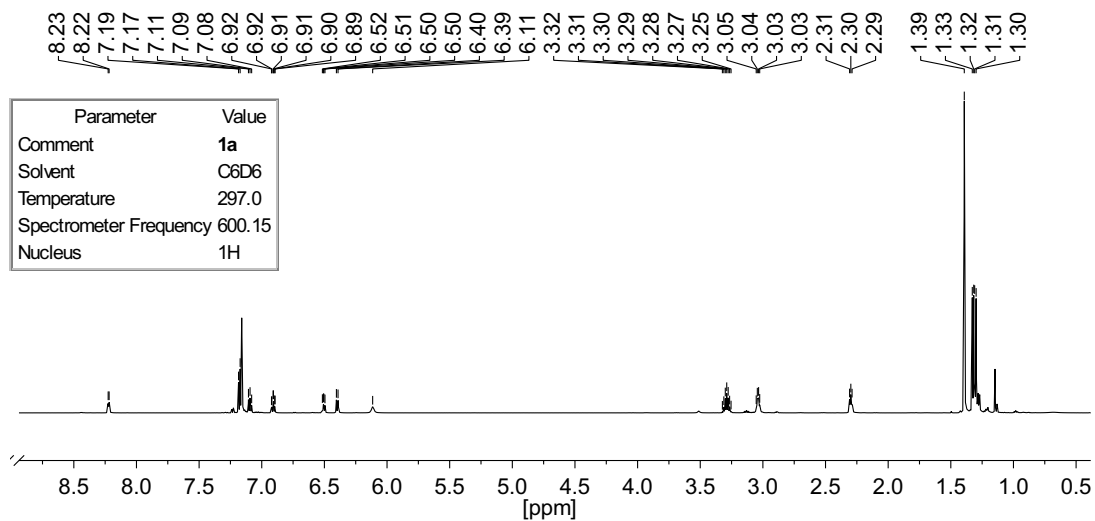


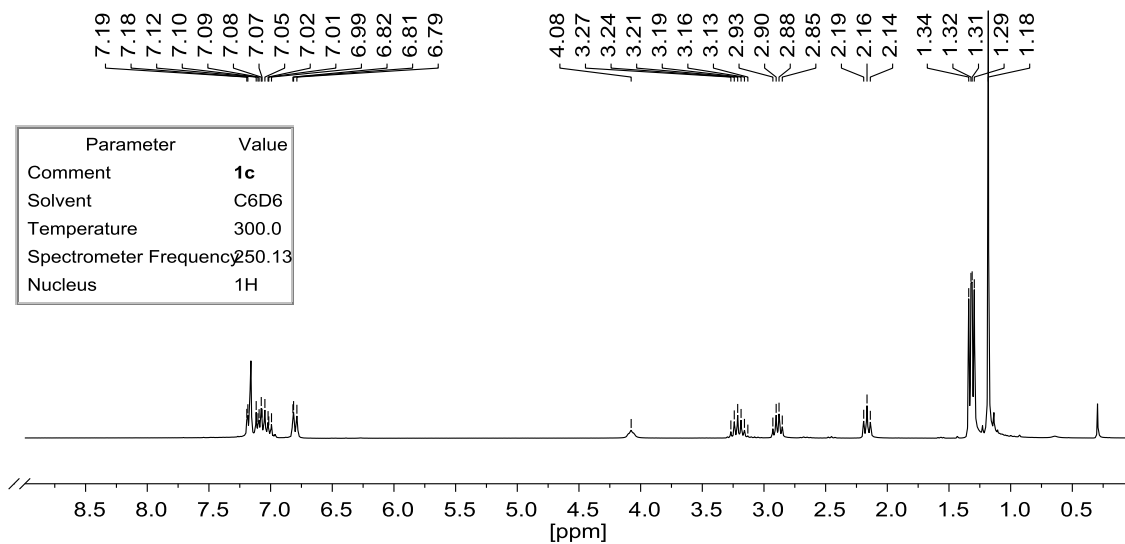
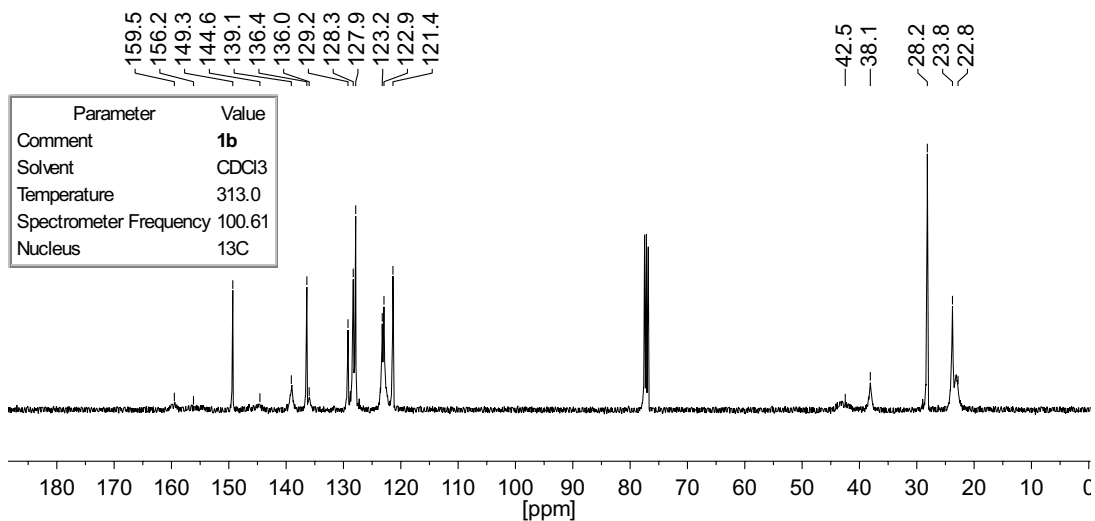
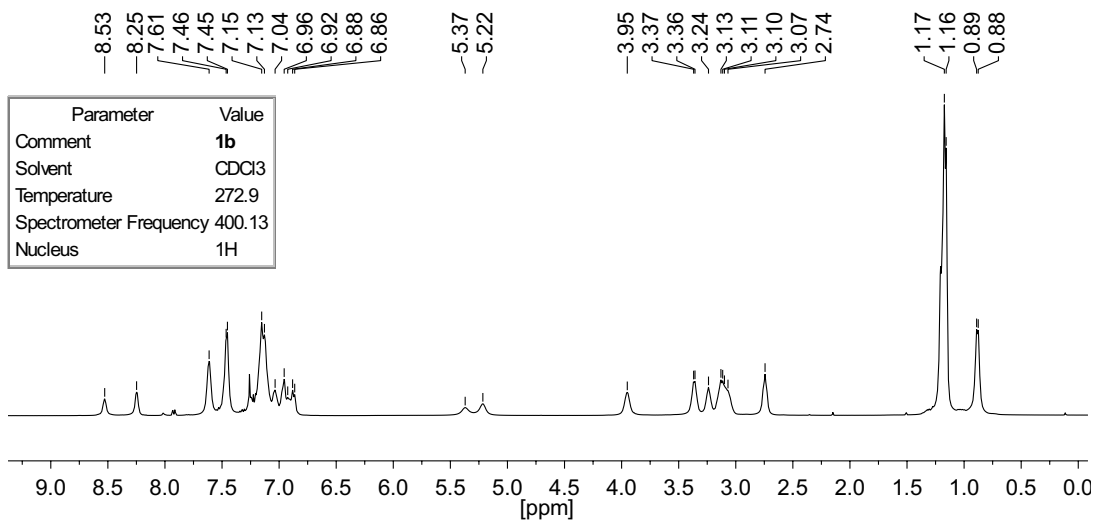


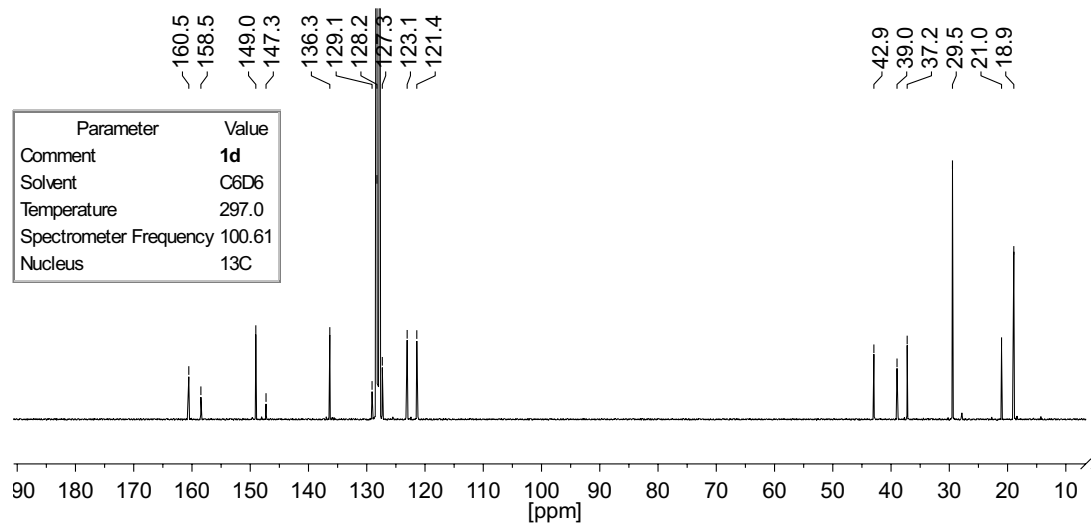
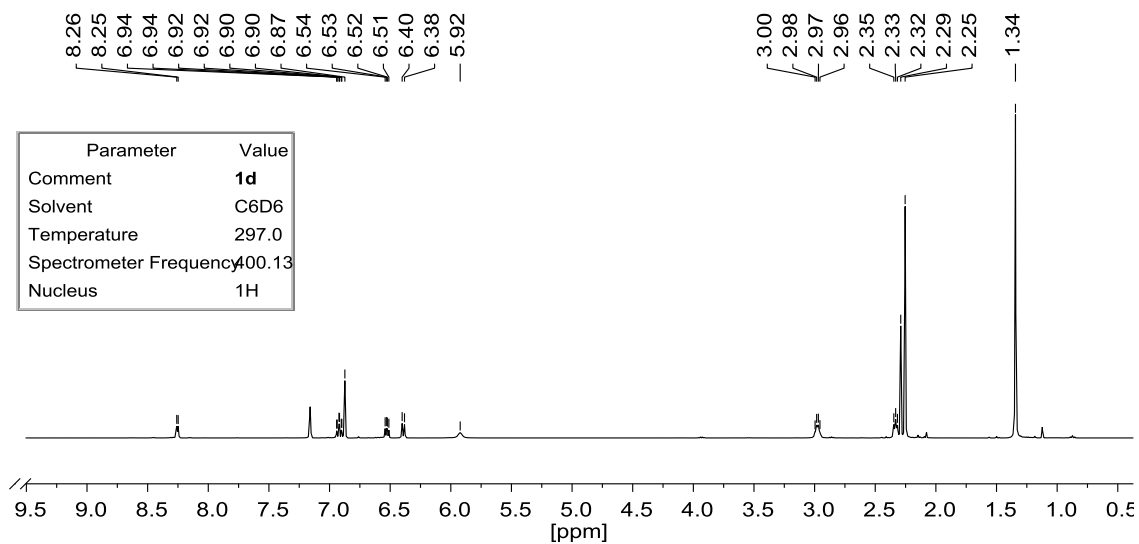
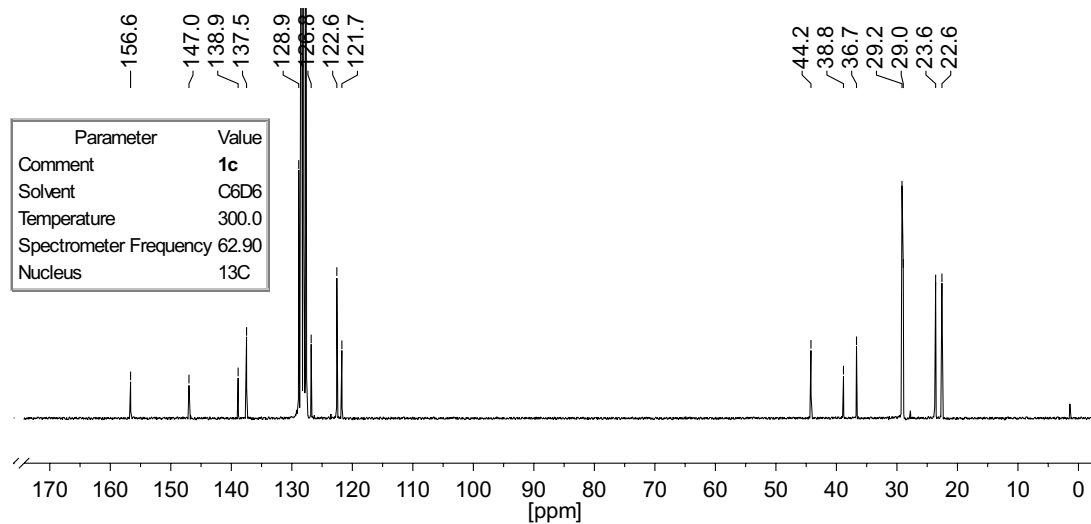
**Abbildung D.4:** Gestaffelte Anordnung der GC-FID Chromatogramme von A) Dipp-N=C(*t*Bu)-N(H)-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Py (**1a**,  $t_R = 12.3$  min), B) 2-Vinylpyridin (2-VP,  $t_R = 2.8$  min), C) Reaktionsmischung von [(thf)<sub>2</sub>Na{Dipp-N=C(*t*Bu)-N(H)}]<sub>n</sub> (**12a**), welche 2-VP, Dipp-N=C(*t*Bu)-NH<sub>2</sub> (**11c**,  $t_R = 8.5$  min) und **1a** enthält, D) Reaktionsmischung von [(thf)<sub>2</sub>Na{Dipp-N=C(*t*Bu)-N(H)}]<sub>n</sub> (**12a**) nach Hydrolyse und Anreicherung der Komponenten durch Extraktion mit Toluol. Lösungsmittel-Peaks bei  $t_R < 2.5$  min.

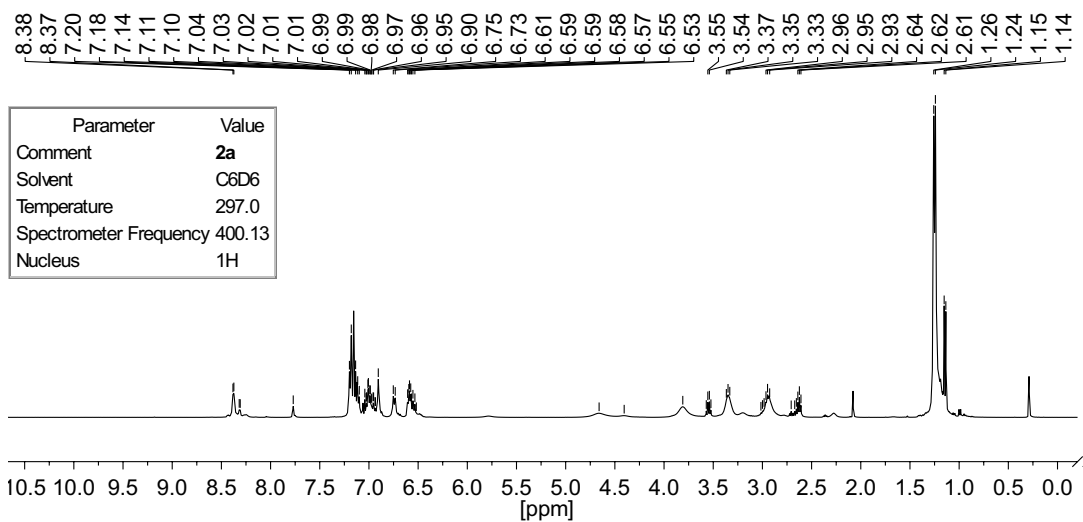
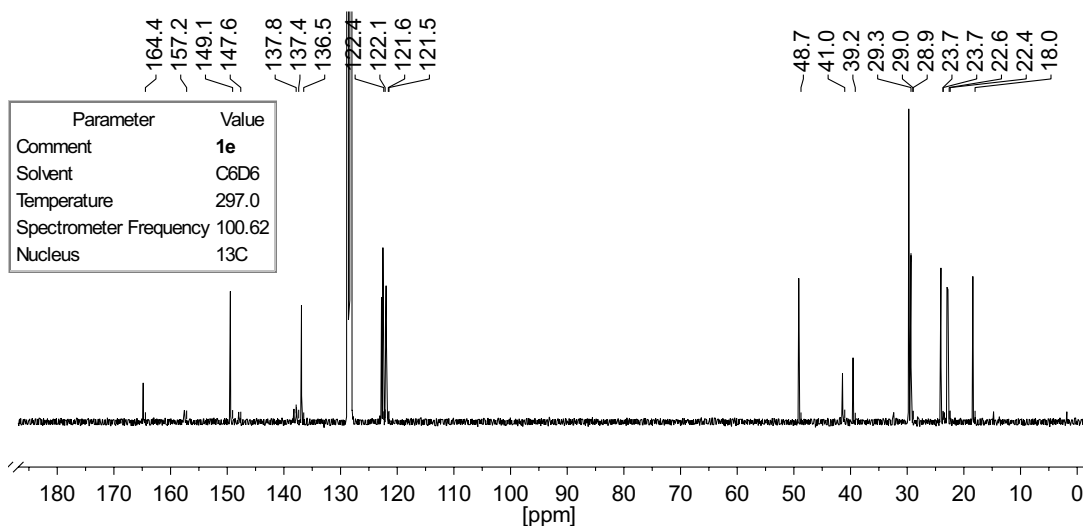
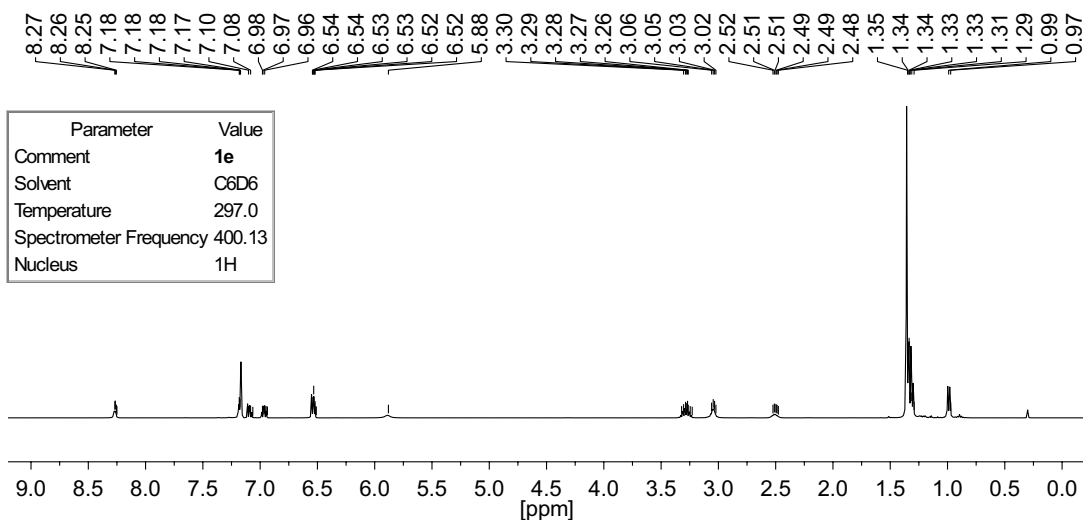
## Anhang E

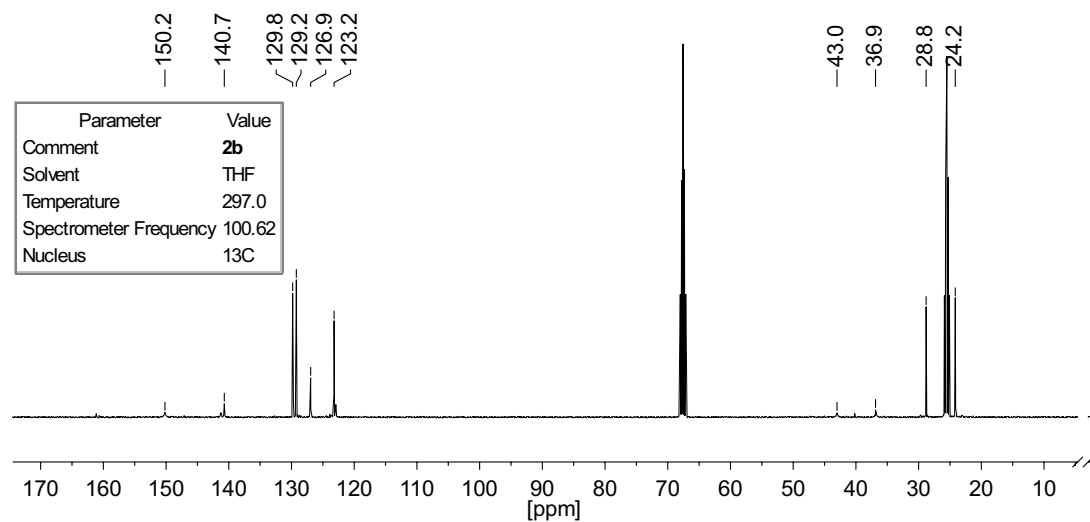
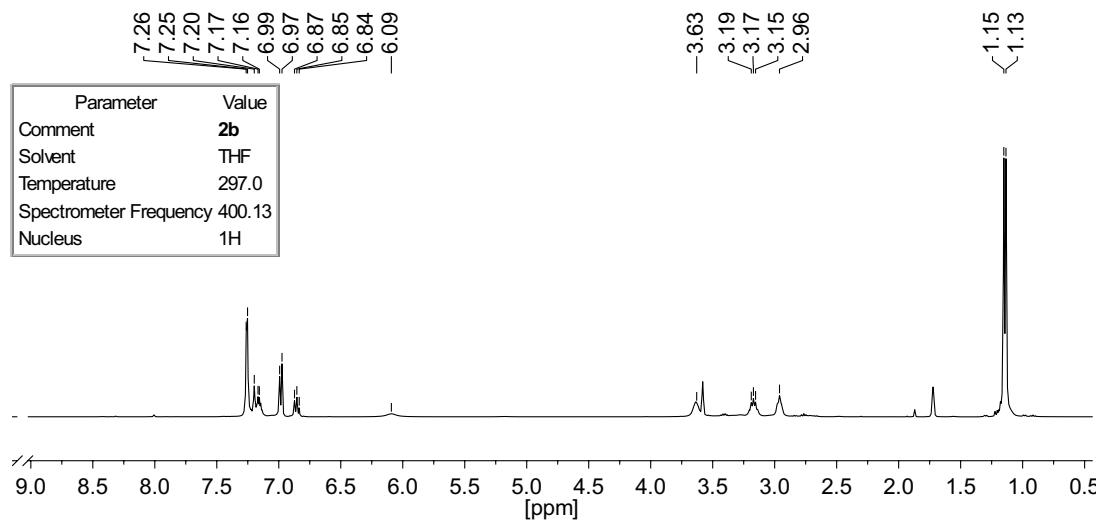
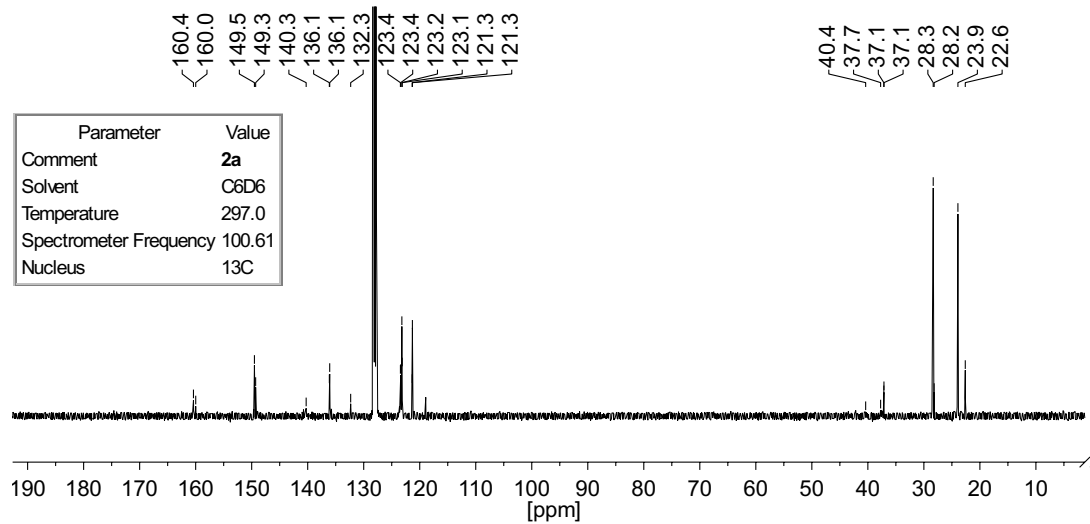
## NMR-Spektren

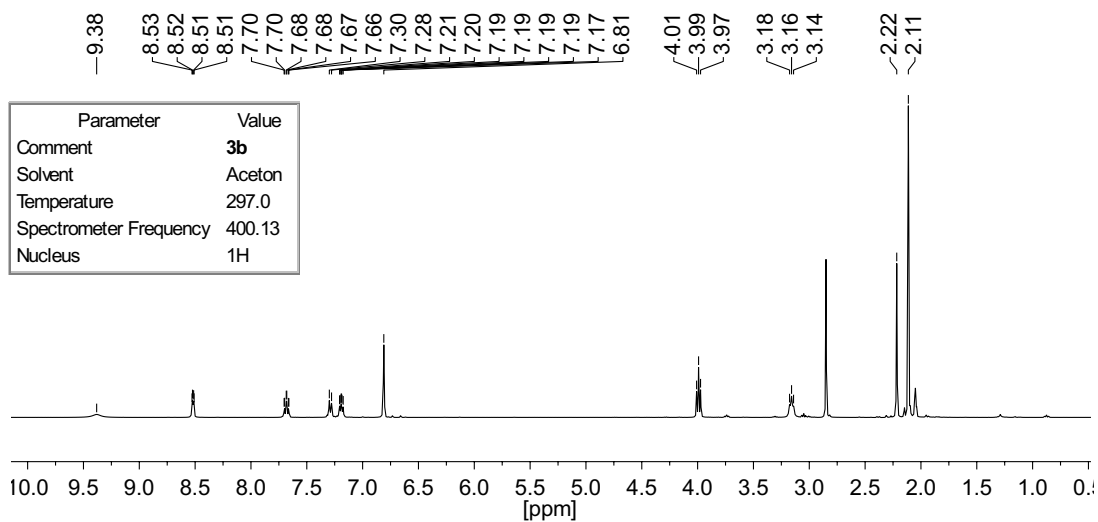
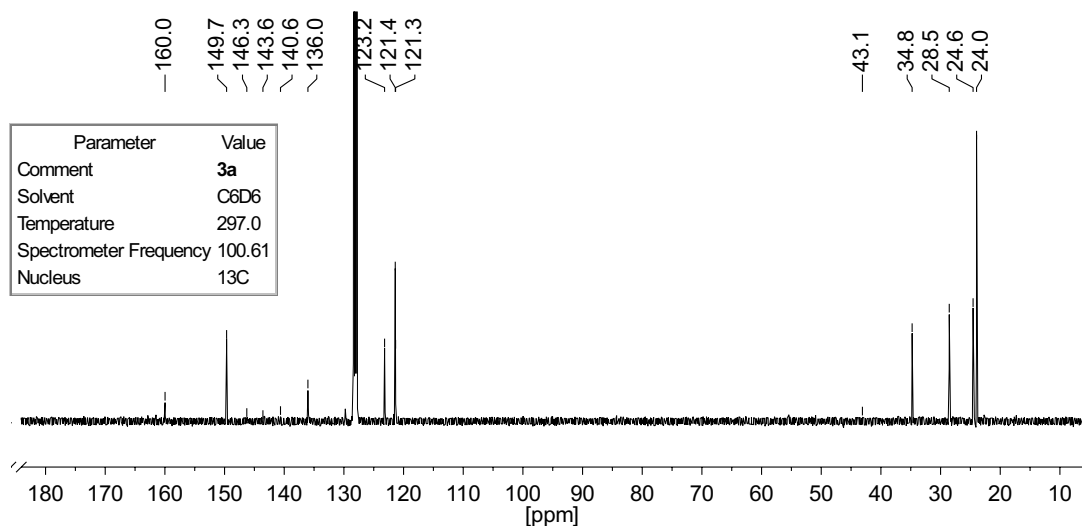
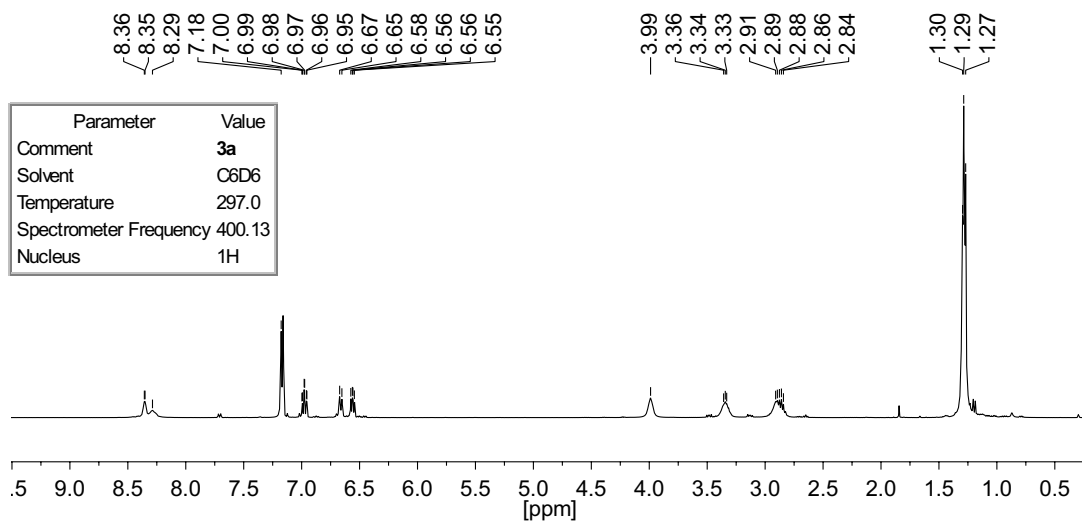


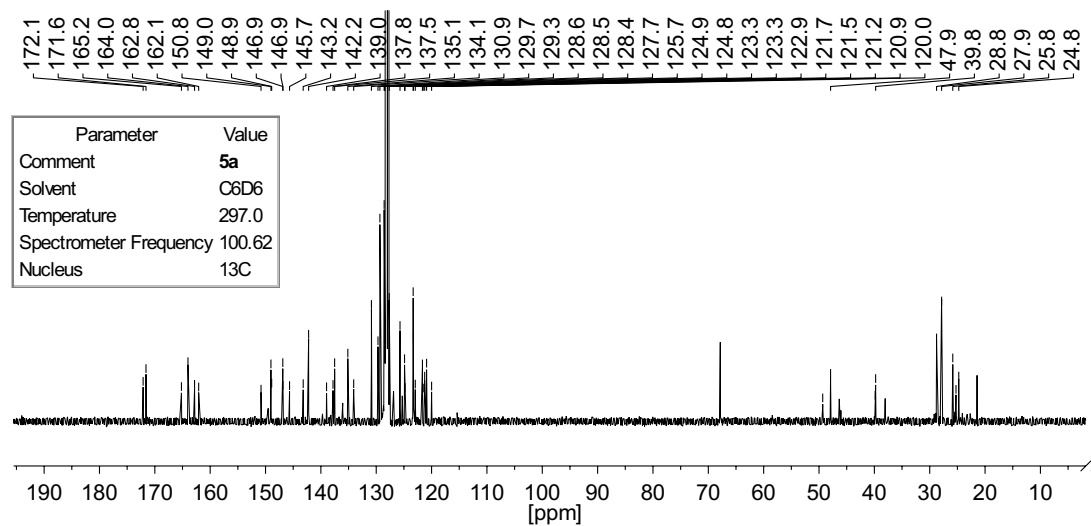
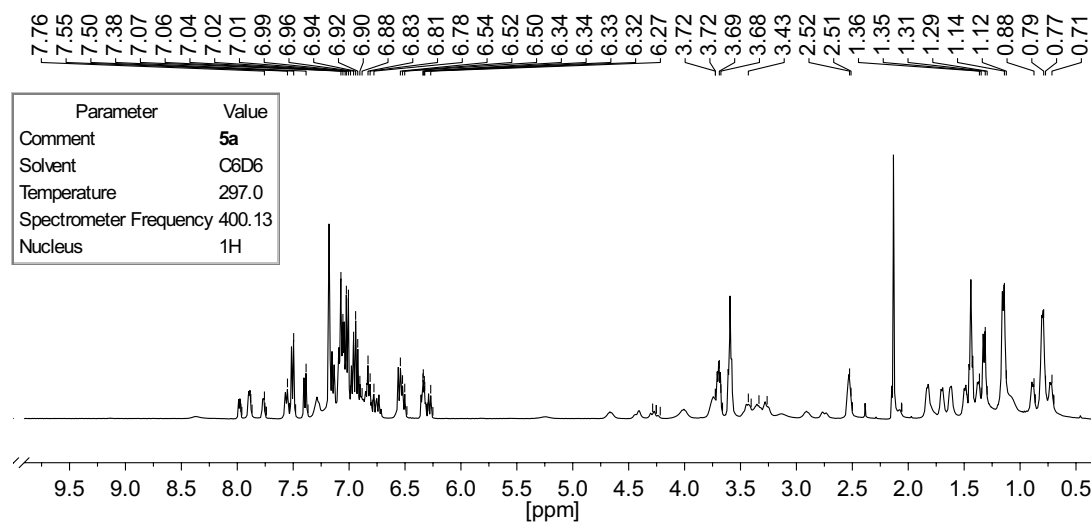
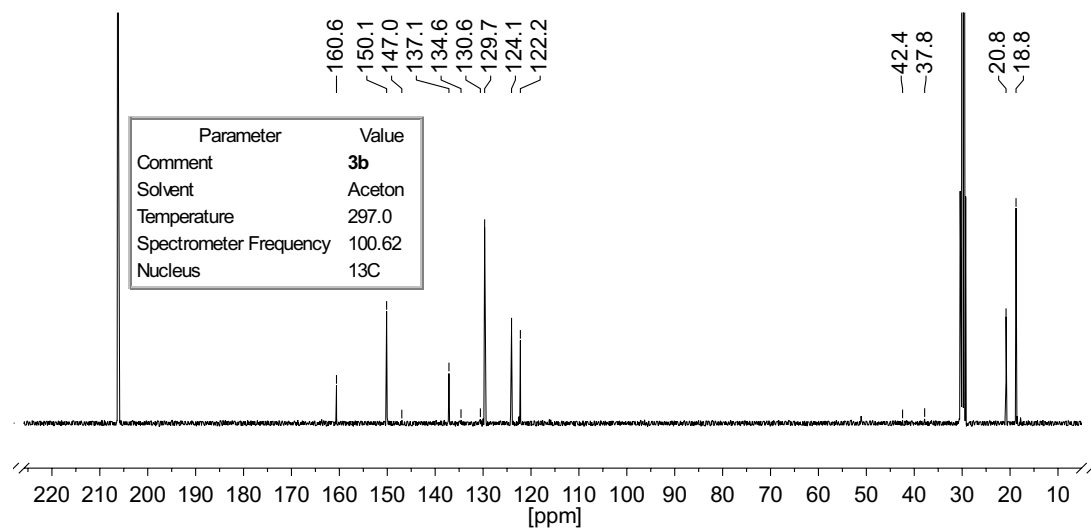




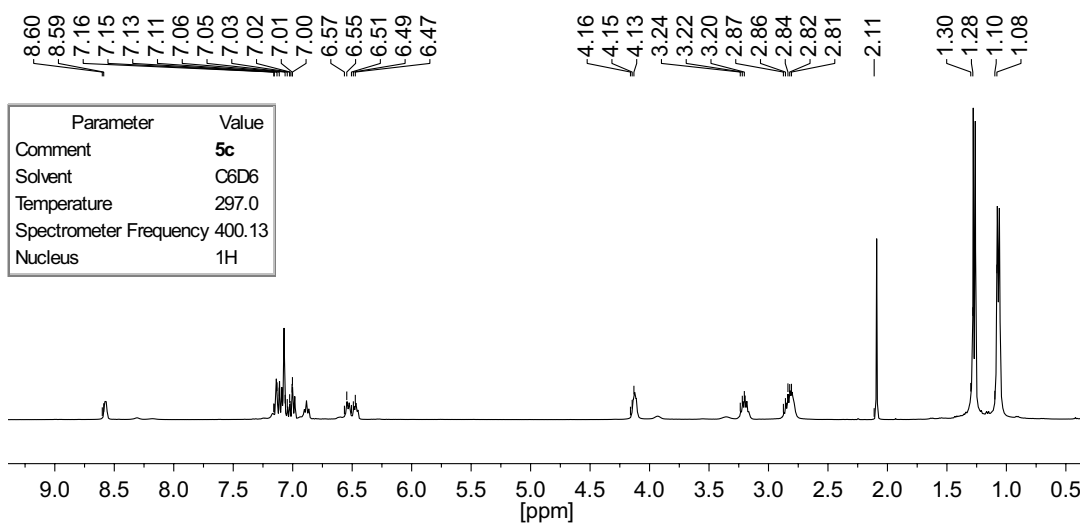
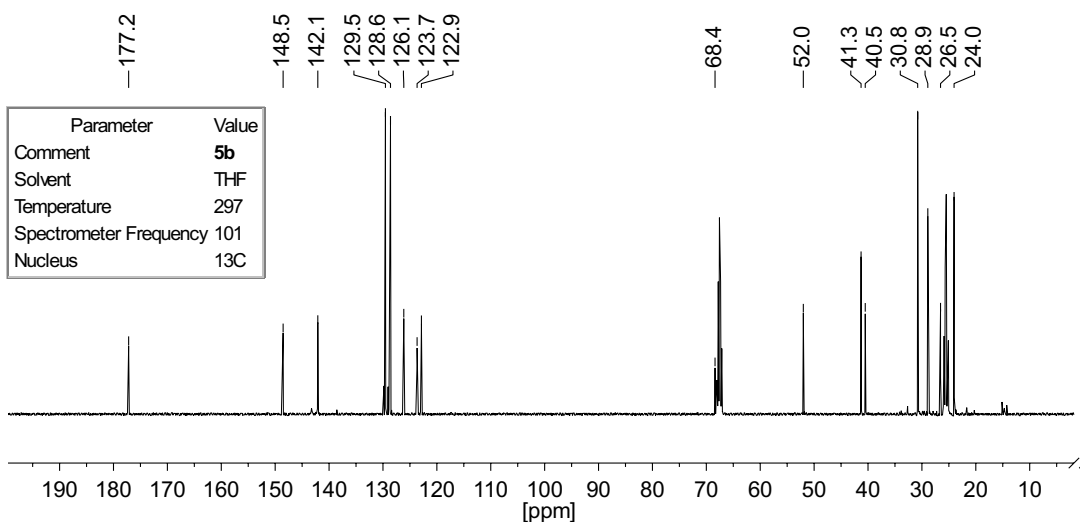
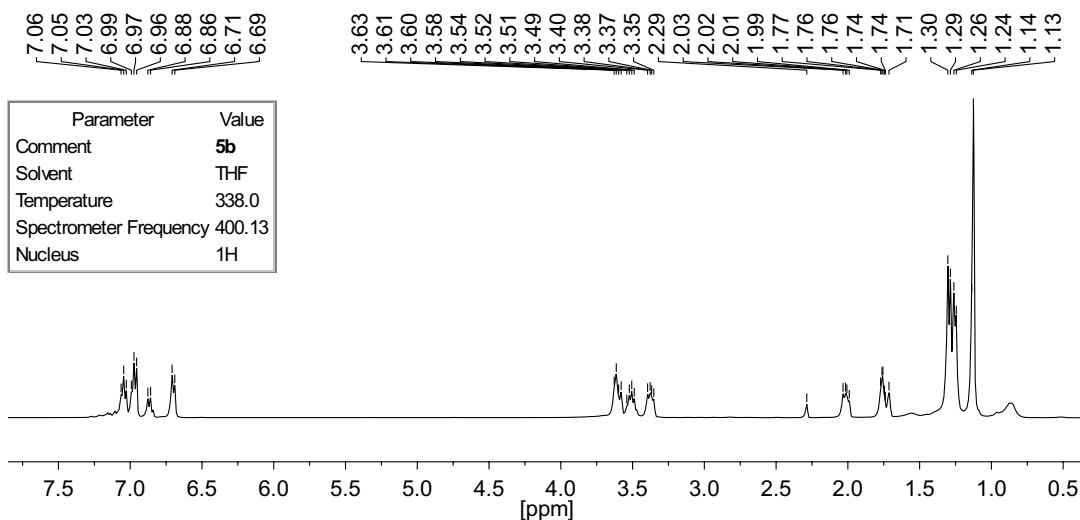


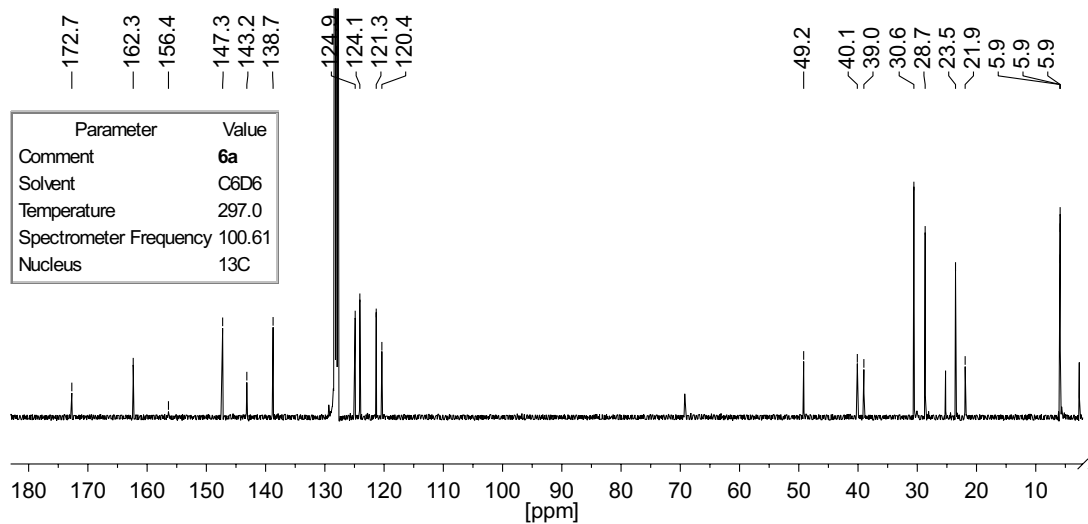
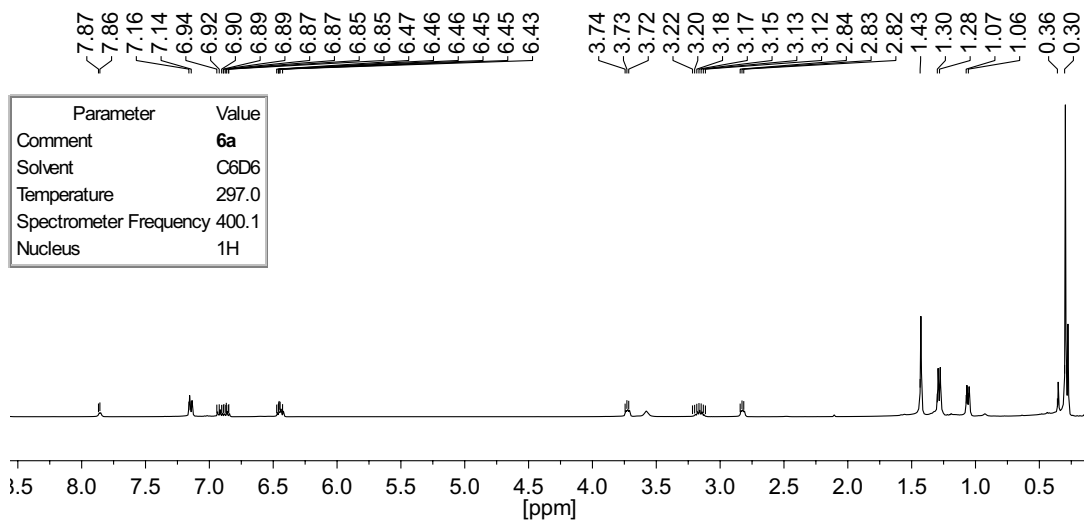
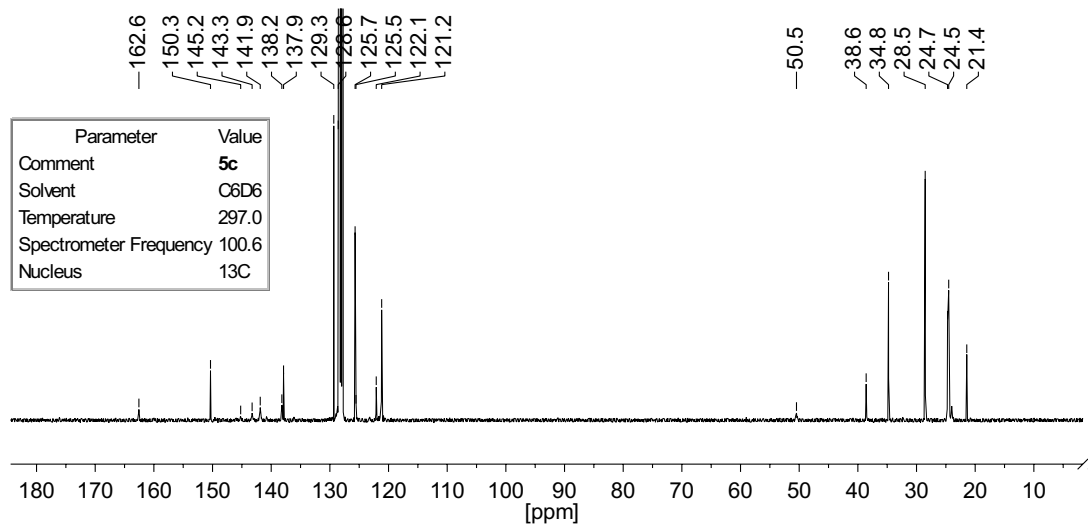


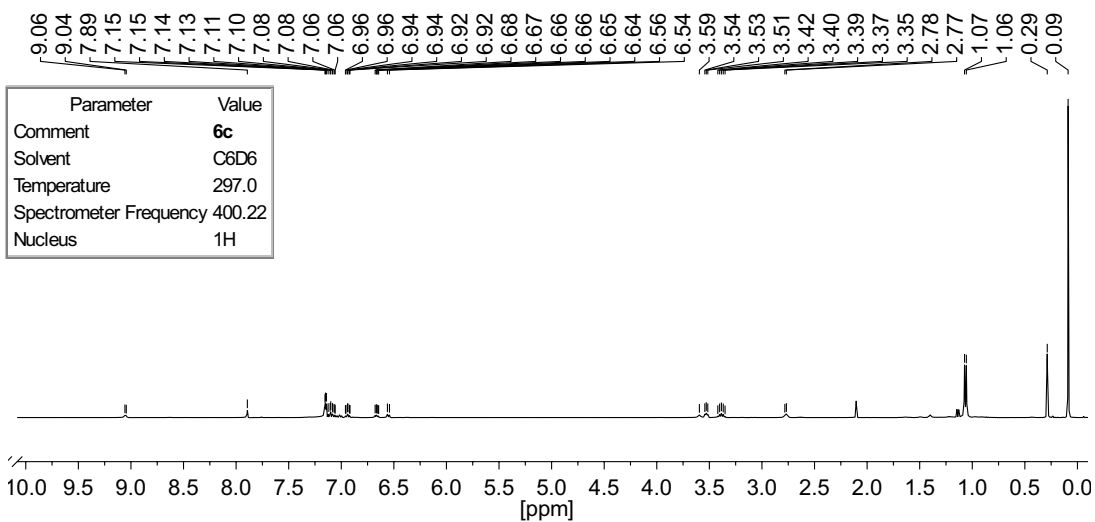
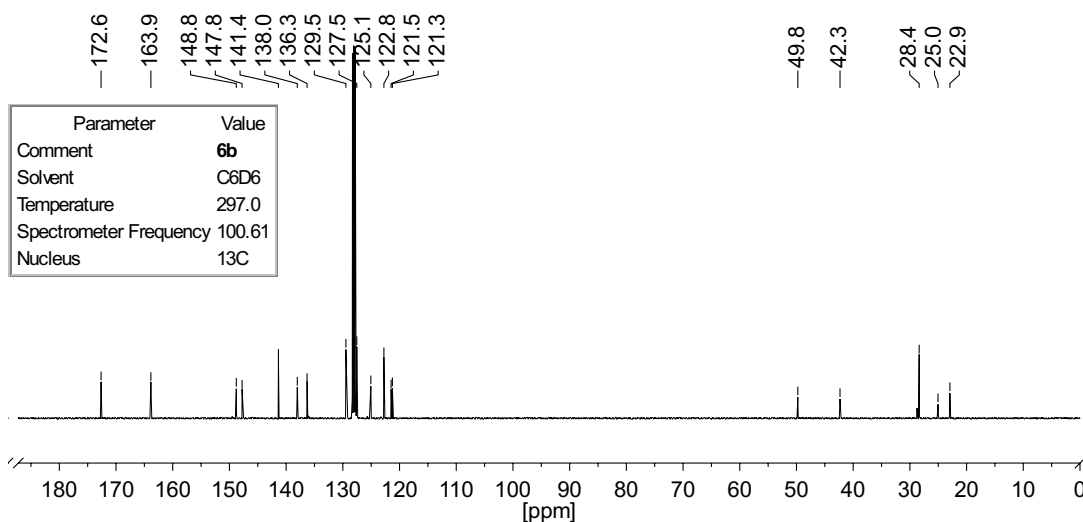
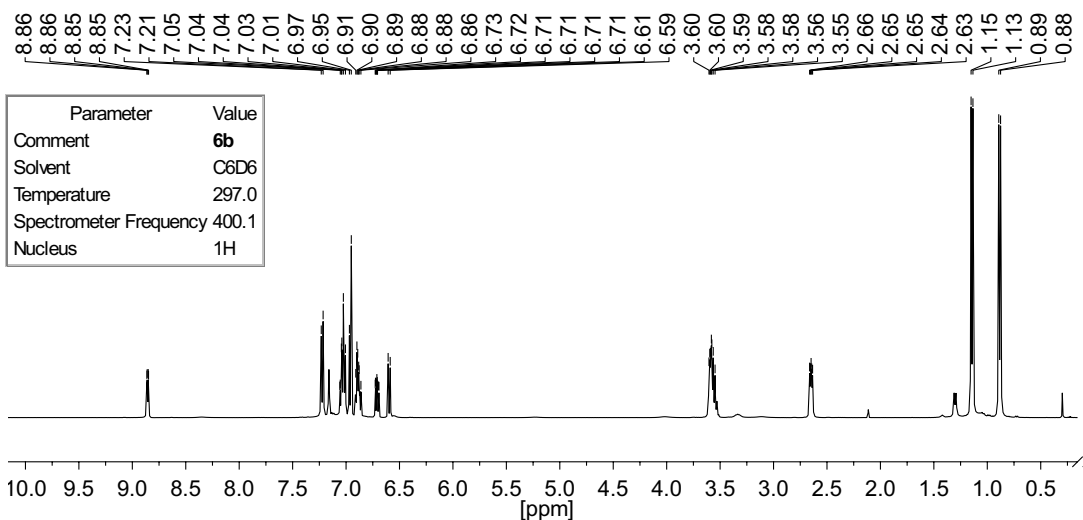


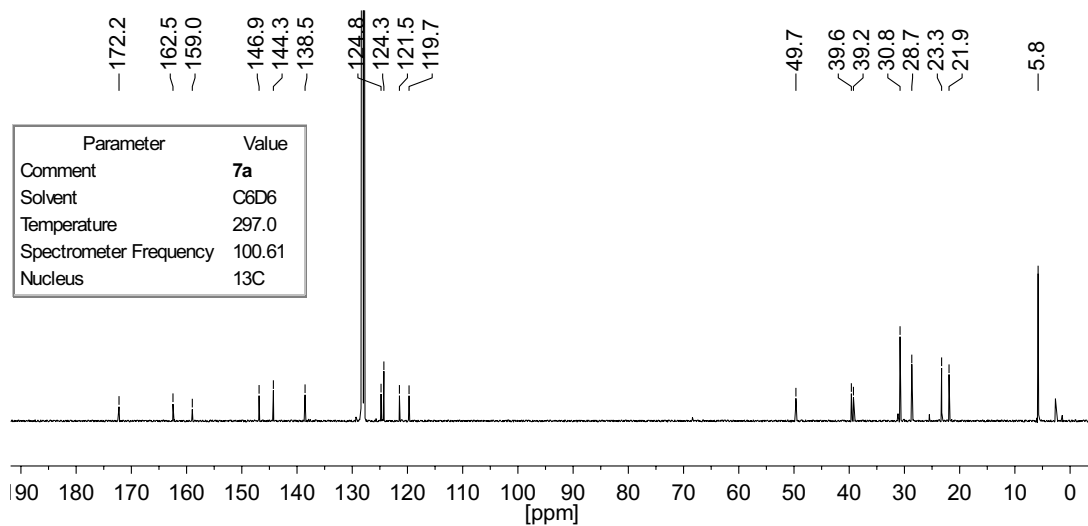
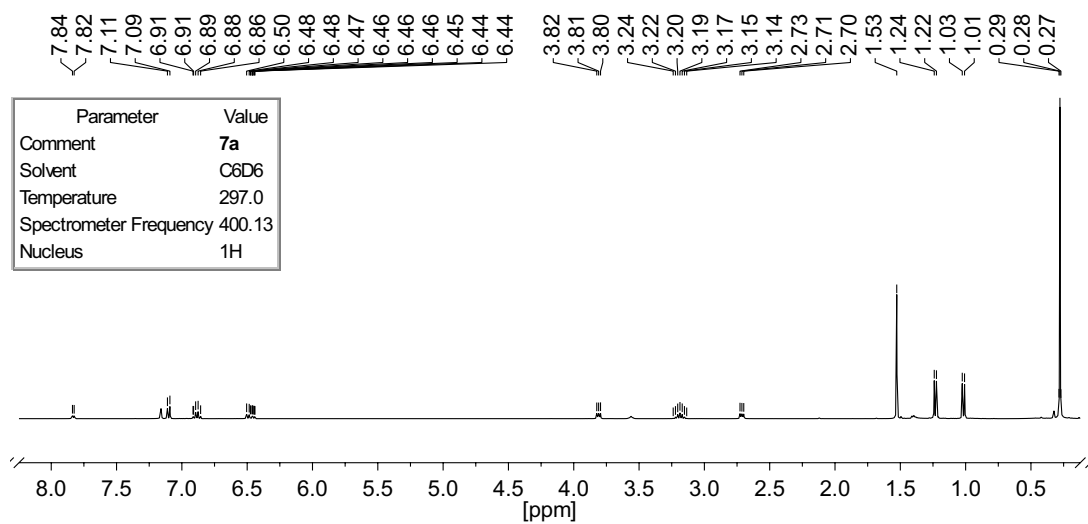
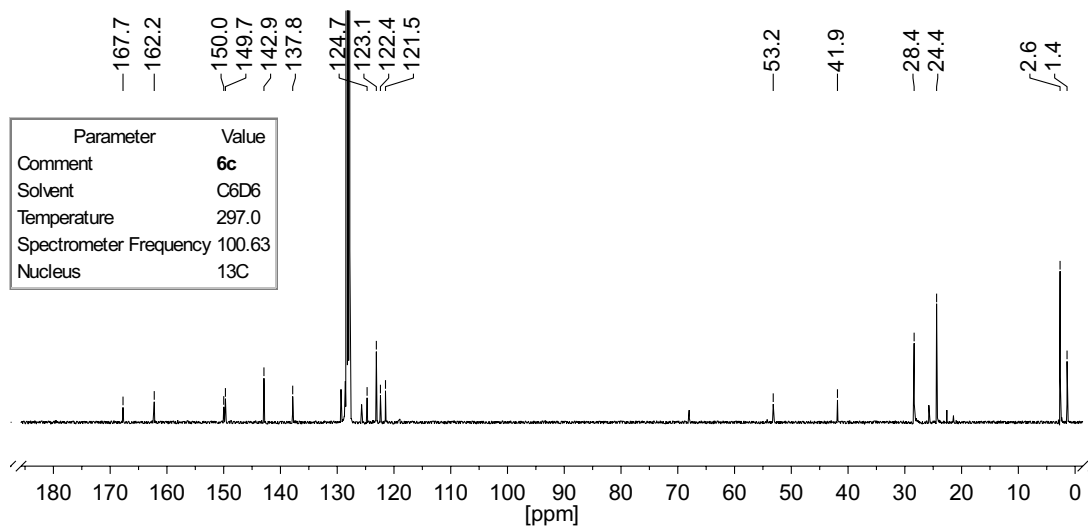


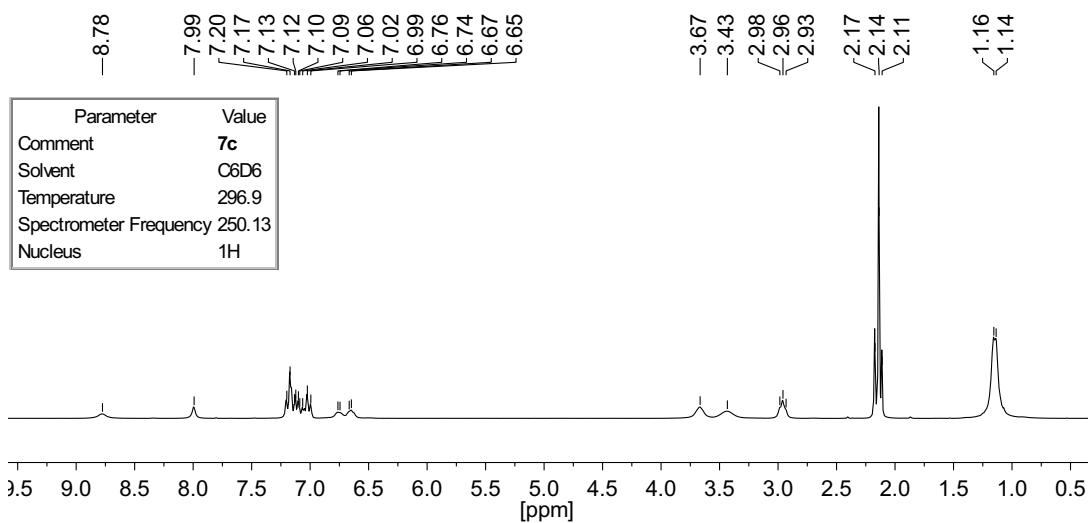
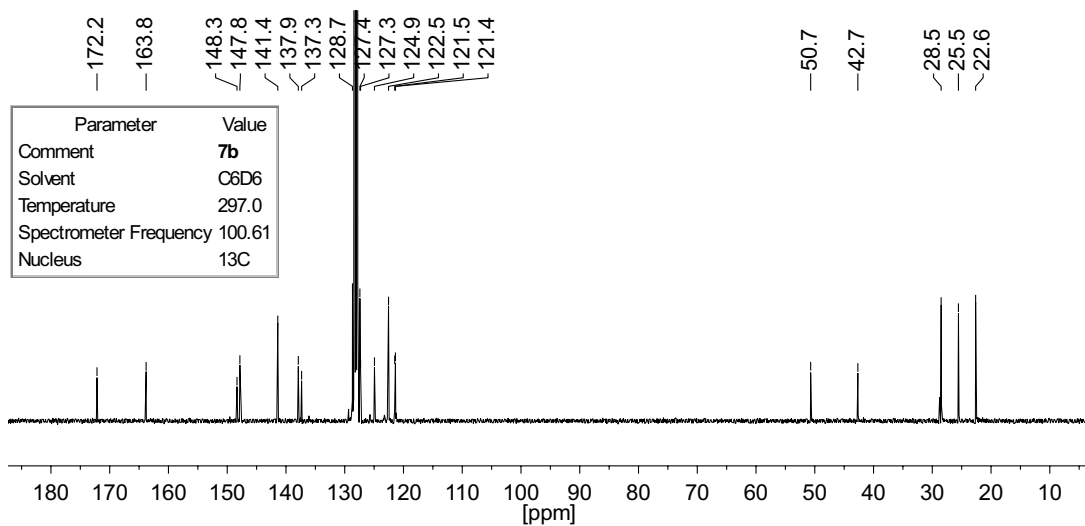
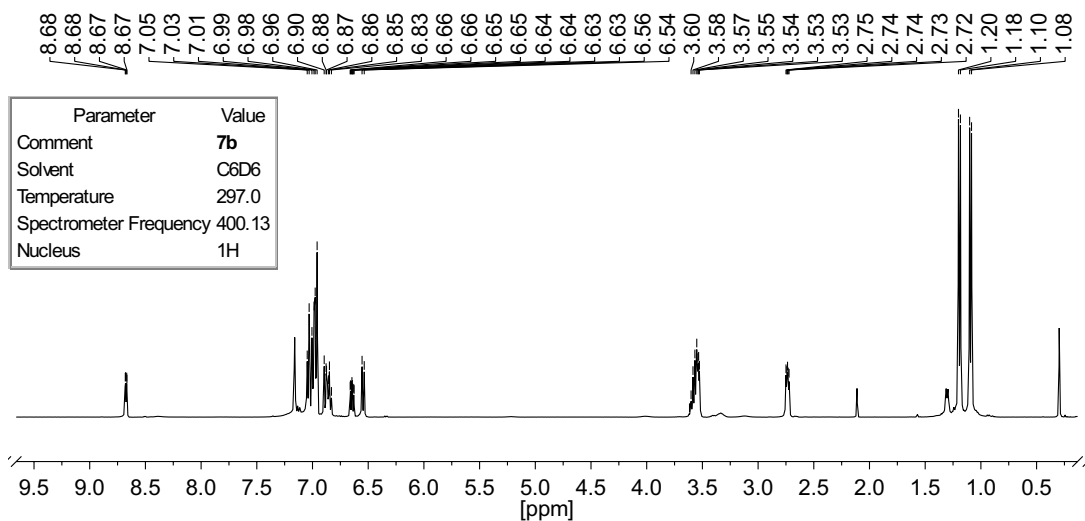


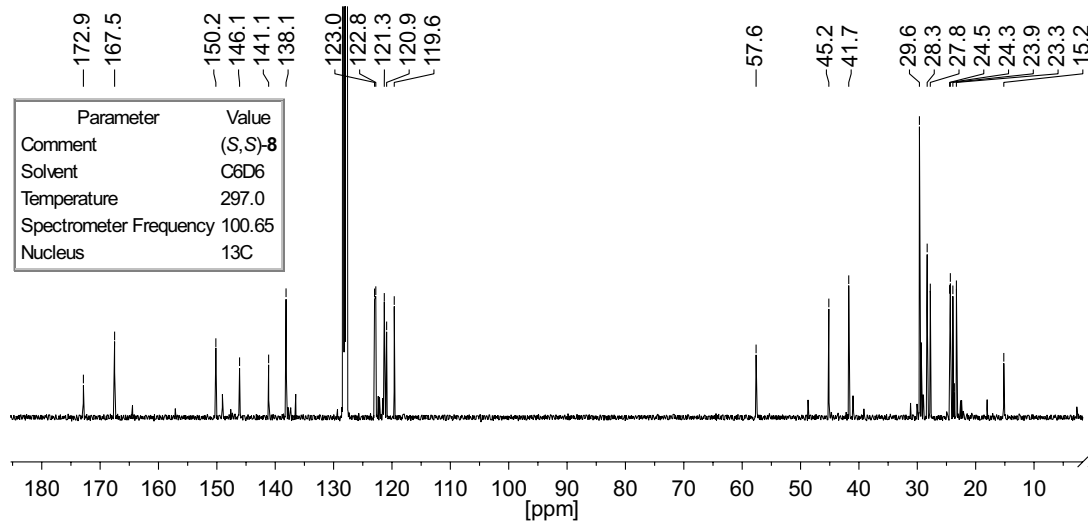
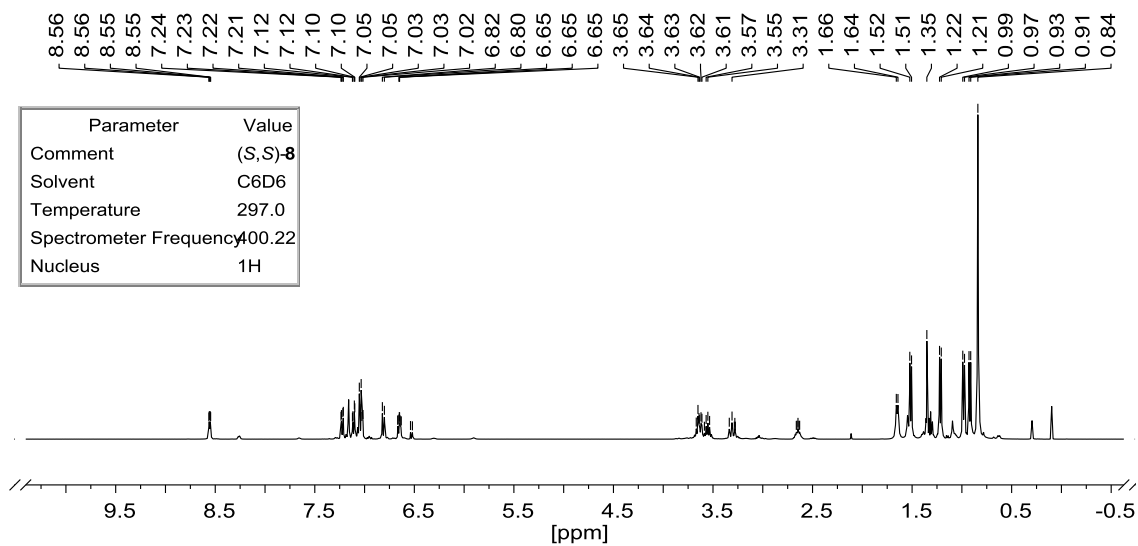
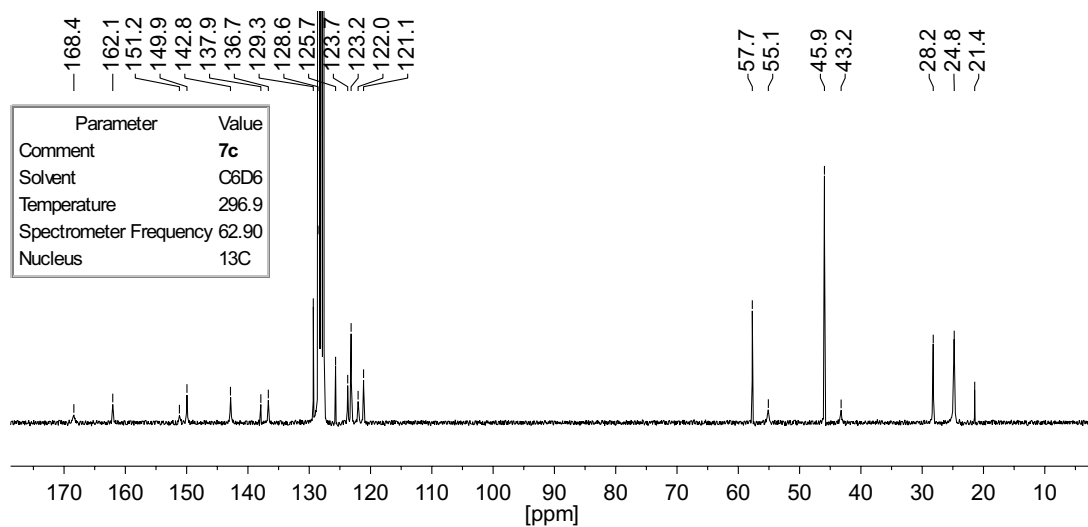


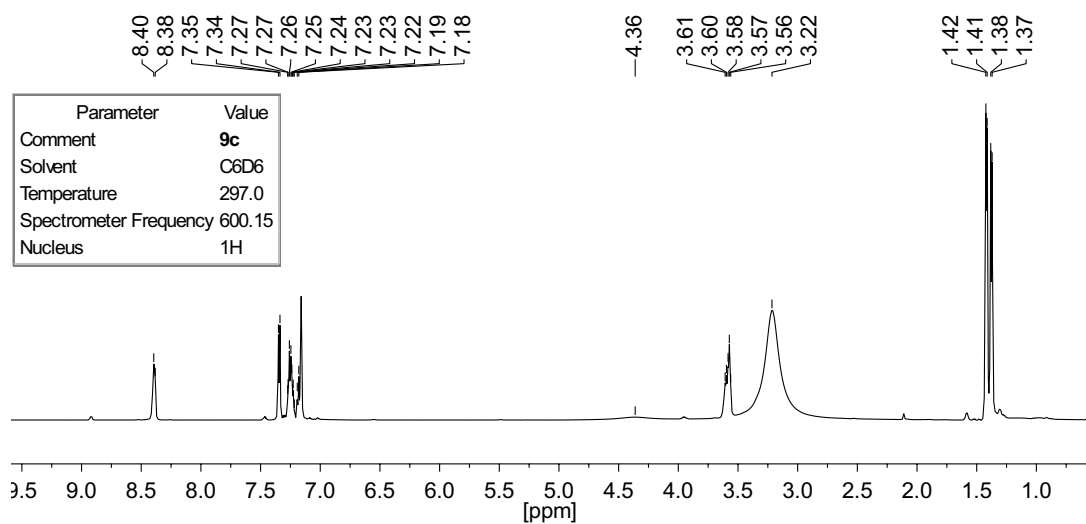
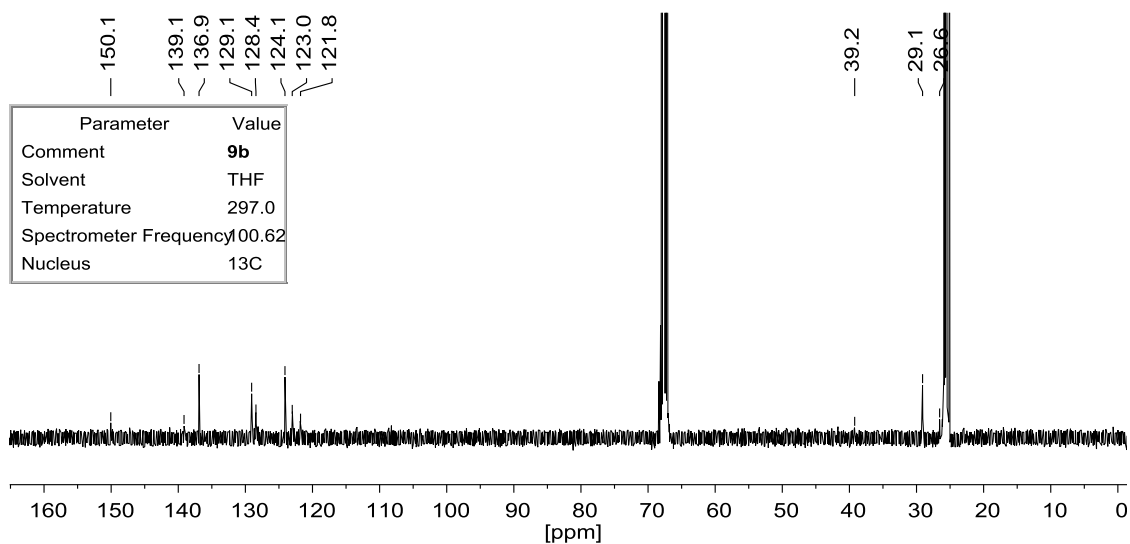
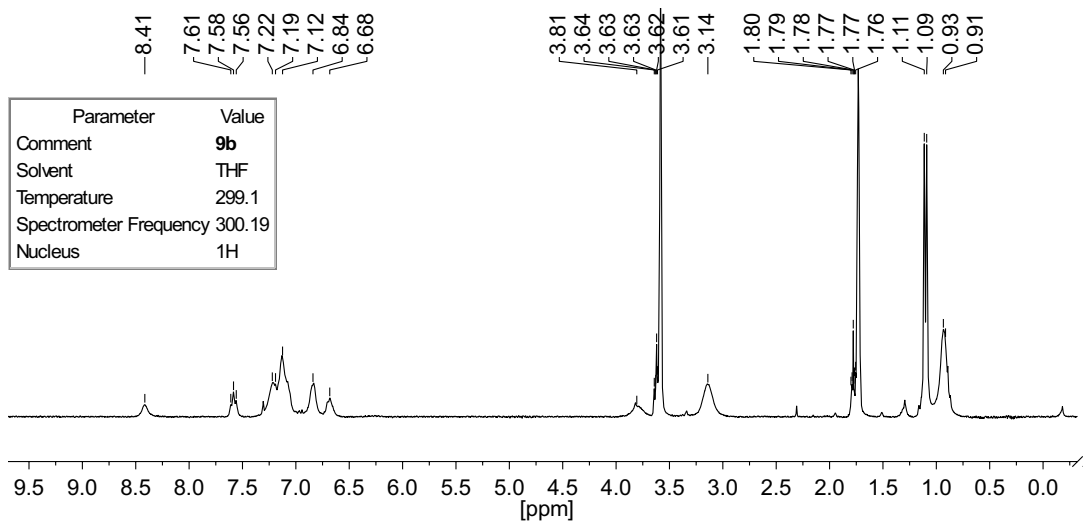


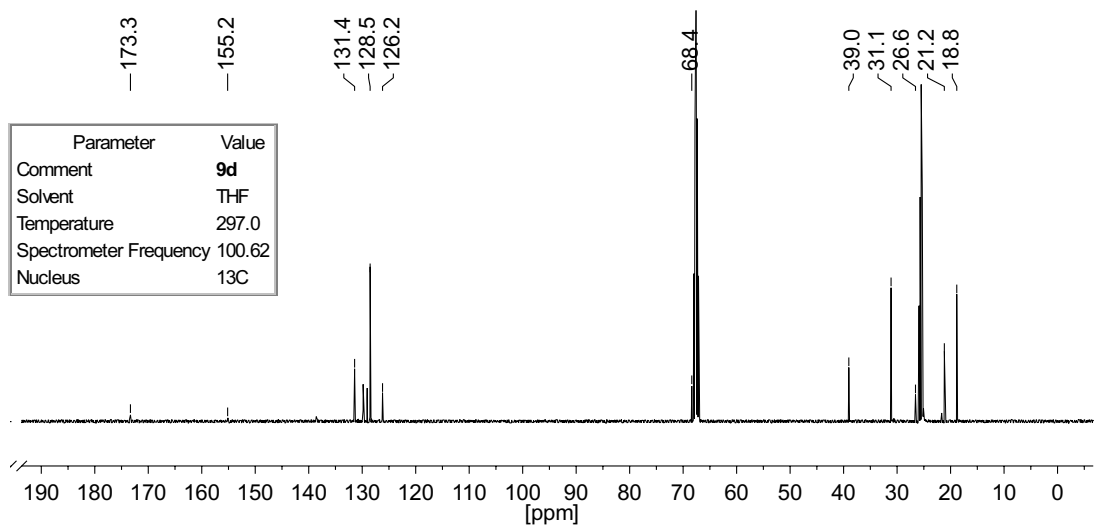
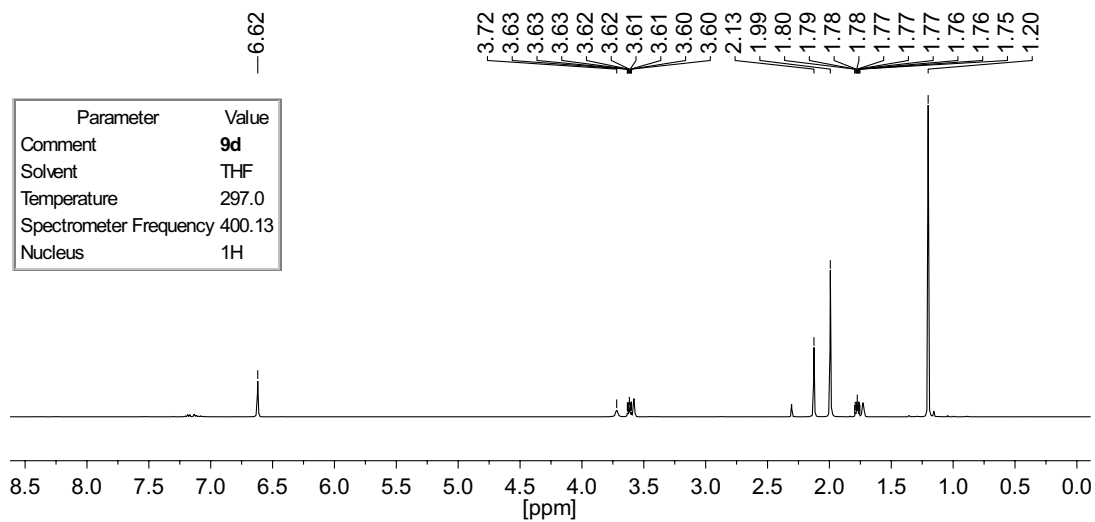
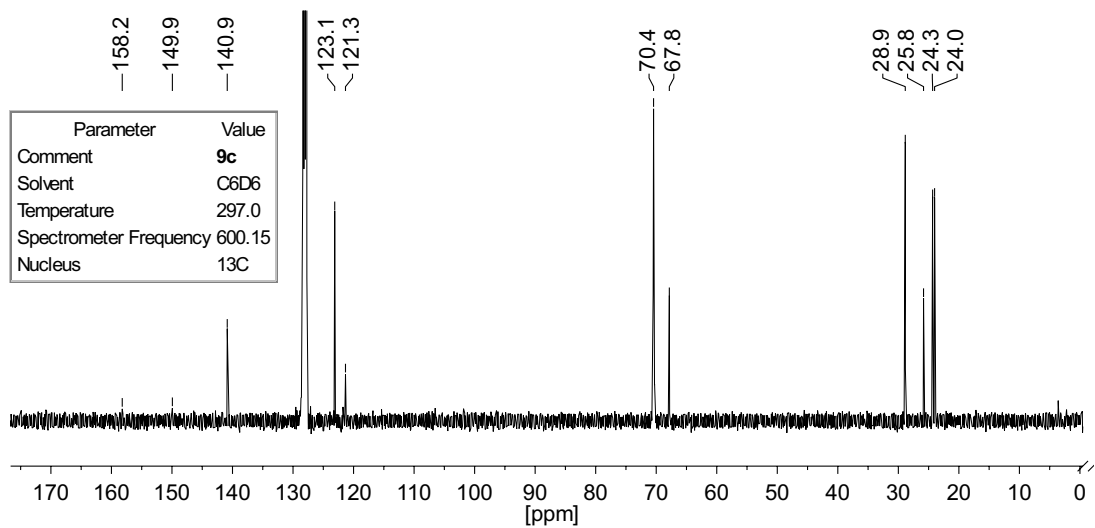




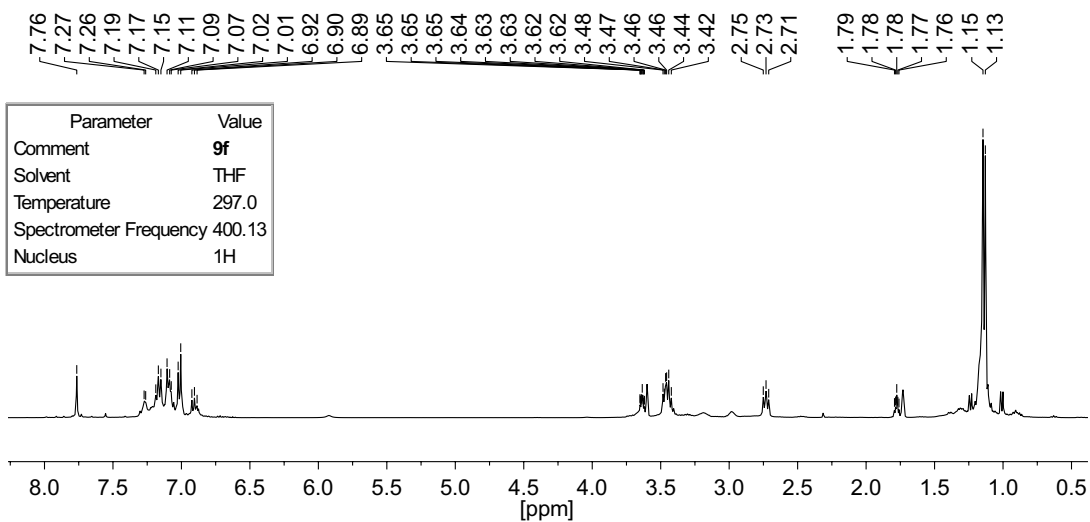
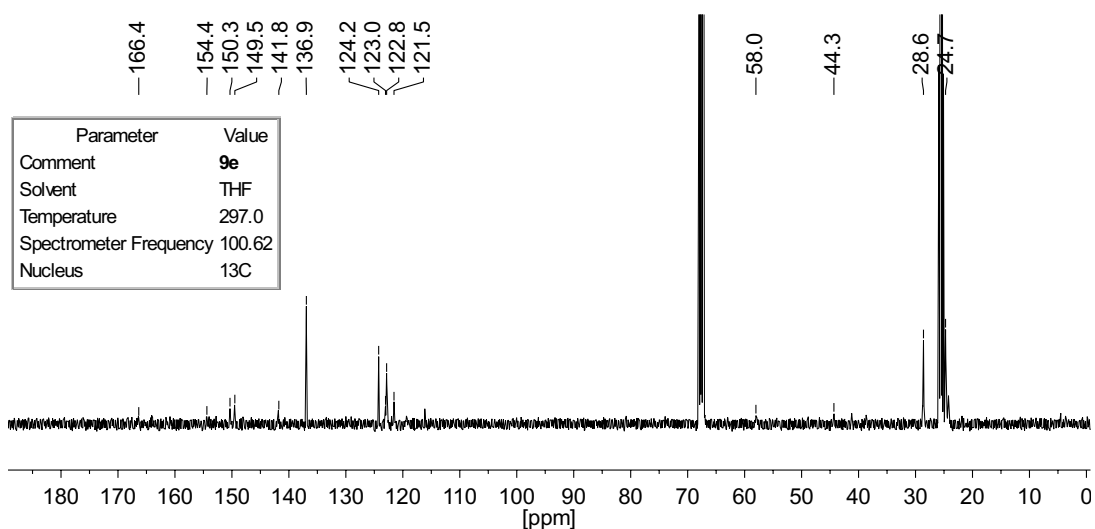
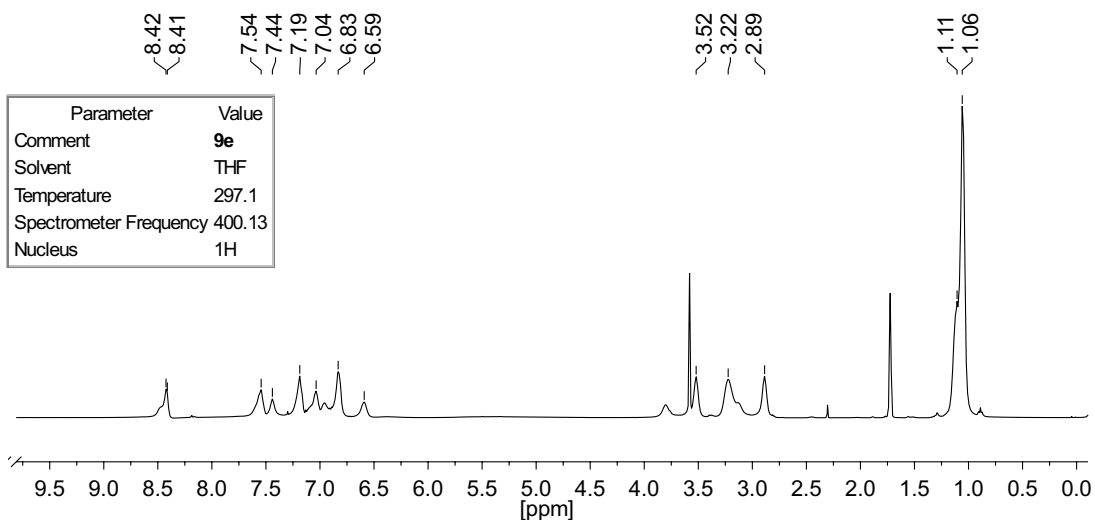


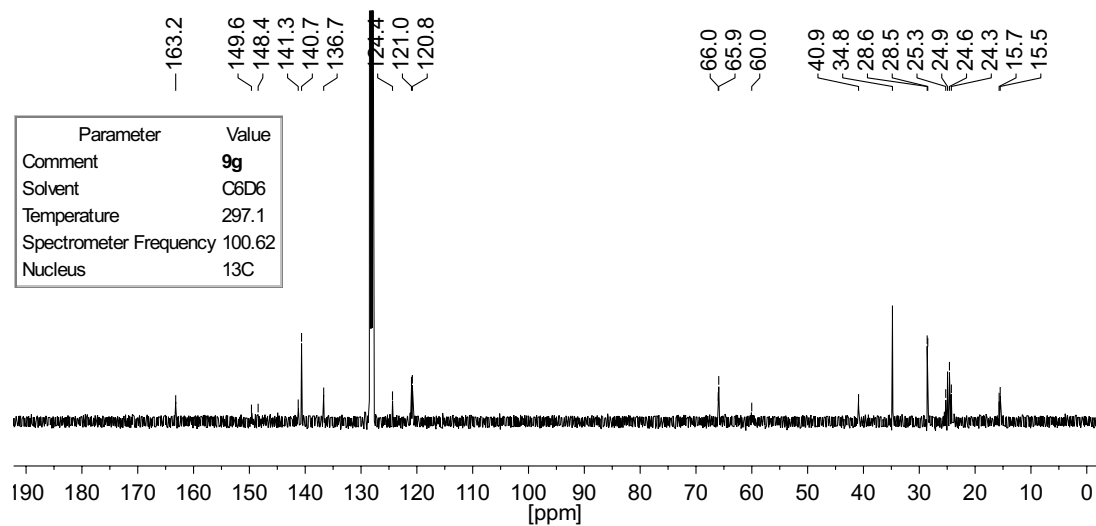
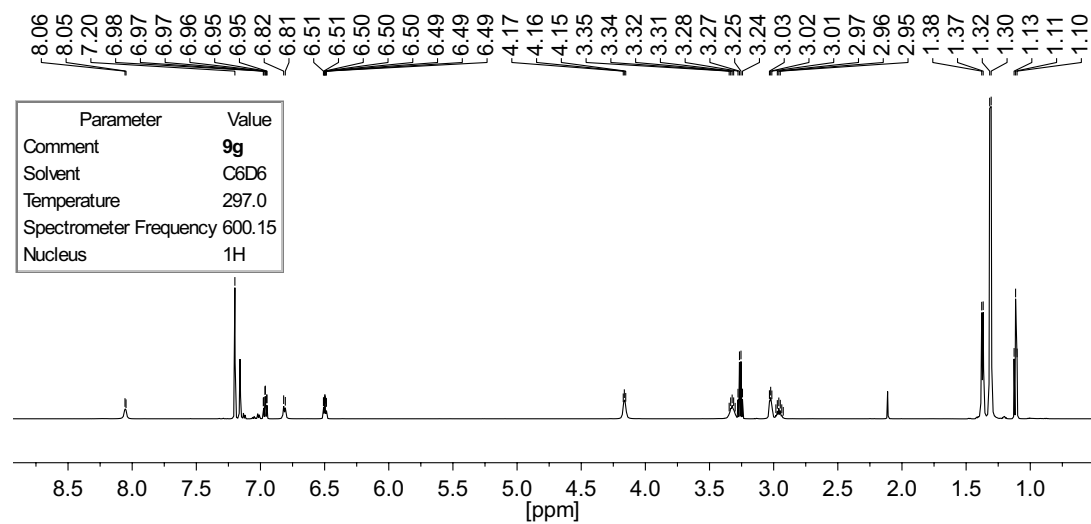
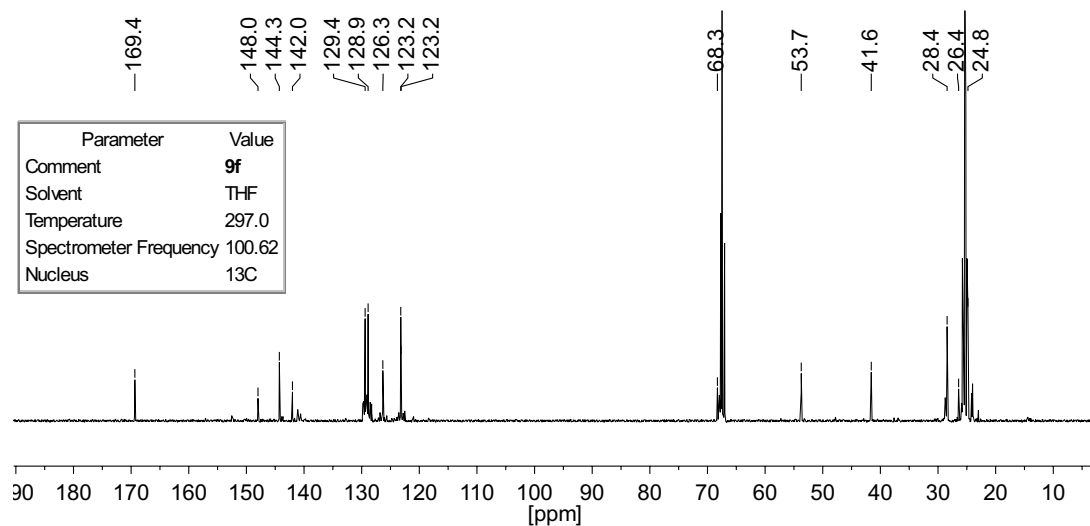


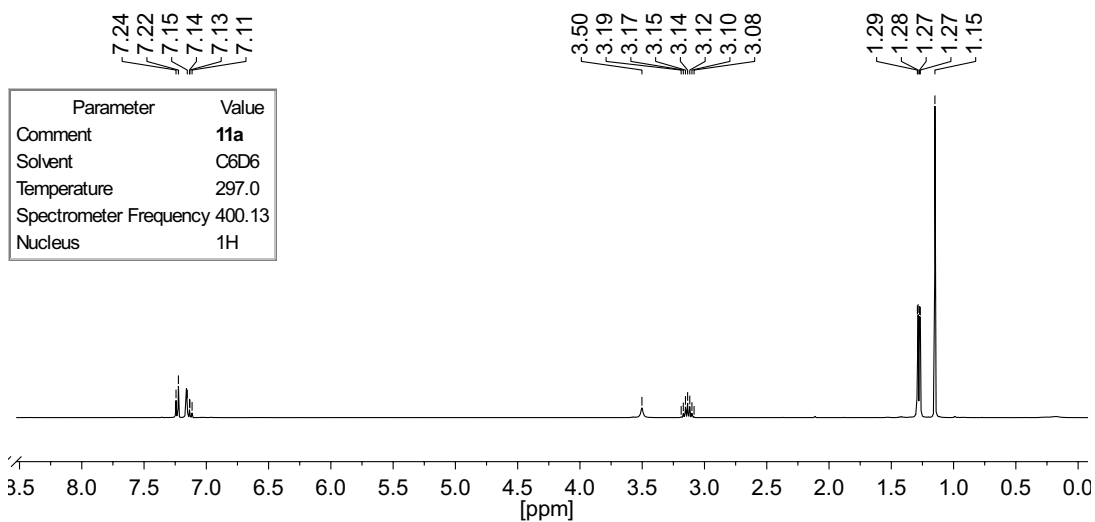
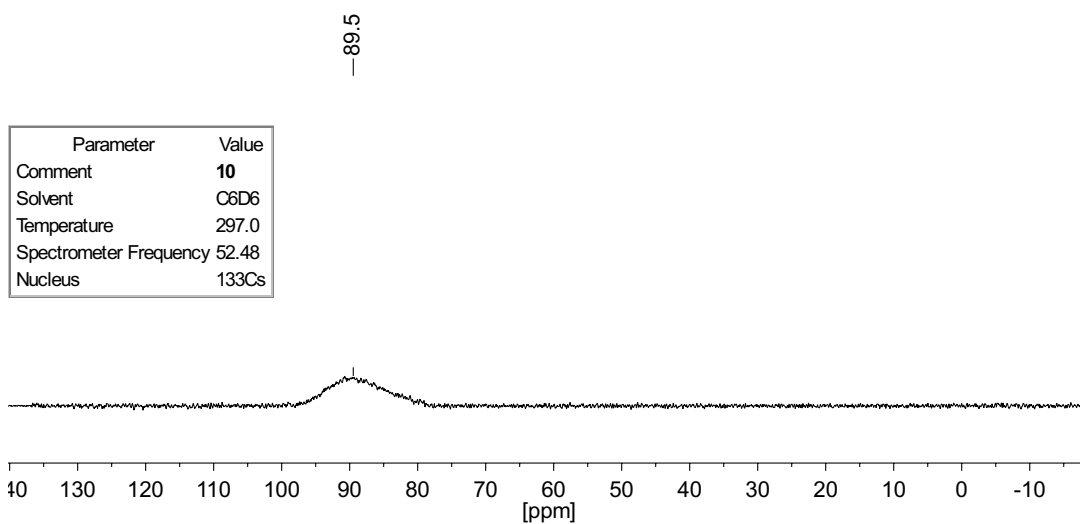
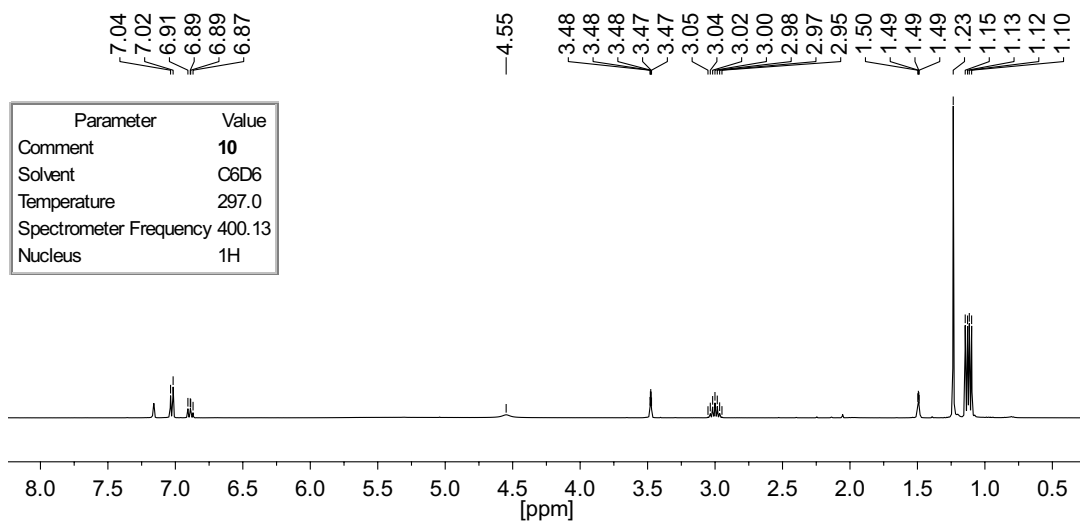


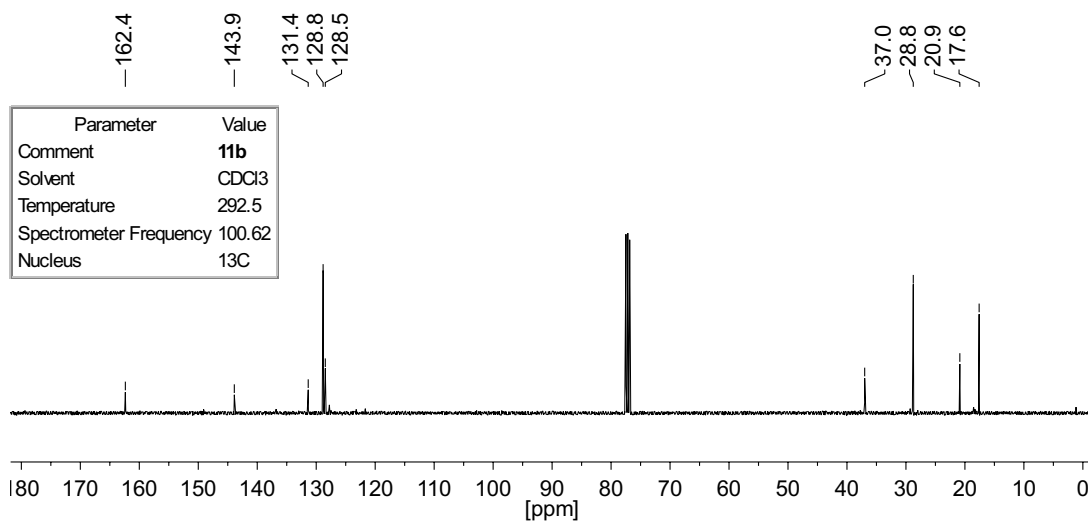
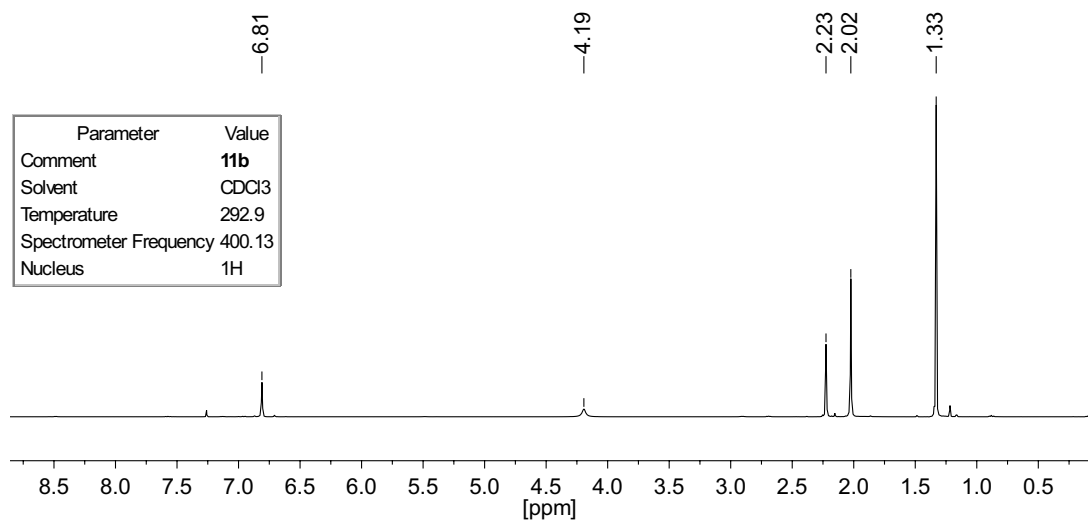
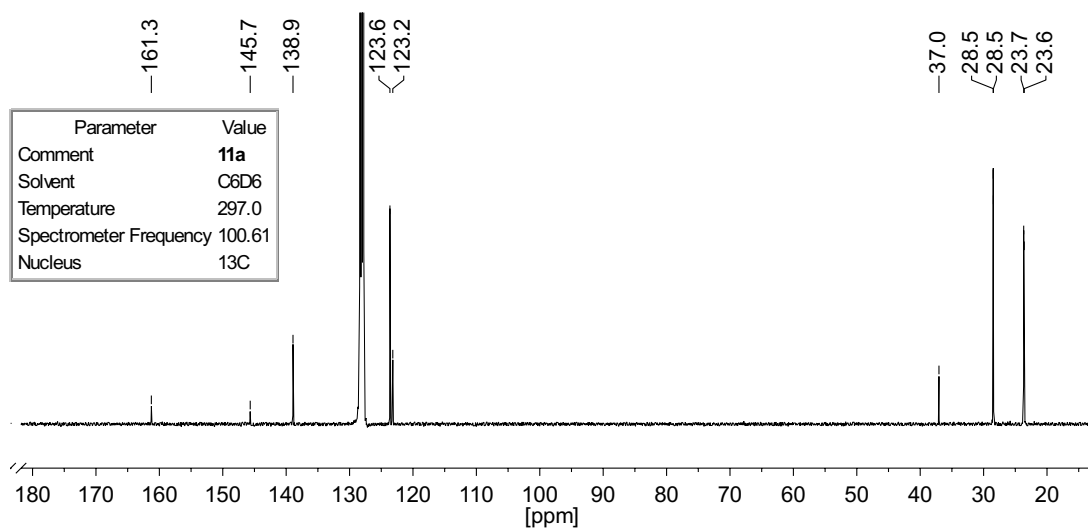


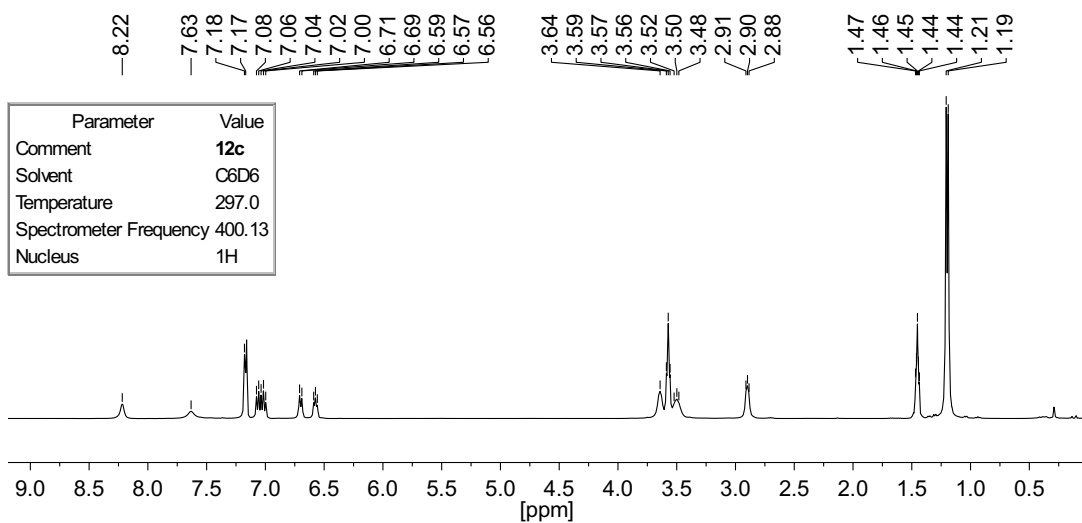
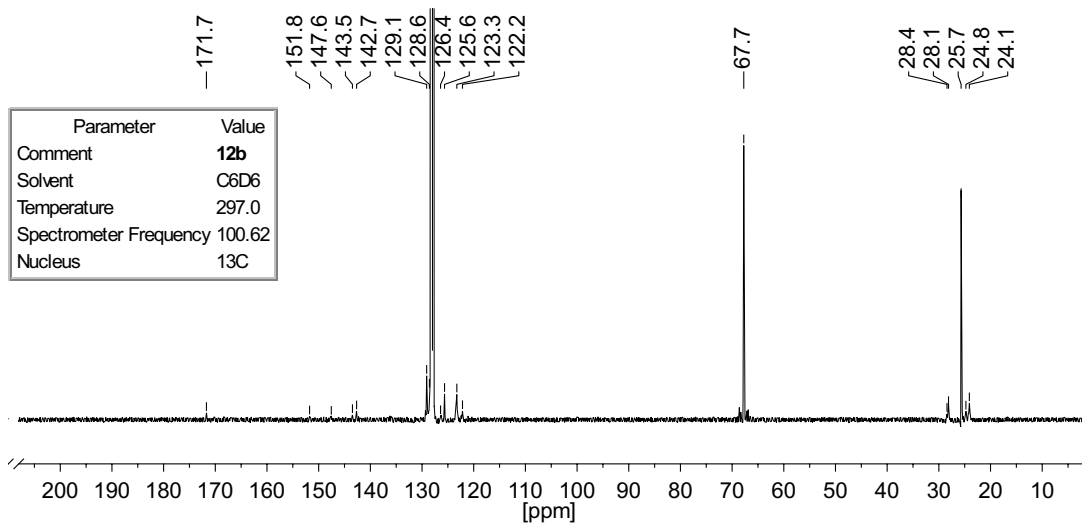
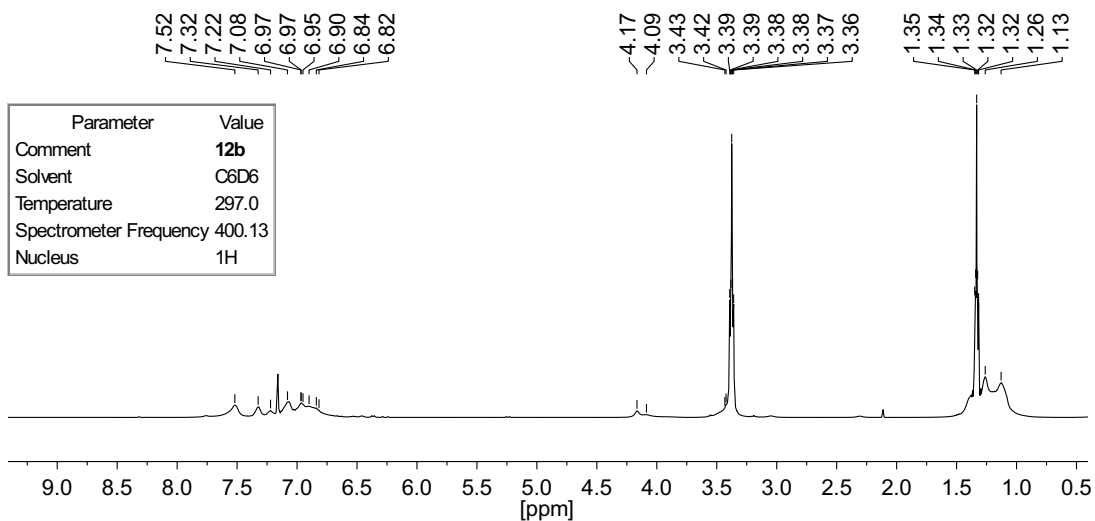


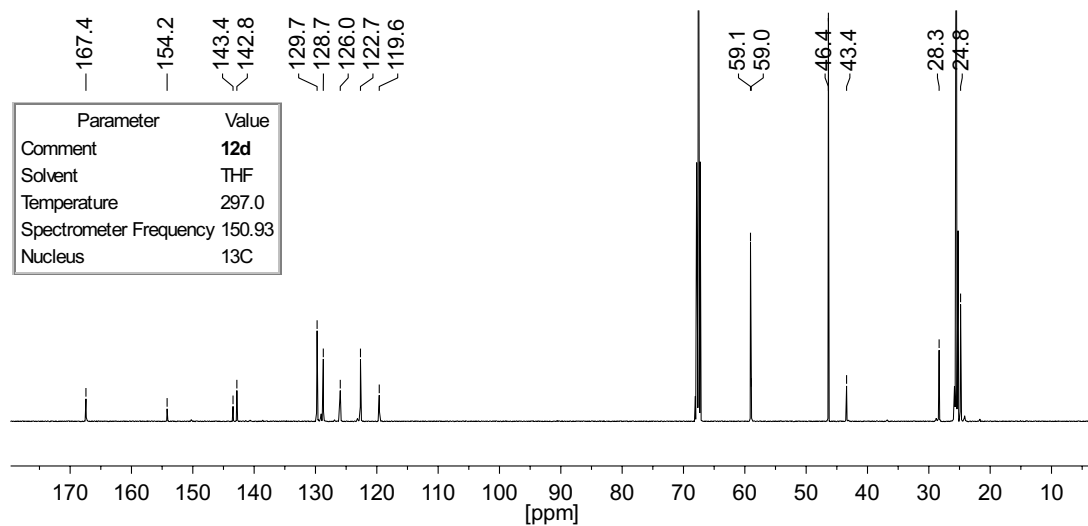
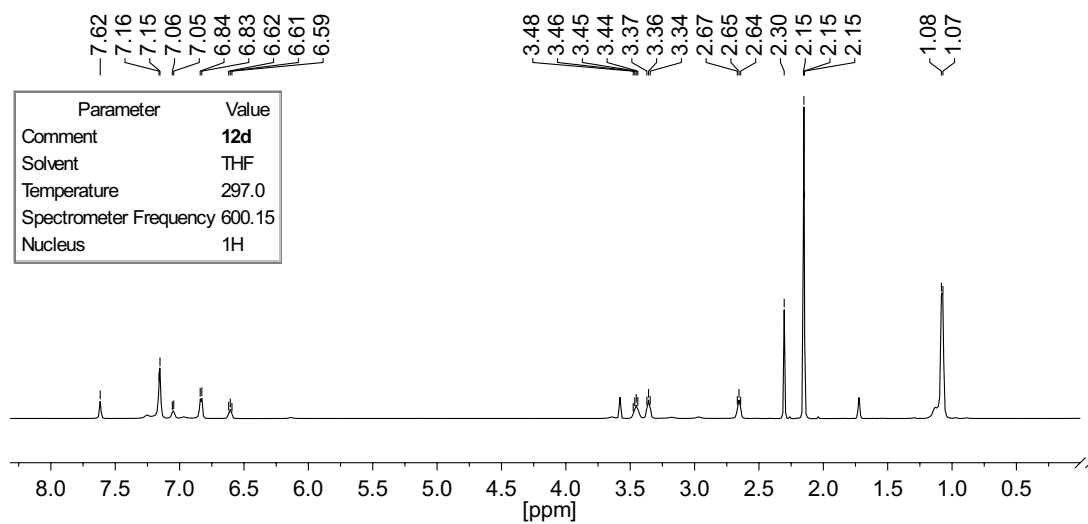
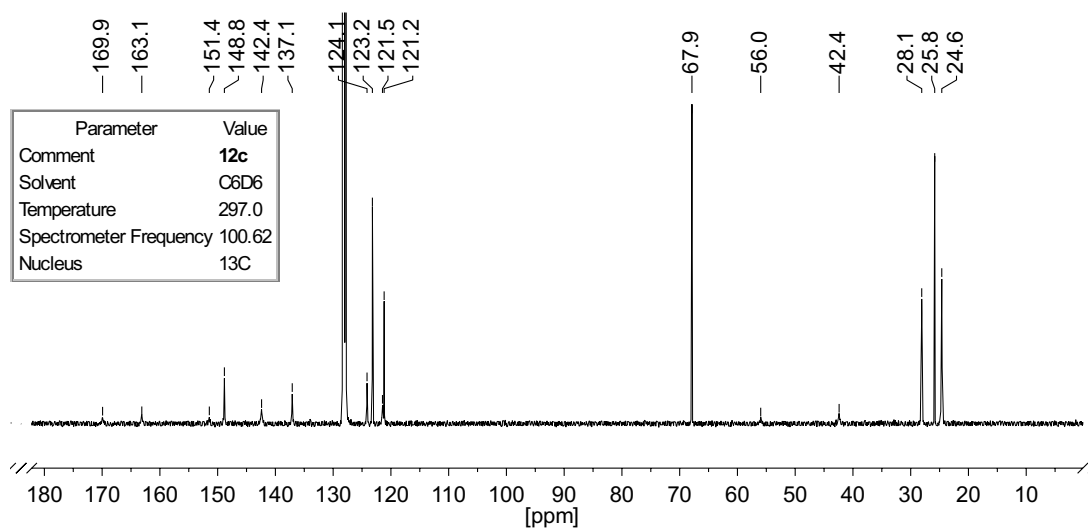


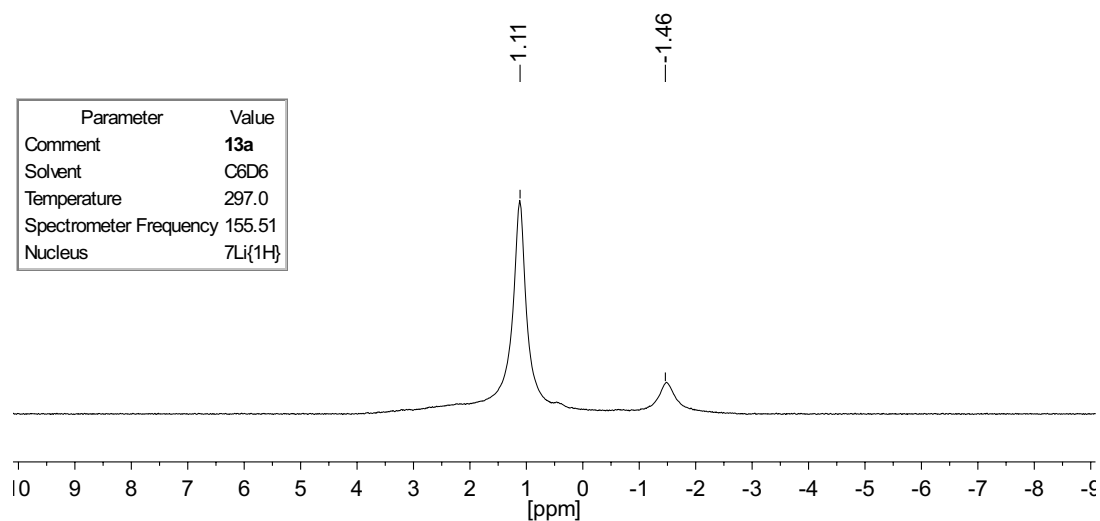
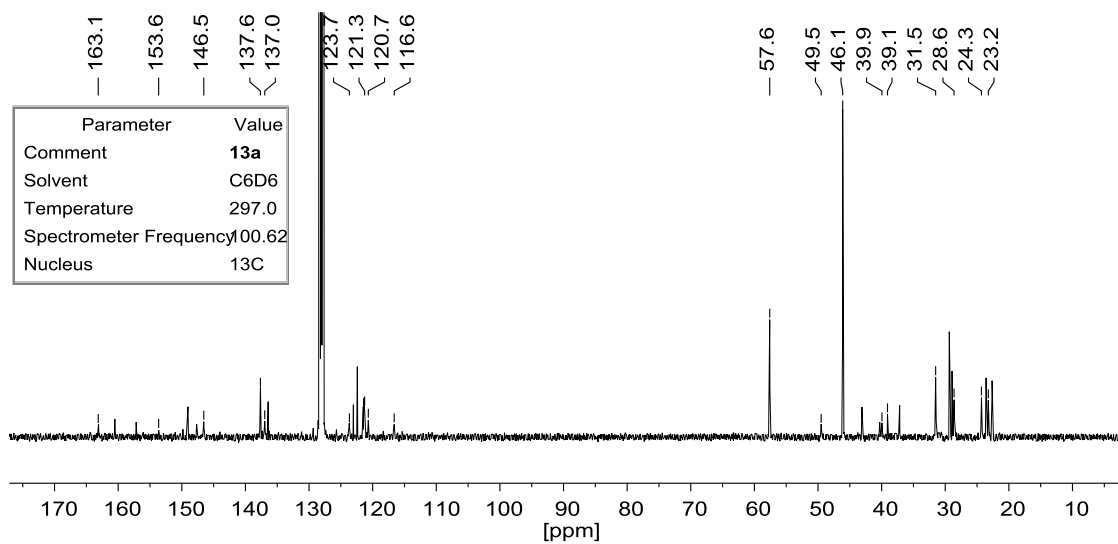
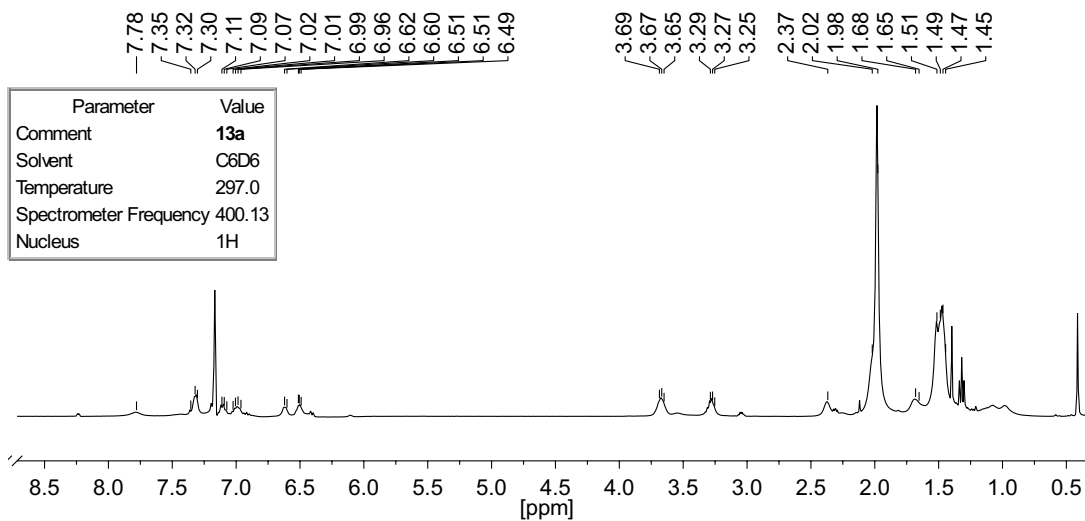


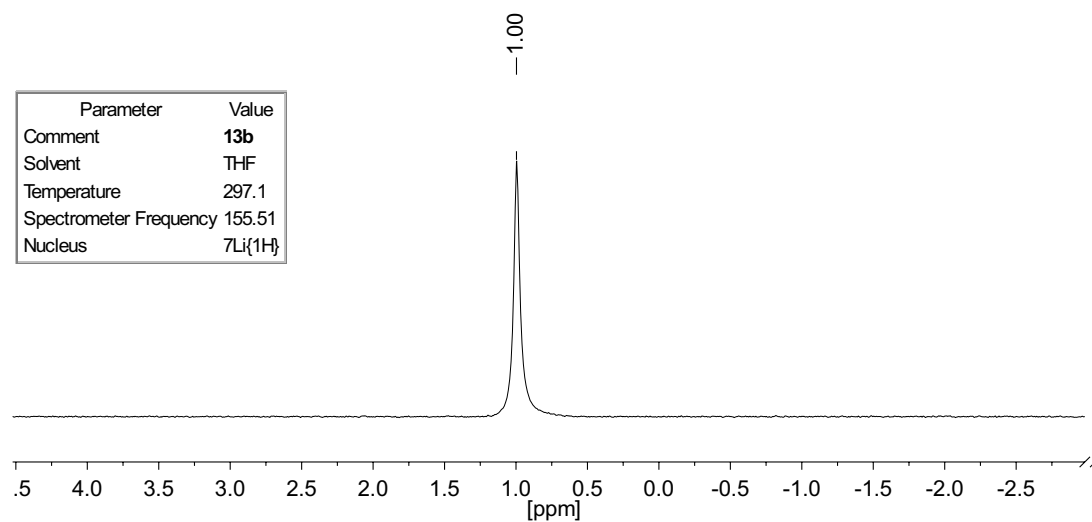
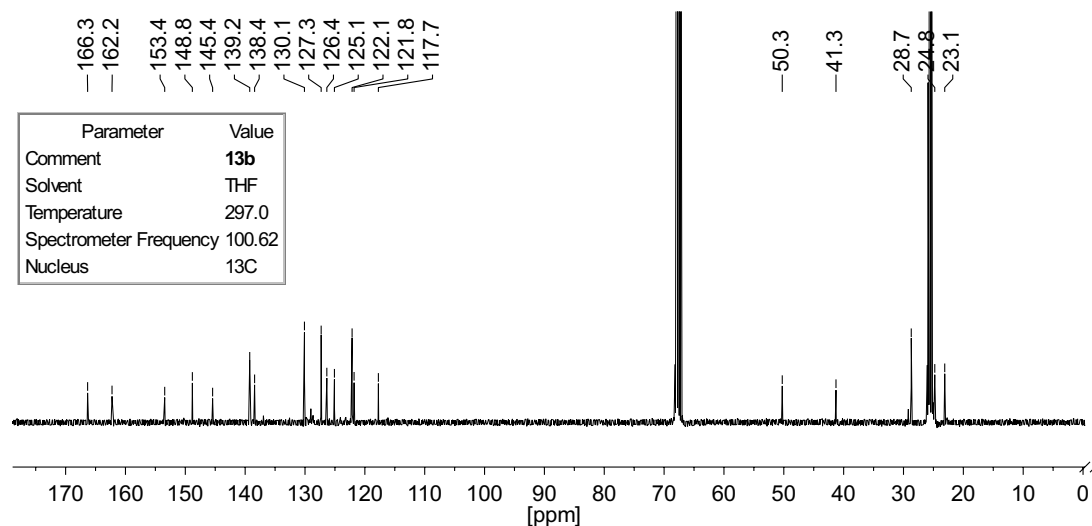
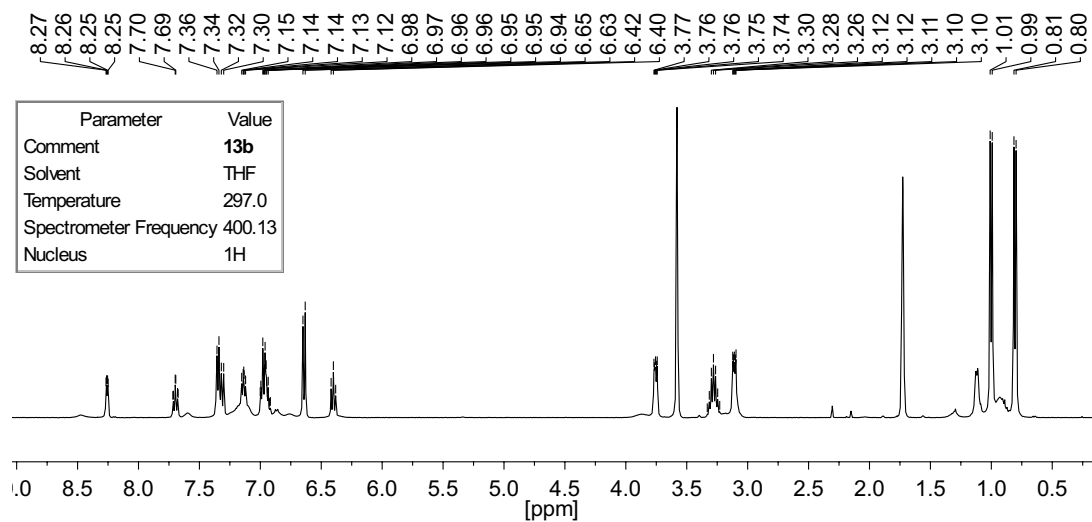














# Anhang F

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit danken. Die interessante Aufgabenstellung und der vertrauensvolle Umgang bereiteten mir viel Freude bei der täglichen Laborarbeit und ermöglichten ein hohes Maß an wissenschaftlicher Freiheit. Außerdem bedanke ich mich für das Erstellen des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Weigang danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Für die Unterstützung in sowohl fachlicher als auch motivierender Hinsicht bedanke ich mich bei Herrn Dr. Sven Kriek. Durch seine anregenden Ratschläge, ehrlichen Kritiken und hohe Hilfsbereitschaft konnten schwierige Problematiken gelöst werden. Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Helmar Görls für die Mühe mit den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, die unweigerlich eintretende Ehrfurcht bei Anmeldung der Analysen am Telefon werde ich nicht so schnell vergessen. Des Weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der weiteren Analyselabore. Für das unermüdliche Messen und Optimieren der NMR-Proben, insbesondere der vielen Kinetikversuche danke ich Herrn Dr. P. Bellstedt, Frau F. Pielenz, Frau B. Rambach und Frau G. Sentis. Genannt seien weiterhin Herr Dr. W. Poppitz, Herr Dr. N. Ueberschaar, Frau M. Heineck und Frau S. Schönau aus der MS-Abteilung sowie Frau R. Suxdorf (Präparation der Proben für die Elementaranalysen).

Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Arndt danke ich für das Ermöglichen der säulenchromatographischen Enantiomerentrennung sowie für anregende Ratschläge auf diesem Themengebiet. In diesem Zusammenhang danke ich auch Frau Dr. Lydia Seyfarth und Ansgar Oberheide für die Hilfestellung in der praktischen Durchführung. Ansgar gebührt weiterhin mein Dank für die herausragenden Vorarbeiten im Rahmen der Bachelorarbeit sowie der Zuarbeiten im Rahmen des F-Praktikums. Für die praktischen Zuarbeiten bedanke ich mich auch bei Charlotte Mankel. Herrn Prof. Dr. Ulrich S. Schubert, Frau Dr. Christine Weber und Frau Dr. Ilknur Yildirin danke ich für die gelungenen Kooperationsarbeiten.

Ich danke den vielen Korrekturlesern für die hilfreichen Anmerkungen, insbesondere Michael Bartsch, der sich die Mühe machte, die gesamte Arbeit zu lesen. Wobei ich davon ausgehen muss, dass jeder, der dies hier liest, das gleichermaßen tat. Vielen Dank für das Durchhaltevermögen. Der gesamten Arbeitsgruppe Westerhausen gebührt ein besonderer Dank für die stets freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Namentlich genannt seien Steff

Ziemann, Staph Härling, Juliane Lange, Ralf Mede und Benedikt Suchland – die ein oder andere Feierabendaktivität mag seinen Teil dazu beigetragen haben. Zu tiefstem Dank bin ich auch Silvio Preußer verpflichtet, der mich einst ins Westerhausensche Boot holte. Juliane Kolbinger danke ich weiterhin, dass sie den Papierkram stets unter Kontrolle hat. Sehr herzlich danke ich meiner Familie: meinen Eltern dafür, dass sie mir trotz des Argwohns gegenüber der Berufswahl stets das nötige Vertrauen entgegenbrachten, meinem Bruder, der immer hinter mir steht, Sabine für das Notizbuch (durch das ständige auf- und zuschlagen fällt es bereits auseinander), aber besonders meinen lieben Großeltern, die mich mit ihrem unermüdlichen Interesse und den richtigen Worten, wenn es mal nicht so gut lief, zur Höchstmotivation gebracht haben. Außerdem bedanke ich mich bei meinen Freunden aus Darmstadt und aus Jena. Im Laufe der Promotion sind die Freundschaften aus Studienzeiten dank der vielen Erlebnisse in und um Jena nur umso intensiver geworden, danke für all das.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Max bedanken. Vielen, vielen Dank für deine ständige Ermunterung, deine Geduld und deinen bedingungslosen Rückhalt.

# Anhang G

## Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

### Publikationen in chronologischer Reihenfolge

1. D. Kalden, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099: 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)triazenides of Potassium, Magnesium, Calcium, and Strontium.
2. T. Elschner, C. Lüdecke, D. Kalden, M. Roth, B. Löffler, K. D. Jandt, T. Heinze, *Macromol Biosci.* **2016**, *16*, 522–534. Zwitterionic Cellulose Carbamate with Regioselective Substitution Pattern: A Coating Material Possessing Antimicrobial Activity.
3. D. Kalden, A. Oberheide, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10944–10959: Surprisingly Different Reaction Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metal Bis(trimethylsilyl)amids Toward Bulky *N*-(2-Pyridylethyl)-*N'*-(2,6-diisopropylphenyl)pivalamidine.
4. I. Yildirim, T. Bus, M. Sahn, T. Yildirim, D. Kalden, S. Hoepfener, A. Traeger, M. Westerhausen, C. Weber, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6064–6074: Fluorescent Amphiphilic Heterografted Comb Polymers Comprising Biocompatible PLA and PEtOx Side Chains.
5. I. Yildirim, T. Yildirim, D. Kalden, G. Festag, N. Fritz, C. Weber, S. Schubert, M. Westerhausen, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4378–4387: Retinol Initiated Poly(lactide)s: Stability upon Polymerization and Nanoparticle Preparation.
6. I. Yildirim, P. Sungur, A. C. Crecelius, T. Yildirim, D. Kalden, S. Hoepfener, M. Westerhausen, C. Weber, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 6086–6098: One-Pot Synthesis of PLA-*b*-PHEA *via* Sequential ROP and RAFT Polymerizations.

7. D. Kalden, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4361–4369: Coordination Chemistry of *N*-(2-Pyridylethyl)-Substituted Bulky Amidinates and Triazenides of Magnesium.
8. S. Krieck, D. Kalden, A. Oberheide, L. Seyfarth, H.-D. Arndt, H. Görls, M. Westerhausen, eingereicht in *Dalton Trans.* **2019**: Synthesis and catalytic activity of tridentate *N*-(2-pyridylethyl)-substituted bulky amidinates of calcium and strontium. DOI: 10.1039/c8dt04905j.
9. D. Kalden, H. Görls, M. Westerhausen, S. Krieck, eingereicht in *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**: Hexanuclear Wheel-Shaped Lithium *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-(2-pyridylethyl)benzamidinate. DOI: 10.1002/zaac.201800518.

## Vorträge

D. Kalden, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen „Surprisingly Different Reaction Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metal Bis(trimethylsilyl)amids toward Amidine and Formamidine“ *15. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium, 2017*, Leipzig (Deutschland).

D. Kalden, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen „Different Reaction Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metal Bis(trimethylsilyl)amides toward Amidine and Formamidine“ *7th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, 2018*, Lissabon (Portugal).

## Posterbeiträge

D. Kalden, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen „Reaction Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metal Bis(trimethylsilyl)amides of Amidines and Formamidines“ *19. JCF Frühjahrssymposium der GDCh, 2017*, Mainz (Deutschland).

# Anhang H

## Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich,  
dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 5. Februar 2019

.....

Diana Kalden