



FRIEDRICH-SCHILLER- UNIVERSITÄT JENA

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Calciumorganic compounds –
from curiosity to ubiquity (CalCub)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

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

von *M.Sc. Philipp Schüler*

geboren am 19.01.1995 in Weimar

Gutachter

1. Prof. Dr. Matthias Westerhausen (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Robert Kretschmer (Technische Universität Chemnitz)
3. Prof. Dr. Carsten Strohmann (Technische Universität Dortmund)

Tag der Verteidigung: 06.07.2022

1 Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Inhaltsverzeichnis | iv |
| 2 | Abkürzungsverzeichnis | vii |
| 3 | Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis | ix |
| 4 | Einleitung und Grundlagen | 1 |
| 4.1 | Zugangswege zu calciumorganischen Verbindungen | 3 |
| 4.1.1 | Calcium-C-Verbindungen | 4 |
| 4.1.2 | Calciumamide | 8 |
| 4.1.3 | Calciumhydride | 13 |
| 4.2 | Ausgewählte Anwendungen von calciumorganischen Verbindungen | 16 |
| 4.2.1 | Stöchiometrische Umsetzungen | 16 |
| 4.2.2 | Katalytische Anwendungen | 18 |
| 5 | Motivation und Zielsetzung | 20 |
| 6 | Ergebnisse und Diskussion | 22 |
| 6.1 | <i>In situ</i> GRIGNARD Metallierungsmethode (<i>iGMM</i>) | 22 |
| 6.1.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen | 23 |
| 6.1.2 | Mechanistische Untersuchungen | 30 |
| 6.1.3 | Substratspektrum | 36 |
| 6.1.4 | Ökologische Betrachtung der <i>iGMM</i> | 47 |
| 6.2 | Synthese von Magnesiumamiden mittels <i>iGMM</i> | 52 |
| 6.3 | Aktivierung von Calcium – Erweiterung des Methodenportfolios | 65 |
| 6.4 | Calciumanilide | 79 |
| 6.5 | Metallocen-Derivate der II. HG | 93 |
| 7 | Zusammenfassung | 114 |
| 8 | Experimenteller Teil | 118 |
| 8.1 | Allgemeine Methoden | 118 |
| 8.2 | Versuchsvorschriften und Physikalische Daten | 121 |
| 8.2.1 | Synthese der Silylamine | 121 |
| 8.2.2 | Synthese von Erdalkalimetall-hexamethyldisilazaniden | 124 |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|-----------------|
| 8.2.3 | Synthese von Formamidinen und ihren Calciumkomplexen | 127 |
| 8.2.4 | Synthese von Metallocen-Derivaten der zweiten Gruppe..... | 130 |
| 8.2.5 | Synthese von sterisch anspruchsvollen Anilinen und deren Komplexen der II. Gruppe..... | 132 |
| 8.2.6 | Synthese von Calcium- und Magnesiumamiden..... | 143 |
| 9 | Literaturverzeichnis..... | 152 |
| 10 | Anhang..... | x |
| 10.1 | Analytische Daten..... | xi |
| 10.1.1 | $[(Et_2O)Mg(^{2TBDMSCp})(Br)]_2$ 45 | xii |
| 10.1.2 | $[(Et_2O)_xMg(NH-Dipp)Br] \times [(Et_2O)MgEt_2]$ | xvi |
| 10.1.3 | $[(Et_2O)_6Mg_6Br_4(NTol)_4]$ 18 | xviii |
| 10.1.4 | $[(thf)_2Ca(^{2F}Form)_2]$ 9 | xxi |
| 10.1.5 | $[(thf)_2Ca(^{Dipp}Form)_2]$ 11 | xxiv |
| 10.1.6 | $[(thf)_3Ca(^{2CF_3}Form)_2]$ 10 | xxvii |
| 10.1.7 | $Ca(OMe)_2$ 19 + <i>n</i> BuLi | xxx |
| 10.1.8 | $[(thf)_2Mg(NH-C_6H_2(Ph)_3)_2]$ 35 | xxxii |
| 10.1.9 | $[(thf)_2Ca(NH-C_6H_2(Ph)_3)_2]$ 36 | xxxiv |
| 10.1.10 | $[(thf)_3Sr(NH-C_6H_2(Ph)_3)_2]$ 37 | xxxvi |
| 10.1.11 | $[(thf)_3Ba(NH-C_6H_2(Ph)_3)_2]$ 38 | xxxix |
| 10.1.12 | $[(thf)_2Mg \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}({}^nBu/{}^sBu)]$ 33 | xli |
| 10.1.13 | $[(thf)_2Mg \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}(Ph)]$ 32 | xliv |
| 10.1.14 | $[(thf)_2Mg \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ 31 | xlvii |
| 10.1.15 | $[(thf)_2Ca\{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ 28 | l |
| 10.1.16 | $[(thf)_2Sr \{NH-2-(Ph_2C)-6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ 29 | lii |
| 10.1.17 | $[(thf)_2Ba \{NH-2-(Ph_2C)-6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ 30 | liii |
| 10.1.18 | $[(thf)_6Ca] 2[Al(hmds)Me_3]$ | liv |
| 10.1.19 | $[(thf)_2Ca(Ind)_2]$ 6 | lv |
| 10.1.20 | $[(thf)_2Ca(^{2tBu}Carb)_2]$ 7 | lix |
| 10.1.21 | $(thf)_3Mg(Br)(Carb)$ 4 | lxii |
| 10.1.22 | $[(thf)Mg(Carb)-\mu-(Cl,Br)-Li(thf)_2]$ 17 | lxv |
| 10.1.23 | $[(thf)Mg(^{2tBu}Carb)-\mu-(Cl,Br)-Li(thf)_2]$ 49 | lxvii |
| 10.1.24 | $[(thf)Mg(Ind)-\mu-(Cl,Br)-Li(thf)_2]$ 17a | lxx |
| 10.1.25 | $[(thf)_3Mg\{N(C_6F_5)_2\}(Br)]$ 14 | lxxiii |
| 10.2 | Kristallographische Daten..... | lxxv |
| 10.3 | Auswertung EXSY-NMR | lxxxiii |
| 11 | Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen..... | lxxxviii |

Inhaltsverzeichnis

12 Danksagung lxxxix

13 Eidesstattliche Erklärung xc

2 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------|---|
| (H)hm _{ds} | Hexamethyldisilazan |
| (H)TMP | 2,2,5,5-Tetramethylpiperidin |
| A | Alkalimetalle |
| Ae | Erdalkalimetalle |
| Ar* | 2,6-(Ph ₂ CH) ₂ -4-Me-C ₆ H ₂ |
| ATR | Attenuated Total Reflection |
| COSY | COrrrelation SpectroscopY |
| Cy | Cyclohexyl |
| den | Diethylendiamin |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarization Transfer |
| Dipp | 2,6-Diisopropylphenyl |
| DMAT | 2- <i>N,N</i> -Dimethylaminotolyl |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan |
| DOSY | Diffusion Ordered SpectroscopY |
| dx | 1,4-Dioxan |
| ECC-DOSY | External Calibration Curve-Diffusion Ordered SpectroscopY |
| Et ₂ O | Diethylether |
| EXSY | EXchange SpectroscopY |
| Form | Formamidinat |
| HMBC | Hetero Multiple Quantum Correlation |
| hm _{ds} | Hexamethyldisilazanid |
| hmteta | <i>N, N, N', N'', N''', N''''</i> - Hexamethyltriethylentriamin |
| HSQC | Hetero Single Quantum Correlation |
| IR | Infrarot |
| Me | Methyl |
| Me ₃ TACN | 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan |
| Me ₄ thf | 2,2,5,5-Tetramethyltetrahydrofuran |
| MeCN | Acetonitril |

| | |
|---------------------|---|
| MeOH | Methanol |
| Mes | Mesityl |
| n | Anzahl der Wiederholungen |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| n. b. | nicht bestimmt |
| NOESY | Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy |
| OTf | Triflat |
| Ph | Phenyl |
| Ph ₄ thf | 2,2,5,5-Tetraphenyltetrahydrofuran |
| pmdeta | <i>N, N, N', N'', N''</i> -Pentamethyldiethylendiamin |
| QF-COSY | Quantum Filtered Correlation Spectroscopy |
| TBDMS | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| Tipp | 2,4,6-Triisopropylphenyl |
| TIPS | Triisopropylsilyl |
| tmeda | <i>N, N, N', N'</i> -Tetramethylethylendiamin |
| TMP/tmp | 2,2,5,5-Tetramethylpiperidid |
| TMS | Trimethylsilyl |
| tmta | 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan |
| Tol | Toluen |
| ZSW | Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

Abbildung

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Stellung von Calcium und zu erwartende Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente (schematisch)..... | 2 |
| Abbildung 2: Molekülstrukturen im Festkörper von dimerem solvensfreiem $[\text{Ca}(\text{hmds})_2]_2$ 2 (a) und beispielhaft für ein Donoraddukt $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ 3 (b)..... | 9 |
| Abbildung 3: Molekülstrukturen im Festkörper von literaturbekannten Calciumhydriden: (a) $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Ca}_4(\text{H})_6][\text{B}(\text{Ar})_4]_2$, (b) $[\text{Ca}(\mu\text{-H})(\text{Dipp})\text{NacNac}]_2$ (c) $[(\text{pmdeta})\text{Ca}_6(\text{H})_8(\text{hmds})_3]$ mit dem zentralen Ca_6H_8 -Strukturelement (d). | 13 |
| Abbildung 4: <i>iGMM</i> zur Darstellung von $(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2$ 3 (oben) und Bilder aus den ersten 25 min Reaktionszeit (unten)..... | 22 |
| Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf der <i>iGMM</i> mit Calcium und (H)hmds in THF bei verschiedenen Temperaturen..... | 27 |
| Abbildung 6: Produktverteilung nach 3 h der <i>iGMM</i> mit Calcium, (H)hmds und Benzylbromid in THF bei Einsatz verschiedener Stöchiometrien..... | 28 |
| Abbildung 7: Produktverteilung der <i>iGMM</i> mit Calcium und Magnesium, (H)hmds und Benzylbromid in THF bei verschiedenen Konzentrationen. | 29 |
| Abbildung 8: <i>iGMM</i> -Reaktion von Calcium mit $[\text{D}_1]\text{hmds}$ und BnBr in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (a), experimenteller Versuchsaufbau zur Verfolgung von heterogenen Reaktionen mittels NMR (b), relatives Integral der Edukte/Produkte im zeitlichen Verlauf (c), d-Block-Metall-Spurenelemente (d) und s-Block-Metall-Spurenelemente (e) in verschiedenen Calcium-Proben..... | 32 |
| Abbildung 9: Calciumdraht nach der Reaktion mit EtBr und (H)hmds in $[\text{D}_8]\text{THF}$ | 35 |
| Abbildung 10: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{}^{\text{2tBu}}\text{Carb})_2]$ 7 | 39 |
| Abbildung 11: <i>iGMM</i> zur Synthese sterisch anspruchsvoller Amide. | 40 |
| Abbildung 12: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{2,6\text{-}2\text{F}}\text{Form})_2]$ 9 | 45 |
| Abbildung 13: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{MgBr}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$ 14 | 57 |
| Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektren von Imid 18 direkt nach der <i>iGMM</i> (unten), nach 4 d bei Raumtemperatur (Mitte) und von gelösten Einkristallen (oben, + $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$). | 61 |
| Abbildung 15: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | 62 |
| Abbildung 16: Zentrales Mg_6 -Strukturgerüst der Mg-Imid-Spezies $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6(\text{NTol})_4(\text{Br})_4]$ 18 (links) und Molekülstruktur des Magnesiumimids $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{NPh})]_6$ ^[124] (rechts)..... | 64 |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|--|--------|
| Abbildung 17: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}]_n$ 19 mit $n\text{-BuLi}$ in $[\text{D}_8]$ Toluen und Zuordnung der Signale zu den Protonen (Farbcode)..... | 70 |
| Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}]_n$ 19 mit $n\text{-BuLi}$ in Toluen vor Erhitzen (unten) und nach Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ (oben). Blau – $n\text{-BuLi}$ -Spezies, gelb – $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}]_n$, violett – Reaktionsprodukt. | 71 |
| Abbildung 19: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{Ca}\{\text{NH-2,6-(Ph}_2\text{CH)}_2\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2\}]_2$ 28 | 85 |
| Abbildung 20: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH-2-(Ph}_2\text{C)}\text{-6-(Ph}_2\text{CH)}\text{-4-Me-C}_6\text{H}_2\}]_2$ 30 | 86 |
| Abbildung 21: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH-2,4,6-Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$ 36 | 89 |
| Abbildung 22: Ausschnitt aus der Packung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH-2,4,6-Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$ 36 -Molekülen im Festkörper..... | 91 |
| Abbildung 23: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH-2,4,6-Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]_2$ 36 | 92 |
| Abbildung 24 Doppelbindungsisomere von $^{2\text{TIPS}}\text{CpH}$ 39b (a); Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 297 K) von $^{2\text{TIPS}}\text{CpH}$ 39b mit Zuordnung (b); EXSY-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl_3 , 297 K, $t_m = 800\text{ ms}$) von $^{2\text{TIPS}}\text{CpH}$ 39b (c)..... | 94 |
| Abbildung 25: Bildung von $(\text{thf})_2\text{CaCp}_2$ im zeitlichen Verlauf unter Zugabe von katalytischen Mengen (H)hmds (links) und unter Verwendung verschiedener THF-Qualitäten (rechts)..... | 96 |
| Abbildung 26: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})\text{Br}]_2$ 45 | 98 |
| Abbildung 27: Übersicht über durchschnittliche Bindungslängen in Verbindungen des Typs $[(\text{L})\text{Mg}(\text{Br})(\text{R})]$ | 99 |
| Abbildung 28: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^{\text{TIPS}}\text{Cp})_2]$ 47 | 101 |
| Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, $[\text{D}_8]$ Tol) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^{\text{TIPS}}\text{Cp})_2]$ 42 bei verschiedenen Temperaturen..... | 107 |
| Abbildung 30: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ 1 und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ 3 in $[\text{D}_8]$ Tol (a) ^1H -NMR-Spektren, (b) ^{13}C -NMR-Spektren, Nummerierungsschema eines EXSY-Spektrums (c), verwendetes Pulsprogramm (d), beispielhaftes EXSY-NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ 1 und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ 3 in $[\text{D}_8]$ Tol (e). | 110 |
| Abbildung 31: Temperaturabhängige Austauschraten zwischen Calcocenen und $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ in $[\text{D}_8]$ THF (links) und zwischen $^{\text{TIPS}}$ Calcocen und $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln (rechts). Die Austauschraten wurden mit Hilfe von EXSY-Spektren bestimmt. | 111 |
| Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{thf})\text{Ca}(\text{hmds})_2$ | clxiii |
| Abbildung 33: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Mg}(^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})(\text{Br})]_2$ 45 | clxiv |
| Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})(\text{Br})]_2$ 45 | clxv |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----------|
| Abbildung 35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^2\text{TBDMS}\text{Cp})(\text{Br})_2]$ 45 | clxv |
| Abbildung 36: ^{29}Si - ^1H -HMBC von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^2\text{TBDMS}\text{Cp})(\text{Br})_2]$ 45 | clxvi |
| Abbildung 37: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^2\text{TBDMS}\text{Cp})(\text{Br})_2]$ 45 | clxvi |
| Abbildung 38: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(^2\text{TBDMS}\text{Cp})(\text{Br})_2]$ 45 | clxvii |
| Abbildung 39: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$ | clxviii |
| Abbildung 40: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$ | clxviii |
| Abbildung 41: ASAP-HSQC-DEPT-NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$ | clxix |
| Abbildung 42 ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$ | clxix |
| Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | clxx |
| Abbildung 44: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | clxx |
| Abbildung 45: ASAP-HSQC-DEPT-NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | clxxi |
| Abbildung 46: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | clxxi |
| Abbildung 47: ^{15}N - ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ 18 | clxxii |
| Abbildung 48: ^1H -NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxiii |
| Abbildung 49: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxiii |
| Abbildung 50: ^{19}F -NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxiv |
| Abbildung 51: HSQC-NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxiv |
| Abbildung 52: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxv |
| Abbildung 53 ^1H -DOSY-NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(^2\text{F}\text{Form})_2]$ 9 | clxxv |
| Abbildung 54: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Dipp}\text{Form})_2]$ 11 | clxxvi |
| Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Dipp}\text{Form})_2]$ 11 | clxxvii |
| Abbildung 56: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Dipp}\text{Form})_2]$ 11 | clxxvii |
| Abbildung 57: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Dipp}\text{Form})_2]$ 11 | clxxviii |
| Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(^2\text{CF}_3\text{Form})_2]$ 10 | clxxix |
| Abbildung 59: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(^2\text{CF}_3\text{Form})_2]$ 10 | clxxix |
| Abbildung 60: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(^2\text{CF}_3\text{Form})_2]$ 10 | clxxx |
| Abbildung 61: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(^2\text{CF}_3\text{Form})_2]$ 10 | clxxx |
| Abbildung 62: HSQC-DEPT-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(^2\text{CF}_3\text{Form})_2]$ 10 | clxxx |
| Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum von einer $\text{Ca}(\text{Omen})_2:n\text{-BuLi}$ (1:2)-Mischung nach Erhitzen auf 60 °C..... | clxxxii |
| Abbildung 64: ^7Li -NMR-Spektrum (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von einer $\text{Ca}(\text{Omen})_2:n\text{-BuLi}$ (1:2)-Mischung (oben) und nach dem Erhitzen (unten)..... | clxxxii |
| Abbildung 65: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ 35 | clxxxiii |
| Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ 35 | clxxxiv |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----------------|
| Abbildung 67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ 35 | clxxxiv |
| Abbildung 68: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ 35 | clxxxv |
| Abbildung 69: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ 35 | clxxxv |
| Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 36 | clxxxvi |
| Abbildung 71: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 36 | clxxxvii |
| Abbildung 72: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 36 | clxxxvii |
| Abbildung 73: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ 37 .. | clxxxviii |
| Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ 37 | clxxxix |
| Abbildung 75: HMBC -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ 37 | clxxxix |
| Abbildung 76: H,H-COSY-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ 37 | cxc |
| Abbildung 77: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 38 | cxc |
| Abbildung 78: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 38 | cxc |
| Abbildung 79: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 38 | cxcii |
| Abbildung 80: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ 38 | cxcii |
| Abbildung 81: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{nBu}/\text{sBu})]$ 33 | cxciii |
| Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{nBu}/\text{sBu})]$ 33 | cxciv |
| Abbildung 83: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{nBu}/\text{sBu})]$ 33 | cxciv |
| Abbildung 84: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{nBu}/\text{sBu})]$ 33 | cxcv |
| Abbildung 85: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ 32 | cxcvi |
| Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ 32 | cxcvii |
| Abbildung 87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ 32 | cxcvii |
| Abbildung 88: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ 32 | cxcviii |
| Abbildung 89: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 31 | cxcix |
| Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 31 | cc |
| Abbildung 91: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 31 | cc |
| Abbildung 92: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 31 | cci |
| Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 28 .. | ccii |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|--|---------|
| Abbildung 94: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 28 . | ccii |
| Abbildung 95: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 28 . | cciii |
| Abbildung 96: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Sr}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 29 . | cciv |
| Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ 30 . | ccv |
| Abbildung 98: Molekülstrukturmotiv im Festkörper von $[(\text{thf})_6\text{Ca}]_2[\text{Al}(\text{hmds})(\text{Me})_3]$. | ccvi |
| Abbildung 99: Motiv der Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccvii |
| Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccviii |
| Abbildung 101: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccviii |
| Abbildung 102: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccix |
| Abbildung 103: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccix |
| Abbildung 104: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 . | ccx |
| Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})_2]$ 7 . | ccxi |
| Abbildung 106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})_2]$ 7 . | ccxi |
| Abbildung 107: HSQC-DEPT-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})_2]$ 7 . | ccxii |
| Abbildung 108: $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})_2]$ 7 . | ccxii |
| Abbildung 109: ^1H -DOSY -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})_2]$ 7 . | ccxiii |
| Abbildung 110: Überlagerung von ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 (oben) und Carbazol (unten). | ccxiv |
| Abbildung 111: ^1H -NMR-Spektrum von von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 . | ccxiv |
| Abbildung 112: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 . | ccxv |
| Abbildung 113: HSQC-NMR-Spektrum von von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 . | ccxv |
| Abbildung 114: HMBC-NMR-Spektrum von von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 . | ccxvi |
| Abbildung 115: DOSY-NMR-Spektrum von von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 . | ccxvi |
| Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17 . | ccxvii |
| Abbildung 117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17 . | ccxvii |
| Abbildung 118: ^7Li -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17 . | ccxviii |
| Abbildung 119: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17 . | ccxviii |
| Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 49 . | ccxix |
| Abbildung 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 49 . | ccxix |
| Abbildung 122: ^7Li -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 49 . | ccxx |
| Abbildung 123: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t}\text{BuCarb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 49 . | ccxx |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|---------|
| Abbildung 124: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2\text{tBuCarb}})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 49 | ccxxi |
| Abbildung 125: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxii |
| Abbildung 126: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxii |
| Abbildung 127: ^7Li -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxiii |
| Abbildung 128: COSY-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxiii |
| Abbildung 129: HMBC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxiv |
| Abbildung 130: HSQC-NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl,Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ 17a | ccxxiv |
| Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ 14 | ccxxv |
| Abbildung 132: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ 14 | ccxxv |
| Abbildung 133: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ 14 | ccxxvi |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

Schema

| | |
|---|----|
| Schema 1: Generelle Zugangswege zu Calciumorganylen..... | 5 |
| Schema 2: Umsetzung von Brom-2,4,6-triphenylbenzen mit verschiedenen Stöchiometrien an elementarem Calcium in THF. | 6 |
| Schema 3: Reaktion von [(thf) ₄ Ca(Ph)(I)] mit Kaliumverbindungen (oben) und die von ANWANDER etablierte Synthese von [Ca(Me) ₂] _n (unten)..... | 7 |
| Schema 4: Synthese von [(thf) ₂ Ca(hm ₂ s) ₂] 3 mittels Salzmetathese (a) und Transmetallierung (b)..... | 10 |
| Schema 5: Zugangswege zu Calciumamiden anhand von Beispielen über Metallierung (a), Salzmetathese (b) und Direktsynthese in flüssigem Ammoniak (c)..... | 11 |
| Schema 6: Ausgewählte Reaktionen des dimeren Calciumhydrids [Ca(H)(^{Dipp} NacNac)] ₂ mit Arylhalogeniden, Ketonen und CO ₂ | 14 |
| Schema 7: Umsetzung von <i>p</i> - <i>N,N</i> -(Dimethylamino)benzalacetophenon (oben) und Azobenzen (unten) mit (schweren) Ph-GRIGNARD-Reagenzien..... | 16 |
| Schema 8: Schematische Darstellung der Addition von Element-H-Bindungen an X-Y-Mehrfachbindungssysteme. | 18 |
| Schema 9: Mögliche Nebenprodukte bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden unter <i>iGMM</i> -Bedingungen. | 24 |
| Schema 10: Zwei denkbare Mechanismen zur Bildung der Produkte der <i>iGMM</i> mit (H)hm ₂ s und EtBr. | 30 |
| Schema 11: Erweiterter KARASCH-REINMUTH-WALBORSKY-Mechanismus der GRIGNARD-Bildung und der beobachteten Nebenreaktionen. | 31 |
| Schema 12: Übersicht über unter <i>iGMM</i> -Bedingungen plausiblen Reaktionswegen zu den Reaktionsprodukten..... | 33 |
| Schema 13: Übersicht über die mittels <i>iGMM</i> umgesetzten Silylamie. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M). ^a nach Zugabe von 2 Äquiv. EtBr, ^b Desaktivierung der Calciumoberfläche durch Bildung von Nebenproduktablagerungen auf der Granalie..... | 36 |
| Schema 14: Übersicht über die mittels <i>iGMM</i> umgesetzten NH-aciden Verbindungen. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M. | 37 |
| Schema 15: Synthese von [(thf) ₄ Ca(Br)(OTrt)] mittels <i>iGMM</i> -Bedingungen..... | 41 |
| Schema 16: Übersicht über die mittels <i>iGMM</i> umgesetzten CH-aciden Verbindungen mit Ausbeutenangabe. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M..... | 42 |
| Schema 17: Übersicht über die mittels <i>iGMM</i> umgesetzten NH-aciden konjugierten Verbindungen mit Ausbeutenangabe. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M..... | 43 |
| Schema 18: Übersicht über hier diskutierte Formamidinate des Calciums. | 44 |
| Schema 19: Vergleich der etablierten Zugangswege zu [(thf) ₂ Ca(hm ₂ s) ₂] 3 : (a) Salzmetathese, (b) Transmetallierung, (c) <i>iGMM</i> | 48 |
| Schema 20: Reaktionsschema der erweiterten <i>iGMM</i> ausgehend von nachhaltigen Edukten..... | 50 |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|--------|
| Schema 21: Synthese und SCHLENK-analoges Gleichgewicht von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ 4 und $[(\text{thf})_n\text{Mg}(\text{Br})(\text{Ind})]$ 14 | 58 |
| Schema 22: Umsetzung von Carbazol bzw. Indol mittels <i>iGMM</i> unter Zusatz von einem Äquiv. LiCl..... | 59 |
| Schema 23: Oxidation von $[(\text{thf})_4\text{Mg}(\text{Br})(\text{Ind})]$ 15 in THF Lösung zu 3 <i>H</i> -[1',2-Bisindol]-3-on mit postuliertem Intermediat. Als Gegenion liegt ein Magnesium-Kation mit einem weiteren Liganden (Br, Indolyl) vor..... | 60 |
| Schema 24: Synthese des hexameren Magnesium- <i>p</i> -toluidinylimids 18 aus <i>p</i> -Toluidin mittels <i>iGMM</i> | 60 |
| Schema 25: Reaktionsverlauf beim Lösen von Calciummetall in flüssigem Ammoniak und anschließendes Erwärmen auf >-33 °C in Anwesenheit von (H)hmds. | 66 |
| Schema 26: BIRCH-Reduktion von Toluol mit Calcium in flüssigem Ammoniak/(H)hmds. | 67 |
| Schema 27: Synthese von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$ 19 ausgehend von Calcium und Menthol in flüssigem Ammoniak. | 68 |
| Schema 28: Bildung und Freisetzung aktiver Metallpulver mittels BOGDANOVIC-Methode (a) und Strukturformel von Myrcen (b). | 72 |
| Schema 29: a) Postulierte Reaktionsfolge in einer RIEKE-Calcium-Lösung, b) Katalytischer Einsatz von Biphenyl in der Synthese von Ca*, c) Reaktionsgemisch während der Reduktion von CaI ₂ , d) Ausschnitt aus ¹ H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D ₈]THF, 297 K) einer RIEKE-Calcium-Lösung nach 2 d bei Raumtemperatur. | 75 |
| Schema 30: Synthese und Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)calcium in THP..... | 78 |
| Schema 31: Synthese von 2,6-Bis(diphenylmethyl)-anilinderivaten H₂24- H₂26 | 80 |
| Schema 32: Syntheserouten zu 2,4,6-Triphenylanilin H₂27 | 80 |
| Schema 33: Mögliche Reaktionskaskade zur Bildung des am <i>o</i> -Liganden deprotonierten Amids $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{2\text{-}(\text{CPh}_2)\text{-6-(CHPh}_2)\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}]$ | 82 |
| Schema 34: Übersicht über die Reaktionen von Amin H₂24 mit Erdalkalimetallbasen. | 83 |
| Schema 35: Synthese von Erdalkalimetallaniliden ausgehend von 2,4,6-Triphenylanilin 27 | 88 |
| Schema 36: Synthese von silylierten Cp(H)-Derivaten ausgehend von NaCp. | 93 |
| Schema 37: Umsetzung von Cp-Derivaten mit Erdalkalimetallen und Ethylbromid im Sinne der <i>iGMM</i> | 96 |
| Schema 38: SCHLENK-Gleichgewicht bei heteroleptischen Magnesium-Cp-Verbindungen. | 108 |
| Schema 39: Austauschreaktion zwischen Calcocen 1 und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ 3 | 109 |
| Schema 40: Postulierter Mechanismus für den Ligandenaustausch zwischen Cp ⁻ und hmds ⁻ | 113 |
| Schema 41: Auswertung zu DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, [D ₈]Tol,) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMS-Cp})(\text{Br})]_2$ 45 | clxvii |

3 Abbildungs-, Schemata- und Tabellenverzeichnis

Tabelle

| | |
|--|-----|
| Tabelle 1: Variation der Alkyl-/Arylhalogenide in der <i>iGMM</i> mit Calcium. | 23 |
| Tabelle 2: Variation des Lösungsmittels in der <i>iGMM</i> mit Calcium und (H)hmds. | 25 |
| Tabelle 3: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der eingesetzten Lösungsmittel. | 26 |
| Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Carbazolylcalciumverbindungen..... | 39 |
| Tabelle 5: Übersicht über ausgewählte Bindungsparameter der untersuchten Calciumformamidinate. Bindungslängen sind in [pm] und -winkel in [°] angegeben. .. | 46 |
| Tabelle 6: Übersicht über die Produktbildung von heteroleptischen Mg(hmds)X-Verbindungen in THF unter Variation des eingesetzten Alkylhalogenids. | 54 |
| Tabelle 7: Übersicht über die Produktbildung in der Synthese von (L) _n Mg(hmds)(Br) unter Variation des Lösungsmittels. | 55 |
| Tabelle 8: Ausbeuten ausgewählter Substrate nach Umsetzung mit Magnesium. | 56 |
| Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsparameter von Magnesiumimiden..... | 64 |
| Tabelle 10: Synthese von Alkylcalciumiodiden in THF durch Umsetzung von R-X mit Ca/Ca*..... | 76 |
| Tabelle 11: Auswertung des ECC-DOSYs von [(thp) ₄ Ca(CH ₂ SiMe ₃) ₂] in [D ₈]Tol mit Adamantan als internen Standard (400 MHz, 297 K, D _{Stand} = 2,41 · 10 ⁻⁹ m ² /s)..... | 79 |
| Tabelle 12: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Erdalkalimetallanilide 28 – 33 | 87 |
| Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Erdalkalimetallaniliden des 2,4,6-Triphenylanilins..... | 90 |
| Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Magnesiumverbindungen des Typs [(L)Mg(R)-μ-Br] ₂ | 100 |
| Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Calciumverbindungen des Typs [(D) _x Ca(^R Cp) ₂]. | 102 |
| Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Strontiumverbindungen des Typs [(D) _x Sr(^R Cp) ₂]. | 103 |
| Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Bariumverbindungen des Typs [(D) _x Ba(^R Cp) ₂]. | 104 |
| Tabelle 18: Mittels temperaturabhängiger NMR-Messungen bestimmte thermodynamische Parameter ΔS(J mol ⁻¹) und ΔH (kJ mol ⁻¹) einiger Magnesiumverbindungen..... | 107 |
| Tabelle 19: EXSY-Auswertung [(thf) ₂ Ca(hmds) ₂] 3 /[(thf) ₂ Ca(^{TIPS} Cp) ₂] 47 2:1ccxxxv | |
| Tabelle 20: EXSY-Auswertung [(thf) ₂ Ca(hmds) ₂] 3 /[(thf) ₂ Ca(^{TIPS} Cp) ₂] 47 (1:1) ..ccxxxvi | |
| Tabelle 21: EXSY-Auswertung [(thf) ₂ Ca(hmds) ₂] 3 /[(thf) ₂ Ca(^{TIPS} Cp) ₂] 47 (1:2) .ccxxxvii | |
| Tabelle 22: EXSY-Auswertung [(thf) ₂ Ca(hmds) ₂] 3 /[(thf) ₂ Ca(^{TIPS} Cp) ₂] 47 1:1 in Tolccxxxviii | |
| Tabelle 23: EXSY-Auswertung [(thf) ₂ Ca(hmds) ₂] 3 /[(thf) ₂ Ca(^{TIPS} Cp) ₂] 47 1:1 in Cyclohexanccxxxix | |

4 Einleitung und Grundlagen

Der Bedarf an Energie hat in den letzten einhundert Jahren exponentiell zugenommen. Dank der guten Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen war dieses Wachstum lange Zeit ungebremst. Mit dem Wandel der Energiequellen hin zu erneuerbaren und nachhaltigeren Rohstoffen werden auch an die Forschung neue Anforderungen gestellt. So ist zum Beispiel mit der Förderung von Elektromobilität ein großer Bedarf an Batterietechnologie entstanden, welcher zurzeit durch Lithium-Ionen-Akkumulatoren gedeckt wird. Ein Blick auf das weltweite Vorkommen von Lithium (2×10^{-3} Gew-% der Erdkruste^[1]) zeigt jedoch, dass diese Speichertechnologie, ohne eine entsprechende Recyclingstrategie, keine sichere und verlässliche Zukunft zur Versorgung der Menschheit mit Elektromobilitätslösungen hat. Die Produktion der Zellen geht zudem mit mehreren negativen Aspekten, wie großflächiger Zerstörung einmaliger Salzseesysteme in Südamerika und Entsorgungs- und Recyclingproblemen der Energieträger, einher. In Hinblick auf die Synthesechemie wird eine Verknappung von Lithium vor allem beim wichtigsten kommerziell verfügbaren Reagenz, dem *n*-Butyllithium, zu spüren sein. Diese starke metallorganische Base findet Anwendung in fast jeder Synthese von Wirkstoffen.

Bezugnehmend auf diese beiden und weitere Aspekte ist die Untersuchung von alternativen Speichermaterialien unablässig. Wichtige Parameter für eine gute Anwendbarkeit sind vor allem die geringe molare Masse, was das Gewicht von Batterien senkt und die Abfallmenge in der Synthesechemie geringhält sowie die hohe Reaktivität der Verbindungen in ihrem Anwendungsgebiet. Somit beschränken sich die anwendbaren Metalle auf die zweite bis vierte Periode. Calcium gehört zu den häufigsten Elementen der Erdkruste (3,4 Gew-%^[1]) und ist für den menschlichen Organismus auch in hohen Konzentrationen nicht toxisch. Auch die Umwelttoxizität ist in höheren Konzentrationen als gering einzuschätzen, da Calciumverbindungen nahezu omnipräsent sind. In Mittelthüringen wird das Grundgestein von Muschelkalk (CaCO_3) gebildet und die Verwitterungsprodukte bilden die Grundlage der Ackerböden. Das Vorhandensein von kompakten Kalksteinvorkommen bietet auch die Möglichkeit der lokalen

4 Einleitung und Grundlagen

Rohstoffgewinnung zur Herstellung von Calciummetall und anderen Calciumverbindungen. Dies stellt einen geostrategischen Vorteil dar und senkt Transportkosten durch Importe.

Durch die höhere Ionizität der Ca-C(N)-Bindung ist auch eine höhere Reaktivität im Vergleich zu analogen Magnesiumverbindungen zu erwarten. In Hinblick auf das Konzept der Schrägbeziehungen im Periodensystem wäre eine ähnliche Reaktivität von Lithium- und Magnesium-Verbindungen zu vermuten (Abb. 1). Bei den metallorganischen Verbindungen hat sich jedoch gezeigt, dass eher Lithium- und Calcium-organische Verbindungen vergleichbar sind. Eine gute Anwendung der Schrägbeziehung ist bei den physikalischen Eigenschaften möglich. So sind eine Vielzahl von Lithium- und Magnesium-Verbindungen gut bis sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich, wohingegen die analogen Calcium- und Natriumverbindungen nur eine geringe Löslichkeit aufweisen. Diese Beobachtung ist vor allem auf die höhere Ionizität der Verbindungen zurückzuführen.

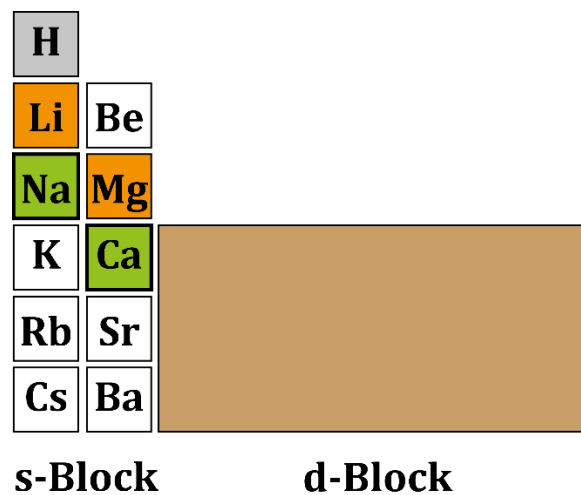


Abbildung 1: Stellung von Calcium und zu erwartende Schrägbeziehung im Periodensystem der Elemente (schematisch).

Diese Eigenschaften eröffnen zahlreiche Forschungsansätze, welche von grundlegenden Betrachtungen der Reaktivität von metallorganischen Verbindungen der s-Blockmetalle bis hin zur Substitution von bekannten Alkalimetallbasen in Anwendungen (Katalyse, Energiespeicher, ...) reichen.

4.1 Zugangswege zu calciumorganischen Verbindungen

Das Gebiet der calciumorganischen Chemie wird seit etwa 120 Jahren in der Literatur beschrieben. Im Vergleich zu Magnesium- oder Lithium-Verbindungen ist die Forschung im selben Zeitraum unstetiger und in geringerem Umfang ausgeführt worden. Es sind daher noch zahlreiche Verbindungsklassen nur im Ansatz beleuchtet wurden. Da in der calciumorganischen Chemie Verbindungen oft geringe Löslichkeiten oder eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, sind Eckdaten für eine praktikable Reaktionsführung und das Zielprodukt unablässig, um eine gezielte Forschung auf dem Gebiet zu gewährleisten. Substanzen, die einen breiten Einsatz in der Synthesechemie oder als potenzielle Elektrolyte erfahren sollen, sind an nachfolgende Eigenschaften gekoppelt:

- Gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (>1 mol/L)
- Lagerfähigkeit über einen großen Zeitraum (>6 Monate)
- Definierte Zusammensetzung im Festkörper → Wägeform

Für die Anwendung als Base:

- Hinreichend große Basenstärke für eine Anwendung auf ein breites Substratspektrum

Für die Anwendung als Elektrolyt:

- Gute Redoxstabilität des Liganden
- Separierte Ionenpaare in Lösung für hohe Leitfähigkeit → Lösungsstruktur ist entscheidend

Für die Synthese der Verbindungen wurden folgende Punkte formuliert:

- Einfache Synthese mit wenigen Reaktionsschritten
- Nutzung von Standardtechniken
- Atomökonomische Umsetzung (Vermeidung von Reagenzien, Hilfsstoffen)
- Vorzugsweise Verwendung von ökologisch verträglichen Chemikalien
- Lösungsmittel aus Biomasse sind bevorzugt anzuwenden
- Keine oder einfache Aufarbeitung

4 Einleitung und Grundlagen

4.1.1 Calcium-C-Verbindungen

Direktsynthese

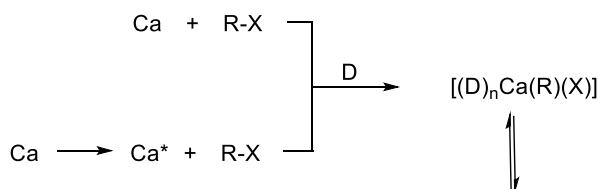
Verbindungen des Typs R-Ca-X wurden erstmals 1905 von BECKMANN beschrieben, welcher die Umsetzung von Calcium-Feilspänen mit Alkyl- und Arylhalogeniden in Et₂O zeigte. Die Bildung von Phenylcalciumiodid wurde durch Reaktion mit CO₂ zu Benzoesäure und mit Benzaldehyd zu Benzhydrol nachgewiesen. Die Umsetzung von Calcium mit Ethyliodid in Diethylether lieferte einen unlöslichen farblosen Feststoff. Aus dem gravimetrisch ermittelten Calciumgehalt schlossen die Autoren auf die Bildung einer Substanz des Typs [(Et₂O)CaI-μ-Et]₂.^[2]

In den Folgejahren wurde von GILMAN *et al.* die Bildung von Phenylcalciumiodid in etherischen Lösungsmitteln beschrieben.^[3] Die Bildung von Ethylcalciumiodid konnte in diesen Arbeiten nicht bestätigt werden und so wurde erklärt, dass die von BECKMANN beschriebene farblose Verbindung das Bis(diethyletherat) von Calciumiodid sei. In den Folgejahren erschienen keine Veröffentlichungen und das Thema rückte erst in den 1970er Jahren in den Forschungsfokus mehrerer Arbeitsgruppen. Die Gruppen um KAWABATA und SKINNER beschreiben die Synthese von calciumorganischen Verbindungen in etherischen^[4] und unpolaren^[5] Lösungsmitteln für Alkyl- und Arylsubstituenten in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die gebildeten schweren GRIGNARD-Reagenzien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt mit dem Substrat (CO₂, Aldehyde) umgesetzt. Die Synthese von solvensfreien calciumorganischen Verbindungen beschrieb MOCHIDA durch Kokondensation von Calcium mit Arylhalogeniden (X = F bis Br). Der Nachweis der Produktbildung erfolgte durch Hydrolyse.^[6] Es wurden moderate Ausbeuten (38-49%) beschrieben. Beachtenswert ist, dass eine Reaktivität für die Arylfluoride und -chloride gezeigt wurde, welche in Lösung keine Reaktion mit elementarem Calcium aufweisen.^[7] Die Synthese von feinen hochreaktiven Metallpulvern durch Reduktion von Metallhalogeniden (M = Mg^[8], Zn^[9], In^[10], Cr^[11], Al^[12], uvm.) mit Lithiumnaphthalid oder Alkalimetallen wurde von RIEKE in den 1970er-Jahren etabliert.^[13] Für die Umsetzung von Calciumiodid mit Lithiumnaphthalid wurde die Bildung eines schwarzen, unlöslichen Feststoffs beobachtet, welcher viel Naphthalen enthält (nach Hydrolyse bestimmt). Zur Synthese von Calciumorganen setzte RIEKE eine Mischung aus Lithiumbiphenylid und Calciumiodid ein, welche eine tiefgrüne Lösung bildet und von ihm als „lösliches

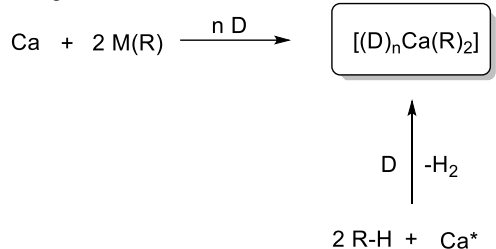
4 Einleitung und Grundlagen

Calcium(0)“ bezeichnet wurde.^[14] Die Struktur der vorliegenden Spezies konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

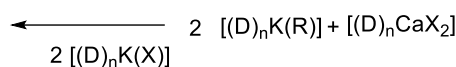
(a) Direktsynthese



(b) Transmetallierung



(b) Salzmetathese

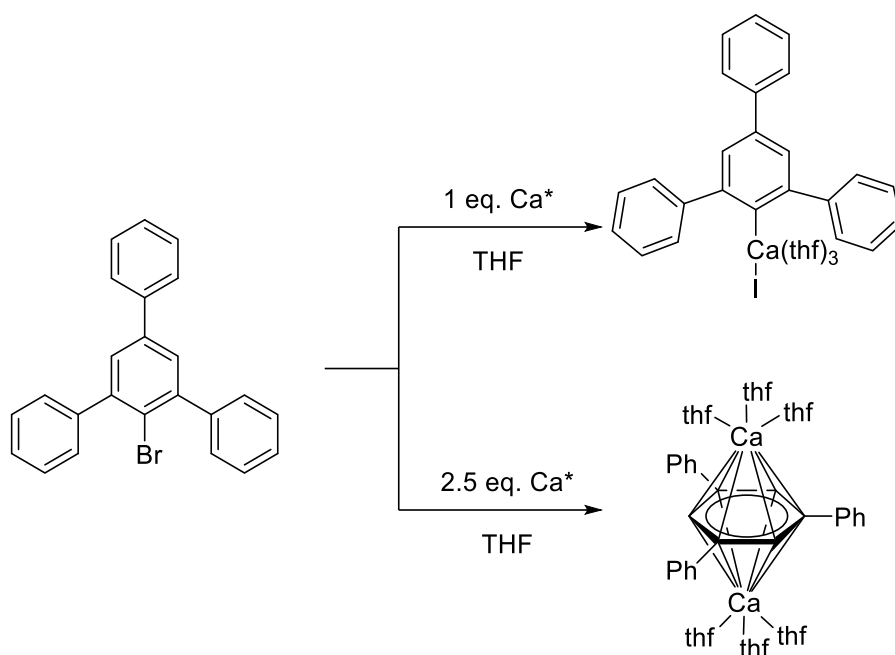


Schema 1: Generelle Zugangswege zu Calciumorganylanen.

Die erste Molekülstruktur im Festkörper einer Calcium-GRIGNARD-Verbindung konnte 1991 durch die Gruppe um LAPPERT mit $[(\text{dx})_2\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ erhalten werden. Die Synthese gelang durch Kokondensation des Alkyljodids mit Calcium und THF und anschließendem Wechsel des Donorlösungsmittels.^[15] Einen effizienten und einfachen Zugang zu Arylcalcium-Verbindungen erschloss die Etablierung und Anwendung von aktiviertem Calcium-Pulver durch den Arbeitskreis WESTERHAUSEN im Jahr 2005.^[16] Calcium wird hierbei zuerst vollständig bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ in flüssigem Ammoniak gelöst, wobei sich eine tiefblaue Lösung der Zusammensetzung $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+} 2[\text{e}^-_{\text{solv}}]$ bildet. Ammoniak wurde anschließend im Hochvakuum vollständig entfernt und ein graues hochreaktives Calciumpulver blieb zurück. Das so erhaltene Calciumpulver reagierte mit Arylhalogeniden in etherischen Lösungsmitteln zu den entsprechenden schweren GRIGNARD-Reagenzien in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 1). In den Folgejahren konnte eine Vielzahl von substituierten Arylhalogeniden umgesetzt werden.^[17] Es wurden auch erste Untersuchungen zur Stabilität in aprotisch polaren Lösungsmitteln durchgeführt, welche eine Zersetzung unter Etherspaltung innerhalb weniger Stunden zeigten.^[18]

4 Einleitung und Grundlagen

Mit dem Ziel, die Calcium-C-Bindung abzuschirmen und diese so kinetisch zu stabilisieren, wurden die organischen Gruppen sterisch anspruchsvoller. Die Umsetzung von 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzen mit stöchiometrischen Mengen Calcium lieferte die entsprechende Calcium-GRIGNARD-Verbindung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{Br})]$.^[19] Wird jedoch ein 2,5facher Überschuss an aktiviertem Calcium eingesetzt, so konnte ein inverser Sandwichkomplex aus einem zentralen η^6 -koordinierten 2,4,6-Triphenylphenyl-Anion und zwei THF-abgesättigten Ca(I)-Ionen isoliert werden (Schema 2).^[20]



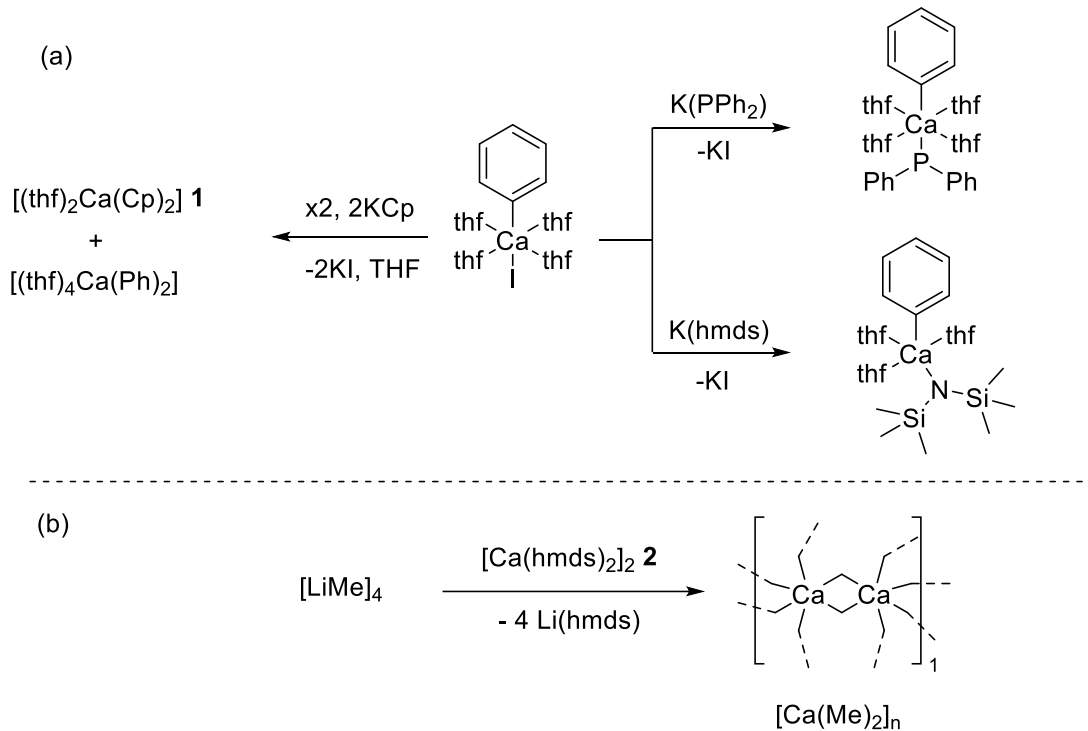
Schema 2: Umsetzung von Brom-2,4,6-triphenylbenzen mit verschiedenen Stöchiometrien an elementarem Calcium in THF.

Die Gruppe um WESTERHAUSEN konnte mit aktiviertem Calcium und Alkylhalogeniden (z. B. MeI) keine Bildung eines schweren GRIGNARD-Reagenzes beobachten oder isolieren. Als Produkt dieser Reaktion wurde nur die Bildung von Calciumhalogenid beschrieben. Folglich stellte die *Wurtz-Kupplung* hier den dominierenden Reaktionspfad dar.^[21] Durch Stabilisierung des Carbanions und des intermediär gebildeten Radikals durch Anbringung von Silylgruppen in α -Position zum Halogenid gelang auch die Synthese von Alkylcalciumhalogeniden. Mit Trimethylsilylmethyliodid als Substrat wurden Ausbeuten bis 85% an schweren GRIGNARD-Reagenz beschrieben.^[22]

4 Einleitung und Grundlagen

Salzmetathese

Das thf-Solvat von $[\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ fand als Präkatalysator für Hydrofunktionalisierungsreaktionen^[23] und Metallierungsreagenz^[23-24] Anwendung und wurde mittels Salzmetathese ausgehend von CaI_2 und $[\text{K}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]_n$ dargestellt.^[25] Ebenso wurden viele beschriebene Calciumbenzyl-Verbindungen mittels Salzmetathese ausgehend von CaI_2 und substituierten Benzylkalium-Verbindungen dargestellt^[26], welche unter anderem die Grundlage für die Synthese von Calciumimiden bildeten.^[27] Die analoge Reaktion mit $[\text{K}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]_n$ lieferte in Benzen die erste donorfreie Calciumverbindung mit einer Ca-C-Bindung.^[28] Bei Verwendung von einer 3:1-Stöchiometrie anstelle einer 2:1-Stöchiometrie wurden Calciate erhalten, wie $[(\text{D})_n\text{KCa}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$.^[29] Anstelle von Calciumiodid wurde auch die Verwendung von Pseudohalogeniden, wie Calcium-*p*-tosylat, Calcium-*p*-*tert*-butylphenylsulfonat^[30] oder Calciumtriflat^[31], beschrieben.



Schema 3: Reaktion von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})]$ mit Kaliumverbindungen (oben) und die von ANWANDER etablierte Synthese von $[\text{Ca}(\text{Me})_2]_n$ (unten).

Die Salzmetathese von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})(\text{I})]$ mit KCp , KPPH_2 , $\text{K}(\text{hmnds})$, $\text{K}(\text{Otbt})$ lieferte die gewünschten heteroleptischen Produkte und KI . Bei Verwendung von KCp und $\text{K}(\text{Otbt})$ verschob sich das SCHLENK-analoge Gleichgewicht in Richtung der homoleptischen

4 Einleitung und Grundlagen

Spezies, sodass nur $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** bzw. $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{Otbt})_2]$ isoliert werden konnte (Schema 3).^[32]

2018 wurde durch Umsetzung von solvensfreiem $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ mit Methyllithium in Et_2O polymeres Dimethylcalcium isoliert.^[33] Das verwendete Reagenz stellt hierbei eine Abwandlung der LOCHMANN-SCHLOSSER-Base dar, wobei hier das Alkoxid durch ein Amid substituiert ist (Schema 3). Dimethylcalcium ist durch seine polymere Struktur in Lösungsmitteln mit geringer Polarität unlöslich. In THF löst es sich hingegen gut. Die so erhaltenen Lösungen zersetzen sich jedoch schnell durch Etherspaltung. Die Charakterisierung gelang mittels MAS-NMR-Spektroskopie des Polymers sowie mittels Derivatisierung und Folgereaktionen.

Transmetallierung

Einen weiteren Zugangsweg bildet die Transmetallierung, bei der Verbindungen mit labiler Metall-C-Bindung mit elementarem Calcium umgesetzt werden. Als Transmetallierungsmetallorganyle wurden in dieser Reaktion vor allem jene von Hg ^[34], Ag ^[35], Sn ^[36] und Pb ^[37] eingesetzt. Gut etabliert ist die Synthese von Diphenylcalcium aus HgPh_2 , Hg und Ca .^[38] Die Umsetzung von BiPh_3 mit stöchiometrischen Mengen Ca und $(\text{H})\text{hmds}$ lieferte $\text{Ca}(\text{hmds})_2$, Benzen und elementares Bismut. Bei dieser Umsetzung wurde von der intermediären Bildung einer CaPh_2 -Spezies ausgegangen.^[39] Zur Synthese von Calcium-NHC-Komplexen konnte die entsprechende Silber-NHC-Verbindung mit Calciummetall umgesetzt werden.^[35]

4.1.2 Calciumamide

Calcium-bis{bis(trimethylsilyl)amid} $[\text{Ca}(\text{hmds})_2]_2$

In der Substanzklasse der Calciumamide ist das Calcium-bis{bis(trimethylsilyl)amid} $[\text{Ca}(\text{hmds})_2]_2$ **2** von besonderer Bedeutung. Es ist gut löslich in einer Vielzahl polarer und unpolarer, aprotischer organischer Lösungsmittel, langzeitstabil und als starke Base ($pK_A \{(\text{H})\text{hmds}\} = 26$)^[40] in der metallorganischen und organischen Chemie breit einsetzbar.

4 Einleitung und Grundlagen

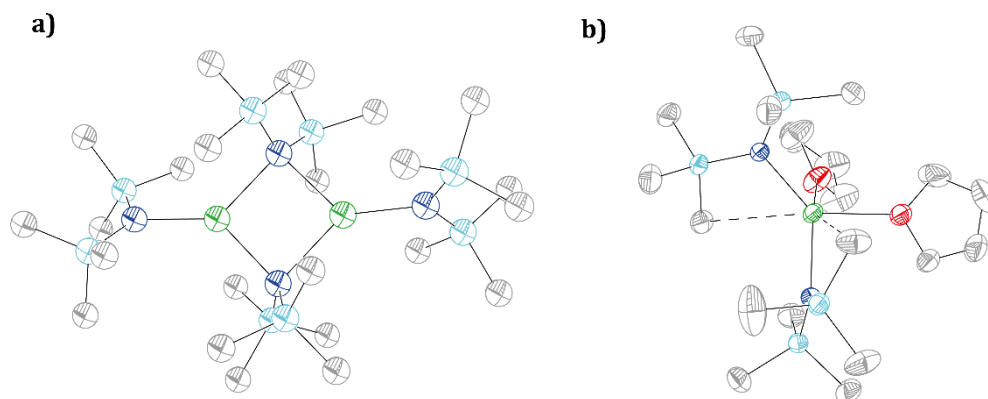


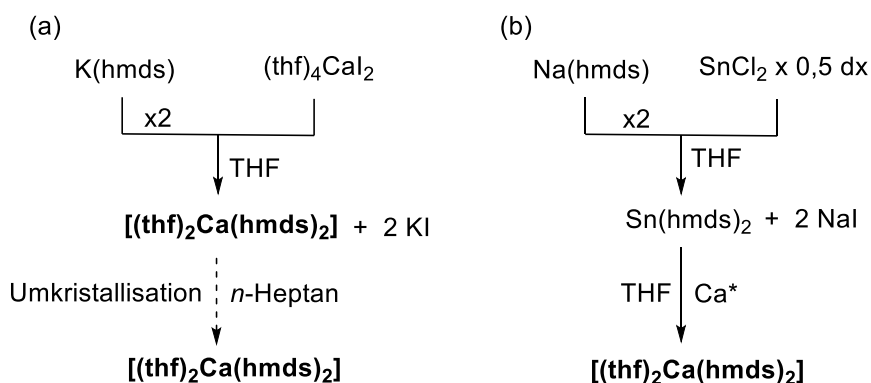
Abbildung 2: Molekülstrukturen im Festkörper von dimerem solvensfreiem $[\text{Ca}(\text{hmnds})_2]_2$ **2** (a) und beispielhaft für ein Donoraddukt $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmnds})_2]$ **3** (C - grau, Si - hellblau, N - dunkelblau, Ca - grün, O - rot).^[41]

Für die Darstellung von $[\text{Ca}(\text{hmnds})_2]_2$ **2** haben insbesondere zwei Routen Bedeutung. So kann das Calciumamid aus Kalium-bis(trimethylsilyl)amid ($\text{K}(\text{hmnds})$)^[42] bzw. $\text{Na}(\text{hmnds})$ ^[43] mit Calciumiodid (CaI_2) im Sinne einer Salzmetathese dargestellt werden (Schema 4). Als Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet, sodass primär das Bis-Diethylether-Addukt gebildet wird. Durch mehrstündiges Trocknen des Addukts im Hochvakuum konnte solvensfreies $\text{Ca}(\text{hmnds})_2$ erhalten werden. Ebenso ist eine tribochemische Reaktionsführung ohne Lösungsmittel bekannt.^[44] Der zweite wichtige Syntheseweg ist die Umsetzung von Zinn(II)-bis{bis(trimethylsilyl)amid} ($\text{Sn}(\text{hmnds})_2$) mit elementarem Calcium im Sinne einer Transmetallierung (Schema 4).^[45] Diese Darstellung erlaubt bei Umsetzung in Toluol als Lösungsmittel den Zugang zu solvensfreiem $[\text{Ca}(\text{hmnds})_2]_2$ **2** (Abbildung 2). Die Reaktion ist ebenso ausgehend von $\text{Hg}(\text{hmnds})_2$ möglich^[46]. Wird die Reaktion in etherischen Lösungsmitteln (THP, THF, DME) durchgeführt, so wurden die Etheraddukte des Typs $[(\text{D})_n\text{Ca}(\text{hmnds})_2]$ ($n = 2$ für thf ^[41], thp ^[47]; $n = 1$ für dme ^[45a]) erhalten (Abbildung 2). Ausgehend von $[(\text{thf})\text{CaBn}_2]$ ist die Metallierung von $(\text{H})\text{hmnds}$ in einer Ausbeute von 98% beschrieben.^[42c] HARDER beschreibt den Zugang zu solvensfreiem $[\text{Ca}(\text{hmnds})_2]_2$ **2** durch Metallierung von $(\text{H})\text{hmnds}$ mit solvensfreiem $[\text{Ca}(\text{CH}_2\text{-}p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2]_n$ in Benzen mit quantitativen Ausbeuten.^[48]

Eine Direktmetallierung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmnds})_2]$ **3** ist durch Umsetzung von $(\text{H})\text{hmnds}$ mit, durch Kokondensation von Calcium mit Toluol gewonnenem, hochreaktivem Calciumpulver in siedendem THF beschrieben.^[49] Des Weiteren ist eine Synthese ausgehend von

4 Einleitung und Grundlagen

nicht aktiviertem Calciummetall und (H)hmds in einer NH_3 -gesättigten THF-Lösung bekannt. ^[50] Diese Literaturvorschrift gilt es jedoch kritisch zu betrachten, da die Reproduktion der Ergebnisse durch verschiedene Experimentatoren misslang und auch keine analytischen Daten der Reaktionsprodukte angegeben sind. Vielmehr ist von der Bildung von Calciumamid ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$) auszugehen.



Schema 4: Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** mittels Salzmetathese (a) und Transmetallierung (b).

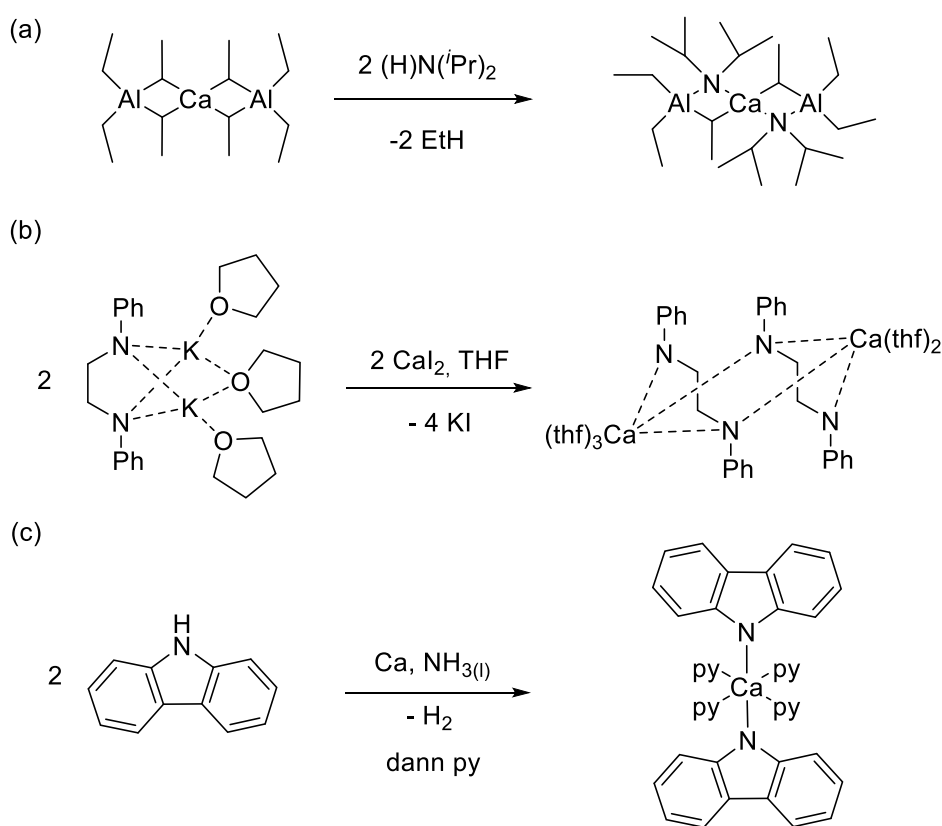
Weitere Calciumamide

Neben dem silylierten Amid $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ und seinen Derivaten sind nur wenige weitere Amide bekannt. Dieser Umstand geht vor allem auf die Unlöslichkeit in organischen aprotischen Lösungsmitteln von kurzkettigen Alkylamiden zurück. Strukturell charakterisiert sind die einfachen Bisamide $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{tmp})_2]$ und $[(\text{tmeda})\text{Ca}\{\text{N}(\text{iPr})_2\}_2]$, welche durch Salzmetathese der entsprechenden Kaliumamide mit Ca_2 erhalten wurden.^[51] Diisopropylamide sind zudem als heteroleptische Verbindungen bekannt. So erhielt HARDER bei der Umsetzung von $[(\text{thf})\text{Ca}(\text{TMS-Fluoren})(\text{DMAT})]$ mit einem Äquivalent Diisopropylamin eine zweikernige amidverbrückte Spezies. Die Verbindung ist etherfrei und die Calcium Ionen sättigen sich durch agostische Ca-H-Wechselwirkungen zu den Methylgruppen des Diisopropylamids ab.^[52] Die Umsetzung von Calcium-bis(tetraethylaluminat) mit zwei Äquivalenten Diisopropylamin in *n*-Pentan lieferte unter Gasentwicklung eine lösliche Verbindung. Es wurde ein Calciumbisaluminat erhalten, welches über je eine Diisopropylgruppe und eine Ethylgruppe verbrückt ist (Schema 5).^[53]

Für das Substitutionsmuster sekundärer Amine Aryl/Aryl und Aryl/Alkyl sind auch mehrere Beispiele bekannt. Wurde 1,2-*N,N'*-Diphenylaminoethan mit einem

4 Einleitung und Grundlagen

Überschuss KH versetzt, so wurde $[(\text{thf})_3\text{K}_2\{1,2-(\text{PhN})\text{C}_2\text{H}_4\}]$ erhalten, welches mit CaI_2 zu $[(\text{thf})_5\text{Ca}_2\{1,2-(\text{PhN})\text{C}_2\text{H}_4\}_2]$ umgesetzt werden konnte (Schema 5). Die katalytischen Aktivitäten des Calciumamids und des Kaliumcalciats wurden in der Hydroaminierung von 1,4-Diphenylbutadiin mit 1,2-*N,N'*-Di(phenylamino)ethan untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass das Calciat eine höhere Aktivität aufweist und die homometallische hingegen Calciumspezies inaktiv ist.^[54] Derivate des Diphenylamins ließen sich leicht mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** deprotonieren und so zu den gewünschten Produkten umsetzen.^[55] Zudem ist die Umsetzung durch Metallierung mit schweren GRIGNARD-Reagenzien und mittels Salzmetathese bekannt.^[56]



Schema 5: Zugangswege zu Calciumamiden anhand von Beispielen über Metallierung (a), Salzmetathese (b) und Direktsynthese in flüssigem Ammoniak (c).

Für benzannelierte Systeme wie Indole und Carbazole sind nur wenige Beispiele beschrieben.^[57] Diese Substrate haben den Vorteil, dass im Produkt eine Delokalisierung der negativen Ladung im Anion vorliegt. Diese Stabilisierung führt bei der Umsetzung der Substrate mit Calcium in flüssigem Ammoniak zu einer bevorzugten Bildung des aromatischen Systems im Vergleich zum Calciumamid $[\text{Ca}(\text{NH}_2)_2]_n$. In eigenen Arbeiten

4 Einleitung und Grundlagen

konnte gezeigt werden, dass nur Substrate mit Delokalisation der anionischen Ladung im Produkt einen Umsatz in dieser Reaktion zeigen, während bei einfachen Aminen durch Konkurrenzreaktion mit Ammoniak immer Calciumamid $[\text{Ca}(\text{NH}_2)_2]_n$ gebildet wird. So wurden bei der Umsetzung von Carbazol mit Calcium gute Ausbeuten von 87% erzielt (Schema 5). Eingebettet ist dieses Ergebnis in Rechnungen von SCHLEYER zu den Koordinationsmodi von Carbazolliganden für s-Blockmetalle.^[57] Neben einer η^5 -Koordination ist auch eine η^1 -Koordination über das Stickstoffatom möglich. Beide Koordinationsmodi sind für Calcium beschrieben. Eine η^5 -Koordination wird bei hochsubstituierten Carbazolen, z. B. ${}^t\text{Bu}_4\text{CarbH}$, in denen keine Lösungsmittelmoleküle als Donoren fungieren können, beobachtet.^[58]

4.1.3 Calciumhydride

Calciumhydrid ist eine Standardchemikalie in vielen Forschungslaboratorien, welche vor allem zum Entwässern von Lösungsmitteln Anwendung findet. Dies ist auf die heftige Reaktion mit Wasser, unter Bildung von Wasserstoff und Calciumhydroxid, zurückzuführen. Mit Alkoholen reagiert Calciumhydrid hingegen nur langsam und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es wird aus den Elementen bei 400 °C hergestellt.^[1]

Die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln kann durch den ionischen Charakter des Hydrids beschrieben werden. Bedingt durch diese Eigenschaft ist die Anwendung in der Synthesechemie nur sehr eingeschränkt möglich.

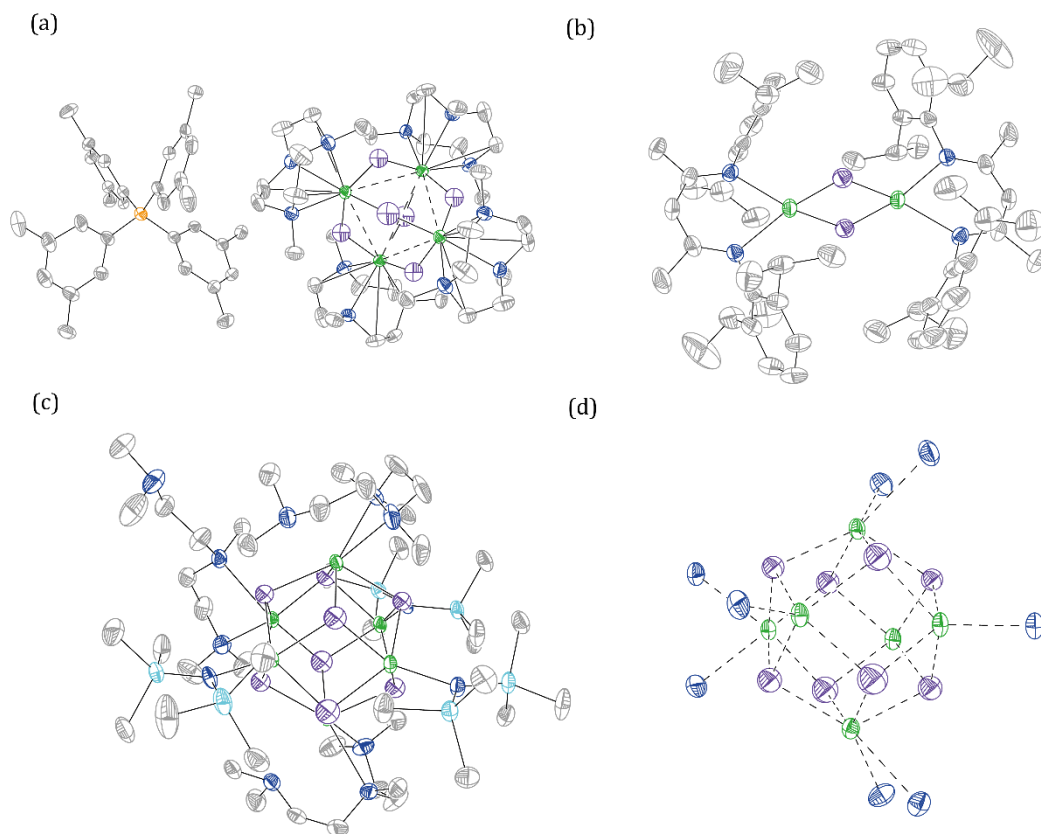
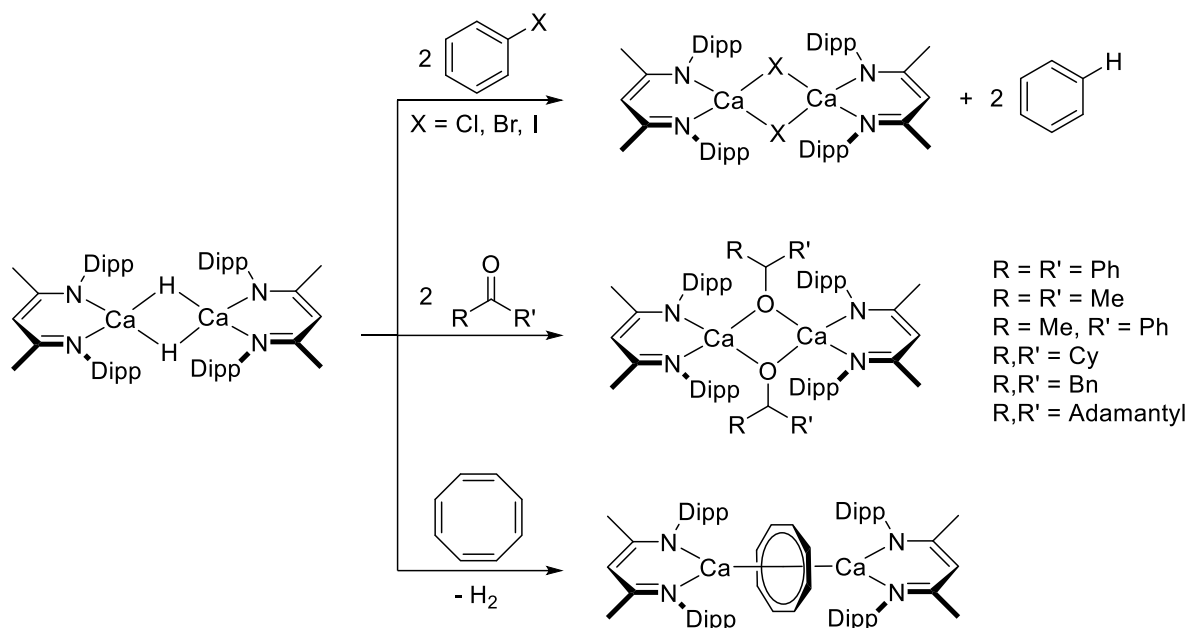


Abbildung 3: Molekülstrukturen im Festkörper von literaturbekannten Calciumhydriden: (a) $[(\text{Me}_3\text{TACN})\text{Ca}_4(\text{H})_6][\text{B}(\text{Ar})_4]_2$, (b) $[\text{Ca}(\mu\text{-H})(^{\text{Diipp}}\text{NacNac})]_2$ (c) $[(\text{pmdeta})\text{Ca}_6(\text{H})_8(\text{hmds})_3]$ mit dem zentralen Ca_6H_8 -Strukturelement (d). Alle CH-Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (a,b) (C - grau, Si - hellblau, N - dunkelblau, Ca - grün, O - rot, H - violett, B - orange).

4 Einleitung und Grundlagen

Alkalimetallhydride sind hingegen gut etablierte Basen und Reduktionsmittel^[59], welche in organischen Lösungsmitteln eine hinreichende Löslichkeit aufweisen, um organische Reaktionen einzugehen. Die Synthese von löslichen Calciumhydriden bildet ein aktuelles Forschungsthema der letzten Dekade, da durch die in Kap. 4 beschriebenen Beziehungen zu Alkalimetallen und d-Blockelementen interessante Reaktivitäten vermutet werden. Die Strategie zur Synthese von löslichen Calciumhydriden besteht aus einer *in situ*-Bildung des Hydrids, sowie der Stabilisierung mit einem geeigneten Liganden. Für die Synthese von niedermolekularen Hydriden haben sich die Anwendung von NacNac-Liganden^[52, 60] und von Aza-Zyklen^[61] als sehr effizient erwiesen (Abbildung 3). Bei der Zugabe von aprotischen, mehrzähligen und kettenförmigen Aminliganden (TMEDA, PMDETA) werden komplexe Käfigverbindungen erhalten^[62] (Abbildung 3). Als Vorstufe werden die entsprechenden hmds- oder Silyl-Verbindungen genutzt, welche mit Silanen (PhSiH₃, ⁿOctSiH₃) zu den Hydriden umgesetzt werden. Ausgenutzt wird hierbei die Bildung von Si-N bzw. Si-Si-Bindungen. Die so erhaltenen Hydride erwiesen sich als effektive Hydrierungskatalysatoren für Alkene und Imide.^[63]



Schema 6: Ausgewählte Reaktionen des dimeren Calciumhydrids $[\text{Ca}(\text{H})(\text{DippNacNac})]_2$ mit Arylhalogeniden, Ketonen und COT.

In stöchiometrischen Umsetzungen von löslichen Calciumhydriden wurden zudem Dehydrohalogenierungen von Halobenzenen^[64], Reduktionen von Ketonen zu

4 Einleitung und Grundlagen

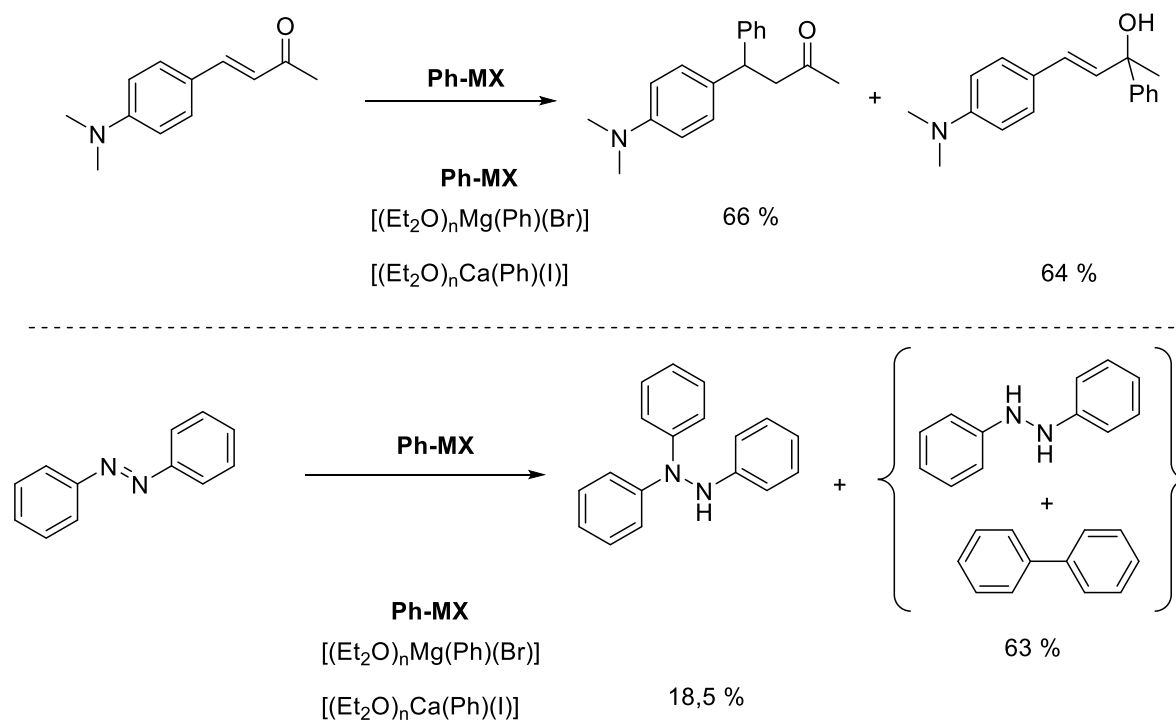
Alkoholen^[65], von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen^[66] und 1,3,5,7-Cyclo-octatetraen (COT)^[67] sowie die Umsetzung von Carbodiimiden zu den entsprechenden Formamidinaten beschrieben (Schema 6).^[68] Über eine Hydrocalcinierung von C-C-Mehrfachbindungen sind eine Vielzahl von Calcium-alkyl- und -alkenyl-Verbindungen zugänglich.^[69] Über diesen Zugangsweg gelang auch die strukturelle Charakterisierung einer niedermolekularen Alkylcalciumverbindung $[\text{Ca}(\mu\text{-Bu})(\text{DippNacNac})]_2$ ohne Stabilisierung durch den α -Silyl-Effekt.^[70]

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums von löslichen Calciumhydriden ist dieses Forschungsfeld in den letzten Jahren durch die Gruppen um HARDER, OKUDA und HILL erschlossen und weiterentwickelt wurden.

4.2 Ausgewählte Anwendungen von calciumorganischen Verbindungen

4.2.1 Stöchiometrische Umsetzungen

Eine Gruppe von metallorganischen Verbindungen, die GRIGNARD-Reagenzien, ist in der organischen Chemie weit verbreitet und gehört zum Basiswissen der organischen Chemie. Die Umsetzung von GRIGNARD-Reagenzien mit C-X-Mehrfachbindungen (C=O, C=N, ...), unter Umpolung des Kohlenstoffatoms, spielt dabei eine zentrale Rolle. Die Verbindungen des schweren Homologen Calcium sind hingegen nur sehr rudimentär untersucht. So stellten BECKMANN und GILMAN bereits erste Untersuchungen zur Reaktivität von Phenylcalciumiodid an. Aus der Reaktion von Phenylcalciumiodid und CO₂ zu Benzoesäure bzw. mit Benzaldehyd zu Benzhydrol schlussfolgerten sie eine analoge Reaktionsweise wie die klassischen Mg-GRIGNARD-Reagenzien.^[2, 3b]



Schema 7: Umsetzung von *p*-*N,N*-(Dimethylamino)benzalacetophenon (oben) und Azobenzen (unten) mit (schweren) Ph-GRIGNARD-Reagenzien.

GILMAN schloss weitere Studien zum Vergleich der Reaktivität von *s*-Blockorganyle an anhand der Umsetzung mit α,β -ungesättigten Ketonen und Azobenzen an. Die Reaktion von *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzalacetophenon mit [(Et₂O)_nMg(Ph)(Br)] lieferte

4 Einleitung und Grundlagen

überraschend das 1,4-Additionsprodukt (66%), wohingegen bei $[(Et_2O)_nCa(Ph)(I)]$ ausschließlich das 1,2-Additionsprodukt (64%) isoliert wurde.^[71] Die Umsetzung von Azobenzolen mit $[(Et_2O)_nMg(Ph)(Br)]$ und anschließender Hydrolyse lieferte Biphenyl und Hydrazobenzole (63%), während für $[(Et_2O)_nCa(Ph)(I)]$ die Addition an die N=N-Doppelbindung unter Bildung von Triphenylhydrazin (18.5%) nachgewiesen wurde (Schema 7).^[3a] Die Addition von Methylcalciumiodid an Carbonylverbindungen wurde von KAWABATA untersucht und moderate Ausbeuten an Additionsprodukt beschrieben (9-73%).^[4c] Solvensfreies Dimethylcalcium addiert ebenfalls in moderaten Ausbeuten (45%) an das sterisch anspruchsvolle Keton $(^tBu)_2C=O$.^[33] Ein Vergleich der Reaktivitäten unter identischen Reaktionsbedingungen wurde bislang nicht publiziert, ist jedoch dringend notwendig, um die Einsatzmöglichkeiten von schweren GRIGNARD-Reagenzien besser abschätzen und einordnen zu können. Das Thema wird deshalb in einer weiteren Graduierungsarbeit am Lehrstuhl untersucht.

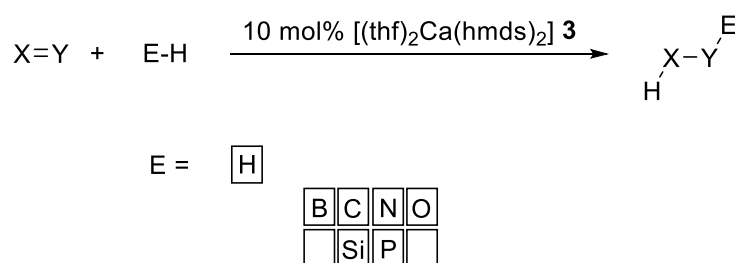
Die sterisch anspruchsvolle und damit nicht nukleophile Base $[(D)_nCa(hmds)_2]$ findet vor allem als Deprotonierungsreagenz Anwendung. So ist es eine breit einsetzbare Ausgangsverbindung für die Synthese von anderen calciumorganischen Verbindungen ($[Ca(DippNacNac)(hmds)]$ ^[72], $[(thf)_2Ca(Mes_2N_3)_2]$ ^[73], Phenolaten^[49], Boryloxiden^[74], Diarylamiden^[55b], homobimetallischen Komplexe^[75] uvm.) Mit Neutralliganden wie py ^[46], thp ^[47], $dmmea$ ^[42d], Me_4thf ^[42e], $DippNHC$ ^[76], Ph_3PO ^[76] werden die entsprechenden Addukte erhalten. Bei Umsetzung von Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe reagiert $Ca(hmds)_2$ unter Bildung von Metallaten des Typs $[(thf)_4Ca\{(NC)M(CO)_5\}_2]$ ($M = Cr, Mo, W$) und Hexamethyldisiloxan.^[77] Die Reaktion mit Nitrilen liefert das Additionsprodukt mit anschließender Silylgruppenwanderung, ein N,N' -Bissilylamidinat.^[78] Mit Carbodiimiden werden die entsprechenden N,N -Bis(trimethylsilyl)-guanidinderivate erhalten.^[79] Bei Umsetzung von $[(thf)_2Ca(hmds)_2]$ **3** mit zwei Äquivalenten $(H)As(SiMe_3)_2$ entsteht erwartungsgemäß $[(thf)_2Ca\{As(SiMe_3)_2\}_2]$.^[80] In der organischen Synthesechemie ist zudem der Einsatz als Reagenz zur Darstellung von Enolaten beschrieben.^[42b, 81] Durch Zusatz von stöchiometrischen Mengen AlR_3 zu $Ca(hmds)_2$ wird in unpolaren Lösungsmitteln ein $[\{R_2Al-\mu-(R)_2\}_2-Ca]$ erhalten.^[82] In THF bildet sich hingegen ein $Ca(thf)_6^{2+}$ -Kation sowie zwei AlR_4^- -Anionen als Hauptprodukt ^[83] (Strukturmotiv vor Austausch siehe Anhang Abb. 98). In beiden Fällen muss ein Ligandenaustauschgleichgewicht vorliegen, wobei die homoleptische Verbindung bevorzugt kristallisiert und das

4 Einleitung und Grundlagen

Gleichgewicht verschiebt. In THF-Lösung konnten mittels ^{27}Al -NMR- und ^1H -NMR-Spektroskopie auch Spezies des Typs $[\text{AlR}_x(\text{hm ds})_{4-x}]^-$ nachgewiesen werden. Mit BEt_3 findet hingegen keine Adduktbildung statt.^[83]

4.2.2 Katalytische Anwendungen

Calciumorganische Verbindungen finden in den letzten Jahrzehnten zunehmend Anwendung in der Katalyse. Bei Verwendung als Katalysator in Ringöffnungspolymerisationen kann es effizient $\text{Sn}(\text{OOct})_2$ ersetzen. Ein Anwendungsbereich liegt hierbei in der Synthese von Polylactid als bioabbaubarer Kunststoff. Der Einsatz eines untoxischen Katalysators ist in diesem Sinne ein Fortschritt, da somit eine rückstandsfreie Kompostierung der Polymere gewährleistet werden kann. Neben Polylactid^[84] sind auch weitere Polyester wie Poly(ϵ -caprolacton)^[85] untersucht. Neben dem Einsatz als Präkatalysator für Polymerisationsreaktionen sind vor allem Hydrofunktionalisierungsreaktionen ein gut beschriebener Einsatzbereich. Es konnte dabei ein großes Spektrum an Element-H-Bindungen an X-Y-Mehrfachbindungen addiert werden (Schema 8). Beispielphaft soll im folgenden Abschnitt auf ausgewählte Reaktionen der Hydrierung und Hydroaminierung eingegangen werden.



Schema 8: Schematische Darstellung der Addition von Element-H-Bindungen an X-Y-Mehrfachbindungssysteme.

Die Addition von Wasserstoff an C-C-Mehrfachbindungen ist über Jahrzehnte durch den Einsatz von d-Blockmetallkatalysatoren geprägt gewesen (Pd^0/C , Pt, Wilkinson, ...). In den letzten Jahren konnte durch die Gruppe um HARDER gezeigt werden, dass Erdalkalimetallhydride aktive Katalysatoren in dieser Reaktion sind und d-Blockmetalle ersetzen können. Calciumhydride lassen sich leicht *in situ* durch Hydrogenolyse der Ca-N-Bindung in $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hm ds})_2] \mathbf{3}$ erhalten, was die hm ds-Verbindungen zu lagerstabilen Präkatalysatoren für diese Reaktion macht. Neben C-C-Mehrfachbindungen konnten

4 Einleitung und Grundlagen

auch C-N-Mehrfachbindungssysteme wie Imine in sehr guten Ausbeuten reduziert werden.^[63a, 63b, 86]

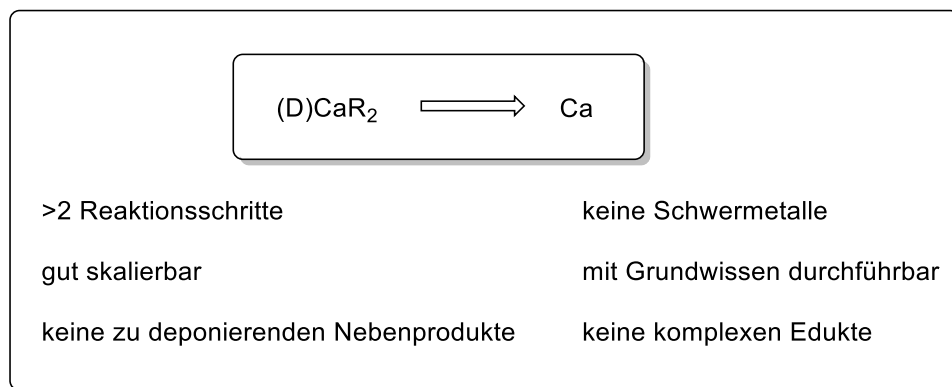
Die Reaktivität der Erdalkalimetallamide steigt hierbei innerhalb der Gruppe an, wobei Calcium als erstes Metall hinreichend kurze Reaktionszeiten aufweist, welche eine praktische Bedeutung erlangen können. Durch Verwendung von BPinH als Hydridspezies kann die Desoxygenierung von Amiden zu Aminen katalysiert werden (5 mol% $[\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **2**).^[87]

Hydroaminierungsreaktionen bilden durch die einfache Funktionalisierung von C-C-Mehrfachbindungen eine wichtige Reaktion in der Synthese von Vorstufen in der pharmazeutischen Industrie. Die intramolekulare Addition wird von $[(\text{D})_n\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ und Derivaten sehr effizient katalysiert, während in intermolekularen Reaktionen nur eine geringe Aktivität beobachtet wurde. Zur Steigerung der Reaktivität wurde die Verwendung einer heterobimetallischen Spezies, einem Kaliumcalciat, beschrieben. Bei der Umsetzung von Anilinen mit 1,4-Diphenylbutadiin wurden in Abhängigkeit des Substitutionsgrades der Aniline verschiedene Hydroaminierungsprodukte erhalten, wie Pyrrole (Dipp) oder benzanillierte Pyridine (*p-tert*-Bu-C₆H₄).^[88] Als intramolekulare Reaktion wurde die Zyklisierung von α -Amino- ϵ -alkenyl-Systemen als *Benchmark*-Reaktion etabliert.^[89] $[(\text{thf})\text{Ca}(\text{DippNacNac})(\text{hmds})]$ (10 mol%) lieferte bei Raumtemperatur und bei verschiedenen substituierten Systemen bereits nach <15 min eine vollständige Produktbildung.^[89] Der Einsatz von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** wies eine ähnliche Reaktivität auf, was für einen geringen Einfluss des Liganden spricht. In den letzten Jahren konnte auch eine enantioselektive Variante unter Verwendung eines Dibenzosuberenan-substituierten Binaphthylamins als Ligand etabliert werden.^[90]

5 Motivation und Zielsetzung

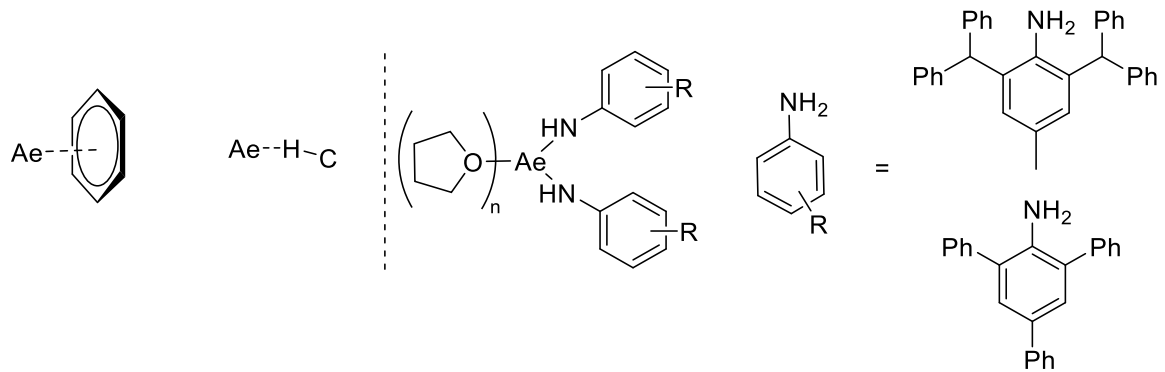
Calciumorganische Verbindungen werden in aktuellen Forschungsarbeiten und darüber hinaus nur vereinzelt verwendet. Gründe hierfür liegen in der oft herausfordernden Synthese und hohen Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Sauerstoff, was den breiten Einsatz in organischen Laboratorien wohl bislang verhindert. Zudem sind viele sehr grundlegende Fragen wie die Reaktivität im Vergleich zu etablierten metallorganischen Basen nicht ausreichend untersucht. Calcium ist aufgrund der hohen natürlichen Häufigkeit, dem Vorkommen der Mineralien in den Industrienationen, der ökologisch verträglichen Förderung und der auch in hohen Konzentrationen nicht vorhandenen Toxizität ein aus ökologischen Aspekten spannendes Metall. Ziel dieser Arbeit ist es, neue Zugangswege zu calciumorganischen Verbindungen zu untersuchen, um einfache, gut skalierbare und nachhaltige Zugangswege zu etablieren. Dem schließen sich ausgewählte Anwendungen an, welche in Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern entwickelt wurden und perspektivweisend sind.

Es können folgende Einzelaspekte formuliert werden:

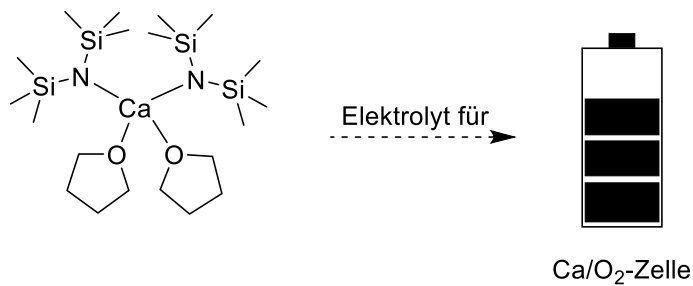


- (i) Die Erschließung neuer Zugangswege zu calciumorganischen Verbindungen. Ein Schwerpunkt soll dabei auf einfachen und nachhaltigen Syntheserouten liegen.

5 Motivation und Zielsetzung



- (ii) Die Stabilisierung von calciumorganischen Verbindungen durch π -Metall- sowie agostische Wechselwirkungen und der Vergleich mit den anderen Erdalkalimetallverbindungen.
- (iii) Die Untersuchung von SCHLENK-analogen Gleichgewichten von HAUSER-Basen sowie Erdalkalimetalocen-/Erdalkalimetallamid-Mischungen.

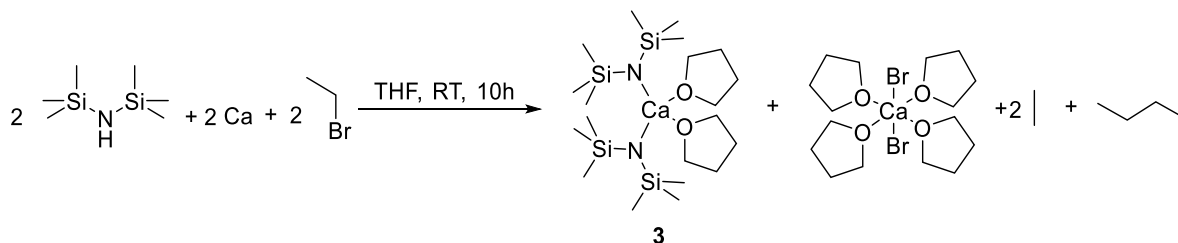


- (iv) Die Synthese von gut löslichen calcium- und magnesiumorganischen Verbindungen zur Anwendung als potenzielle Elektrolyte in Erdalkalimetall-Sauerstoff-Batterien.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 *In situ* GRIGNARD Metallierungsmethode (*iGMM*)

Calcium zeigt mit (H)hmds in THF keine Reaktion. Auch die Umsetzung von Calcium mit Ethylbromid liefert nicht die gewünschte Reaktion zum Ethylcalciumbromid. Bei dieser Reaktion kann nur eine langsame Bildung von Calciumbromid nach einigen Tagen beobachtet werden. Wird jedoch Calcium mit Ethylbromid und (H)hmds in THF gemischt, so setzt nach einer Induktionsphase von ca. 10-20 Minuten eine rege, aber kontrollierte Gasentwicklung ein. Nach etwa 25-30 Minuten ist eine Trübung der Lösung zu beobachten (Abbildung 4). Nach 3 h ist die Reaktion beendet und es kann mittels acidimetrischer Titration eines hydrolysierten Aliquots ein Umsatz von 45-50 % bestimmt werden. Mehrfache Wiederholung ($n > 20$) der Reaktion lieferte vergleichbarer Resultate. Der moderate Umsatz ist auf die WURTZ-Kupplung als Konkurrenzreaktion zurückzuführen. Wird ein weiteres Äquivalent Ethylbromid zugesetzt, so ist sofort nach Zugabe eine Gasentwicklung zu beobachten (Induktionsphase entfällt) und die Ausbeute an $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** kann auf $>95\%$ erhöht werden.



t [min] 0 10 15 20 25

Abbildung 4: *iGMM* zur Darstellung von $(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2$ **3** (oben) und Bilder aus den ersten 25 min Reaktionszeit (unten)

Nach Sedimentieren des gebildeten Niederschlags kann die Reaktionslösung direkt in katalytischen Umsetzungen oder der organischen Synthesechemie als Base eingesetzt

6 Ergebnisse und Diskussion

werden. Kristallines $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** wird nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit Kohlenwasserstoffen (*n*-Pentan, *n*-Hexan) bei -40°C erhalten.

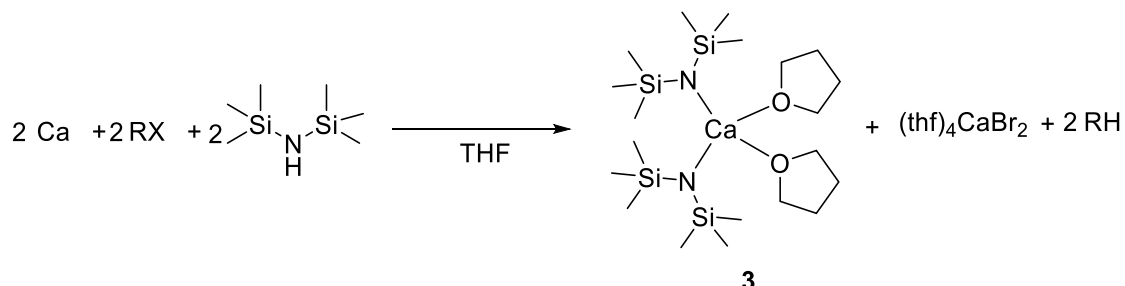
Diese initialen Beobachtungen eröffneten weitere Fragestellungen in Hinblick auf Mechanismus, Anwendungsbereich und Robustheit der Methode.




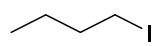

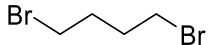
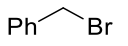
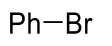
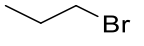
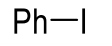
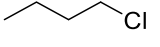
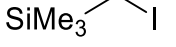
Die nachfolgenden Kapitel widmen sich den Fragen: Welche Verbindungsklassen sind mittels *iGMM* zugänglich? Wie unterscheidet sich die Reaktivität der Erdalkalimetalle unter *iGMM*-Bedingungen? Sind Rückschlüsse auf den Mechanismus möglich?

6.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die *iGMM* mit Calcium und (H)hmds in THF stellt bereits mit den initial verwendeten Parametern eine gute Alternative zu den literaturbekannten Synthesemethoden dar. Es sollte jedoch auch untersucht werden, ob sich die Methode auf andere Substrate übertragen lässt oder die Reaktionsbedingungen noch optimierbar sind.

Tabelle 1: Variation der Alkyl-/Arylhalogenide in der *iGMM* mit Calcium und (H)hmds.



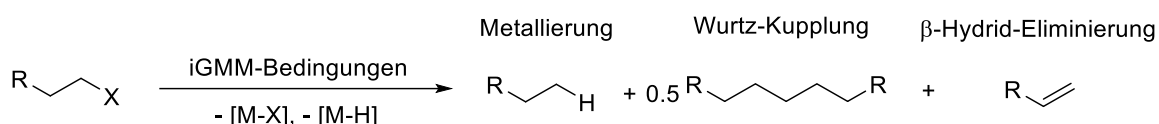
| Nr. | R-X | Alkalität | Nr. | R-X | Alkalität |
|-----|---|--------------------|-----|---|--------------------|
| 1 |  | 46 | 7 |  | 17 ^[91] |
| 2 |  | 43 ^[91] | 8 |  | 17 ^[91] |
| 3 |  | 42 ^[91] | 9 |  | 13 ^[91] |
| 4 |  | 48 ^[91] | 10 |  | 0 ^[91] |
| 5 |  | 10 ^[91] | 11 |  | 27 |
| 6 |  | 0 ^[91] | 12 |  | 8 |

6 Ergebnisse und Diskussion

Als Erstes wurden hierzu die eingesetzten Alkyl-/(Aryl-)halogenide variiert (Tabelle 1). Die Reaktion wurde jeweils in einer 1M THF-Lösung durchgeführt und nach 3 h die Alkalität eines hydrolysierten Aliquots bestimmt. Da (H)hmds nicht als BRØNSTEDT-Base reagiert, ist diese Methode anwendbar, um auf den Gehalt an gebildeter Ca(hmds)-Spezies zu schließen. Bei Verwendung der kurzkettigen Alkylidide Methyliodid und Ethyliodid konnte eine sehr schnelle Reaktion beobachtet werden. Die bestimmten Alkalitäten sind in der Größenordnung von Umsetzungen mit Ethylbromid (Tabelle 1). Auch die Verwendung von Benzylbromid liefert ein vergleichbares Ergebnis. Diese Beobachtung ist besonders überraschend, da die Reaktion von Magnesium mit Benzylbromid in THF-Lösungen fast ausschließlich zur Bildung des WURTZ-Kupplungsprodukts führt (>80%) und die Nebenreaktion bei den schwereren Homologen meist stärker ausgeprägt ist.

Der Einsatz von langkettigen Alkylhalogeniden ($n > 2$) zeigt nach 3 h nur geringe Ausbeuten von unter 20%. Die Verwendung von Substraten, die mit sehr guten Ausbeuten Calcium-GRIGNARD-Reagenzien bilden können (Phenyliodid, TMSCH₂I), lieferte nur geringe bis sehr geringe Ausbeuten, was auf eine beobachtete Passivierung der Metalloberfläche mit Calciumhalogenid zurückzuführen ist.

Eine Ursache für die generell nur moderaten Ausbeuten mit einem Äquivalent Alkylhalogenid liegt in den Nebenreaktionen begründet (Schema 9).



Schema 9: Mögliche Nebenprodukte bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden unter *iGMM*-Bedingungen.

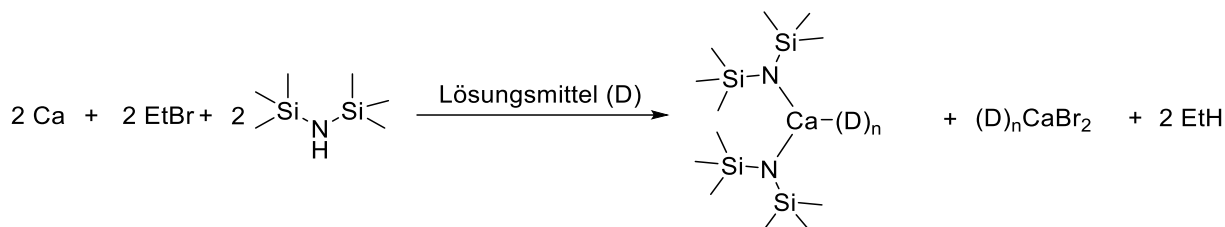
Die β -Hydrideliminierung als Nebenreaktion wurde 2021 erstmals in NMR-Untersuchungen zur *iGMM* beschrieben.^[92] Die späte Entdeckung dieser Nebenreaktion ist auf die Verwendung von Benzylbromid als Alkylhalogenid in den anderen NMR-Versuchen zurückzuführen. Bei Abwesenheit eines β -Protons wird ausschließlich WURTZ-Kupplung als Nebenreaktion beobachtet. Weitere Untersuchungen zur β -

6 Ergebnisse und Diskussion

Hyrideliminierung stehen zurzeit noch am Anfang und sind Forschungsschwerpunkt der nächsten Zeit.

Die *iGMM* zur Darstellung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** ist gut etabliert und konnte auch von mehreren Praktikanten und anderen Arbeitsgruppen mit vergleichbaren Ausbeuten reproduziert werden. Untersuchungen zur Variation des Lösungsmittels zeigten, dass nur in DME ein Umsatz beobachtet werden konnte. In allen weiteren Lösungsmitteln lagen auch nach Zugabe von I_2 oder dem Erhitzen zum Rückfluss nur blanke Calciumgranalien vor (Tabelle 2).

Tabelle 2: Variation des Lösungsmittels in der *iGMM* mit Calcium und (H)hmds.



| Nr. | Lösungsmittel | Alkalität ^{a,b} | Nr. | Lösungsmittel | Alkalität ^{a,b} |
|-----|---------------|--------------------------|-----|-------------------|--------------------------|
| 1 | THF | 46 | 5 | CPME | 0 |
| 2 | 2-MeTHF | 0 | 6 | Toluen | 0 |
| 3 | 1,3-Dioxolan | 0 | 7 | DME | 17 |
| 4 | Methylal | 0 | 8 | Et ₂ O | 0 |

THF nimmt somit eine Sonderrolle ein und liefert als einziges untersuchtes Lösungsmittel moderate Ausbeuten nach Addition von einem Äquivalent Alkylhalogenid. Analog zur Bildung von schweren GRIGNARD-Reagenzien findet in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluen keine Reaktion statt. Somit ist es notwendig, in einem LEWIS-basischen, aprotischen Lösungsmittel zu arbeiten. Die Polarität des Lösungsmittels wird bei der Stabilisierung der ionischen Intermediate und Produkte eine essenzielle Rolle spielen. THF hat mit 1,46 D das größte Dipolmoment der monodentaten etherischen Lösungsmittel (Tabelle 3). Das bidentate Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan weist ein größeres Dipolmoment auf (1,7 D).^[93] Es wird jedoch eine niedrigere Ausbeute an

6 Ergebnisse und Diskussion

Metallierungsprodukt gefunden, was auf eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten zurückzuführen ist.

Tabelle 3: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der eingesetzten Lösungsmittel.

| | THF | 2-MeTHF | Et ₂ O | 1,3-Dioxo- lan | O=PPh ₃ |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| mp [°C] | -108 | -136 | -116 | -95,3 ^[94] | 150-154 ^[95] |
| bp [°C] | 65 | 78 | 35 | 74-75 ^[96] | |
| μ [D] | 1,46 | 1,38 ^[97] | 1.15 ^[98] | 1,21 ^[99] | 4,44 ^[100] |
| ε/ ε ₀ | 6,00 ^[101] | 4,63 ^[101] | 4,22 ^[101] | 2.27 ^[102] | 4,63 ^[103] |

Wird als weiterer Optimierungsparameter die Temperatur betrachtet, so wird bei gleichen Konzentrationen bei 0 °C und bei 20 °C eine vergleichbare Produktbildung beobachtet. Bei höheren Temperaturen (40 °C) springt die Reaktion schneller an, es kommt jedoch auch vermehrt zur Bildung von Nebenprodukten. Bei -20 °C setzt die Reaktion erst verspätet ein und führt im beobachteten Zeitfenster zu keiner Verbesserung der Reaktionsausbeute. Bei -40 °C wird keine Reaktion beobachtet, die Calciumgranalien liegen auch nach 3 h Reaktionszeit unverändert glänzend vor. Beim Auftauen auf Raumtemperatur setzt auch bei diesen Ansätzen eine Reaktion ein. Die Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** ist in Hinblick auf das Verhältnis Reaktionszeit/Ausbeute bevorzugt bei Raumtemperatur durchzuführen (Abbildung 5).

6 Ergebnisse und Diskussion

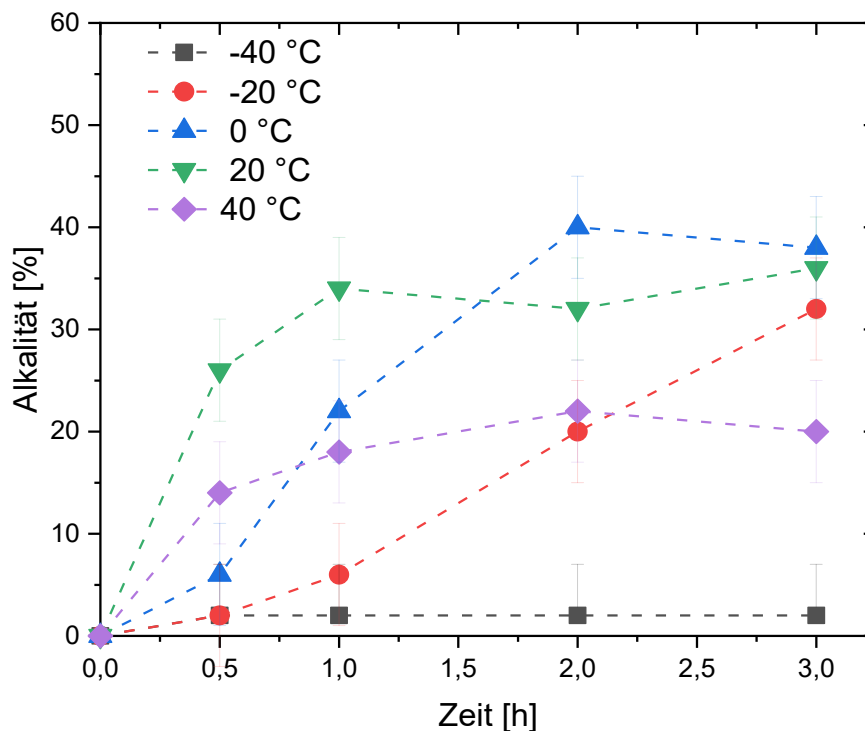


Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf der *iGMM* mit Calcium und (H)hmds in THF bei verschiedenen Temperaturen.

Um die Auswirkungen verschiedener Reaktionsparameter detaillierter studieren zu können, wurden die Reaktionen mit Benzylbromid und Mesitylen als interner Standard durchgeführt. Es wurden in bestimmten Zeitintervallen jeweils Aliquote genommen, mit Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und ein Aliquot der organischen Phase in MeOH aufgenommen. Die so präparierten Proben wurden mittel HPLC analysiert und so die Konzentrationen an Benzylbromid, Toluol und 1,2-Diphenylethan bestimmt. Zur Quantifizierung wurden im Vorfeld Kalibrationsreihen über den entsprechenden Konzentrationsbereich aufgenommen.

6 Ergebnisse und Diskussion

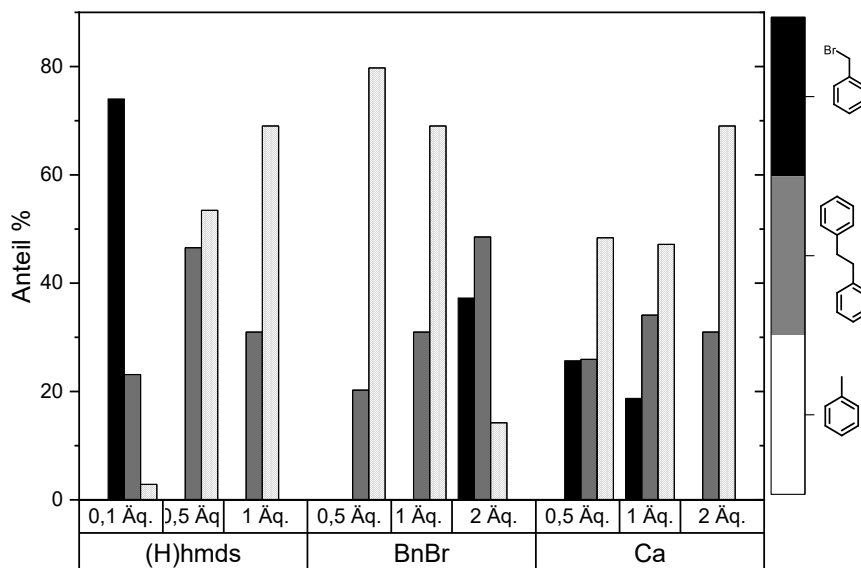


Abbildung 6: Produktverteilung nach 3 h der *iGMM* mit Calcium, (H)hmds und Benzylbromid in THF bei Einsatz verschiedener Stöchiometrien (Anteil bezogen auf limitierenden Reaktionspartner).

Die einzelnen Komponenten wurden variiert, wobei alle anderen Ausgangsstoffe und die Konzentration konstant gehalten wurden. Wird die Stöchiometrie von (H)hmds verändert, so zeigt sich, dass bei einer stark unterstöchiometrischen Zugabe (0,1 Äquiv.) die Reaktion sehr langsam abläuft, da noch >70% Benzylbromid bestimmt wurde. Zudem ist der Anteil am WURTZ-Kupplungsprodukt 1,2-Diphenylethan besonders groß. Die maximale Ausbeute an Produkt wird bei einer 1:1 Stöchiometrie erreicht. Variation der Alkylhalogenidstoffmenge zeigt, dass das Verhältnis Metallierung/WURTZ-Kupplung bei 0,5 Äquiv. besonders gut ist und eine Metallierung von etwa 80% erreicht wird (Abbildung 6). Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass eine geringere Konzentration Alkylhalogenid auf die gleiche Konzentration reaktive Zentren mit einer Reduktion der Nebenreaktion einhergeht. Diese Erkenntnis geht mit dem etablierten Mechanismus der WURTZ-Kupplung einher, wobei man von einer Reaktion eines Alkylradikals mit einem Alkylhalogenid unter Bildung eines Halogen-Radikals ausgeht.^[104]

Im Vergleich der *iGMM* mit Calcium und Magnesium wurden die Reaktionen unter gleichen Bedingungen durchgeführt und nach verschiedenen Zeitintervallen

6 Ergebnisse und Diskussion

untersucht. In Abbildung 7 sind die Ergebnisse nach 3 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur dargestellt. Es wird deutlich, dass es ohne Zusatz von Amin bei Calcium und Magnesium zu einer vermehrten Bildung von 1,2-Diphenylethan kommt. Die für die GRIGNARD-Reaktion mit Magnesium bestimmten Ausbeuten entsprechen den in der Literatur in Et₂O beschriebenen.^[105] Dass die Reaktion mit Calcium im Vergleich bedeutend langsamer ist, wird an der nach 3 h verbleibenden Menge an Benzylbromid (~50%) deutlich. Es wurde eine Konzentrationsabhängigkeit der Produktverhältnisse untersucht und die Reaktionen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,25 M und 1 M durchgeführt. Dabei wird deutlich, dass die Ergebnisse bei den Umsetzungen mit Calcium vergleichbar sind, wohingegen die Reaktion mit Magnesium mit abnehmender Konzentration langsamer wird und vermehrt die Bildung des gewünschten Produkts zeigt. Die stark unterschiedlichen Reaktionsverläufe deuten hierbei auf Unterschiede in den Reaktionsmechanismen hin (siehe Kap. 6.1.2).

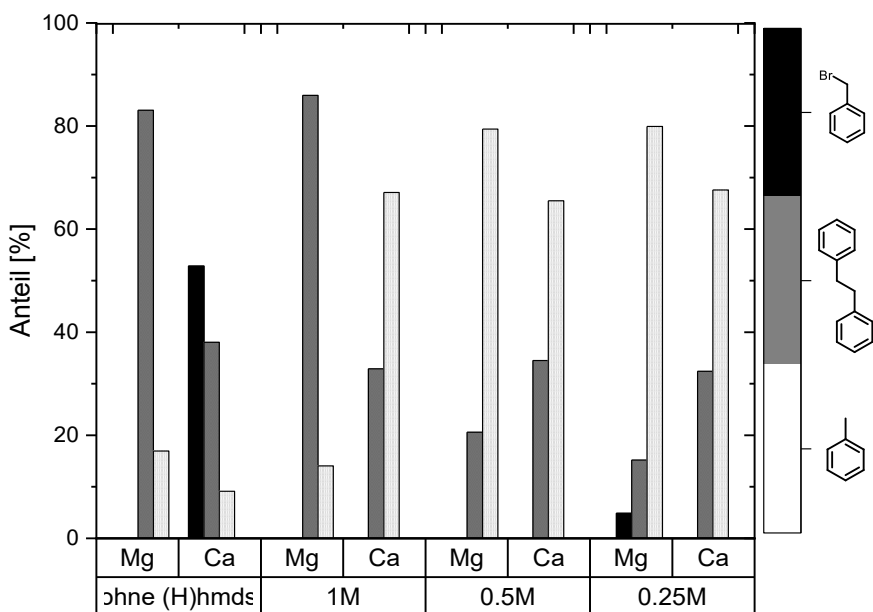
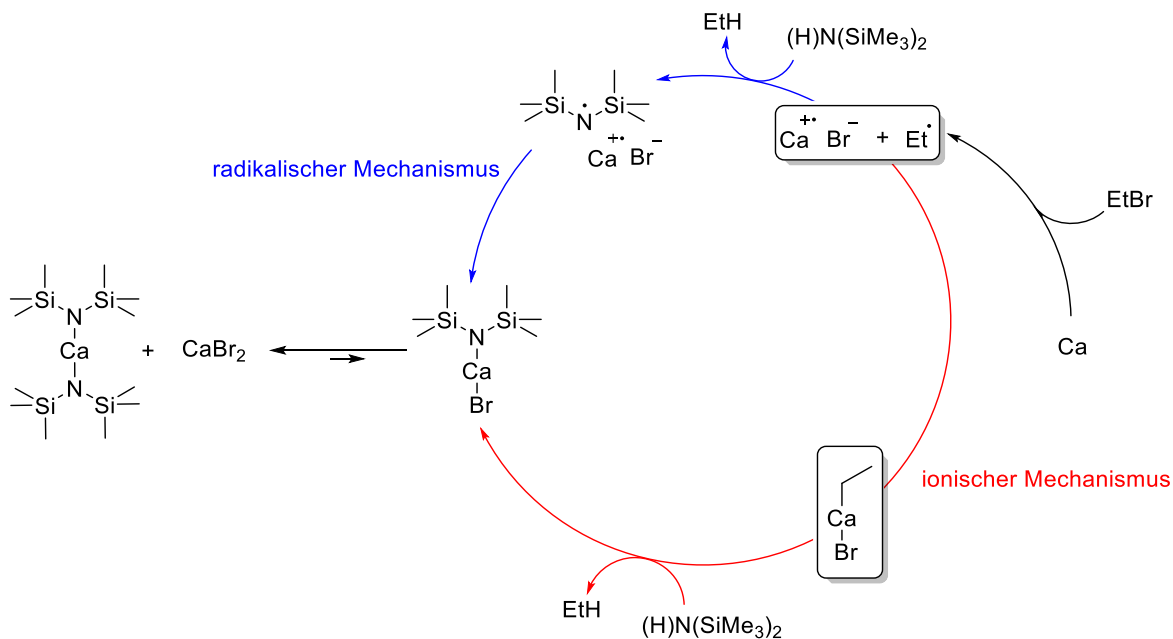


Abbildung 7: Produktverteilung der *iGMM* mit Calcium und Magnesium, (H)hmds und Benzylbromid in THF bei verschiedenen Konzentrationen.

6.1.2 Mechanistische Untersuchungen

Die Untersuchung der in der Reaktionslösung ablaufenden Prozesse gestaltet sich herausfordernd, da die Reaktion an einer fest-flüssig-Grenzschicht stattfindet und so mit den klassischen analytischen Methoden nur schwer zu erfassen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dennoch versucht, einige Experimente durchzuführen, um einen Plausibilitätsmechanismus mit experimentellen Daten zu unterlegen.

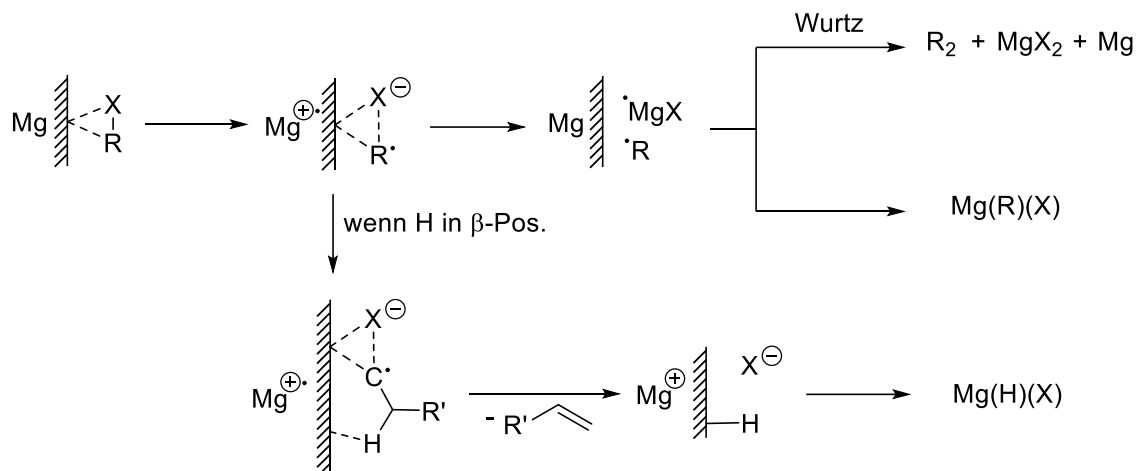


Schema 10: Zwei denkbare Mechanismen zur Bildung der Produkte der iGMM mit $(\text{H})\text{hmds}$ und EtBr (Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

In Schema 10 sind die beiden prinzipiellen Möglichkeiten zur Bildung des beobachteten Produkts dargestellt. Nach den literaturbekannten Modellen (KARASCH-REINMUTH-WALBORSKY, erweitert in Schema 11)^[106] zur GRIGNARD-Bildung wird nach der Koordination des Substrats ein Elektron vom Metall auf das Halogenatom übertragen und so ein Halogenid-Anion und ein Alkyl(Aryl)-Radikal gebildet. Das so gebildete Radikal kann nun gemäß der klassischen GRIGNARD-Bildung mit einem MgX -Radikal rekombinieren und so ein GRIGNARD-Reagenz bilden. Dieses wäre eine hinreichend starke Base, um die Substrate (Amine, CpH , ...) zu deprotonieren. Dieser mögliche Mechanismus wird als „ionisch“ bezeichnet, womit die gebildete Substratspezies definiert ist. Ausgehend vom Alkyl(Aryl)-Radikal, kann dieses auch auf das Substrat übertragen

6 Ergebnisse und Diskussion

werden und dieses Radikal rekombiniert wiederum mit dem MgX-Radikal zum Endprodukt.

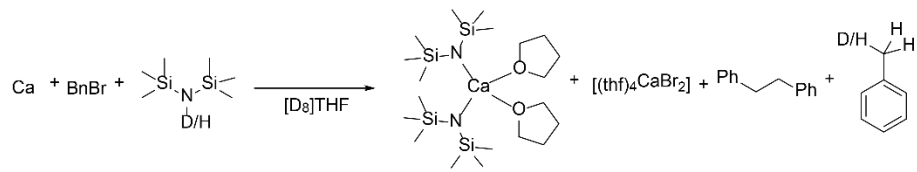


Schema 11: Erweiterter KARASCH-REINMUTH-WALBORSKY-Mechanismus der GRIGNARD-Bildung und der beobachteten Nebenreaktionen.

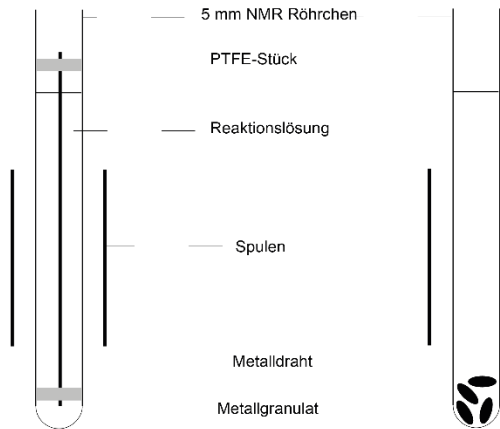
Um einen Einblick in den Reaktionsablauf in der Reaktionslösung zu erhalten, wurden *iGMM*-Reaktionen im NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Etablierung dieser Experimente hatte die Herausforderung, Metall möglichst nah am Messbereich zu platzieren, ohne die NMR-Messung unmöglich zu machen. Zwei Varianten wurden für die Metalle Mg und Ca untersucht: Die Reaktion mit Metallgranalien am Boden des NMR-Röhrchens und der periodischen Messung von NMR-Spektren nach Schütteln der NMR-Probe, sowie das Einbringen von Metalldrähten über den gesamten Messbereich des NMR-Röhrchens (Abbildung 8). Diese Methode hat den Vorteil, dass der Reaktionsort auch im Beobachtungsbereich liegt. Ein Nachteil bildet die Notwendigkeit von sehr dünnen, gleichmäßigen Metallfäden, um NMR-Spektren mit hinreichend guter Auflösung zu erhalten. Für Mg-Metall wurde 3 mm breites Mg-Band in ca 0,5 mm breite Streifen geschnitten. Die Herstellung der Calciumdrähte erfolgte durch Aussägen von Metallstiften aus einem Calciumquader unter Schutzgas und dem anschließenden Ausziehen der Calciumstifte mit einer Metallklinge. Da Calciummetall zwar etwa so weich wie Blei ist (MOHS-Härte: Ca 1.75, Pb 1.5)^[107], aber sehr spröde, war die Darstellung sehr dünner Calciumdrähte diffizil. Die Beobachtung von *iGMM*-Reaktionen im NMR-Röhrchen zeigten für M=Mg oft die langlebige Bildung einer GRIGNARD-Spezies, was für Mg auf einen ionischen Mechanismus schließen lässt.

6 Ergebnisse und Diskussion

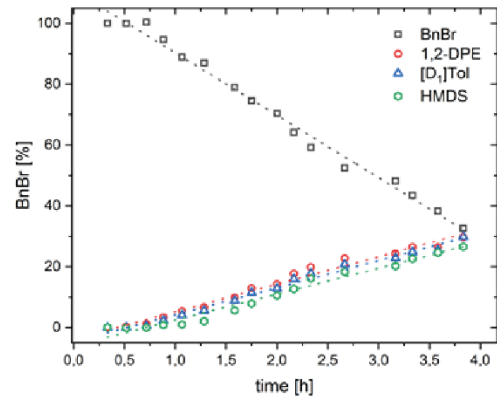
a



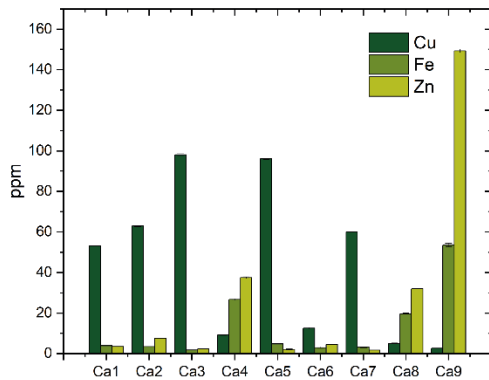
b



c



d



e

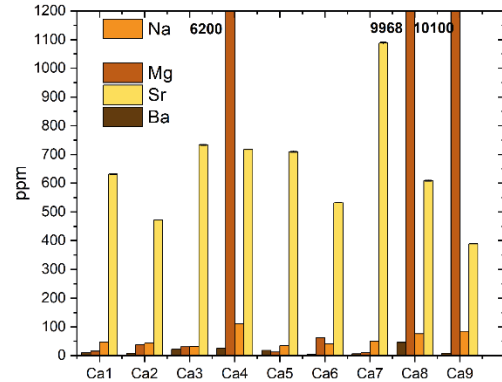
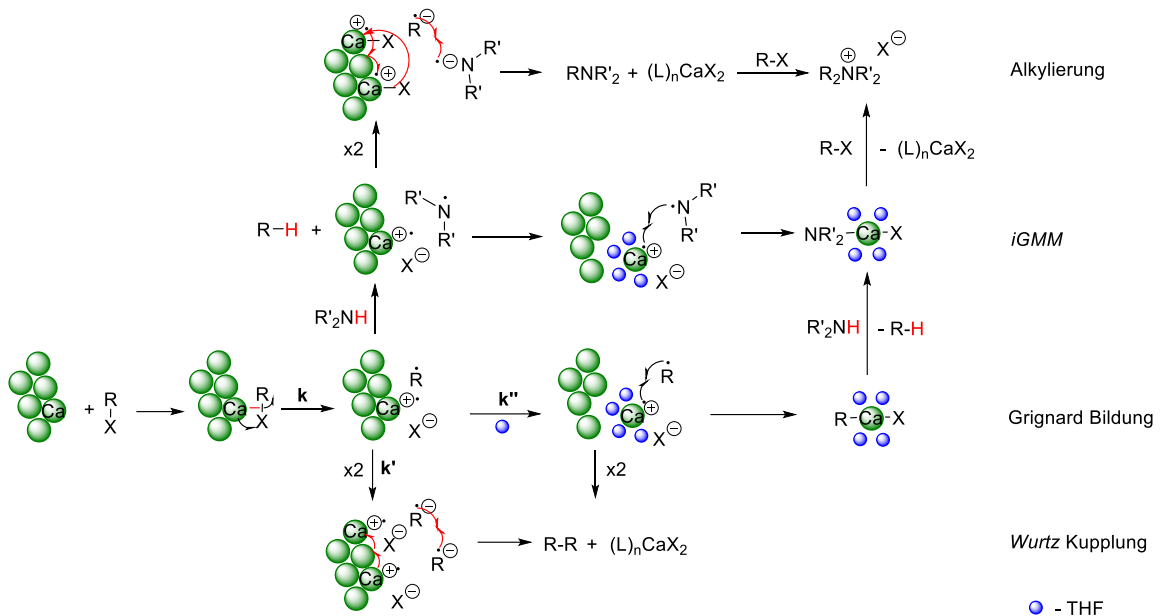


Abbildung 8: *IGMM*-Reaktion von Calcium mit $[D_1]hmds$ und BnBr in $[D_8]THF$ (a), experimenteller Versuchsaufbau zur Verfolgung von heterogenen Reaktionen mittels NMR (b), relatives Integral der Edukte/Produkte im zeitlichen Verlauf (c), d-Block-Metall-Spurenelemente (d) und s-Block-Metall-Spurenelemente (e) in verschiedenen Calcium-Proben.

6 Ergebnisse und Diskussion

Für $M=Ca$ sind die Untersuchungen nicht eindeutig, da weder eine radikalische Substratspezies noch eine Alkylcalcium-Spezies nachgewiesen werden konnte. Der Einsatz von Radikalfängern wie TEMPO lieferte ausschließlich TEMPOEt als Produkt, womit ein Nachweis erbracht ist, dass auch bei Verwendung von Calcium ein Alkylradikal gebildet wird. Eine Spezies des Typs TEMPO(hmde) konnte nie nachgewiesen werden.

Für die *iGMM* mit Calcium sind mögliche Plausibilitätsmechanismen in Schema 12 dargestellt. Auffällig ist der starke Ausbeutenunterschied in vergleichbaren *iGMM*-Reaktionen mit Mg und Ca. Bei Calcium ist immer die Bildung von viel WURTZ-Kupplungsprodukt zu beobachten. Diese Beobachtung ist auf einen anderen Mechanismus oder einen limitierenden Schritt zurückzuführen, wodurch Nebenreaktionen begünstigt werden. Plausibel wäre hierbei die Solvatisierung und das Herauslösen des Calcium-Radikalkations aus der Metalloberfläche als limitierenden Schritt. Ist k'' groß, so wird sich schnell das Radikalpaar R/CaX in Lösung bilden und rekombinieren. Ist k'' klein, so hat das Alkyl(Aryl)-Radikal mehr Zeit wegzudiffundieren und so mit einem anderen Radikal zu rekombinieren. Es bleiben nun zwei CaX -Radikale übrig, welche zu Ca und CaX_2 disproportionieren.



Schema 12: Übersicht über unter *iGMM*-Bedingungen plausiblen Reaktionswegen zu den Reaktionsprodukten.

6 Ergebnisse und Diskussion

Um nachzuweisen, dass die Metallierung von (H)hmds mit Alkyl(Aryl)-Spezies stattfindet, wurde die *iGMM* mit [D]₁-hmds durchgeführt. Das deuterierte Substrat (ca. 60% D) wurde durch Deuterolyse von Na(hmds) mit MeOD erhalten. Als Produkte wurde dabei ausschließlich teildeuteriertes Toluol erhalten und undeuteriertes 1,2-Diphenylethan. Die Beobachtungen unterstützen den postulierten Mechanismus, lassen jedoch keine Aussage über den elektronischen Zustand des Intermediats zu. Die Reaktion wurde mit einem gesägten Calciumdraht durchgeführt und im Intervall von 10 min wurden ¹H-NMR-Experimente durchgeführt. Werden die relativen Integrale gegen die Zeit aufgetragen, so resultiert ein Zusammenhang pseudo 0. Ordnung. (Abb. 8). Diese Reaktionsordnung wurde jedoch nur in NMR-Messungen beobachtet, welche rein diffusionskontrolliert ablaufen. Eine überraschende Beobachtung wurde nach Beendigung des Experiments gemacht. Der Calciumdraht hatte nicht homogen über die Oberfläche reagiert, sondern es waren diskrete reaktive Zentren zu sehen und bei der verbleibenden Oberfläche handelte es sich um blankes Metall (Abbildung 9). Naheliegender war, dass es sich um Verunreinigungen des Calciummetalls handelt. Für Magnesium-GRIGNARDS ist ein spezielles „Grignard-Magnesium“ kommerziell verfügbar. Diese Metallspäne wurden mit einem Nickelmeißel abgedreht, wodurch Nickelatome auf der Oberfläche zurückbleiben und als reaktives Zentrum agieren. Studien mit Magnesiummetall verschiedener Reinheitsgrade zeigten auch eine Abnahme der Reaktivität des hochreinen Metalls.^[108] Der Einfluss von „Fremdmetallen“ ist auch bei der Synthese von *n*-BuLi eingehend untersucht.^[109] Hochreines Lithium zeigte hier bevorzugt die Bildung von WURTZ-Kupplungsprodukt. Ist jedoch eine katalytische Menge Natrium im Metall vorhanden, werden die Ausbeuten an *n*-BuLi auf >80% erhöht. Vor diesem Hintergrund ist die Spurenelementzusammensetzung der verwendeten Calcium-Chargen sehr interessant. Zur Bestimmung mittels ICP-OES wurden Proben von allen Calcium-Chargen der Arbeitsgruppe mit Wasser umgesetzt und der Rückstand anschließend in verdünnter HNO₃ gelöst. Es wurden die Elemente Na, Mg, Sr, Ba, Fe, Cu, Al und Zn untersucht. Ausgewählte Ergebnisse sind in Grafik 9 dargestellt. Es wird deutlich, dass prinzipiell zwei Spurenelementkulissen existieren. Eine mit hohem Magnesium- und Aluminiumgehalt und eine weitere, wo diese beiden Elemente nur in geringen Konzentrationen vorhanden sind, jedoch im Vergleich der Anteil an Kupfer und Strontium erhöht ist. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe,

6 Ergebnisse und Diskussion

dass es sich um zwei verschiedene Herstellungsverfahren oder ein nachgeschaltetes Reinigungsverfahren (Destillation) handelt. Um den Einfluss der Magnesium-reichen Calciumchargen zu untersuchen, wurde ein direkter Vergleich von beiden Typen in der *iGMM*-Reaktion mit (H)hmds und EtBr in THF durchgeführt. Überraschenderweise wurde eine geringere Ausbeute an $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** in den Mg-reicheren Chargen erhalten. Aufgrund der vielfältigen Spurenelementzusammensetzung ist jedoch ein Rückschluss auf ein spezielles Metall schwierig. Für die Untersuchung der Einflüsse der einzelnen Spurenelemente ist die Synthese von Calciumlegierungen ausgehend von hochreinem Calcium notwendig, welche jedoch einen sehr großen apparativen Aufwand und der geringen Mischbarkeit von Calcium mit einer Vielzahl anderer Metalle limitiert ist.

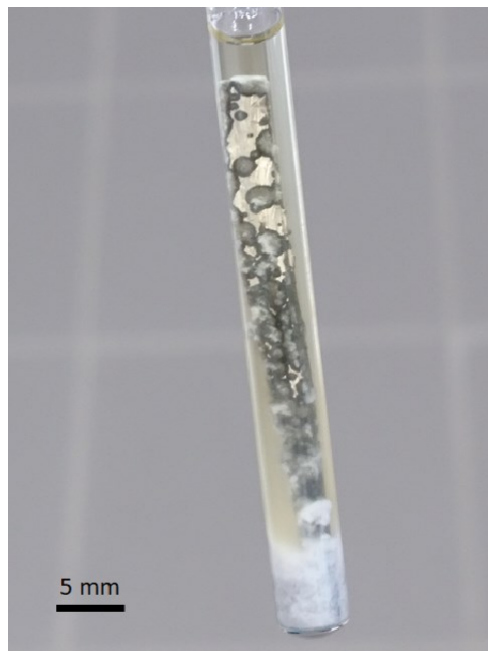
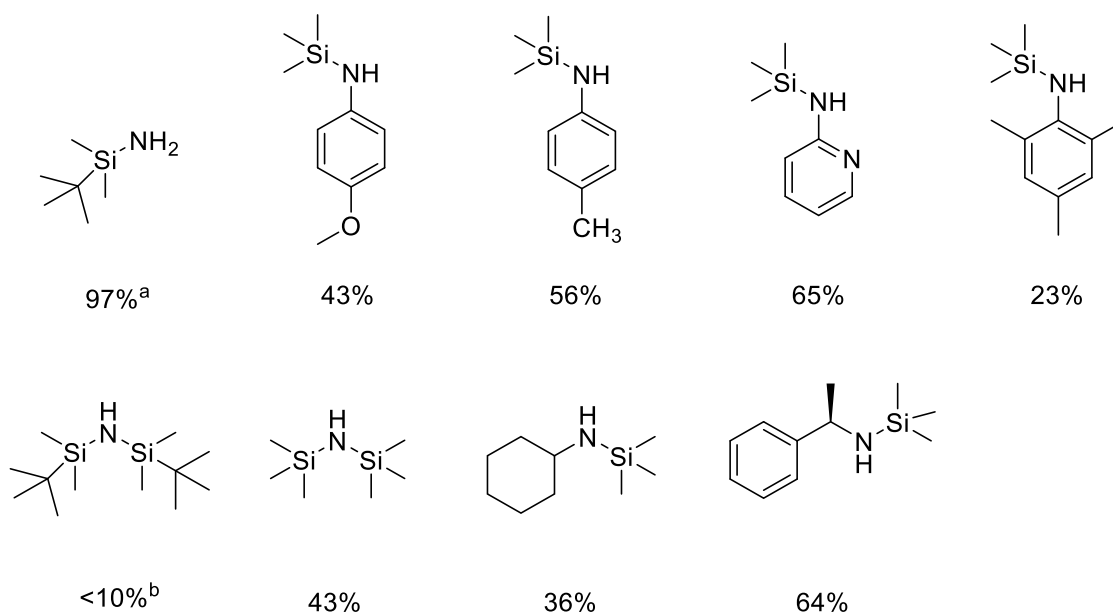


Abbildung 9: Calciumdraht nach der Reaktion mit EtBr und (H)hmds in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

6.1.3 Substratspektrum

Für das Bis-silylamin (H)hmds konnte die *iGMM* sehr erfolgreich etabliert werden, was zudem die Frage eröffnet, welche anderen Substrate mit Hilfe dieser Methode umgesetzt werden können. Neben NH-aciden Verbindungen sollen auch OH- und PH-acide Verbindungen untersucht werden. Ausgewählte Ergebnisse werden in den folgenden Unterpunkten kurz dargestellt.

Silylierte Amine sind einfach durch Umsetzung von Aminen mit TMS-Transferreagenzien (TMS-Cl, (H)hmds) in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich. Alle untersuchten Silylamine zeigen moderate bis gute Ausbeuten mit einem Äquivalent EtBr. Nur MesN(H)TMS weist mit 23 % eine geringere Produktbildung auf (Schema 13). Diese Beobachtung ist mit einer sterischen Abschirmung des NH-Protons gut erklärbar, da ein Angriff des kurzlebigen und instabilen Intermediats $[(D)_nCa(Et)(Br)]$ oder Et- mit steigender Größe der Gruppen kinetisch gehemmt wird.

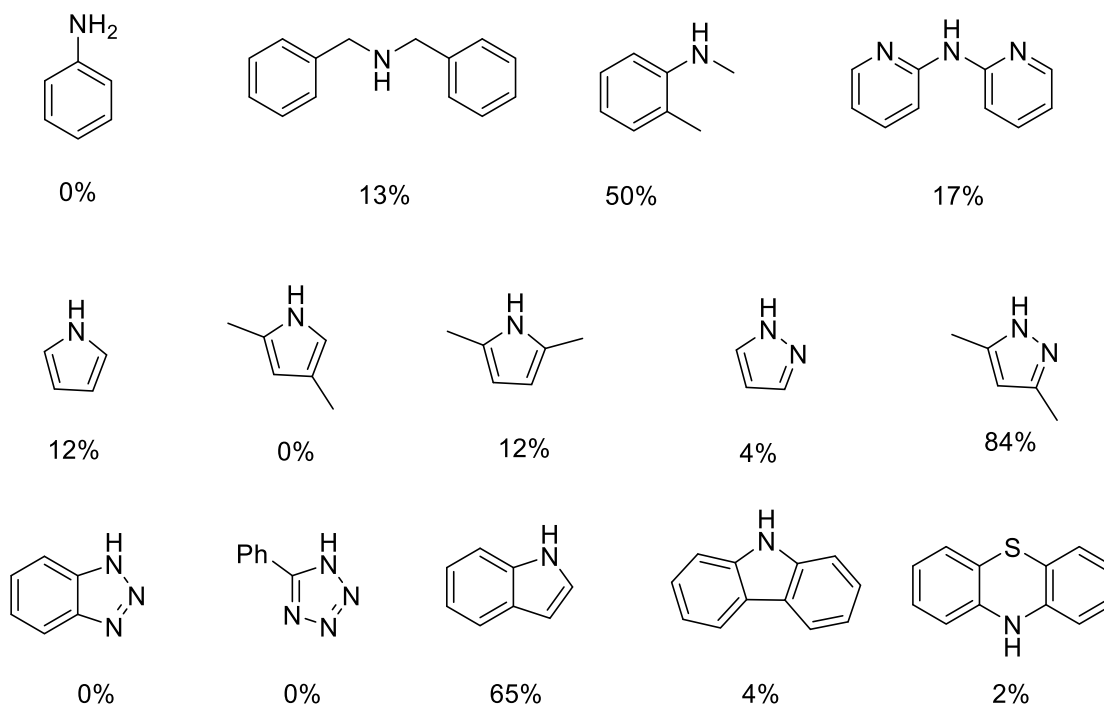


Schema 13: Übersicht über die mittels *iGMM* umgesetzten Silylamine. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M). ^a nach Zugabe von 2 Äquiv. EtBr, ^b Desaktivierung der Calciumoberfläche durch Bildung von Nebenproduktablagerungen auf der Granalie.

Ein Vergleich mit den unsilylierten Aminen (Schema 14) zeigt, dass dort die Ausbeuten signifikant geringer und keine Reaktivitätstrends ableitbar sind. Primäre Aniline

6 Ergebnisse und Diskussion

zeigen keine Reaktion unter Anwendung der *iGMM*, es ist auch keine WURTZ-Kupplung zu beobachten. Scheinbar kommt es zu einer Inhibierung der Ausbildung von reaktiven Zentren an der Metalloberfläche. *N*-substituierte Aniline zeigen hingegen geringe bis moderate Ausbeuten mit einem Äquivalent EtBr. Durch weitere Zugabe von EtBr kann die Ausbeute nicht erhöht werden. Aufgrund der Niederschlagsbildung kann keine Aussage zur Passivierung der Metalloberfläche getroffen werden. Untersuchungen zu den benzannelierten Systemen und *N*-Heterocyclen wurden von S. SENGUPTA durchgeführt.^[110] Überraschend sind die Ergebnisse, wonach Pyrazol nur 4% und 2,4-Dimethylpyrazol 84% Alkalität aufweisen. Eine mögliche Erklärung liefert die hohe Acidität der α -Protonen zum Stickstoff, wodurch Folgereaktionen (Oligomerisierung, Polymerisationen) möglich sind. Eine Substitution der reaktiven Protonen mit Methylgruppen führt somit zu einer Erhöhung der Reaktivität in der *iGMM* im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen.



Schema 14: Übersicht über die mittels *iGMM* umgesetzten NH-aciden Verbindungen. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M.

6 Ergebnisse und Diskussion

Benzannelierte Systeme führen zur Stabilisierung von negativen Ladungen und Radikalen am Stickstoffatom, sodass nach beiden postulierten Mechanismen von einer Erhöhung der Reaktivität auszugehen ist. Während dieser Trend für Indol (65%) zutrifft, wurde für Carbazol (4%) nur eine sehr geringe Ausbeute gefunden. Um den Einfluss von Lösungsmittel und Eduktcharge auszuschließen, wurde diese Reaktion im Rahmen der Arbeit mehrfach wiederholt. Die Ergebnisse konnten dabei bestätigt werden. Magnesium reagiert in analoger Weise im Sinne der *iGMM* (siehe Kap 6.1), jedoch mit höheren Ausbeuten. Untersuchungen zu $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Carb})\text{Br}]$ **4** und $[(\text{thf})_x\text{Mg}(\text{Carb})_2]$ **5** zeigten, dass diese schwer bzw. sehr schwer in THF löslich sind. Durch den innerhalb einer Gruppe zunehmenden ionischen Charakter ist für die analoge Calciumverbindung eine noch geringere Löslichkeit anzunehmen. Vor diesem Hintergrund ist eine Passivierung oder Belegung der Metalloberfläche, nach Einsetzen der Reaktion, mit Produkt denkbar.

Aus filtrierten Reaktionslösungen von Calcium mit Indol und EtBr in THF kristallisierte bei 0 °C eine farblose Substanz aus. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte ein Strukturmotiv der homoleptischen Spezies $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6** bestimmt werden. Durch die freie Rotation der Indolyl-Gruppen kommt es zu einer starken Fehlordnung der Indol-Gruppen, weshalb die Struktur nicht weiter verfeinert werden konnte. Die Molekülstruktur ist in Abb. 10 dargestellt und zeigt Calcium in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung mit vier thf-Molekülen und den *trans*-ständigen Indolyl-Basen. Isotyp kristallisiert $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{}^t\text{BuCarb})_2]$ **7** (Abbildung 10), welches zur Untersuchung der Löslichkeit substituierter Dicarbazolylcalcium-Verbindungen synthetisiert wurde und zum strukturellen Vergleich herangezogen werden soll. Die Bindungslängen und -winkel von Ca-O(thf) sind in beiden Molekülen sehr ähnlich. Die Bindungswinkel liegen in $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6** zwischen 87,27(11) ° und 93,30(12) °, im Mittel beim idealen Oktaederwinkel von 90 ° (Tabelle 4). Die Abweichungen sind mit Verzerrungen durch Packungseffekte der Liganden zu begründen. Die Ca-N-Bindungslänge steigt mit $\text{Ind} < \text{}^t\text{BuCarb} < \text{Carb}$ an. Da der sterische Einfluss der *t*Bu-Substituenten gering ist, ist die Verkürzung der Bindung auf die elektronische Struktur am Liganden zurückzuführen. Durch die größere Delokalisierung der negativen Ladung im Carbazol ist die Ladungsdichte am Stickstoffatom geringer und die Bindung schwächer.

6 Ergebnisse und Diskussion

Durch Alkyl-Substitution wird durch den +I-Effekt die Ladungsdichte im Carbazolyl-System erhöht und die Ca-N-Bindung leicht gestärkt.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Carbazolylcalciumverbindungen.

| | Ca-O(N) [pm] | Ca-N [pm] | O-Ca-O [°] | N-Ca-N [°] | Lit. |
|--|--------------|-----------|------------|------------|------|
| $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ 6 | 237.7 | 242.9 | 90.07 | 178.65(12) | |
| $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{}^{2\text{tBu}}\text{Carb})_2]$ 7 | 237.4 | 243.9 | 90.07 | 176.73(7) | |
| $[(\text{py})_4\text{Ca}(\text{Carb})_2]$ ^[57] | 252.5 | 244.3 | - | 172.7 | [57] |

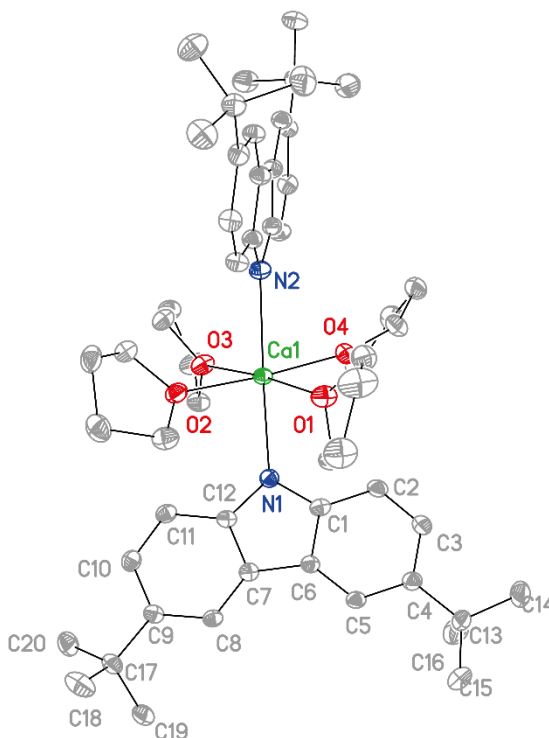


Abbildung 10: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{}^{2\text{tBu}}\text{Carb})_2]$ **7**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-O2 236.95(17), Ca1-O1 237.32(16), Ca1-O3 237.72(16), Ca1-O4 237.67(16), Ca1-N1 242.93(18), Ca1-N2 244.86(19); O1-Ca1-O2 88.86(6), O1-Ca1-O4 91.20(6), O2-Ca1-O3 88.58(6), O1-Ca1-O3 175.26(6), N1-Ca1-N2 176.73(7).

6 Ergebnisse und Diskussion

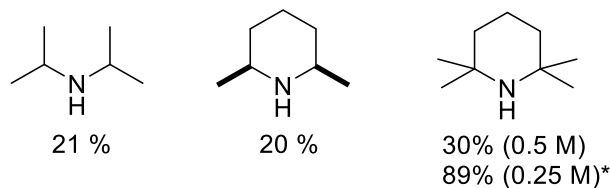
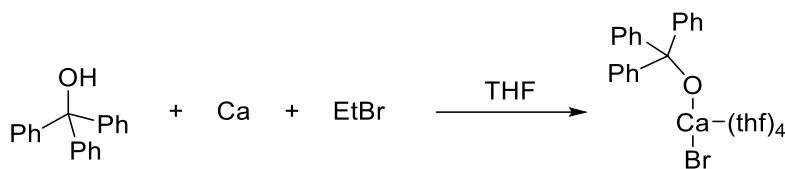


Abbildung 11: *iGMM* zur Synthese sterisch anspruchsvoller Amide. Bedingungen: THF, 0 °C, EtBr, 0.25 M, (* n=7)

Neben den stabilisierten Systemen (*N*-Silylierung oder Aryl-Substitution) wurden auch unstabilisierte, sterisch anspruchsvolle Substrate untersucht (Abbildung 11). Besonderes Interesse galt hierbei dem TMP(H), welches Grundlage für die in der organischen Synthesechemie weit verbreiteten Basen Li(tmp) und die KNOCHEL-HAUSER-Base $[(\text{thf})_4\text{MgLi}_2\text{Cl}_2(\text{tmp})_2]$ bildet. $[(\text{tmeda})_2\text{Ca}(\text{tmp})_2]$ wurde erstmals durch die Gruppe WESTERHAUSEN mittels Salzmetathese von K(tmp) mit CaI_2 dargestellt.^[51] Bei der Synthese wurden auch einige Kristalle der heteroleptischen Verbindung $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{I})(\text{tmp})]_2$ erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.^[51] Aufgrund der hohen Basenstärke der Ca-tmp-Spezies kommt es schnell zur Deprotonierung von THF, weshalb mittels Salzmetathese oft nur braune Lösungen erhalten werden. Erste Syntheseansätze von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{tmp})_2]$ **8** lieferten unter den Standardbedingungen (1 M, RT, THF) nur sehr geringe Ausbeuten (<15%). Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf ca. 90% erhöht werden (Abbildung 11). Als geeignete Bedingungen wurde eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 0 °C und eine Erniedrigung der Konzentration auf 0.25 M bei Reaktionszeiten von 17 h identifiziert. Nach der Reaktionszeit wurde die Ausbeute mittels GILMAN-Titration mit Benzoesäure in THF gegen 4-(Phenylazo)diphenylamin bestimmt. Die Eignung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{tmp})_2]$ **8**-Lösungen zur dirigierenden *ortho*-Metallierung von Aromaten wurde grundlegend untersucht. Bei Verwendung von Benzoesäure-*N,N*-bis(diisopropyl)amid als Substrat konnte keine Metallierung nachgewiesen werden. Bei Einsatz von Anisol und anschließender Umsetzung des Produkts mit Iod wurde nur ein Umsatz von 1% zu 2-Iodanisol beobachtet. Bei Zugabe von AlEt_3 -Lösung zur Reaktion konnte die Ausbeute auf 46% gesteigert werden. Die Gruppe um KONDO beschreibt mit einem Li(tmp)-Al(*i*Bu)₃-System und Anisol als Substrat Ausbeuten von >90%.^[111] NMR-spektroskopische Untersuchungen zu der initial

6 Ergebnisse und Diskussion

gebildeten at-Spezies $\text{Ca}(\text{tmp})_2 \cdot \text{AlEt}_3$ zeigen einen Ligandenaustausch unter Bildung von $[\{\text{Al}(\text{Et})_n(\text{tmp})_{4-n}\}_2\{\text{Ca}(\text{thf})_6\}]$ ($n = 0-4$). Dieser Austausch wurde auch in der Umsetzung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** mit AlMe_3 erhalten (Strukturmotiv Abbildung 98).^[83]



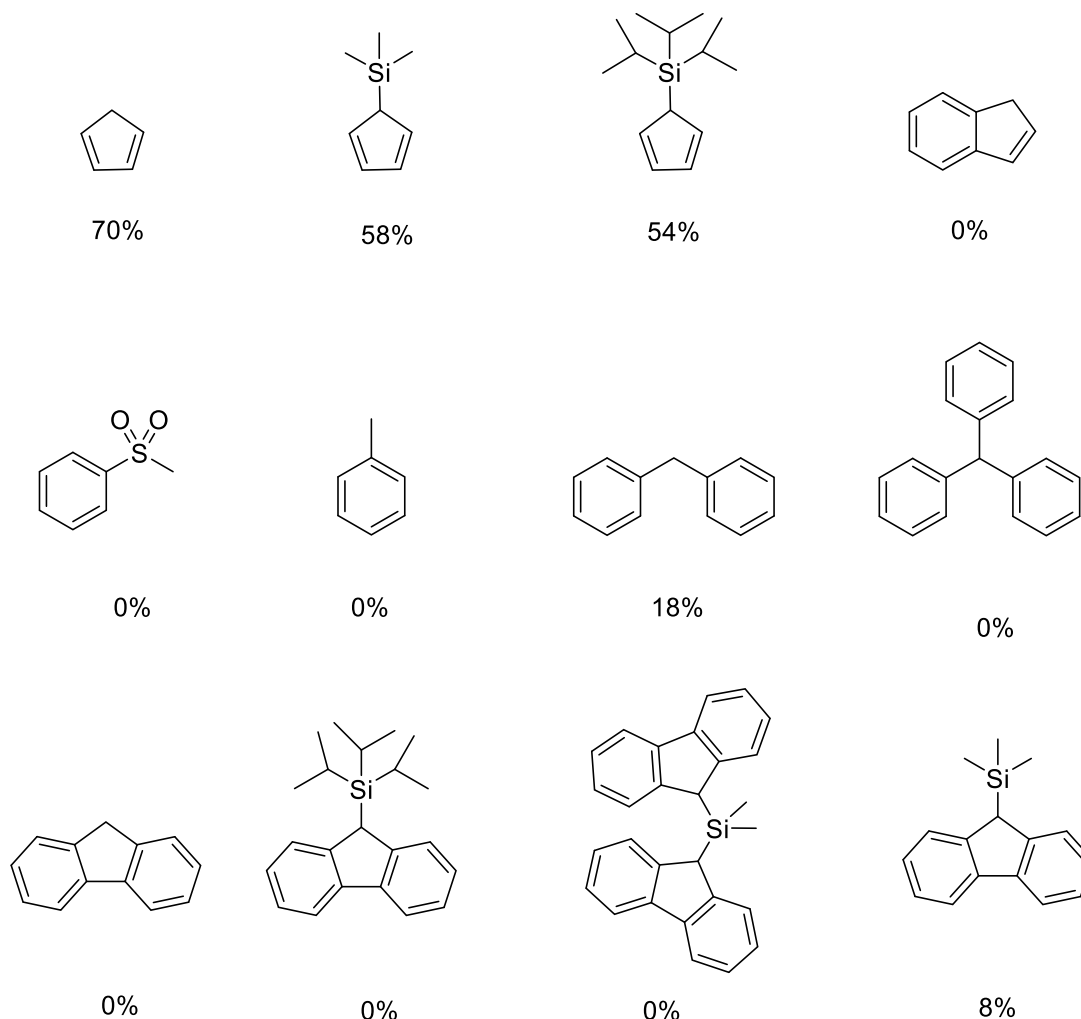
Schema 15: Synthese von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Br})(\text{OTrt})]$ mittels *iGMM*-Bedingungen.

Primäre alkyliche Calciumamide und -alkoholate zeigen eine geringe Löslichkeit in THF, sodass für die beispielhafte Umsetzung zur Synthese von Alkoholaten Tritylalkohol als Substrat gewählt wurde (Schema 15). Die Reaktion springt schnell an und bildet bei der Standardkonzentration von 1 mol/L nur wenig Niederschlag mit einem Äquivalent EtBr, was für eine höhere Löslichkeit der heteroleptischen Spezies in THF spricht.

CH-acide Verbindungen, wie Cp-Derivate, bilden wichtige Ausgangsstoffe in der metallorganischen Chemie. Die Synthese dieser Verbindungen wurde auch mit Hilfe der *iGMM* untersucht. CpH zeigte hierbei eine langsamere Reaktion als (H)hmds, aber mit sehr guten Ausbeuten. Als Konzentration eignet sich eine 0,5 M Reaktionslösung, um das Ausfallen von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** zu verhindern. Bei Ansätzen mit >1 g Calcium ist auch nach 17 h noch eine Gasentwicklung zu beobachten und der gebildete Niederschlag weist eine feinkörnigere Morphologie als bei den Amidsynthesen auf. Zur Aufarbeitung wurde neben der Filtration daher auch das Abzentrifugieren des Niederschlags und das Abdekantieren untersucht. Die beiden letztgenannten Methoden haben sich als effizienter erwiesen. Nach Lagerung des Filtrats bei -40 °C für 17 h konnte $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** in Form großer, farbloser Quader isoliert werden. Silylierte Cp-Derivate lieferten moderate Ausbeuten (Schema 16), welche mit zunehmender Größe der Silylgruppe leicht sanken. Die *iGMM* für Inden und Fluorenderivate wurde von R.

6 Ergebnisse und Diskussion

DOROW untersucht.^[112] Für die benzannelierten Systeme konnte kein Umsatz nach 3 h bestimmt werden.



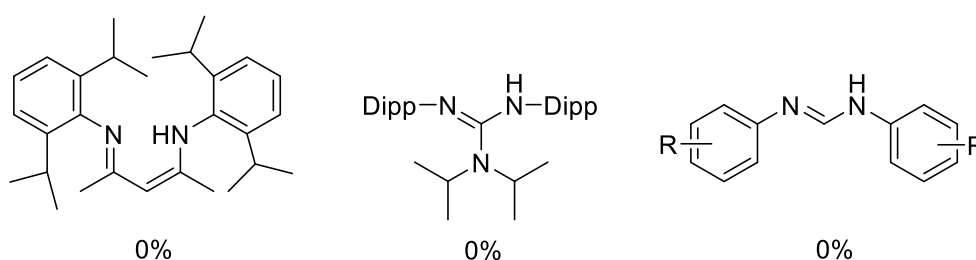
Schema 16: Übersicht über die mittels *iGMM* umgesetzten CH-aciden Verbindungen mit Ausbeutenangabe. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M.

Die Deprotonierung von CH-aciden Methylgruppen bei Phenyl-methylsulfon oder Toluol war nicht erfolgreich. Für Diphenylmethan konnte eine geringe Ausbeute von 18% bestimmt werden. Beim Einsatz des noch acideren Triphenylmethans wurde zu Beginn der Reaktion eine Rotfärbung beobachtet, was auf die Bildung des Trityl-Anions oder -radikals schließen lässt. Nach kurzer Zeit verschwindet die Färbung wieder und nach 3 h Reaktionszeit kann keine Alkalität der Lösung nachgewiesen werden. Tritylcalciumverbindungen sind literaturbekannt, wurden jedoch durch Umsetzung von Calcium mit Tritylhalogeniden erhalten. ^[113]

6 Ergebnisse und Diskussion

Multidentate Liganden

Neben den monodentaten, nicht konjugierten Liganden wurde auch eine Auswahl an Stickstoff-haltigen Liganden untersucht, welche das gebildete Anion durch Konjugation stabilisierten. Neben den gut etablierten Liganden wie $\text{Dipp}^{\text{NacNacH}}$ oder $\text{PRISO}(\text{H})^{[114]}$ wurden auch in der Erdalkalimetallchemie neuartige teilfluorierte Formamidinate untersucht. Die Formamidinate sind in einer Einstufensynthese ausgehend von den entsprechenden Anilinen (2,6-F₂-Anilin, 2-F-Anilin, 3,5-(CF₃)₂-Anilin) und Triethylorthoameisensäureester unter Säurekatalyse einfach zugänglich.



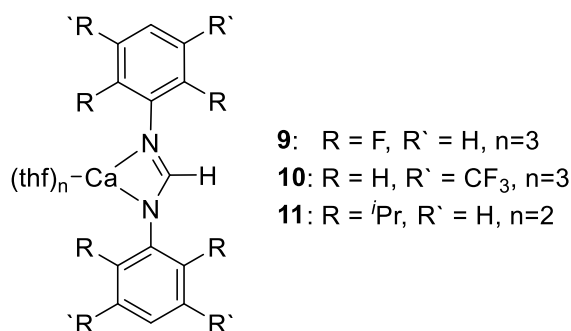
Schema 17: Übersicht über die mittels *iGMM* umgesetzten NH-aciden konjugierten Verbindungen mit Ausbeutenangabe. Bedingungen: THF, EtBr, RT, 1 M.

Alle Substrate wurden mit Hilfe der *iGMM* in THF mit Calcium und Ethylbromid umgesetzt. Es konnte bei keinem der untersuchten Liganden ein Umsatz beobachtet werden. Die thermodynamischen pK_B -Werte der Liganden sollten eine Deprotonierung der Substrate durch ein intermediär gebildetes Ethylanion ermöglichen. Durch die sterische Abschirmung des NH-Protons kann der kinetische pK_s - stark vom thermodynamischen pK_s -Wert abweichen.

Für die fluorierten Formamidinate war eine gute Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln zu erwarten, weshalb diese als potentieller Elektrolyt am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Ulm untersucht werden sollten. Da ein Zugang mittels *iGMM* nicht möglich war, wurden die Formamidinate durch Deprotonierung der Formamidine mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** dargestellt. Es wurden Verbindungen mit sehr guter Löslichkeit in THF (> 1M) erhalten. Die Verbindungen eigneten sich jedoch nicht als Elektrolyt in einer Calcium-Sauerstoff-Zelle, da keine reversible Abscheidung und Solvatisierung von Calcium elektrochemisch nachgewiesen werden konnte. Da es sich um ein Ligandensystem handelt, für das nur wenige Beispiele

6 Ergebnisse und Diskussion

bekannt sind, wurden die Verbindungen charakterisiert und die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt. Beispielhaft ist die Struktur von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{2,6-2\text{F}}\text{Form})_2]$ **9** in Abb. 12 dargestellt. Zwischen den beiden fluorierten Verbindungen $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{2,6-2\text{F}}\text{Form})_2]$ **9** und $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{3,5-\text{CF}_3}\text{Form})_2]$ **10** (Schema 18) bestehen erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln der Koordinationsumgebung des Calcium-Ions und der NCN-Einheit des Liganden. Somit sind die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden vergleichbar. Neben den fluorierten Liganden wurde auch der sterisch anspruchsvolle Ligand $\text{}^{\text{Dipp}}\text{Form}(\text{H})$ als Vergleichssubstanz umgesetzt. Es bildete sich ein Komplex der Zusammensetzung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{\text{Dipp}}\text{Form})_2]$ **11**, welcher sich als mäßig gut löslich in THF erwies. Interessant ist, dass dieser Komplex ähnlich zu einer literaturbekannten Vorschrift aus THF kristallisiert wurde, wobei dort im Festkörper ein Mono-THF-Addukt beschrieben wurde.^[115] Strukturell unterscheidet sich der Komplex $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{\text{Dipp}}\text{Form})_2]$ **11** von den fluorierten Verbindungen **9** und **10** durch seinen aufgeweiteten N-Ca-N-Bindungswinkel, welcher aus einer Abstoßung der beiden Dipp-Gruppen resultiert (Tabelle 5). Die Bindungslängen der zentralen NCN-Einheit sind vergleichbar. Während die strukturellen Daten der Verbindungen ähnlich sind, unterscheiden sich die Löslichkeitseigenschaften sehr stark. $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{3,5-\text{CF}_3}\text{Form})_2]$ **10** weist in *n*-Pentan eine gute Löslichkeit auf, weshalb der Ligand auch potentiell für das Design neuer Erdalkalimetallkatalysatoren geeignet ist.



Schema 18: Übersicht über hier diskutierte Formamidinate des Calciums.

6 Ergebnisse und Diskussion

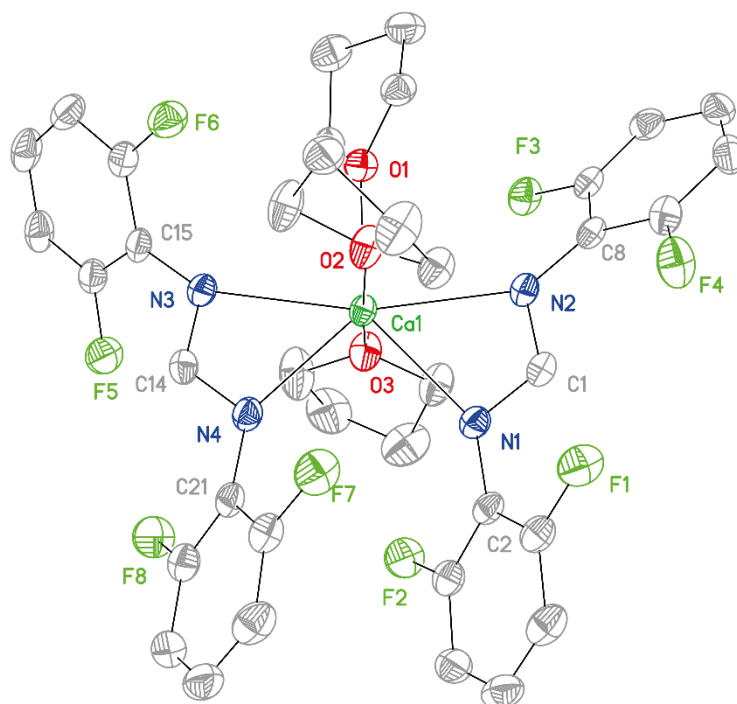


Abbildung 12: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{Ca}^{(2,6-2\text{F})}_2]_2$ **9**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-O1 240.16(14), Ca1-O2 236.41(14), Ca1-O3 238.01(14), Ca1-N1 249.35(16), Ca1-N2 252.65(16), C1-H1 98(2), C1-N1 131.2(3), C1-N2 132.4(2), O1-Ca1-O2 84.25(5), N1-Ca1-N2 53.35(5), N1-C1-N2 117.55(17).

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5: Übersicht über ausgewählte Bindungsparameter der untersuchten Calciumformamidinate. Bindungslängen sind in [pm] und -winkel in [°] angegeben.

| | [(thf)₃Ca(2,6-2^FForm)₂] 9 | [(thf)₃Ca(3,5-2^{CF3}Form)₂] 10 | [(thf)₂Ca(2,6-^{iPr}Form)₂] 11 | [(thf)Ca(2,6-^{iPr}Form)₂] |
|----------|---|--|---|--|
| Ca-N | 246.49(17)-255.69(16) | 246.9(2)-250.7(2) | 242.28(16)-247.26(17) | 236.1(3)-240.6(3) |
| Ca-O | 236.41(14)-240.16(14) | 239.9(2)-243.2(2) | 242.42(15) | 232.3(3) |
| C1-H1 | 98(2) | 98(3) | 98(2) | n.f. |
| C1-N1 | 131.2(3) | 132.4(3) | 131.9(2) | 131.7(4) |
| C1-N2 | 132.4(2) | 132.3(3) | 132.6(2) | 131.6(4) |
| N1-Ca-N2 | 53.35(5) | 53.89(7) | 56.01(5) | 57.3(1) |
| O1-Ca-O2 | 84.25(5) | 84.21(7) | 75.99(8) | - |
| N1-C1-N2 | 117.55(17) | 117.4(2) | 120.77(18) | 120.5(5) |
| Lit. | | | | [115] |

6.1.4 Ökologische Betrachtung der *iGMM*

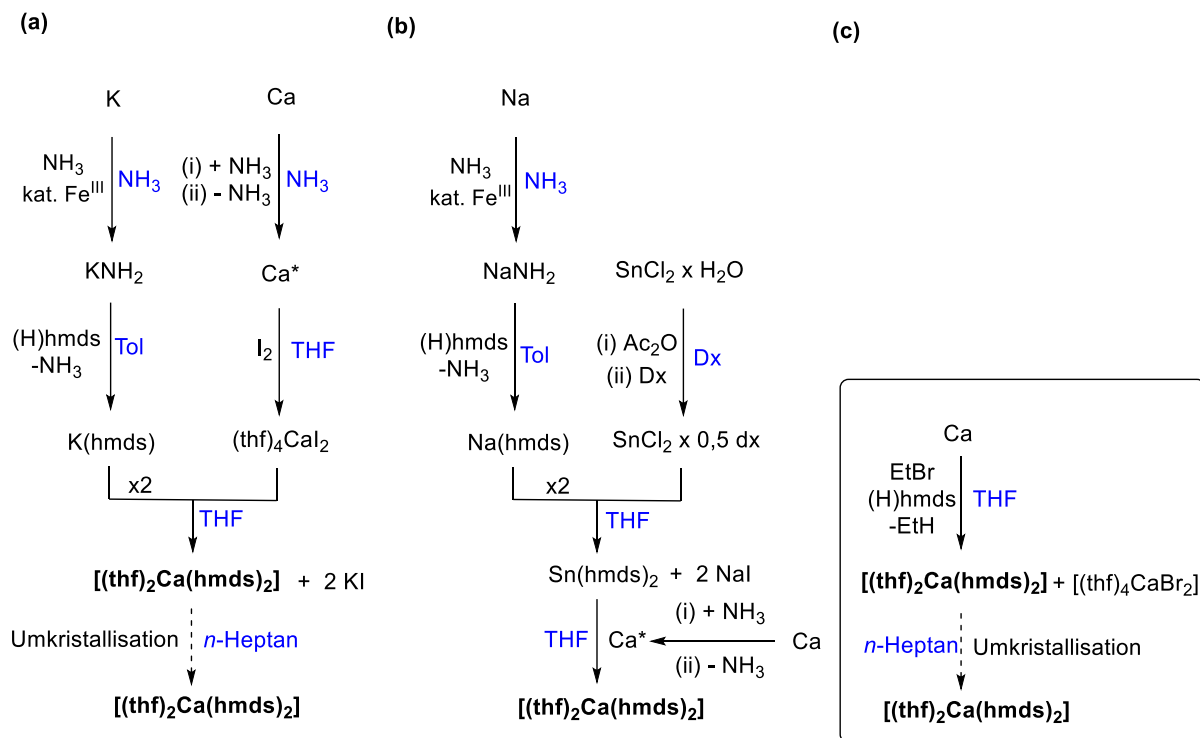
Ein wichtiger Aspekt in der Entwicklung neuer Synthesemethoden und Reagenzien ist die Nachhaltigkeit. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Verknappung natürlicher Ressourcen und der steigenden Zerstörung von Naturräumen, um auch geringe Vorkommen wirtschaftlich zu erschließen, von zunehmender Bedeutung. Zudem ist, wie in Kapitel 4 beschrieben, der Einsatz von untoxischen Metallen in der Synthesechemie für die Zukunft von großer Bedeutung.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte *in situ* Metallierungsmethode ist deshalb auch in Hinblick auf ökologische Aspekte einzuordnen. Ein Vergleich mit den bereits etablierten Zugangswegen wie Transmetallierung und Salzmetathese zeigt eine starke Reduktion der Syntheseschritte ausgehend von einfachen Edukten (Schema 18). Eine Verringerung der Reaktionsstufen geht auch immer mit einer Reduktion von Energiekosten- (Kühlen, Heizen) und Chemikalienmengen (Edukte, Lösungsmittel, Chemikalien zur Aufarbeitung, Reinigung und Isolierung) einher.

In der Salzmetathese von $K(hm\text{ds})$ mit CaI_2 ist nur unter Einhaltung der exakten Stöchiometrie ein reines Produkt isolierbar. Bei Abweichungen bildet sich das Calciat $[K\{Ca(hm\text{ds})_3\}]$, welches nur schwer abtrennbar und mittel 1H -NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar ist.^[42c] Bei einem Überschuss an CaI_2 entstehen $Ca(hm\text{ds})_2/CaI_2$ -Gemische, welche ebenfalls nur durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aliphaten getrennt werden können. Das für die Reaktion benötigte wasserfreie Calciumiodid muss zudem im Vorfeld hergestellt werden (Schema 19).

In der Transmetallierung mit Zinnorganylen entsteht elementares fein verteiltes Zinnpulver, welches nur schwer komplett abtrennbar und auch toxikologisch nicht unbedenklich ist, sodass bei einer Anwendung in der pharmazeutischen Synthese oder bei Anwendung von $[(D)_nCa(hm\text{ds})_2]$ als Katalysator zur Synthese von bioabbaubaren Kunststoffen aufwendige Reinigungsverfahren notwendig werden.

6 Ergebnisse und Diskussion



| | (a) | (b) | (c) |
|---|-----------|-------------------|---------------------------------|
| Skalierbarkeit | <100 g | <20 g | >100 g |
| Anzahl Stufen | 5 | 6 | 1 |
| Anzahl Edukte/Intermediate | 10 | 10 | 3 |
| Ausbeute % | ca. 50% | ca. 50% | ca. 80% |
| Anzahl Lösungsmittel | 3 (4) | 4 | 1 (2) |
| Reaktionsdauer + Aufarbeitung | 7-8 d | 9-10 d | 2 d |
| <i>Um 10 g $(\text{thf})_2\text{Ca(hmds)}_2$ herzustellen, werden benötigt/fallen an</i> | | | |
| Lösungsmittelmengen ges. | 400 mL | 500 mL | 400 mL |
| Wiederverwendbar? | Teilweise | nein | ja |
| Gesamtmenge Nebenprodukte | 6,7 g | 4,7 g | 9,7 g (reines CaBr_2) |
| Genaue Stöchiometrie nötig? | ja | nein ¹ | nein ¹ |

¹Calcium wird im Überschuss eingesetzt und ist nach der Reaktion leicht abzutrennen.

Schema 19: Vergleich der etablierten Zugangswege zu $[(\text{thf})_2\text{Ca(hmds)}_2]$ **3**: (a) Salzmetathese, (b) Transmetallierung, (c) iGMM.

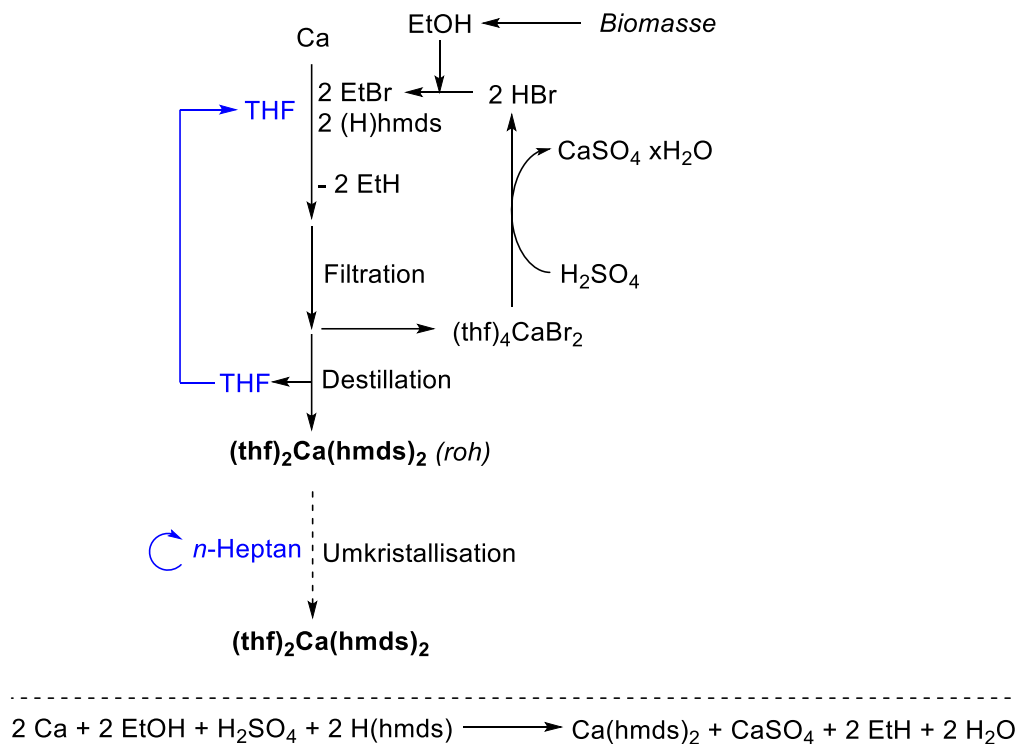
6 Ergebnisse und Diskussion

In der *iGMM* entstehen untoxische Nebenprodukte, welche leicht abtrennbar sind. Das Nebenprodukt Ethan verlässt als Gas die Lösung, während $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Br})_2]$ als farblos-er Niederschlag ausfällt. Aus der Einfachheit der Nebenproduktseparation in der *iGMM* ergibt sich auch die Möglichkeit, die Lösungsmittel ohne weitere Aufreinigung direkt wieder einzusetzen. Bei der Synthese vom THF-Solvat des Calcocens wurde das Produkt direkt aus der Reaktionslösung kristallisiert und die Mutterlauge wiederverwendet. Nach drei Zyklen konnte keine Reduktion der Ausbeute beobachtet werden. Wurde *n*-Heptan als Lösungsmittel zur Umkristallisation der Calciumverbindungen eingesetzt, so war dieses auch mehrmals verwendbar. Ein wichtiger Aspekt sind zudem die Energiemengen, die für Kühlen und Heizen des Reaktionsansatzes aufgebracht werden müssen. Die *iGMM* wurde zur Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** bis zu einer Ansatzgröße von 1,2 mol Ca untersucht. Auch bei diesem Ansatz reichte eine Kühlung des Reaktionsgemisches mit einem stationären Wasserbad aus. Im Reaktionsverlauf wurde eine Temperatur von etwa 50 °C beobachtet, welche langsam auf Raumtemperatur abfiel. Bei größeren Ansätzen (>2 mol Ca) wird eine Kühlung mit einem Umlaufkühler mit geringer Kühlleistung notwendig werden.

In Hinblick auf Stoffkreisläufe und das Recyceln von ökologisch bedenklichen Elementen wurde ein Schema für die *iGMM* erarbeitet (Schema 19). Da die Lösungsmittel mehrfach ohne Aufarbeitung wiederverwendet werden können, werden sie hier nicht betrachtet. Die Verwendung von Lösungsmitteln aus nachhaltigen Ressourcen stellt dennoch ein Fernziel dar. Calcium ist durch Reduktion von Calciumhalogeniden mit Wind- und Solarstrom lokal darstellbar. (H)hmds wird aus Trimethylsilylchlorid und Ammoniak gewonnen. Trimethylsilylchlorid ist eine großchemische Verbindung, welche im MÜLLER-ROCHOW-Prozess bei der Synthese von Chlormethylsilanen entsteht. Aus toxikologischer Sicht stellt Ethylbromid als kanzerogene Verbindung eine Chemikalie dar, welche nach Möglichkeit substituiert oder *in situ* dargestellt werden sollte. Die Verwendung von Reagenzien mit Schweratomen ist zudem für eine atomökonomische Umsetzung nicht sinnvoll. Es wird deshalb ein Verfahren gesucht, welches Bromid recycelt. Ethylbromid ist ausgehend von Ethanol durch Umsetzung mit HBr zugänglich. Ethanol lässt sich aus nachwachsenden Rohstoffen (z. B. Mais) oder Rückständen der Lebensmittelindustrie sehr effizient durch alkoholische Gärung gewinnen. Die für den Prozess notwendige Bromwasserstoffsäure wird durch Umsetzung

6 Ergebnisse und Diskussion

des Kopplungsprodukts der *iGMM*, dem $[(\text{thf})_4\text{CaBr}_2]$, mit wässriger H_2SO_4 erhalten. Als Nebenprodukt dieser Umsetzung entsteht Gips, welcher der Bauindustrie zugeführt werden kann (Schema 20). Durch Anwendung dieser erweiterten Synthesemethode entsteht als Endprodukt $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** und Gips für den Einsatz in der Synthesechemie bzw. der Bauindustrie sowie Ethan, welches thermisch verwertet werden kann. Neben dem Recycling kann $[(\text{thf})_4\text{CaBr}_2]$ auch als wertvolles Edukt in der Synthesechemie eingesetzt werden. So kann es als Edukt für Salzmetathese-Reaktionen wasserfreies Calciumiodid ersetzen und so einen Zugang zu einer Vielzahl calciumorganischer Verbindungen eröffnen (siehe Kap. 4.1.2).

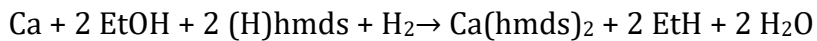


Schema 20: Reaktionsschema der erweiterten *iGMM* ausgehend von nachhaltigen Edukten.

Bei einer guten Verfügbarkeit von Strom aus nachhaltigen Quellen ist eine Weiterentwicklung dieser Reaktionsfolge denkbar. So kann das gebildete Calciumbromid in einer Elektrolysezelle zu elementarem Calcium und Brom umgesetzt werden. Das Calcium kann direkt wieder als Edukt genutzt werden und Brom nach Umsetzung mit Wasserstoff zu Bromwasserstoff als Edukt für die Synthese von Ethylbromid.

Die Summengleichung der Reaktion würde sich auf

6 Ergebnisse und Diskussion



verkürzen. Somit kann die Bildung von Kopplungsprodukten minimiert werden und die Atomeffizienz der Reaktion auf 0,79 gesteigert werden (Direktmetallierung: 0,99, Transmetallierung 0,54, Salzmetathese 0,50). Die Direktmetallierung weist die größte Atomeffizienz auf und wäre somit der ideale Zugangsweg, jedoch reagiert kommerziell verfügbares Calciummetall nicht mit (H)hmds. Die literaturbekannte Direktmetallierung^[50] in ammoniakalischer THF-Lösung lieferte einen schwer abtrennbaren Niederschlag, welcher mit Wasser unter Bildung von Ammoniak reagiert. Mittels ²⁹Si-NMR konnte keine Deprotonierung von (H)hmds nachgewiesen werden.

6.2 Synthese von Magnesiumamiden mittels *iGMM*

Neben Calcium wurden auch andere Erdalkalimetalle in Reaktionen unter Anwendung der *iGMM* untersucht. Die schwereren Homologen Strontium und Barium zeigen nur sehr geringe Umsätze (< 10%) und eine schnelle Passivierung der Metalloberfläche durch das entsprechende Halogenid oder die heteroleptische Spezies, allerdings ist bei geeigneten Reaktionsbedingungen die Direktmetallierung von Silylaminen und Pyrazolen möglich.^[39, 116] Bei Verwendung von Magnesium als Metall sind in vielen Reaktionen hingegen gute bis sehr gute Ausbeuten zu erzielen. Es wurde ebenfalls systematisch der Einfluss des eingesetzten Halogenids, des Lösungsmittels und des Substrats untersucht.

Als Testreaktion wurde die Synthese von $[(D)_nMg(Br)(hmds)]$ gewählt. In THF wurde BuCl, EtBr und EtI eingesetzt, wobei die höchste Ausbeute von 82% nach 18 h für EtBr bestimmt werden konnte (Tabelle 6). Der Ansatz mit *n*-BuCl zeigt nach 18 h ebenfalls eine gute Ausbeute von 75%, die Induktionszeit ist jedoch stark erhöht. Nach 3 h Reaktionszeit ist die Reaktion für EtBr fast vollständig, während im Ansatz von BuCl erst 2% des Umsatzes beobachtet werden konnten. Beim Einsatz von EtI wurden Ausbeuten beobachtet, die mit den Ansätzen mit Calcium vergleichbar sind. Es schied sich zudem eine große Menge Magnesiumiodid ab, was auf eine ausgeprägte WURTZ-Kuppung als Nebenreaktion oder ein SCHLENK-Gleichgewicht schließen lässt. Mittels ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wurde das SCHLENK-Gleichgewicht untersucht. Für X=Cl, Br konnten zwei Signalsätze identifiziert werden, die auf die homoleptische und heteroleptische Spezies schließen lassen. Für X=I wurde nur eine Spezies beobachtet, welche der homoleptischen Spezies $[(thf)_2Mg(hmds)_2]$ **12** zugeordnet werden kann. Die Zuordnung erfolgt mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie, wobei für die homoleptische Spezies eine chemische Verschiebung von -9,5 bis -9,6 ppm und für die heteroleptische von -8,4 bis -8,8 ppm bestimmt wurde (Vergleich mit $[Mg(hmds)_2]_2$ **13** in THF) (Tabelle 6).

Die Variation des eingesetzten Lösungsmittels unter Verwendung von EtBr als Halogenid und (H)hmds als Substrat zeigt im Vergleich zu analogen Umsetzungen mit Calcium meist gute bis sehr gute Ausbeuten (Tabelle 7). So konnte in allen untersuchten monodentaten Ethern (THF, THP, Et₂O, 2-MeTHF, MTBE) eine Ausbeute von >90%

6 Ergebnisse und Diskussion

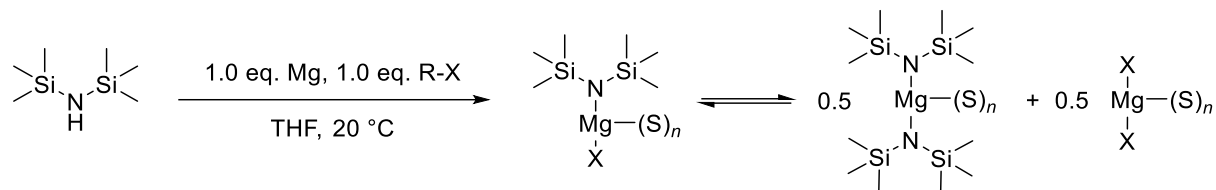
bestimmt werden. Für die bi- bzw. tetradentaten Liganden (DME, Methylal, Triglyme) wurden moderate Ausbeuten von 21-57% bestimmt, was mit der Bildung eines farblosen Niederschlags einher ging. Es wurde mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ebenfalls das SCHLENK-analoge Gleichgewicht untersucht. Ausschließlich in den sehr polaren Lösungsmitteln (THF, Methylal, THP) wurde ein Gleichgewicht in Lösung beobachtet, während bei Ethern mit geringer Polarität (Et_2O , MTBE) kein SCHLENK-analoges Gleichgewicht nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der Lösungsmittel ist eine Zuordnung der Signale zu heteroleptischen bzw. homoleptischen Spezies mittels ^{29}Si -Verschiebung nicht möglich.

Aus Et_2O kristallisiert $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{Br})(\text{hmds})]_2$ ^[117], und in $[\text{D}_8]$ Tol-Lösung wurde nur ein Signalsatz nachgewiesen, was auch in Lösung auf die heteroleptische Spezies des Typs $[(\text{D})_n\text{Mg}(\text{Br})(\text{hmds})]$ als Hauptspezies schließen lässt. Bei Verwendung polydentater Liganden lässt sich das Gleichgewicht auf die Seite der homoleptischen Spezies, unter Bildung von schwerlöslichem $[(\text{D})_n\text{MgBr}_2]$, verschieben. So wurde bei Verwendung von DME ein Verhältnis von 0,2:1 (he:ho) bestimmt, für Triglyme konnte ausschließlich die homoleptische Spezies nachgewiesen werden.

Es wurde zudem untersucht, ob die Lage des Gleichgewichts in THF, analog zu GRIGNARD-Reagenzien, durch Zugabe von 1,4-Dioxan beeinflusst werden kann. Bei Zugabe von 1,2 Äquiv. 1,4-Dioxan konnte das Gleichgewicht zu >90 % auf die Seite der homoleptischen Spezies verschoben werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Übersicht über die Produktbildung von heteroleptischen Mg(hmds)X-Verbindungen in THF mittels *iGMM* unter Variation des eingesetzten Alkylhalogenids.

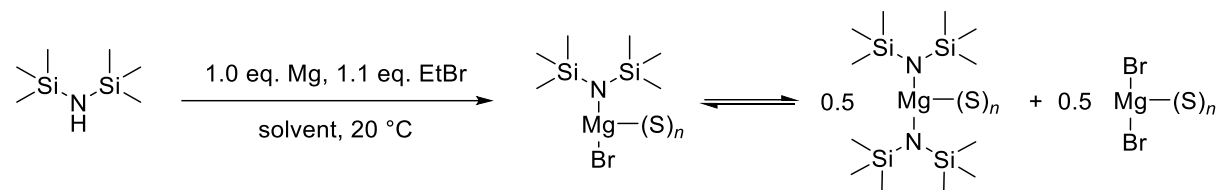


| Nr. | R-X | η (3 h) ^a | η (18 h) ^a | Schlenk-GGW @ RT (j/n) ^b | Verhältnis | $\delta(^1\text{H})$ [ppm] | $\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm] | $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm] |
|-----|----------------|---------------------------|----------------------------|--|------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| A | <i>n</i> -BuCl | 2 | 75 | j | 1:0.3 | -0.10, -0.12 | -8.80, -9.64 | 5.2, 5.8 |
| B | EtBr | 78 | 82 | j | 1:0.2 | 0.04, 0.05 | -8.44, -9.50 | 5.3, 5.9 |
| C | EtI | 21 | 32 | n | - | -0.08 | -9.53 | 5.81 |

^a Ausbeuten wurden durch acidimetrische Titrations eines Aliquots mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein erhalten. ^b Das Vorhandensein eines SCHLENK-Gleichgewichts wurden anhand der Anzahl der Spezies in Lösung bestimmt und ist mit ja (j) oder nein (n) klassifiziert.

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Übersicht über die Produktbildung in der Synthese von $(L)_n\text{Mg}(\text{hmds})(\text{Br})$ unter Variation des Lösungsmittels.



| Nr. | Lösungsmittel | Ausbeute ^a | SCHLENK-GGW. @ RT (j/n) | Verhältnis | $\delta(^1\text{H})[\text{ppm}]$ | $\delta(^{29}\text{Si})[\text{ppm}]$ |
|-----|-------------------|-----------------------|----------------------------|------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| A | THF | 92 | j | 1 : 0.2 | 0.04 (he), 0.05 (ho) | -8.44 (he), 9.50 (ho) |
| B | 2-Me-THF | 92 | n | - | 0.02 (br) | -8.21 |
| C | MTBE | 93 | n | - | 0.08 | -7.42 |
| D | DME | 21 | j | 0.18 : 1 | 0.07, 0.06 | -8.57,-9.18 |
| E | 1,3-Dioxolan | 71 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| F | Triglyme | 57 | n | - | 0,01 | -9.64 |
| G | Methylal | 23 | j | 1: 0.15 | 0.03, 0.002 | -7.98, -8.72 |
| H | Et ₂ O | 94 | n | - | 0.12 | -7.19 |
| I | THP | n.d. | j | 1: 0.13 | 0.13 | -7.89, -8.67 |

^a Ausbeuten wurden durch acidimetrische Titration eines Aliquots mit H_2SO_4 gegen Phenolphthalein nach 3 h erhalten. ^b Das Vorhandensein eines SCHLENK-Gleichgewichts wurden anhand der Anzahl der Spezies in Lösung bestimmt und ist mit ja (j) oder nein (n) klassifiziert. n.b. – nicht bestimmt

6 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 8 ist eine Auswahl an untersuchten Substraten dargestellt. Die Ausbeuten sind gut bis sehr gut. Eine Ausnahme bildet Piperidin, wo analog zum Calcium keine Alkalität nachgewiesen werden konnte. Es wurde stattdessen die Bildung des Ammoniumsalzes beobachtet. Die Reaktionen von sterisch anspruchsvollen Aminen wie TMP, DMP und DIPA konnten mit guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden.

Tabelle 8: Ausbeuten ausgewählter Substrate nach Umsetzung mit Magnesium und EtBr in THF.

| Substrat | [%] | Substrat | [%] | Substrat | [%] |
|----------|------------------|----------|------------------|----------|--|
| 1 | >99 ^a | 4 | >99 ^a | 7 | >99 ^b |
| 2 | 65 ^b | 5 | >99 ^a | 8 | 68 ^b (>95 ^{b,c}) |
| 3 | 81 ^a | 6 | 95 | 9 | 0 ^b |

^a Ausbeuten wurden durch acidimetrische Titration eines Aliquots mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein erhalten. ^b Ausbeuten wurden durch GILMAN-Titration eines Aliquots mit Benzoesäure/THF bestimmt. ^c 0 °C.

Beispielhaft für die Molekülstruktur der heteroleptischen Magnesiumamidohalogenide ist [(thf)₃Mg(Br){N(C₆F₅)₂}] **14** in Abb. 13 dargestellt. Das Magnesium-Ion befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung mit den beiden Halogenid LEWIS-Basen in *trans*-Positionen (Br, F), thf und das Amidstickstoffatom befinden sich in einer Ebene. Magnesium-Fluor-Wechselwirkungen waren bisher nur bei Magnesium-Kationen [(^DiPPNacNac)Mg]⁺ durch Absättigung der freien Koordinationsstellen mit perfluorierten Boraten^[118] oder Fluorarenen^[119] strukturell nachgewiesen. Durch die räumliche Nähe begünstigt der Perfluordiphenylamid-Ligand die Metall-Fluor-Wechselwirkung. Zeitgleich zu diesen

6 Ergebnisse und Diskussion

Forschungen wurden zwei ausführliche Publikationen zu Erdalkalimetallperfluordiphenylamiden von den Gruppen um HARDER^[55A] und SARAZIN^[55B] veröffentlicht, weshalb auf eine weiterführende Untersuchung der Metall-Fluor-Interaktionen der Erdalkalimetalle mit diesem Liganden verzichtet wurde und an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen wird. Die *o*-F-Mg-Bindungslänge ist mit 228.61(14) pm signifikant kürzer als in den homoleptischen Verbindungen des Typs [(thf)₂Mg{N(C₆F₅)₂}] mit 236.0(1) pm ^[55A]. Durch den festen N,F-Bisswinkel kommt es in der homoleptischen Verbindung zu einer stärkeren Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsumgebung, was in einer Elongation der Mg-F-Bindung resultiert. Die Mg-N-Bindung ist mit 212.89(19) pm vergleichbar mit den homoleptischen Verbindungen.

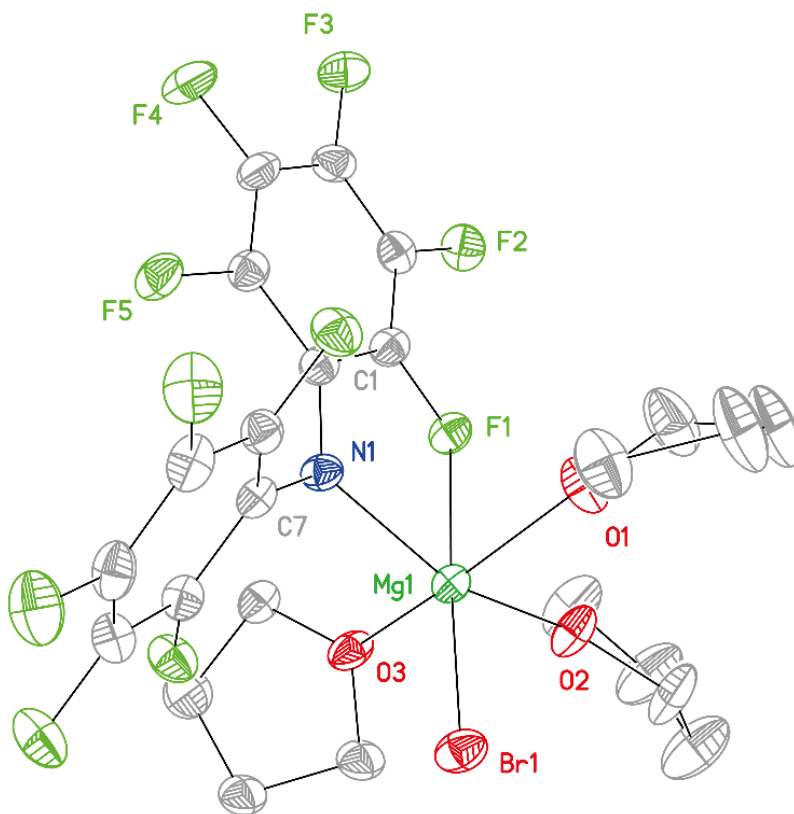
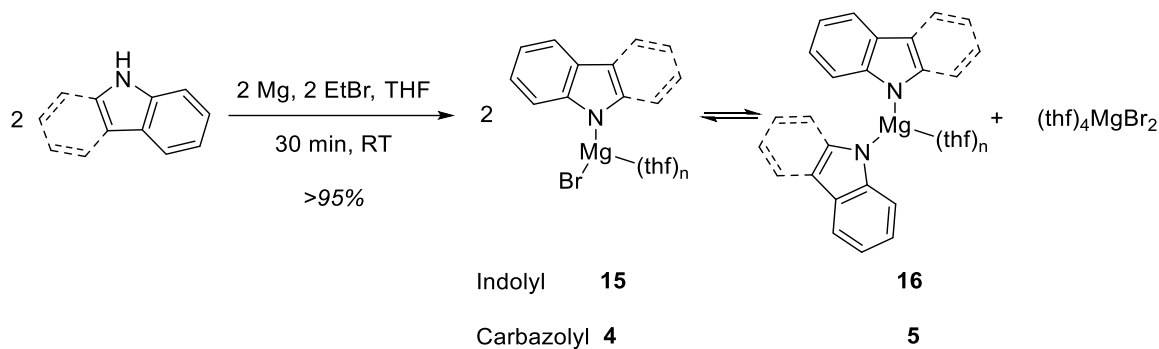


Abbildung 13: Molekülstruktur im Festkörper von [(thf)₃MgBr{N(C₆F₅)₂}] **14**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-Br1 252.13(7), Mg1-N1 212.89(19) Mg1-O1 210.58(17), Mg1-O2 210.55(17), Mg1-O3 205.77(17), Mg1-F1 228.61(14), C2-F1 136.8(2), C-F(av., ohne C2-F1) 134.7, O1-Mg1-O2 83.74(7), O3-Mg1-O2 82.66(7).

6 Ergebnisse und Diskussion

Benzannelierte-Magnesium-amid-Verbindungen

In Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Ulm (ZSW Ulm) wurde die Eignung der, mittels *iGMM* hergestellten, Magnesiumamid-Lösungen als Elektrolyt in Magnesium-Sauerstoff-Zellen untersucht. Neben $[(D)_nMg(Br)(hmds)]$ -Lösungen^[83] erwiesen sich $[(D)_nMg(Br)(Carb)]$ und $[(D)_nMg(Br)(Ind)]$ als vielversprechende Kandidaten mit einem neuartigen Ligandensystem.

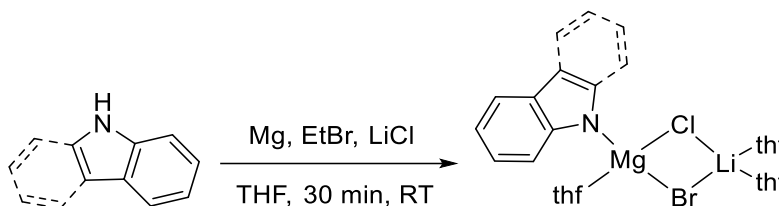


Schema 21: Synthese und SCHLENK-analoges Gleichgewicht von $[(thf)_3Mg(Br)(Carb)]$ **4** und $[(thf)_nMg(Br)(Ind)]$ **14**.

Die Synthese der beiden Amide gelang in sehr guten Ausbeuten (>95%) mittels *iGMM*. Carbazolylmagnesiumbromid fiel bei Vorhandensein von Kristallisationskeimen nach der Reaktion quantitativ aus der Lösung aus und ist anschließend auch unter Erwärmen nur sehr gering in THF löslich (Schema 21). Im kristallinen Niederschlag befanden sich Kristalle, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Es wurde eine Verbindung mit der Zusammensetzung $[(thf)_3Mg(Br)(Carb)]$ **4** nachgewiesen, welche auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen verifiziert wurde.^[110] Die geringe Löslichkeit in THF erforderte ein sehr sauberes Arbeiten, um ein Auskristallisieren des Reaktionsproduktes aus der Reaktionslösung zu verhindern. Für die Anwendung als Elektrolyt sind Löslichkeiten von >1 M Voraussetzung. Gelingt die Synthese von 1 M-Lösungen ohne Kristallisationskeime, so waren diese Lösungen über mehrere Wochen bei Raumtemperatur lagerstabil und konnten elektrochemisch untersucht werden. Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurden Additive untersucht. Lithiumchlorid zeigte hierbei den stärksten Einfluss. Nach Zugabe von 1 Äquiv. zu Beginn der Reaktion wurde im Reaktionsverlauf eine grüne fluoreszierende Lösung erhalten,

6 Ergebnisse und Diskussion

welche auch in hohen Konzentrationen nicht zur Kristallisation neigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein Öl erhalten, welches auch in *n*-Pentan gut löslich ist. Da nach einer Vielzahl von Kristallisationsversuchen keine Kristalle erhalten wurden, wurde die Lösungsstruktur mittels ECC-DOSY bestimmt. Es wurde eine Verbindung mit einer molaren Masse von 539 g/mol bestimmt, welche $[(\text{thf})(\text{Carb})\text{Mg}-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17** ($\Delta = 2 \%$) zugeordnet werden konnte (Schema 22).^[120]

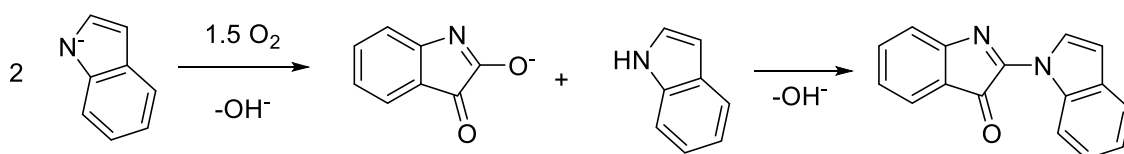


Schema 22: Umsetzung von Carbazol bzw. Indol mittels *iGMM* unter Zusatz von einem Äquiv. LiCl.

Die erhaltene Struktur in Lösung entspricht der bekannten Struktur von Turbo-HAUSER-Basen des Typs $[(\text{thf})(\text{R}_2\text{N})\text{Mg}-\mu-\text{Cl}_2-\text{Li}(\text{thf})_2]$ ($\text{R}_2\text{N} = (\text{iPr})_2\text{N}^{[121]}$, $\text{tmp}^{[122]}$). Analoge Umsetzungen von Indol mit Magnesium liefern in guten Ausbeuten (83%) $[(\text{thf})_4\text{Mg}(\text{Br})(\text{Ind})]$ **15**. Während bei $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4** in Lösung ein ausgeprägtes SCHLENK-Gleichgewicht unter Bildung von zwei Signalsätzen im ^1H -NMR vorliegt, so ist bei der analogen Indolyl-Spezies nur ein Signalsatz vorhanden (Schema 21). Mittels ECC-DOSY wird für diese Spezies eine molare Masse von 541 g/mol bestimmt, was zur Verbindung $[[\text{D}_8]\text{thf}]_4\text{Mg}(\text{Br})(\text{Ind})]$ **15'** zuzuordnen ist. Die homoleptische Verbindung $[[\text{D}_8]\text{thf}]_4\text{Mg}(\text{Ind})_2]$ **16'** weist mit einer molaren Masse von 577 g/mol eine Abweichung von 7% auf, was im Fehlerbereich der Methode liegt, sodass keine sichere Aussage möglich ist. Ein weiteres Indiz auf eine starke Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der heteroleptischen Spezies ist jedoch die geringe Intensität des $[(\text{thf})_4\text{MgBr}_2]$ -Signals im ^{25}Mg -NMR im Vergleich zu Proben von $[(\text{thf})_4\text{MgBr}_2]$. Ein ^{25}Mg -NMR der Indolyl- und Carbazolyl-Verbindungen war auch bei hohen Konzentrationen nicht messbar. Durch das große Quadrupolmoment des benachbarten ^{14}N -Kerns relaxieren die ^{25}Mg -Kerne noch schneller, sodass sich die Relaxationszeiten so stark verkürzen, dass eine Detektion nicht möglich ist. Aufgrund des überraschenden Verhaltens von $[(\text{thf})_4\text{Mg}(\text{Br})(\text{Ind})]$ **15** in Lösung wurde es auch als potentieller Elektrolyt für Magnesium-Sauerstoff-Batterien untersucht. Es

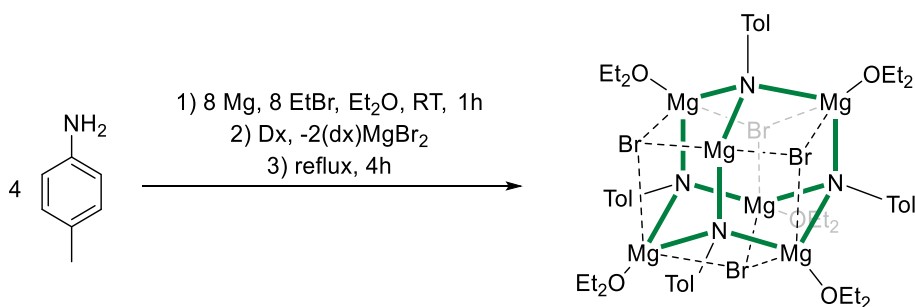
6 Ergebnisse und Diskussion

konnten sehr gute elektrochemische Parameter in Hinblick auf Zyklenstabilität und Kapazität erzielt werden.^[120] Optimierungsbedarf besteht bei der Oxidationsstabilität. Indol ist durch die reaktiven Positionen 2 und 3 nicht der ideale Ligand und die Stabilität kann durch gezieltes Ligandendesign verbessert werden. Die hohe Reaktivität dieser Positionen wurde auch deutlich, als die Kooperationspartner am ZSW Ulm die Elektrolytlösung einer O₂/N₂-Atmosphäre aussetzten. Es wurde nach wenigen Minuten eine Farbänderung von farblos nach tiefviolett beobachtet. Durch gezielte Oxidation und anschließende Auftrennung der Reaktionsprodukte konnte 3*H*-[1',2-Bisindol]-3-on als Hauptprodukt identifiziert werden (Schema 23).^[120]



Schema 23: Oxidation von [(thf)₄Mg(Br)(Ind)] **15** in THF Lösung zu 3*H*-[1',2-Bisindol]-3-on mit postuliertem Intermediat. Als Gegenion liegt ein Magnesium-Kation mit einem weiteren Liganden (Br, Indolyl) vor.

Magnesiumimide



Schema 24: Synthese des hexameren Magnesium-*p*-toluidinylimids **18** aus *p*-Toluidin mittels *iGMM*.

Am Beispiel der Umsetzung von *p*-Toluidin wurde die Möglichkeit untersucht, Magnesiumimide mittels *iGMM* zu synthetisieren. Die Reaktion einer 1:1:1-Mischung von Magnesium, Ethylbromid und *p*-Toluidin in Et₂O verläuft stürmisch unter Gasentwicklung und ist nach 30 min beendet. Direkt nach der Reaktion kann mittels ¹H-NMR-Spektroskopie eine 1:1-Mischung von [(thf)₄Mg(Br)(Et)] und [(thf)_xMg(Br)(HN-*p*-Tol)] nachgewiesen werden. Durch Zugabe von 1 Äquiv. 1,4-Dioxan wurde Magnesiumbromid gefällt und abgetrennt. Nach anschließendem Erhitzen zum Rückfluss

6 Ergebnisse und Diskussion

wurde im ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich das Imid **18** nachgewiesen (Abbildung 14, Schema 24). Zudem wurde nun ein ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen geringerer Linienbreite erhalten als während des Reaktionsverlaufs, was auf ein schnelles dynamisches Gleichgewicht der Anilid-Spezies schließen lässt (Abb. 14).

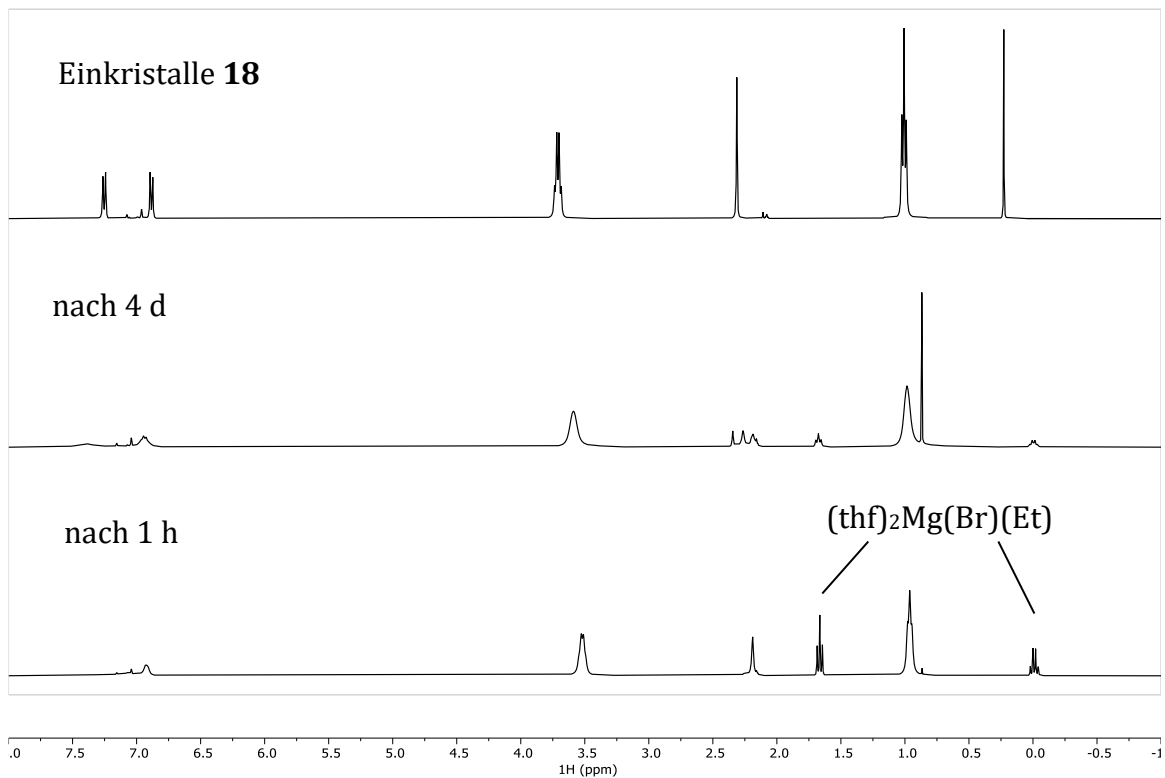


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von Imid **18** direkt nach der *iGMM* (unten), nach 4 d bei Raumtemperatur (Mitte) und von gelösten Einkristallen (oben, + $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$).

6 Ergebnisse und Diskussion

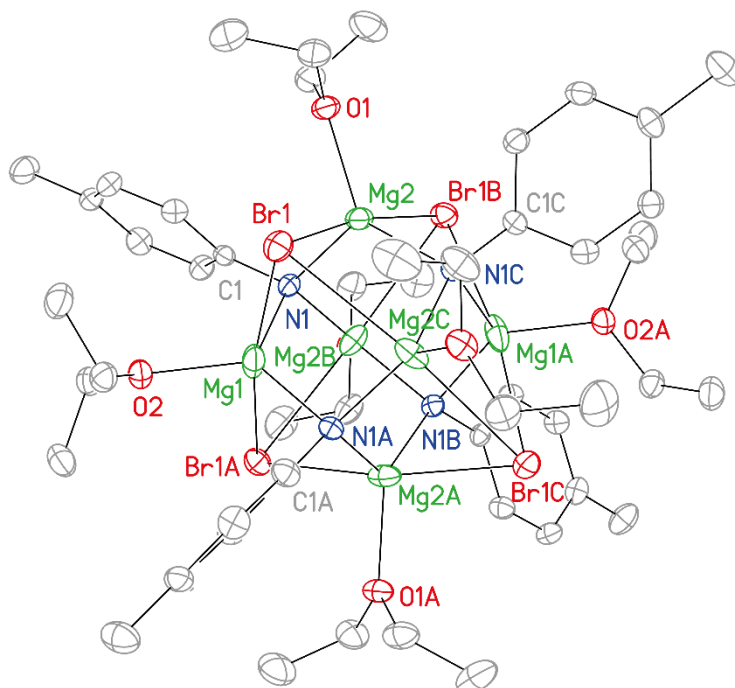


Abbildung 15: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ **18**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-N1: 202.9(3), Mg2-N1: 203.6(3), Mg1-O2: 201.1(3), Mg2-O1: 204.7(2), Mg1-Br1: 296.80(3), Mg2-Br1: 288.25(13), C1-N1: 139.6(3), O2-Mg1-N1: 119.90(8), O2-Mg1-Br1: 94.77(3), N1-Mg1-O1: 90.76(7), N1-C1-Mg1: 46.54(14).

Aus der farblosen Lösung konnten Kristalle gezüchtet werden, welche für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 15 dargestellt. Das Magnesiumimid kristallisiert in einem Heterokubansystem mit einem Mg:Br-Verhältnis von 3:2. Das zentrale Strukturgerüst der Molekülstruktur (Abb. 16) wird durch ein Oktaeder aus Magnesium-Ionen gebildet, die über den Dreiecksflächen abwechselnd mit Br- und $[\text{N-}p\text{-Tol}]^{2-}$ -Ionen überkappt sind. Eine analoge Struktur ist ausgehend von Anilin von POWER literaturbekannt.^[123] Das halogenidfreie Magnesiumimid $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{NPh})]_6$ ist ausgehend von MgEt_2 und Anilin zugänglich und kristallisiert ebenfalls mit einem Mg_6 -Oktaeder als zentrales Strukturelement, wobei die Dreiecksflächen von je einem PhN-Dianion überkappt sind.^[124] Durch die kurze Mg-N-Bindung (207.1-209.4 pm) wird der zentrale Mg_6 -Oktaeder verzerrt, sodass mit

6 Ergebnisse und Diskussion

den Dianionen ein Prisma als zentrales Strukturelement entsteht. Dadurch resultieren zwei unterschiedliche Mg-N-Mg-Winkel von durchschnittlich $116,9^\circ$ in der Ebene und $85,7^\circ$ zur zweiten Ebene. Im Imid **18** wird ein Winkel von 106° gefunden, was nahe am idealen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ ist. Der Winkel im Anilin-Derivat ist vergleichbar (Tabelle 9). Der Vergleich der zwei bromidhaltigen Verbindungen zeigt überraschend, trotz der strukturellen Ähnlichkeit, signifikante Unterschiede. So ist die N-C-Bindungslänge für Imid **18** um 7 pm kürzer, was auf eine stärkere CN-Bindung schließen lässt. Die Bindung wird im Vergleich zum unsubstituierten Imid **18** durch den +I-Effekt der *p*-Methylgruppe gestärkt. Die Mg-Br-Bindungslängen weisen in Imid **18** eine geringere Abweichung zum Mittelwert auf, was auf eine bessere Zentrierung über der Dreiecksfläche hindeutet. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Packungseffekt.

Nachdem die Struktur im Festkörper bestimmt wurde, stellte sich die Frage, ob in Lösung auch eine Heterokubanstruktur vorliegt oder diese in niedermolekulare Fragmente aufgebrochen wird. Zur Klärung dieser Frage wurden ECC-DOSY-Experimente mit $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ als internen Standard in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ durchgeführt. Es wurde eine molare Masse von 1015 g/mol bestimmt. Diese Masse legt das Vorliegen der Heterokubanstruktur in Lösung nahe (MG:1086 g/mol, $\Delta = 7\%$). Im ^{15}N -NMR-Spektrum wird für das Imid **18** ein Signal bei 108 ppm beobachtet, *p*-Toluidin zeigt ein Signal bei 59,4 ppm.

Es wurde auch versucht, Dipp-NH₂ mittels *iGMM* in ein Magnesiumimid zu überführen. Die Reaktion blieb jedoch auf der Amid-Stufe stehen, konnte auch nach mehrtägigem Erhitzen zum Rückfluss in Toluol nicht vervollständigt werden und verläuft trotz weiterer basischer Bedingungen überraschend selektiv.

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungsparameter von Magnesiumimiden.

| | $[(Et_2O)_6Mg_6(Br)_4(NTol)_4]$ 18 | $[(Et_2O)_6Mg_6(Br)_4(NPh)_4]$ | $[(thf)Mg(NPh)]_6$ |
|----------|---|--------------------------------|--------------------|
| Mg-N | 202.9, 204.1(3) | 203.0-205.5 | 202.2(5)-210.3(5) |
| Mg-Br | 288.25(3)-296.81(3) | 276.1-333.7 | - |
| Mg-O | 201.1(3), 204.7(2) | 199.6-204.2 | 201.2(5)-202.5(5) |
| N-C | 139.6(3) | 146.5 | 139.7(8)-173.3(8) |
| Mg-N-Mg | 106.04(12), 106.53(11) | 102.38-108.37 | 85.7, 116.9 |
| N-Mg-O | 111.46(10), 119.90(8) | 118.30-125.46 | 114.0 |
| Mg-Br-Mg | 65.02(3)-68.57(3) | 65.42-68.46 | - |
| Lit | | [123] | [124] |

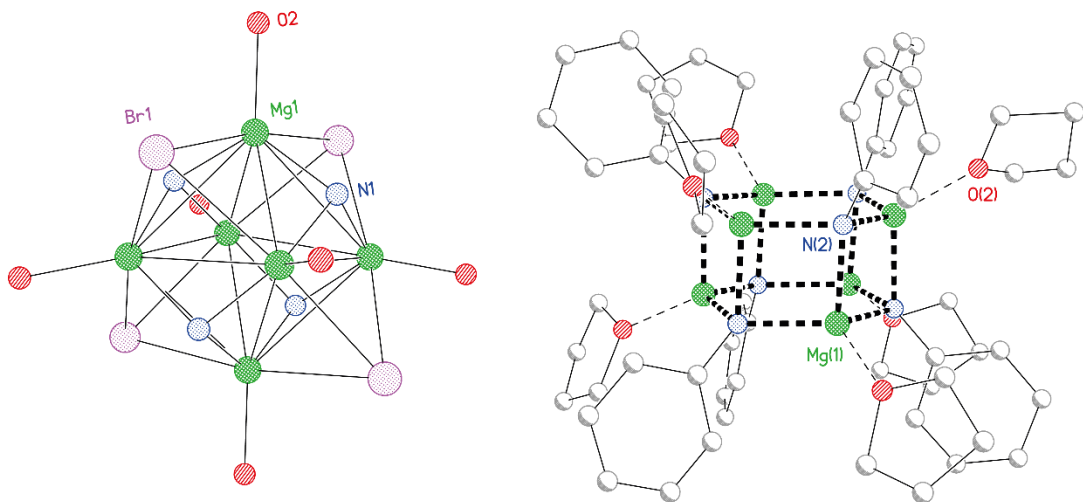


Abbildung 16: Zentrales Mg_6 -Strukturgerüst der Mg-Imid-Spezies $[(Et_2O)_6Mg_6(NTol)_4(Br)_4]$ **18** (links) und Molekülstruktur des Magnesiumimids $[(thf)Mg(NPh)]_6$ ^[124] (rechts).

6.3 Aktivierung von Calcium – Erweiterung des Methodenportfolios

Reaktionen in flüssigem Ammoniak

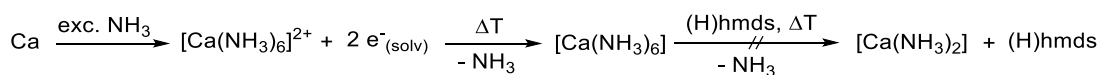
Neben der *iGMM* wurden weitere Methoden untersucht, die potentiell einen einfachen und effizienten Zugang zu metallorganischen Calciumverbindungen liefern. Die ideale Reaktion bildet hierbei die Synthese ausgehend von elementarem Calcium mit dem Substrat(H) unter Bildung von elementarem Wasserstoff. Diese „Direktmetallierung“ ist bislang nur für sehr acide Verbindungen wie $\text{Ca}(\text{tfsi})_2$ oder $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1**^[125] beschrieben. Umsetzung von elementarem Calcium und aktiviertem Calcium mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen oder Silylaminen lieferte hingegen keinen Umsatz. Auch nach mehrtägigem Erhitzen zum Rückfluss konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Nachfolgend wurde untersucht, ob Umsetzungen unter Zugabe eines Katalysators oder in einem anderen Reaktionsmedium möglich sind.

Ein reaktives Reaktionsmedium bildet Ammoniak, welches in der Lage ist, Calciummetall zu lösen. Lösungen von s-Blockmetallen in flüssigem Ammoniak wurden von WEYL im Jahre 1863 erstmals beschrieben.^[126] In den Folgejahren wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um den Zustand von solvatisierten Elektronen besser zu beschreiben. Im Zuge dessen wurden zahlreiche wertvolle Daten über physikochemische Eigenschaften, wie Löslichkeiten oder Leitfähigkeiten bestimmt.^[127] Die Beständigkeit der Lösungen nimmt bei Raumtemperatur im Bombenrohr innerhalb der Hauptgruppe ab (Mg 1 a^[128], Ca 1-10 d^[129], Sr <10 min^[130]). Calcium-Lösungen sind jedoch hinreichend stabil, weshalb diese auch für BIRCH-Reduktionen und andere stöchiometrische Umsetzungen genutzt werden.^[131] Die Struktur der Addukte wurde für alle Erdalkalimetalle mit $\text{Ae}(\text{NH}_3)_6$ bestimmt. Für die Reaktionsführung in organischen Lösungsmittel-/Ammoniakgemischen ist die Dichte der gesättigten ammoniakalischen Metalllösungen von Bedeutung. Calcium weist mit 0.651 g/cm^3 eine sehr geringe Dichte auf, weshalb die Calciumlösungen und -bronzen an der Lösungsmitteloberfläche schwimmen und eine gute Durchmischung des

6 Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsgemisches erschweren.^[132] Die Sättigungskonzentration wurde mit 7 mol NH₃/g Ca bestimmt, was einer Konzentration von 1/6 mol/L Ca entspricht.^[133]

In dieser Lösung können einige Substrate (Cp(H)-Derivate, Amidinate, ...)^[57, 134] metalliert werden. Bei der Zugabe von (H)hm₂s zu den tiefblauen Calciumlösungen ist keine Reaktion im Temperaturbereich -60 bis -33 °C zu beobachten. Bei -33 °C beginnt der Ammoniak zu siedeln und mit steigender Temperatur setzt die Bildung eines farblosen Niederschlags ein. Nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet. Untersuchungen des farblosen, stark hygroskopischen und hydrolyseempfindlichen Feststoffs zeigten eine sehr schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eine Zersetzung in Wasser unter Bildung von Ammoniak. Auch im ²⁹Si-NMR-Spektrum sind keine Signale für deprotoniertes (H)hm₂s identifizierbar, was auf die Bildung von Ca(NH₂)₂ schließen lässt (Schema 25). Ca(NH₂)₂ sollte aufgrund der Basenstärke (pK_A(NH₃) = 41 ; pK_A{(H)hm₂s} = 30)^[135] in der Lage sein (H)hm₂s zu deprotonieren, die sehr geringe Löslichkeit verhindert jedoch die Deprotonierung. Auch ein mehrtägiges Erhitzen zum Rückfluss führt zu keiner Deprotonierung von (H)hm₂s.



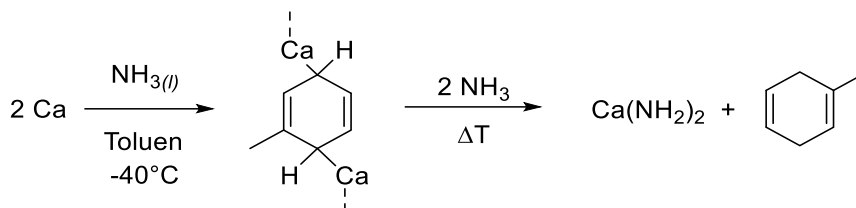
Schema 25: Reaktionsverlauf beim Lösen von Calciummetall in flüssigem Ammoniak und anschließendes Erwärmen auf >-33 °C in Anwesenheit von (H)hm₂s.

Im Rahmen meiner Masterarbeit wurden bereits Umsetzungen im Autoklaven unter Zugabe katalytischer Mengen an d-Block-Metalloxid untersucht, wobei jeweils Ca(NH₂)₂ in quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.^[136] In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde Natrium (5 mol%) mit dem Ziel zugesetzt, eine besser lösliche heterobimetallische Spezies zu bilden. Nach der Umsetzung in flüssigem Ammoniak wurde ein Umsatz von 5% hm₂s gefunden, was der zugesetzten stöchiometrischen Menge an Natrium entsprach.

Eine bekannte Namensreaktion in flüssigem Ammoniak ist die BIRCH-Reduktion. In dieser Reaktion werden Aromaten mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak und Ethanol zu Dienen reduziert. Als Alkalimetall wird meistens Lithium oder Natrium

6 Ergebnisse und Diskussion

verwendet, jedoch sind auch einige Beispiele für das Erdalkalimetall Calcium^[131, 137] bekannt. Als Nebenprodukt werden hierbei (Erd-)Alkalimetallalkoxide gebildet. In Analogie zu dieser Reaktion wurde die Möglichkeit untersucht, statt Alkoholen Amine einzusetzen, um so Calciumamide als Produkt zu erhalten (Schema 26). In der Reaktion mit Toluol wurde nach Auftauen auf Raumtemperatur und mehrstündigem Rühren ausschließlich $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ und 1-Methylcyclohexa-1,4-dien isoliert.

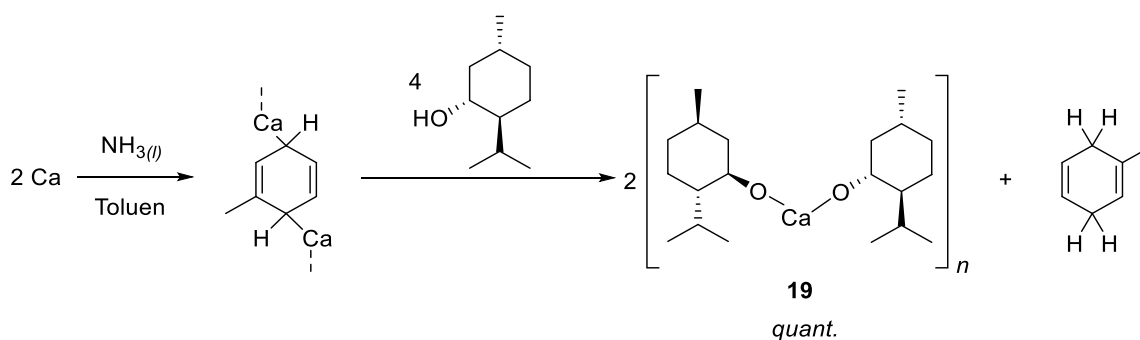


Schema 26: BIRCH-Reduktion von Toluol mit Calcium in flüssigem Ammoniak/(H)hmds.

Mit den einfachen Aminen Methylamin/Ethylendiamin ist ein System literaturbeschrieben, was zur Bildung eines Calciumamids unter BIRCH-analogen Bedingungen führen muss.^[137a] Die kurzkettigen Alkylamide sind aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für präparative und katalytische Umsetzungen ungeeignet. Blickt man auf weitere wichtige Verbindungsklassen, so nehmen die Alkoholate hier eine wichtige Rolle ein. KO^tBu oder NaOMe sind zwei wichtige Vertreter aus dieser Substanzklasse. Erdalkalimetallalkoholate sind weitestgehend unbeschrieben, was mit der geringen Löslichkeit der Alkylalkoholate (O^tBu , OMe , ...) zu begründen ist. Für sterisch anspruchsvolle Phenole wie 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol sind Phenolate mit Erdalkalimetallen ($\text{Mg}^{[138]}$, $\text{Ca}^{[138b]}$) bekannt.

Über die BIRCH-Reaktion wurden beispielhaft zwei Calciumalkoholate in quantitativen Ausbeuten hergestellt. Die Reaktion zu Calcium{(S)-mentholat} **19** und Calcium-*tert*-butanolat **20** erfolgte hierbei im Autoklaven bei 5 bar und Raumtemperatur für 17 h (Schema 27). Nach Entfernen aller Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurden die Alkoholate in quantitativen Ausbeuten erhalten.

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 27: Synthese von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$ **19** ausgehend von Calcium und Menthol in flüssigem Ammoniak.

$[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$ **19** ist in Toluol mäßig löslich, während $[\text{Ca}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_n$ **20** sehr schlecht löslich ist. Die schlechte Löslichkeit von $[\text{Ca}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_n$ **20** in organischen Lösungsmitteln wird bei der Synthese von $[(\text{thf})_4\text{CaPh}_2]$ ausgehend von $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Ph})\text{I}]$ ausgenutzt.^[139]

Das so erhaltene Calciumalkoholat wurde versucht, mittels einer LOCHMANN-SCHLOSSER-analogen Reaktion in Dibenzylcalcium zu überführen. Es wurde $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$ **19** mit *n*-BuLi in Toluol umgesetzt. Die bei Raumtemperatur farblose Suspension zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrere Signale für Butylgruppen (Abbildung 17+18), was auf eine Interaktion zwischen dem Calciumalkoholat und *n*-BuLi schließen lässt. Es kann sich dabei um einen Austausch unter Bildung einer Calcium-Butyl-Spezies handeln, ebenso um ein Aufbrechen des $[\text{BuLi}]_6$ -Oktaeders unter Ausbildung kleinerer Aggregate oder heterobimetallischer Verbindungen. Anhand der erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten kann hierüber keine Aussage getroffen werden. Wird das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt, so tritt eine Rotfärbung der Lösung ein, was auf die Bildung eines Anions mit delokalierter negativer Ladung schließen lässt. Entgegen der Erwartung konnte NMR-spektroskopisch keine Ca-Benzyl-Spezies nachgewiesen werden (Schema 17). Es wurden drei $^1\text{H-NMR}$ -Signale mit auffälligem Kopplungsmuster im olefinischen Bereich (5.52 (ddt), 4.72 (dq), 4.66 (dt) ppm), welche auf ein Doppelbindungssystem mit drei olefinischen Protonen und benachbarten CH_n -Gruppen schließen lässt. Mittels Analyse der Kopplungsmuster und Vergleich mit Inkrementsystemen kann das Dianion von 2-Isopropyl-5-

6 Ergebnisse und Diskussion

methylcyclohexa-1,3-dien sowie 5-Isopropyl-2-methylcyclohexa-1,3-dien (Phellandren) abgeleitet werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

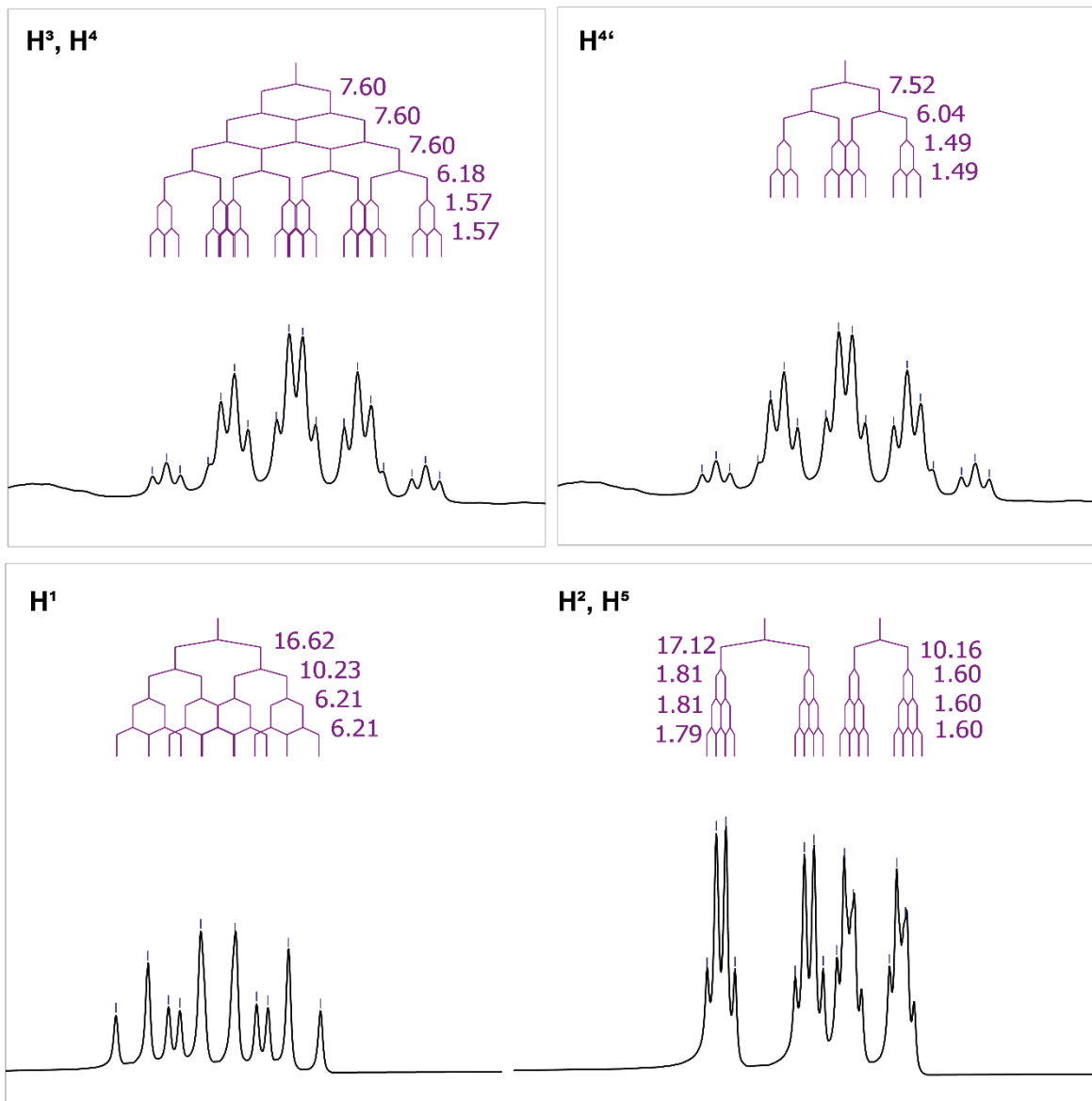
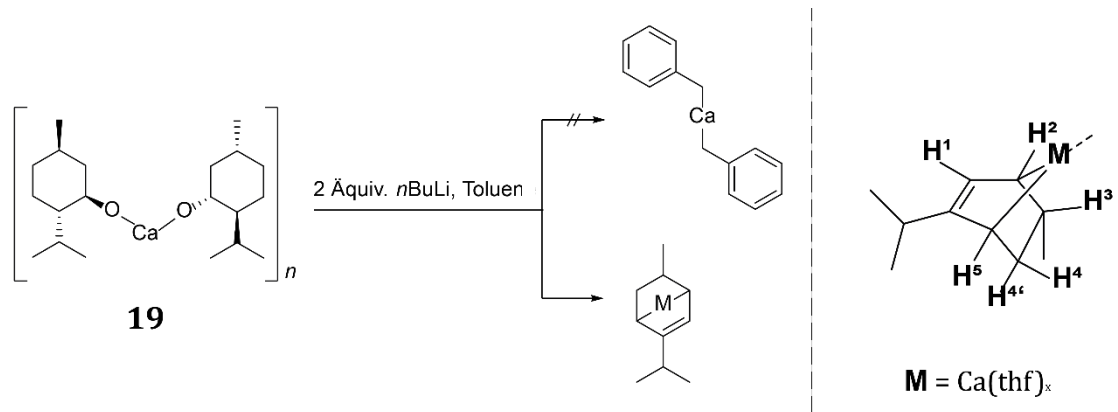


Abbildung 17: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}]_n$ **19** mit $n\text{-BuLi}$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ und Zuordnung der Signale zu den Protonen (Farbcode) (Multipletts nicht vollständig aufgelöst, angenommene Zuordnung entsprechend Nummerierung Strukturformel).

6 Ergebnisse und Diskussion

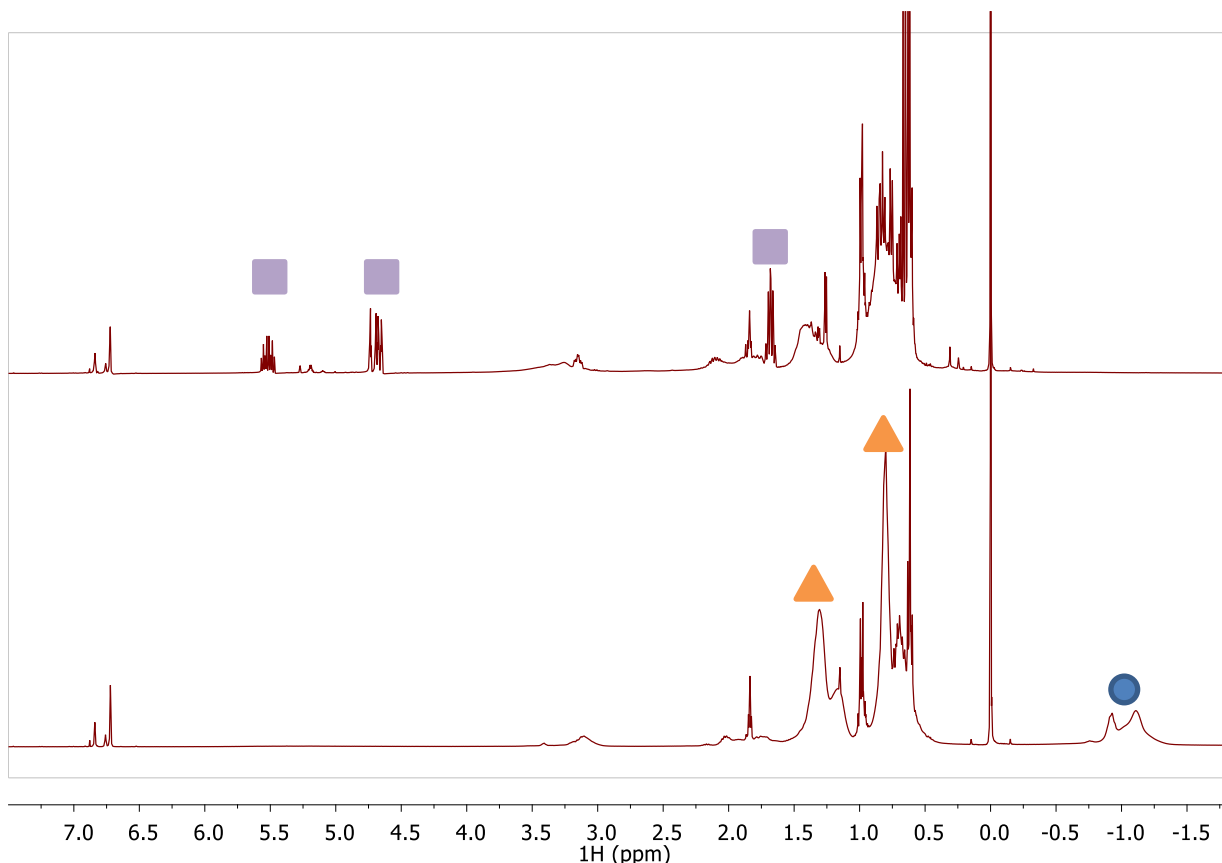


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) aus der Reaktionslösung von $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$ **19** mit $n\text{-BuLi}$ in Toluol vor Erhitzen (unten) und nach Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ (oben). Blau – $n\text{-BuLi}$ -Spezies, gelb – $[\text{Ca}\{(-)\text{-mentholat}\}_2]_n$, violett – Reaktionsprodukt.

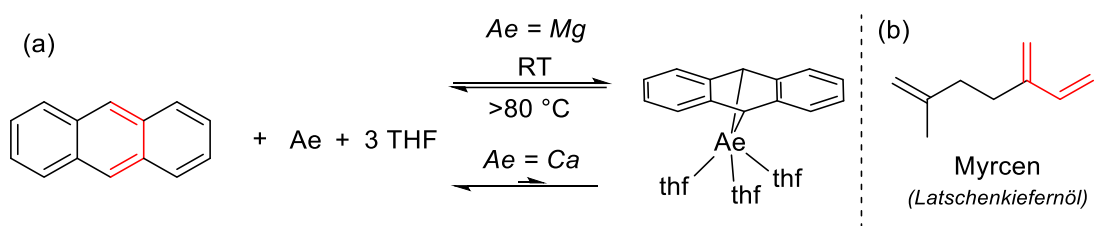
Aktivierung von Ca^0

Die Aktivierung von Calciummetall durch Lösen in flüssigem Ammoniak und anschließendem Verdampfen des Ammoniaks ist von unserer Arbeitsgruppe etabliert worden. ^[16-17, 131, 140] Das erhaltene feine Calciumpulver eignet sich sehr gut für die Direktsynthese von Calcium-Aryl-Verbindungen. ^[17a, 17b, 20] Diese Methode lässt sich auch bedingt auf die Synthese von aktiviertem Sr- und Ba-Pulvern anwenden, wobei jedoch auch die entsprechenden Amide als Verunreinigung gebildet werden. Generell sind neben dieser Methode auch noch weitere Methoden zur Herstellung aktivierter Metalle bekannt:

BOGDANOVIC entwickelte in den 1980ern eine Methode zur Darstellung einer löslichen Mg^0 -Verbindung. ^[141] Dazu setzte er elementares Magnesium mit Anthracen um. Es

6 Ergebnisse und Diskussion

fiel ein oranges Produkt aus, welches später als $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Anthr})]$ identifiziert werden konnte. Dieses Produkt zersetzt sich bei Erhitzen auf über $80\text{ }^\circ\text{C}$ zu feinst verteiltem Mg^0 und Anthracen. Diese Reaktion ([4+1]-Cycloaddition) ist in Analogie mit der DIELS-ALDER-(4+2-Cycloaddition) und Retro-DIELS-ALDER-Reaktion in der organischen Chemie zu sehen. Da bei der Synthese von BOGDANOVIC-Magnesium intermediär auch die Farben der Anthracenradikalanionen bzw. -diradikalanionen zu beobachten sind, ist von einem mehrstufigen Mechanismus auszugehen, während für die DIELS-ALDER-Reaktion ein konzertierter Mechanismus angenommen wird. Analoge Reaktionen mit Calcium sind nicht bekannt. Werden Calciumgranalien mit Anthracen in THF umgesetzt, so ist auch nach mehrtägigem Rühren und leichtem Erwärmen keine Reaktion zu beobachten. Die Zugabe von katalytischen Mengen EtBr führt zu keiner Reaktion. Wird jedoch mit Ammoniak aktiviertes Calcium mit 5% Ethylbromid und Anthracen umgesetzt, so ist nach 2 d eine Veränderung der Morphologie des schwarzen Feststoffes zu beobachten. Dieser ist unlöslich in THF und Toluol und reagiert mit Wasser nur sehr langsam. Nach Hydrolyse sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Spuren von Anthracen nachweisbar.



Schema 28: Bildung und Freisetzung aktiver Metallpulver mittels BOGDANOVIC-Methode (a) und Strukturformel von Myrcen (b).

Die Umsetzung von (H)hmds mit dem so erhaltenen Ca^* misslingt und es wird auch nach Erhitzen zum Rückfluss kein Umsatz detektiert. Da Calcium einen, im Vergleich zu Magnesium, größeren Ionenradius aufweist und die Ca-C-Bindung ionischer ist, ist von einer geringeren thermischen Stabilität einer Verbindung des Typs $[(\text{thf})_n\text{Ca}(\text{Anthr})]$ auszugehen. Es ist dadurch möglich, dass die intermediär gebildete Metall-Dien-Verbindung bereits bei Raumtemperatur wieder die Rückreaktion zu Calciumpulver und Anthracen zeigt (Schema 28). Wird Anthracen durch den Naturstoff Myrcen (Hauptbestandteil des Latschenkiefernöls) substituiert, so findet keine

6 Ergebnisse und Diskussion

Reaktion mit elementarem Calcium statt, auch nach Addition von Aktivierungsreagenzien wie PhI, I₂ oder 1,2-Dibromethan findet keine Reaktion statt. Für Magnesium sind zahlreiche Additionsprodukte an alkylische Diene bekannt. So ist [(thf)₂Mg(Butadien)] seit den 1980er Jahren eine breit eingesetzte Vorstufe zur Synthese von Butadien-d/f-Blockmetallkomplexen (u.a.^[142]). Für Calcium ist mit 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylbuta-1,3-dien eine stabile Verbindung bekannt.^[143] Über die Freisetzung von elementarem Calcium bei erhöhten Temperaturen wird keine Aussage getroffen.

Eine weitere Methode zur Synthese von Metallpulvern ist die RIEKE-Methode, welche für eine Vielzahl von Metallen anwendbar ist.^[13c] Hierbei wird das Metallhalogenid mit einem geeigneten Reduktionsmittel zum Metall reduziert. Nach dieser Methode präpariertes Magnesium ist an der Luft pyrophor und reagiert auch mit sterisch anspruchsvollen Aryl(Alkyl)-halogeniden bzw. bei tiefen Temperaturen.^[8d] Als Reduktionsmittel wird oft LiNaph eingesetzt. Die Umsetzung von Calciumiodid mit Lithiumnaphthalid ergibt einen feinen schwarzen Feststoff. Dieser ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und reagiert verhalten mit Wasser. Nach der Hydrolyse ist NMR-spektroskopisch nur Naphthalen nachweisbar. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Ca⁰-Naphthalen-Spezies. Diese reagiert mit (H)hmds auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur und nach mehrstündigem Erhitzen zum Sieden nicht. Mit Phenyliodid zeigt es hingegen eine sehr schnelle Reaktion unter Bildung der entsprechenden GRIGNARD-Verbindung.

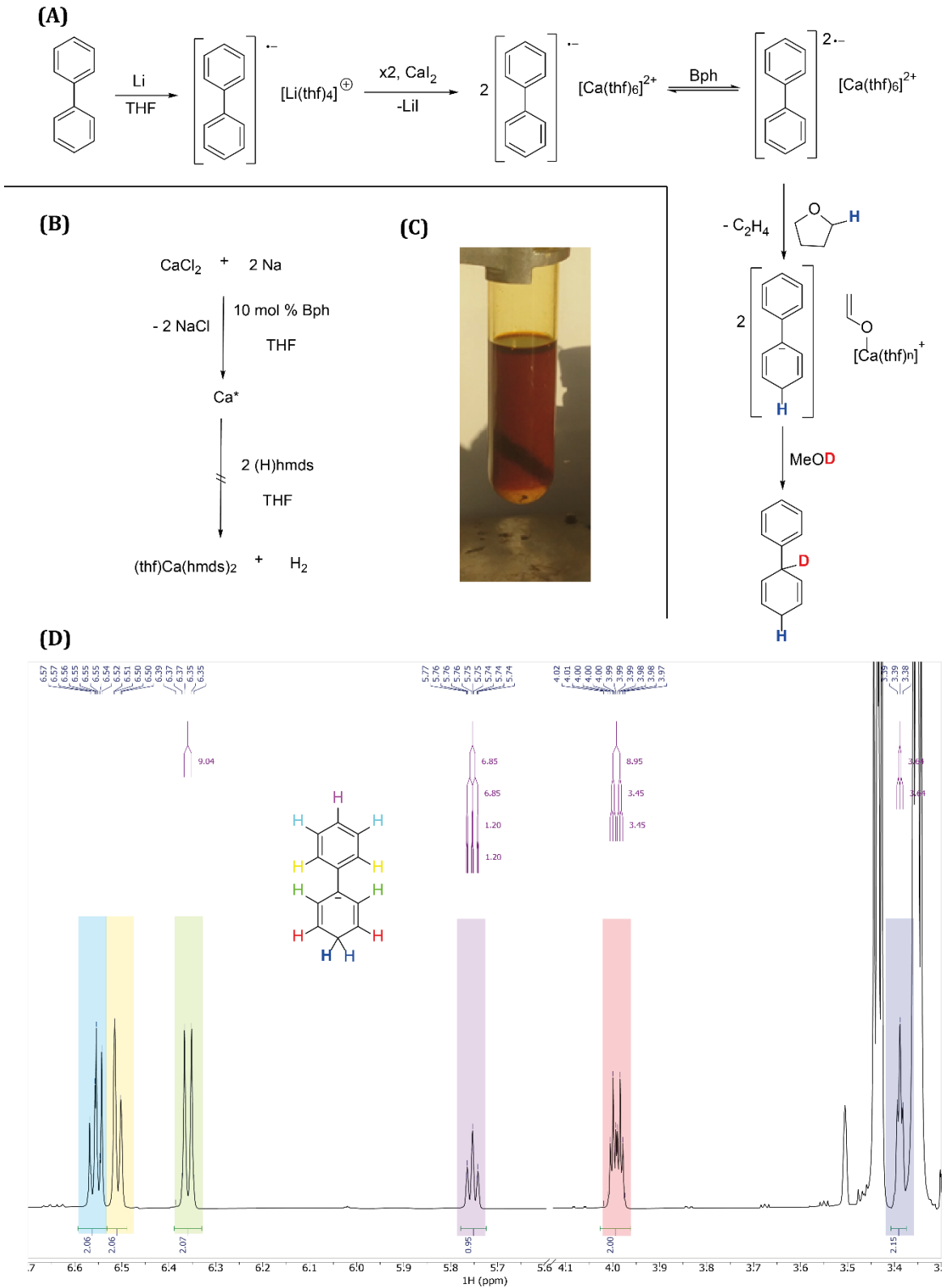
RIEKE beschreibt die Bildung des schwarzen Niederschlags und nutzt statt Naphthalen Biphenyl. Mit Lithiumbiphenylid-Lösung lässt sich Calciumiodid zu einer bei tiefen Temperaturen <-40 °C tiefgrünen Lösung umsetzen. Diese Lösung lässt sich mit einer Vielzahl von Alkyl- und Arylhalogeniden zu den entsprechenden GRIGNARD-Reagenzien umsetzen.^[8d] Nun stellt sich die Frage nach der in Lösung vorliegenden Spezies. Da die Insertion in die C-X-Bindung in sehr guten Ausbeuten verläuft, kann nicht von einer Ca(II)-Spezies ausgegangen werden, da es sich beim Einschub um eine oxidative Addition handelt. Es muss also eine niedervalente Ca-Spezies vorliegen. Es wurden in diesem Zuge einige NMR-spektroskopische Untersuchungen der grünen Lösungen durchgeführt. Dabei wurde Biphenyl nachgewiesen sowie einige stark verbreiterte Signale, welche einem Biphenyl-Radikalanion zugeschrieben werden können. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur bildete sich eine weitere Spezies, welche stark

6 Ergebnisse und Diskussion

hochfeldverschobene Signale aufweist. Diese Beobachtung deutet auf ein Radikalanion hin. Nach 2 d bei Raumtemperatur bildete sich neben den breiten Signalen auch ein zweiter Signalsatz mit scharfen Signalen aus. Diese resonieren für aromatische Protonen stark hochfeldverschoben, was auf ein delokalisiertes Anion hindeutet. Mit Hilfe von 2D-NMR-Methoden und Auswertung des Kopplungsmusters wurde ein 1,4-Dienylanion als Produkt identifiziert. Als mögliche Protonenquelle wird THF angenommen, was zu einem plausiblen Reaktionsweg führt (Schema 29). Durch Zugabe von MeOD konnte anschließend das Deuteriumatom in Benzylposition nachgewiesen werden, was die bevorzugte Lage der anionischen Ladung zeigt. Das Produkt entspricht dem der BIRCH-Reduktion mit einem Äquivalent Na in flüssigem NH_3 .^[144] Für Lithiumbiphenylid ist die Bildung des Dianions beschrieben, weshalb beim Calcium ein analoges Gleichgewicht zwischen Radikalanion und Diradikalanion angenommen werden kann. Das Diradikalanion wird in 3,5-Position lokalisiert sein, weshalb durch Protonenzugabe das reaktivste Anion in 5-Position zuerst reagiert. Diese Beobachtung unterstreicht, dass die RIEKE-Calcium-Lösungen stets frisch bereitet werden müssen und nicht langzeitstabil sind. Zudem wurde bei Lagerung bei Raumtemperatur eine langsame Bildung von Calciumpulver beobachtet.

Weiterhin wurde eine *in situ*-Variante untersucht, indem durch Zugabe einer katalytischen Menge Bph (10 mol%) zu einer $\text{CaCl}_2/2\text{Na}$ -Mischung RIEKE-Calcium gebildet wird. Die Reaktion konnte aber nicht bis zum vollständigen Umsatz geführt werden, da die Natriumbohrfläche durch gebildeten Niederschlag nicht mehr reaktiv war. Es wurde ein Ca^*/NaCl -Gemisch von den Natriumstücken abdekantiert und im Überschuss mit (H)hmds umgesetzt. Hierbei konnte jedoch kein Umsatz mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 29: a) Postulierte Reaktionsfolge in einer RIEKE-Calcium-Lösung, b) Katalytischer Einsatz von Biphenyl in der Synthese von Ca^* , c) Reaktionsgemisch während der Reduktion von Ca_2 , d) Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) einer RIEKE-Calcium-Lösung nach 2 d bei Raumtemperatur. Der Farbcode entspricht der Strukturformel.

6 Ergebnisse und Diskussion

Direktsynthese in etherischen Lösungsmitteln

Die Direktsynthese von Alkyl- und Arylcalciumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln ist die seit der Entdeckung der Substanzklasse genutzte Synthesemethode.^[2, 3b] Sie wurde bis in die 80er Jahre für eine Vielzahl an Verbindungen beschrieben.^[4d, 5, 7] In den letzten Jahrzehnten konnten diese Ergebnisse jedoch nicht reproduziert werden, weshalb die Direktsynthese von z. B. Methylcalciumiodid ausgehend von Methyliodid mit einer Ausbeute von 0% angegeben wird.

Tabelle 10: Synthese von Alkylcalciumiodiden in THF durch Umsetzung von R-X mit Ca/Ca*.

| Nr. | R | Ca | Temp. [°C] | t [h] | Alkalität [%] |
|-----|-----------------|-----|------------|-------|----------------|
| 1 | Me | Ca* | -78 | 2 | 25 |
| 2 | Me | Ca* | -78 | 4 | 21 |
| 3 | Me | Ca* | -78 → -10 | 15 | 12 |
| 4 | Et | Ca* | -78 | 6 | 20 |
| 5 | Et | Ca* | -78 | 3 | 20 |
| 6 | Et | Ca* | -78 | 3 | 8 ^a |
| 7 | Et | Ca | -78 | 3 | 2 |
| 8 | Et | Ca* | -78 → -30 | 4 | 18 |
| 9 | ⁱ Pr | Ca* | RT | 3 | 0 |
| 10 | ⁱ Pr | Ca* | -78 → -30 | 5 | 3 |

Basierend auf diesen gegensätzlichen Beobachtungen und dem im Vergleich zur Salzmetathese und Transmetallierung sehr einfachen Zugangsweg, wurden eigene Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt. Anstelle der Calciumfeilspäne wurde in den meisten Fällen, nach der von WESTERHAUSEN etablierten Methode, aktiviertes Calciumpulver eingesetzt. Überschüssiges Calcium und Calciumhalogenid wurde nach der Reaktion abfiltriert und die Ausbeute mittels GILMAN-Titration eines Aliquots bestimmt. In der Tabelle 10 ist eine Auswahl an Reaktionsbedingungen und -ansätzen aufgeführt. Im Vergleich zu den Literaturbeispielen wurden nur sehr niedrige

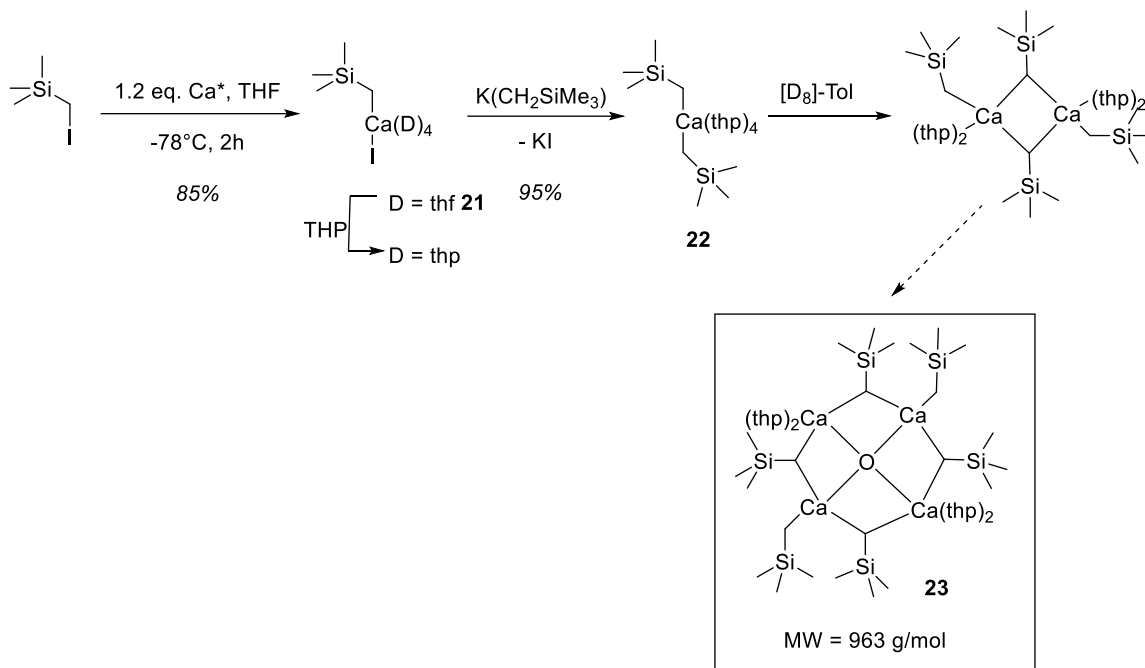
6 Ergebnisse und Diskussion

Ausbeuten (<25%) erhalten. In allen Reaktionsansätzen wurde bei Raumtemperatur ein Teil (<5%) des Alkylhalogenids zugegeben und nachdem eine leichte Graufärbung beobachtet werden konnte, wurde auf die Reaktionstemperatur gekühlt und das restliche Halogenid zugegeben. Es bildete sich in allen Reaktionsansätzen viel Niederschlag, was zuerst auf die Bildung von Calciumhalogenid durch WURTZ-Kupplung zurückgeführt wurde. Da Dimethylcalcium als polymere Substanz identifiziert wurde^[33], sollte durch Umsetzung eines nicht aufgearbeiteten Reaktionsansatzes mit Benzaldehyd nachgewiesen werden, ob im Niederschlag Alkylcalciumspezies vorhanden sind. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis Benzaldehyd:1-Phenyl-1-propanol bestimmt. Es wurden stark schwankende Ergebnisse (+/- 10%) erhalten, welche im Maximum eine Ausbeute von 46% wiedergeben, was sich den literaturbeschriebenen Daten annähert. Somit liegt ein Teil der Alkylcalcium-Spezies im Niederschlag vor. Eine Trennung mittels Filtration oder Extraktion vom Calciumpulver und Calciumhalogenid erwies sich als unmöglich, was einen breiten Einsatz dieser Methode erschwert. Um eine Abhängigkeit von der Calciumpartikelgröße auszuschließen, wurde die Reaktion, wie von BECKMANN beschrieben, mit frischen Calciumfeilspänen in Et₂O durchgeführt. Die Calciumspäne setzten sich bei Raumtemperatur vollständig um. Die Umsetzung mit Benzaldehyd lieferte eine Ausbeute von 25%. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Direktsynthese von Alkylcalciumverbindungen möglich ist, die Ausbeute schwankt jedoch sehr stark und ist stark von den Parametern Temperatur und der zugegebenen Menge Alkyljodid bei Raumtemperatur abhängig.

Um die Löslichkeit der gebildeten Alkylcalciumspezies zu erhöhen, ist die Verwendung von Substraten mit silylierten Alkylgruppen möglich. Beim Anbringen der Gruppe in α -Position zum Halogenid ist durch den α -Silyleffekt zudem eine Stabilisierung des Carbanions vorhanden. Die von KOCH optimierte Methode zur Synthese von (thf)₄Ca(CH₂SiMe₃)(I) **21** liefert Ausbeuten (in Lösung) von bis zu 78%.^[22] Diese Ausbeuten sind zudem gut reproduzierbar. Um die Bildung einer oligomeren oder polymeren Struktur der homoleptischen Spezies zu untersuchen, wurde diese mittels Salzmetathese dargestellt. Vor der Umsetzung wurde das Lösungsmittel von THF zu THP gewechselt, da die Verbindungen so eine höhere Stabilität in Lösung aufweisen.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die Salzmetathese mit Trimethylsilylmethylkalium liefert die homoleptische Verbindung $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ **22** in sehr guten Ausbeuten (Schema 30).



Schema 30: Synthese und Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)calcium in THP.

Es wurde eine NMR-Probe in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ mit Adamantan als internen Standard präpariert und die molaren Massen der in Lösung vorliegenden Spezies mittels ECC-DOSY bestimmt. Für die Hauptspezies wurde eine molare Masse von 725 g/mol bestimmt, welche gut der dimeren Spezies $[(\text{thp})_2\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]_2$ **22a** zugeordnet werden kann. Das Dimer kann durch verbrückende CH_2SiMe_3 -Gruppen gebildet werden und stellt daher einen plausiblen Strukturvorschlag dar. Bereits nach wenigen Stunden war eine zweite CH_2SiMe_3 -Spezies im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar, welche nach 24 h die Hauptspezies darstellte. Für diese konnte eine molare Masse von 1000 g/mol bestimmt werden, was einer oxozentrierten Spezies zugeordnet werden könnte (Schema 30; Tabelle 11). Die Bildung von Oxospezies **23** ist in der calciumorganischen Chemie beispielsweise als Folgereaktion der Zersetzung bei der Synthese von Phenylcalciumiodid beschrieben. Als Ursprung wird das etherische Lösungsmittel angesehen.^[16]

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11: Auswertung des ECC-DOSYs von $[(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ mit Adamantan als internen Standard (400 MHz, 297 K, $D_{\text{Stand}} = 2,41 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

| | $(\text{thp})_4\text{Ca}(\text{CH}_2\text{TMS})_2$ | $[(\text{thp})_2\text{Ca}(\text{CH}_2\text{TMS})_2]_2$ |
|---|--|--|
| D [m^2/s] | $9,20 \times 10^{-10}$ | $9,20 \times 10^{-10}$ |
| MW (ber.) | 559 g/mol | 774 g/mol |
| MW (gef.) | 725 g/mol | 725 g/mol |
| Abweichung | -30 % | 6 % |

6.4 Calciumanilide

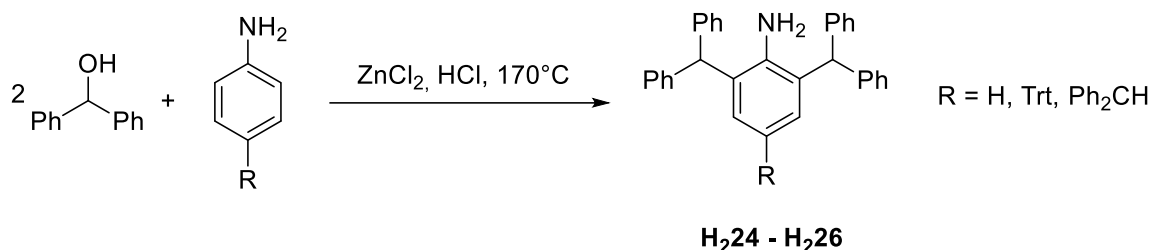
Stickstoffhaltige Liganden zeigen in der Erdalkalimetallchemie oft gute Löslichkeiten und haben dadurch ein erhöhtes Anwendungspotential. Die Substanzklasse der Anilide ist nur in geringem Maße in der Literatur für Magnesium^[145] und Calcium^[146] beschrieben. Die hier untersuchten Anilide wurden unter den Gesichtspunkten der Stabilisierung der Metallkationen sowie einer moderaten Löslichkeit ausgewählt.

Es wurden Anilide von 2,6-Bis(diphenylmethyl)-*p*-toluidin **H224**, welches agostische Bindungen ausbilden kann, sowie 2,4,6-Triphenylanilin **H227** untersucht.

Ligandensynthese

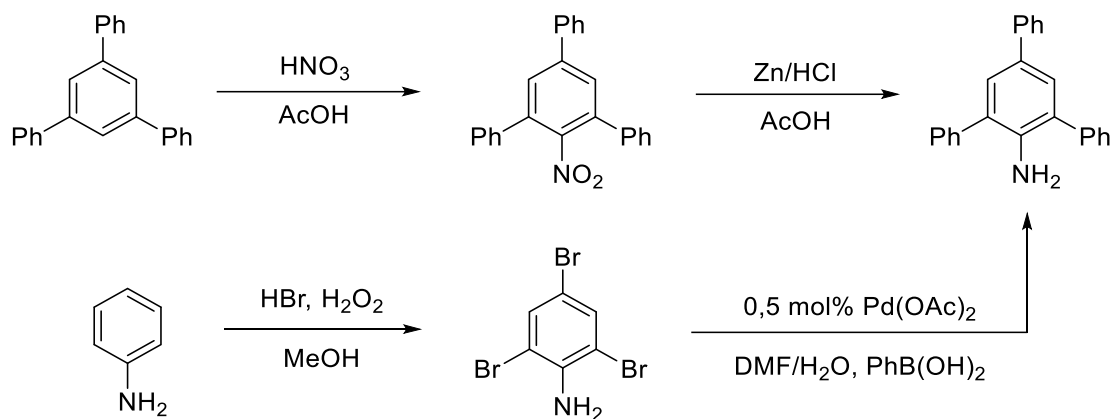
Die Synthese von 2,6-Bis(diphenylmethyl)-*p*-toluidin **H224** erfolgte über die literaturbeschriebene Syntheseroute ausgehend von *p*-Toluidin und Benzhydrol (Schema 31).^[147] Im Sinne einer Kondensationsreaktion entsteht unter Zugabe von Zink(II)-chlorid in salzsaurer Schmelze das Produkt in sehr guten Ausbeuten. Die Reaktion ist einfach skalierbar, was zu einer raschen Anwendung des Systems in der Literatur geführt hat. Die Variation der *p*-Substituenten (Ph_2CH **H225**, Trt **H226**) wird unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls toleriert.

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 31: Synthese von 2,6-Bis(diphenylmethyl)-anilinderivaten **H₂24- H₂26**.

Für die Synthese von 2,4,6-Triphenylanilin **H₂27** wurden zwei Synthesewege untersucht und verglichen. Das Anilin ist zum einen ausgehend von Triphenylbenzen durch Nitrierung und anschließender Reduktion zugänglich. Alternativ kann das Produkt durch Kreuzkupplung von Phenylboronsäure mit 2,4,6-Trihaloanilin, welches leicht aus Anilin zugänglich ist, hergestellt werden (Schema 32). Die SUZUKI-Kupplung liefert in diesem Fall die besseren Ausbeuten, da die Literaturangaben zur Reduktion in der ersten Syntheseroute nicht reproduziert werden konnten.



Schema 32: Syntheserouten zu 2,4,6-Triphenylanilin **H₂27**.

Synthese von Erdalkalimetallaniliden

Die Erdalkalimetallanilide mit Anilin **H₂24** bis **H₂27** sind mit Basen wie [(D)_xAe(hm₂s)₂] oder [(D)_xAeR₂] (D-Donor, R-Alkyl) in aprotisch polaren Lösungsmitteln zugänglich.

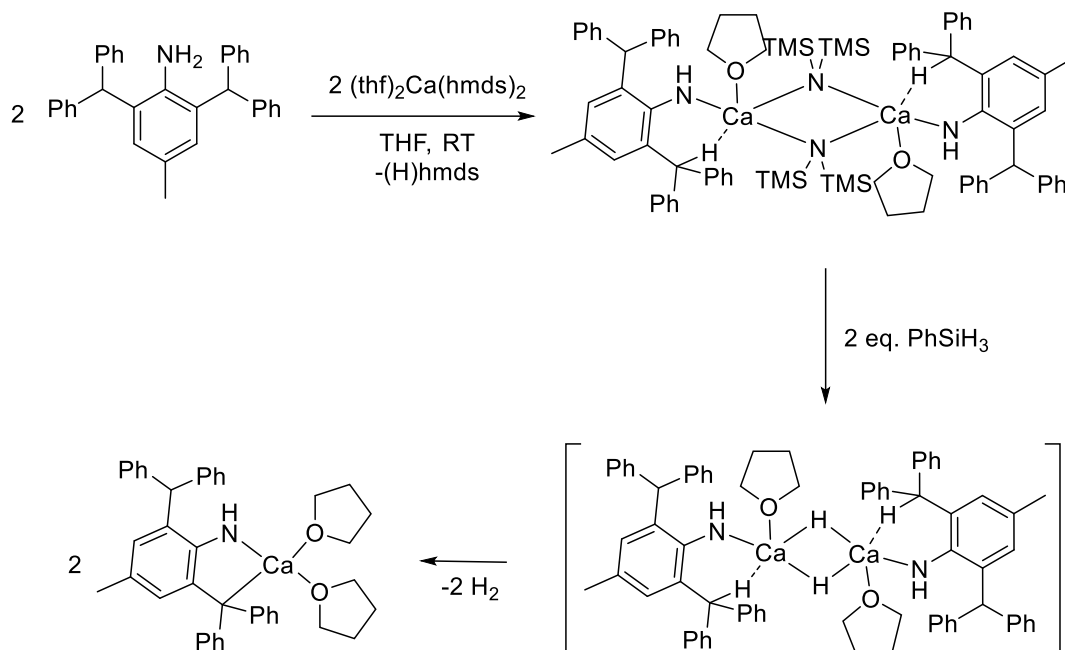
6 Ergebnisse und Diskussion

2,6-Bis(benzhyldrol)-p-methyl-anilide

Das Anilin **H224** ist aufgrund seiner einfachen Zugänglichkeit in den letzten Jahren sehr intensiv in der Strukturchemie der s-Blockmetalle unter anderem in diversen imidhaltigen^[148] oder silylierten^[38, 149] Liganden eingesetzt worden. Für die II. Hauptgruppe ist durch die Gruppe um PULLARKAT [(thf)Mg(**H24**)Me] als Präkatalysator für Hydroborierungen von Ketonen beschrieben worden.^[149b] Die Gruppe um JONES erhielt bei der Umsetzung von Anilinderivat **H24-TIPS** mit Ca⁰ und HgPh₂ einen in *o*-Position deprotonierten Liganden und einen N,C-Calciatzyklus anstelle der angestrebten heteroleptischen Spezies [(thf)_nCa(**TIPS-24**)Ph].^[38] Diese Beobachtung belegt eine große Acidität des CH-Protons der Trityl-Gruppe (pK_s = 30^[150]).

Wird Anilin **H224** mit [(thf)₂Ca(hm₂ds)₂] **3** in einer 2:1 Stöchiometrie umgesetzt, so wird nach kurzem Erhitzen und anschließendem Erkalten auf Raumtemperatur eine kristalline Verbindung des Typs [(thf)₂Ca(**H24**)₂] erhalten. Versuche zur Synthese der heteroleptischen Spezies des Typs Ca(**H24**)(hm₂ds) lieferten ausschließlich [(thf)₂Ca(**H24**)₂] **28** als kristallinen Feststoff. Durch den großen sterischen Anspruch des Liganden wurde zudem untersucht, ob durch *in situ*-Bildung eines heteroleptischen Calciumhydrids dieses stabilisiert oder eine Metallierung beobachtet werden kann. Nach der Zugabe von 1,5 Äquiv. PhSiH₃ zu einer Lösung von **H224** und [(thf)₂Ca(hm₂ds)₂] **3** (1:1) wurde bei Raumtemperatur nach kurzer Reaktionszeit eine Verfärbung der Lösung von farblos zu dunkelrot unter Gasentwicklung beobachtet. Die Rotfärbung weist auf die Deprotonierung der Benzhydryl-CH-Gruppe unter Ausbildung eines über drei Aromaten delokalisierten Anions hin. Diese Vermutung konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Es wurden zu den von JONES publizierten Daten vergleichbare chemische Verschiebungen ermittelt.^[38] Ein möglicher Syntheseweg unter Ausbildung einer intermediären dinuklearen μ-(H)₂-Spezies ist in Schema 33 dargestellt.

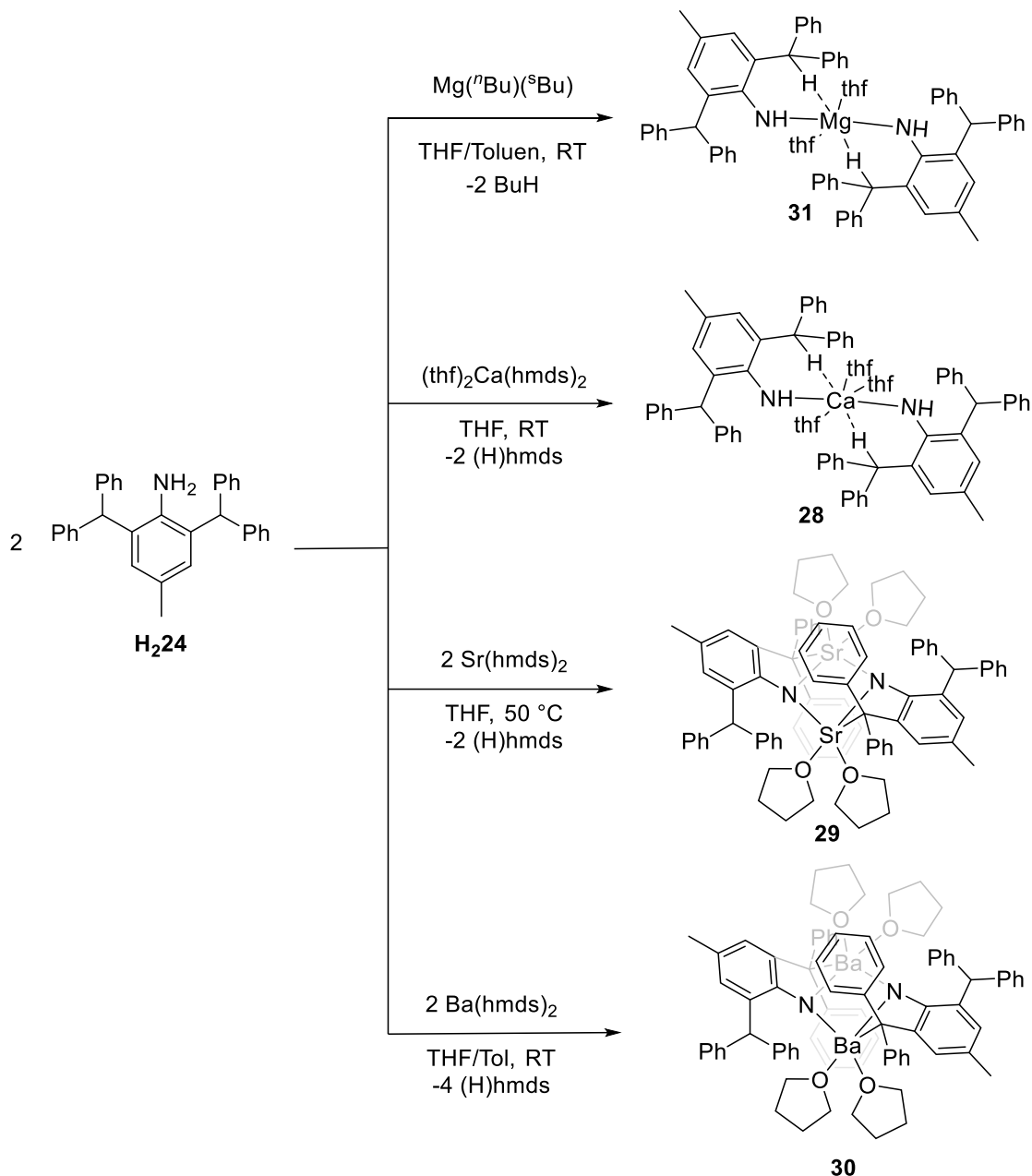
6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 33: Mögliche Reaktionskaskade zur Bildung des am *o*-Liganden deprotonierten Amids $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{2-(\text{CPh}_2)-6-(\text{CHPh}_2)-p\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}]_2$.

Die Umsetzung von **H24** mit $[\text{Sr}(\text{hmnds})_2]_2$ (2:1) liefert einen in THF, Tol und C_6D_6 sehr schwer löslichen amorphen Niederschlag. Nach Erhitzen in THF auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Rotfärbung der Lösung beobachtet. Nach Erkalten auf Raumtemperatur scheiden sich tiefrote Kristalle und ein amorphes farbloses Pulver ab. Mittels Einkristallstrukturanalyse und NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte das tiefrote Produkt als $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{N}(\text{H})-o-(\text{Ph}_2\text{C})-o'-(\text{Ph}_2\text{CH})-p\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}]_2$ **29** identifiziert werden. Die analoge Reaktion mit $[\text{Ba}(\text{hmnds})_2]_2$ liefert bereits bei Raumtemperatur eine tiefrote Lösung. Das Hauptprodukt konnte hierbei als $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{N}(\text{H})-o-(\text{Ph}_2\text{C})-o'-(\text{Ph}_2\text{CH})-p\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}]_2$ **30** bestimmt werden (Schema 34). Während die heteroleptische Calciumverbindung $[(\text{thf})_n\text{Ca}(\text{H24})(\text{hmnds})]$ auch nach mehrstündigem Erhitzen zum Rückfluss keine CH-Deprotonierung zeigt, findet die Metallierung bei der Bariumverbindung bereits bei Raumtemperatur statt. Die Ausbeute der Sr- und Ba-Verbindungen **29** und **30** können durch Verwendung einer 1:1-Stöchiometrie erhöht werden, was auf die intermediäre Bildung einer heteroleptischen Spezies hindeutet, da innerhalb der Gruppe der salzartige Charakter der Verbindungen zunimmt, was auch mit einer Erhöhung der Metallierungsstärke der hmnds-Verbindungen einhergeht.

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 34: Übersicht über die Reaktionen von Amin **H₂24** mit Erdalkalimetallbasen.

Um die experimentellen Beobachtungen besser erklären zu können, wurden Einkristalle der thf-Addukte der s-Blockmetallanilide gezüchtet und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. In Abbildung 19 ist beispielhaft die Struktur der Ca-Verbindung $[(\text{thf})_3\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})_2-4\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}]$ **28** dargestellt. Von besonderem Interesse sind an diesen Verbindungen die kurzen M-H-Abstände (Mg-H 242.7, Ca-H 276.5 pm), welche auf eine agostische Interaktion hindeuten. Um eine

6 Ergebnisse und Diskussion

Wechselwirkung nachzuweisen, wurden die Quotienten aus den M-H-Bindungslängen und der Summe der VAN DER WAALS-Radien betrachtet. Diese zeigen mit einem Quotient von <0.9 , dass die M-H-Bindungslänge deutlich unter der Summe der VAN DER WAALS-Radien liegt. Ob es sich bei der Wechselwirkung um eine agostische oder anagostische Wechselwirkung handelt, kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht bestimmt werden. Maßgeblich für die Zuordnung ist der M-H-C-Winkel, welcher für einen Bereich von $90-140^\circ$ eine agostische und für $110-170^\circ$ eine anagostische Bindung charakterisiert.^[151] Dieser Winkel kann in den berechneten Molekülstrukturen nur ungenau bestimmt werden, da die Protonen mit festen Parametern ergänzt sind. Da dabei immer eine Tetraedersymmetrie angenommen wird, kann die tatsächliche Lage der Protonen abweichen. Für $M = \text{Mg}$ wurde ein Winkel von $143,4^\circ$ bestimmt, was im Grenzbereich zwischen beiden Modi liegt. Für Calcium wurde hingegen ein Winkel von $151,4^\circ$ bestimmt, was auf eine anagostische Wechselwirkung hinweist (Tabelle 12). In den NMR-Spektren der Verbindung ist keine Unterscheidung zwischen beiden Protonen möglich. In Lösung liegt die Wechselwirkung demnach nicht vor oder es kommt zu einem so schnellen Austausch zwischen den Protonen, sodass nur die Superposition beider Spezies detektierbar ist. Die heteroleptischen Verbindungen $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})_2-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{R})]$ mit $\text{R} = \text{Ph}$ **32** und $\text{R} = \text{Bu}$ **33** zeigen keine M-H-Interaktionen. Das Metallion ist durch thf-Moleküle abgesättigt und verzerrt tetraedrisch umgeben.

Die weiteren charakteristischen Bindungslängen und -winkel zeigen die Trends innerhalb der Hauptgruppe. So nimmt die M-N- und M-O-Bindungslänge zu, der N-M-N-Bindungswinkel ab. Die Abnahme des Bindungswinkels resultiert aus der Vergrößerung der Ionenradien und der Erhöhung der Anzahl an Donoratomen am Zentralion (Tabelle 12).

In den Sr- und Ba-Verbindungen **29** und **30** ist das Trityl-Proton teilweise deprotoniert, sodass keine M-H-Wechselwirkung an dieser Stelle möglich ist. Stattdessen erfolgt die Absättigung des Ions durch M- π -Wechselwirkung und mittels Donorlösungsmittelmoleküle (Abb. 20). Die Moleküle liegen als Dimer mit einem zentralen N-M-Vierring vor. Beide Strukturen sind isotyp (P-1) und unterscheiden sich auch durch Anzahl der Donormoleküle und Interaktionen nicht. Die Besonderheit der Verbindungen liegt in der stabilisierten M-C-Bindung, für die nur wenige Beispiele

6 Ergebnisse und Diskussion

kristallographisch bekannt sind. Die Sr-C-Bindung ist mit 296,8(4) ppm vergleichbar mit der literaturbekannten Benzylverbindung [(thf)₂Sr(DMAT)₂] (Sr-C: 296,0(2)).^[152] Die Ba-C-Bindungslänge ist mit 304,8(3) pm im Vergleich zur Diphenylmethanid-Verbindung [(18K6)Ba(CHPh₂)₂] (Ba-C: 306,5(3), 309,6(3) pm) etwas verkürzt.^[153]

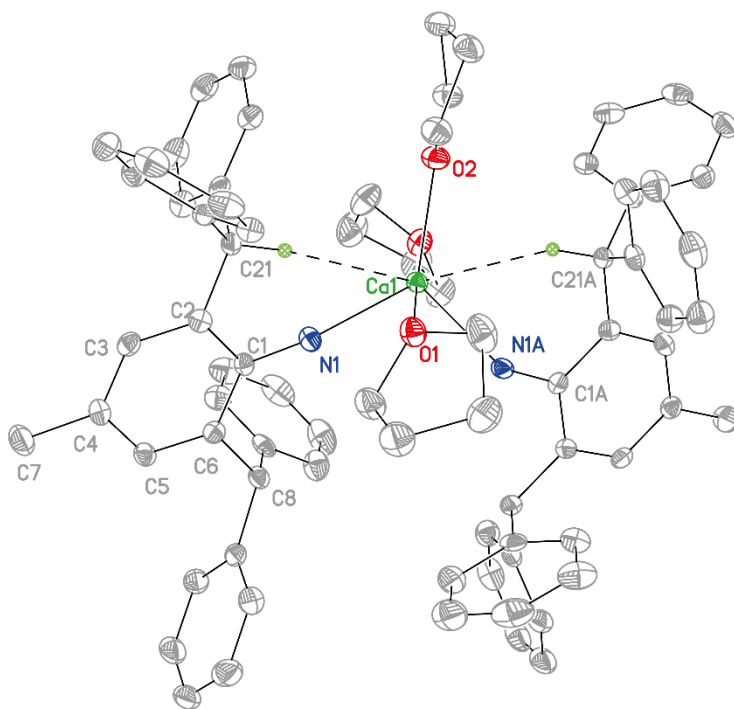


Abbildung 19: Molekülstruktur im Festkörper von [(thf)₃Ca{NH-2,6-(Ph₂CH)₂-4-Me-C₆H₂}₂] **28**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-N1 230.02(17), Ca1-N1A 230.02(17), Ca1-O1 240.04(16), Ca1-O1A 240.03(16), C1-N1 136.9(2), N1-Ca1-N1A 99.34(9), O1-Ca1-O1A 178.41(8), O1-Ca1-O2 89.20(4).

6 Ergebnisse und Diskussion

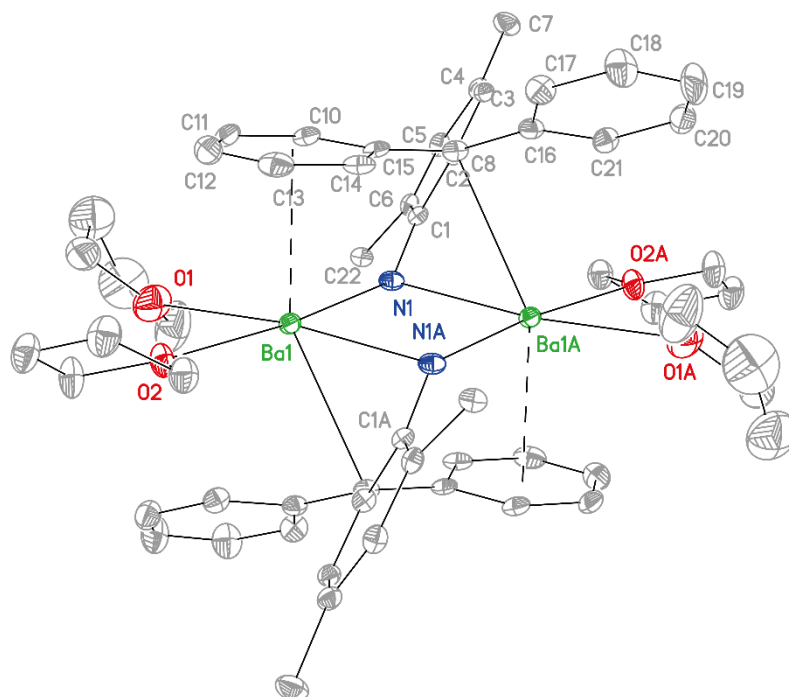


Abbildung 20: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}]_2$ **30**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der Phenylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ba1-N1 273.2(3), Ba1-N1A 276.5(3), Ba1-O1 285.6(3), Ba1-O2 274.2(3), Ba1-C8A 304.8(3), N1-Ba1-N1A 85.35(9), N1-Ba1-O2 172.92(9), O1-Ba1-O2 77.80(10).

6 Ergebnisse und Diskussion

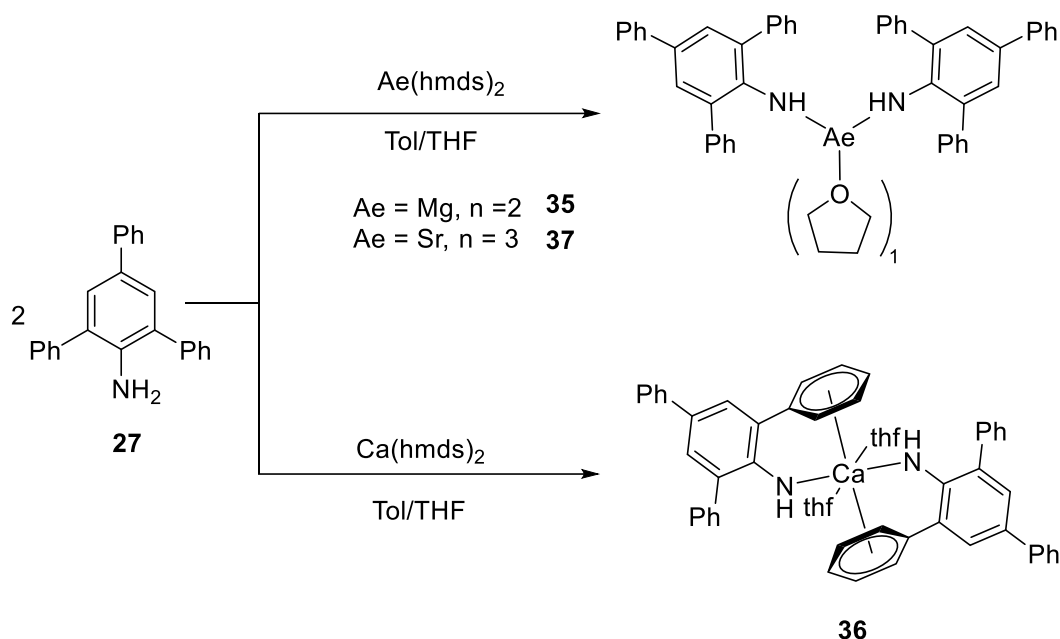
Tabelle 12: Übersicht über ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Erdalkalimetallanilide **28** – **33**.

| | MgBu 33 | MgPh 32 | Mg 31 | Ca 28 | Ca' 34 | Sr 29 | Ba 30 |
|---|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| M-N | 201.1(3) | 199.2(2) | 197.3(4), 198.6(3) | 229.9(2) | 230.02(17) | 256.7(3), 258.1(3) | 273.2(3), 276.5(3) |
| M-O | 204.3(3), 211.4(3) | 202.55(17), 207.85(17) | 202.1(3), 202.6(3) | 238.31(19), 238.32(19) | 240.04(16), 242.0(2) | 253.9(3), 260.8(3) | 274.2(3), 285.6(3) |
| M-H | 292.7, 438.5 | 292.5, 435.1 | 242.7, 252.0, 406.9, 445.3 | 269.8, 429.3 | 276.5, 440.7 | | |
| C-H-M^a | | | 143.4 | 151.4 | 143.9 | | |
| M-π(cent) | 371.9 | 372.0 | 462.2 | 420.4 | 458.4 | 295.4 | 291.5 |
| C-N | 136.1(4) | 136.6(3) | 137.8(5) | 137.1(3) | 136.9(2) | 139.4(5) | 138.8(4) |
| N-M-N | - | - | 129.29(15) | 103.35(13) | 99.34(9) | 87.80(10) | 85.35(9) |
| O-M-O | 87.52(11) | 89.48(7) | 91.54(13) | 91.21(5) | 89.20(4) | 87.20(11) | 77.80(10) |
| Σ (R^v). ^[154] | 283 | 283 | 283 | 341 | 341 | 359 | 378 |
| M-H/Σ (R^v) | 1.04, 1.55 | 1.03, 1.53 | 0.86, 0.89, 1.43, 1.57 | 0.79, 1.26 | 0.81, 1.29 | | |

MgBu - [(thf)₂Mg(H24)(Bu)] **33**, MgPh - [(thf)₂Mg(H24)(Ph)] **32**, Mg - [(thf)₂Mg(H24)₂] **31**, Ca - [(thf)₃Ca(H24)₂] **28**, Ca' - [(thf)₃Ca(H26)₂] **34**, Sr - [(thf)₂Sr{NH-2-(Ph₂C)-6-(Ph₂CH)-4-Me-C₆H₂}]₂ **29**, Ba - [(thf)₂Ba{NH-2-(Ph₂C)-6-(Ph₂CH)-4-Me-C₆H₂}]₂ **30**; ^a Mittelwerte

6 Ergebnisse und Diskussion

2,4,6-Triphenylanilide



Schema 35: Synthese von Erdalkalimetallaniliden ausgehend von 2,4,6-Triphenylanilin **27**.

Die Umsetzung von Erdalkalimetallbasen (MgBu_2 bzw. $\text{Ae}(\text{hmds})_2$) mit 2,4,6-Triphenylanilin **27** in THF liefert monomere Anilide (Schema 35). Die *o*-Phenylgruppe ermöglicht potentiell eine π -Metall-Wechselwirkung, welche experimentell nur für die Calciumverbindung **36** nachgewiesen werden konnte. Nach dem HSAB-Konzept steigt die Stabilität solcher Wechselwirkungen innerhalb einer Gruppe an, weshalb für die schweren Homologen Strontium und Barium ebenfalls π -Metall-Wechselwirkungen zu erwarten waren. Für die Strontiumverbindung **37** wird jedoch eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung ohne π -Metall-Wechselwirkung im Festkörper beobachtet. Die analoge Bariumverbindung **38** ist in THF und Tol/THF-Gemischen sehr gut löslich, sodass keine Kristalle erhalten werden konnten. In Aliphaten bildete sich wiederholt nur ein amorpher Niederschlag aus, weshalb die Molekülstruktur im Festkörper nicht bestimmt werden konnte. Die analoge Magnesiumverbindung **35** bildet auch keine π -Metall-Wechselwirkung aus. Da es sich beim Mg^{2+} -Kation um ein hartes Teilchen handelt, sind π -Metall-Wechselwirkungen nicht bevorzugt und werden meist nur in Abwesenheit polarer Lösungsmittel beobachtet.^[119, 155] Es wurde ein verzerrtes Tetraeder als Koordinationsumgebung für das

6 Ergebnisse und Diskussion

Magnesium-Ion nachgewiesen. Der O-Mg-O-Winkel ist mit $97,92(8)^\circ$ spitzer und der N-Mg-N-Winkel mit $144,23(9)^\circ$ stumpfer als der ideale Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ (Tabelle 13). Die Abweichung hat in diesem Fall vor allem sterische Gründe, da die Triphenylphenyl-Gruppen viel Platz im Raum einnehmen und durch die Koordination an das kleine Metallkation auf den maximalen Abstand und Winkel ausweichen.

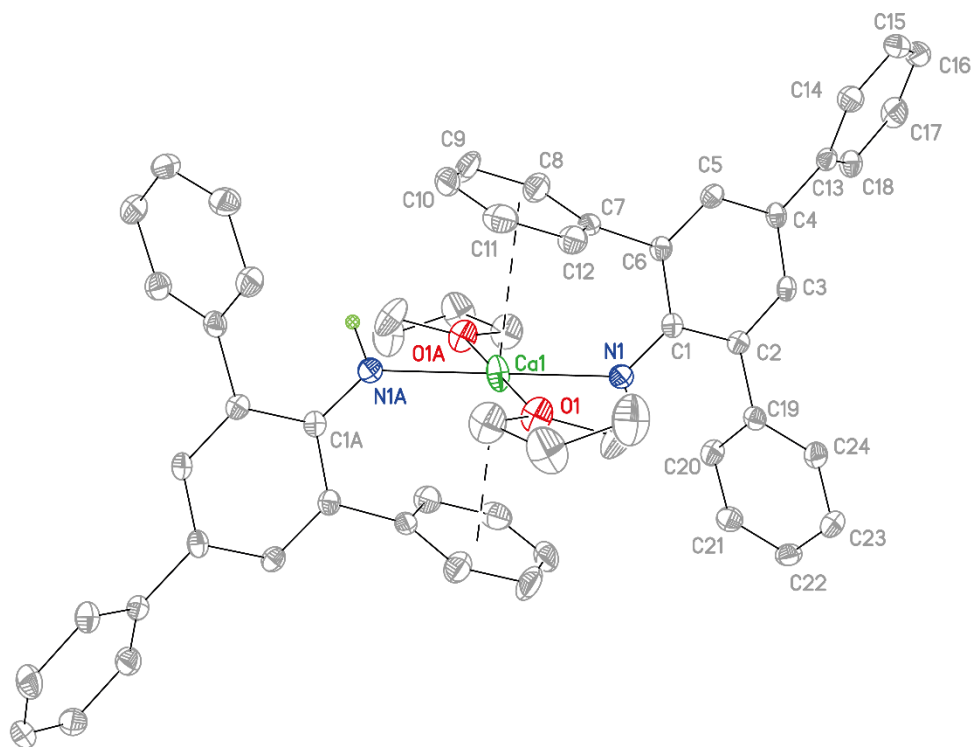


Abbildung 21: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH}-2,4,6\text{-Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_2]$ **36**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Ca1-N1 234.7(2), Ca1-O1 236.97(18), C1-N1 135.6(3), N1-Ca1-N1A 180.0, O1-Ca1-O1A 180.0, N1-Ca1-O1 90.81(7).

Interessant ist folglich, warum für das Calciumanilid **36** eine Molekülstruktur im Festkörper beobachtet wird, in der eine π -Metall-Wechselwirkung vorliegt (Abbildung 21). Das Calcium-Ion koordiniert das Amid, sowie die thf-Moleküle in einer Ebene und bildet, aufgrund der kristallographisch vorgegebenen Inversionsgeometrie, eine leicht verzerrte quadratische Fläche mit N-Ca-C- bzw. O-Ca-O-Winkeln von $180,0^\circ$. An den apikalen Positionen sättigt sich das Calcium-Ion durch π -Metall-Wechselwirkungen zu je einer *o*-Phenylgruppe ab. Der Ca- $\pi(\text{cent})$ -Abstand beträgt

6 Ergebnisse und Diskussion

305,1 pm und liegt damit unter der Summe der VAN DER WAALS-Radien (Ca+C: 401 pm^[156]). Der $\pi(\text{cent})\text{-Ca-}\pi(\text{cent})$ -Winkel beträgt 180,0 °, sodass in Summe eine oktaedrische Koordinationsumgebung um das Calcium-Ion entsteht. Eine mögliche Erklärung für die in THF-Lösung gefundenen Strukturen mit $\pi(\text{cent})$ -Metall-Wechselwirkungen bildet die nach HSAB-Konzept stabilere Wechselwirkung zwischen weichen Kationen und dem weichen Arylrest. Einen weiteren Aspekt bildet die Aufweitung der Koordinationsphäre innerhalb einer Gruppe. Für Magnesiumverbindungen wird mit organischen Liganden meist eine Koordinationszahl 4 stabilisiert, während die schweren Homologe Strontium und Barium oft größere Koordinationszahlen 5-7 bevorzugen. Calciumverbindungen zeigen mit sterisch anspruchsvollen Liganden oft die Koordinationszahl 4 zu Donoratomen und eine Absättigung durch Metall- π -Wechselwirkungen. Für die Erhöhung der Koordinationszahl durch Aufnahme eines weiteren Lösungsmittelmoleküls ist die Koordinationssphäre des Calcium Ions nicht ausreichend.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Erdalkalimetallaniliden des 2,4,6-Triphenylanilins.

| | Mg 35 | Ca 36 | Sr 37 |
|--|------------------------|--------------|------------------------------|
| M-N | 188.58(19), 199.6(2) | 234.7(2) | 249.6(4), 252.9(4) |
| M-O | 203.00(18), 203.78(18) | 236.97(18) | 250.4(4), 257.1(4), 257.9(4) |
| C-N | 135.8(3) | 135.6(3) | 136.1(7), 135.3(6) |
| M-$\pi(\text{cent})$ | 363.7, 383.2 | 305.1 | 357.6, 375.0 |
| N-M-N | 144.23(9) | 180.0 | 143.94(15) |
| O-M-O | 97.92(8) | 180.0 | 93.41, 87.31(13) |

Um auszuschließen, dass die Koordination zum Aromaten durch Interaktion zwischen den Molekülen erzwungen wird, wurde die Packung der Moleküle im Festkörper untersucht (Abbildung 22). Dabei konnten keine π - π -Interaktionen zwischen den Phenyl-Ringen unterschiedlicher Moleküle nachgewiesen werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

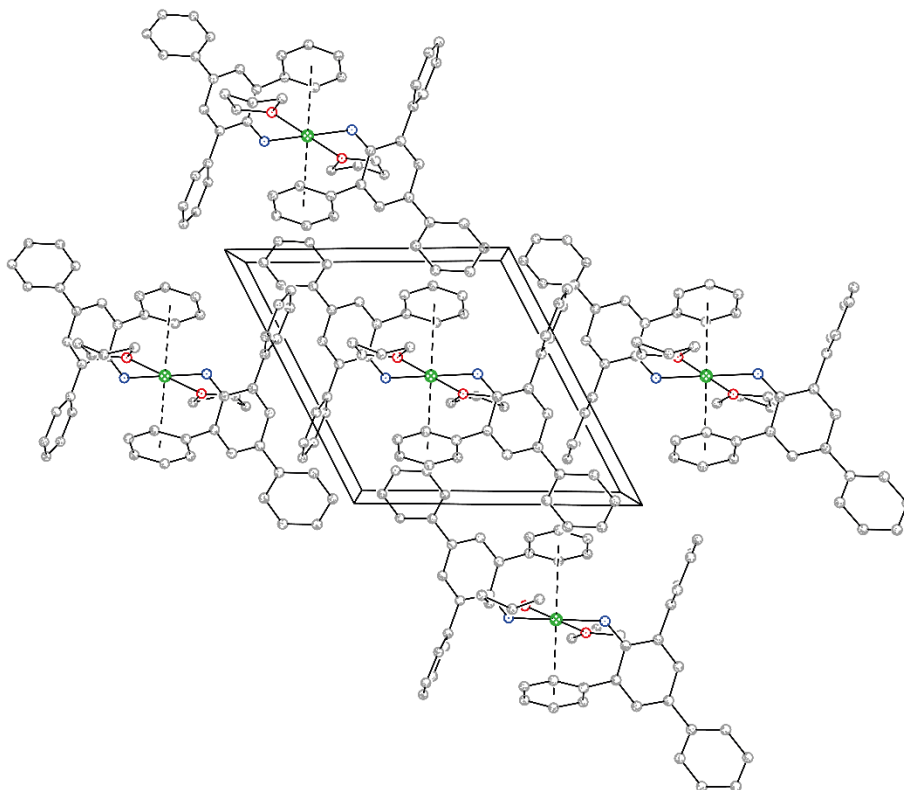


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Packung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH}-2,4,6\text{-Ph}_3\text{-C}_6\text{H}_2)_2]$ **36**-Molekülen im Festkörper.

NMR-Spektren wurden von den Sr- und Ba-Verbindungen (**37** und **38**) in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ gemessen. Aufgrund der geringen Löslichkeit wurden die Mg- und Ca-Verbindungen (**35** und **36**) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ vermessen. Während in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ausschließlich stark verbreiterte Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten wurden, welche wahrscheinlich aus starken π - π -Interaktionen zwischen dem Metallkomplex und dem Lösungsmittel resultieren, wurden in $[\text{D}_8]\text{THF}$ scharfe Signale beobachtet. Im Protonen-NMR sind die Signale der *o*-Phenylgruppe (7,12, 7,32, 7,60 ppm) verbreitert, was auf eine auch in Lösung vorliegende π -Metall-Wechselwirkung hindeutet. Die Verbreiterung resultiert aus einem Austausch zwischen koordinierender und nicht-koordinierender Phenylgruppe innerhalb der NMR-Zeitskala (Abbildung 23). Die Messung von temperaturabhängigen ^1H -Experimenten zeigte bei tiefen Temperaturen (233 K) eine Verbreiterung von allen arylischen Protonensignalen. Diese Beobachtung ist überraschend, da bei niedrigen Temperaturen eine Verlangsamung der Molekülbewegungen

6 Ergebnisse und Diskussion

zu erwarten ist, was oft in einer Reduktion der Austauschrate außerhalb der NMR-Skala resultiert.

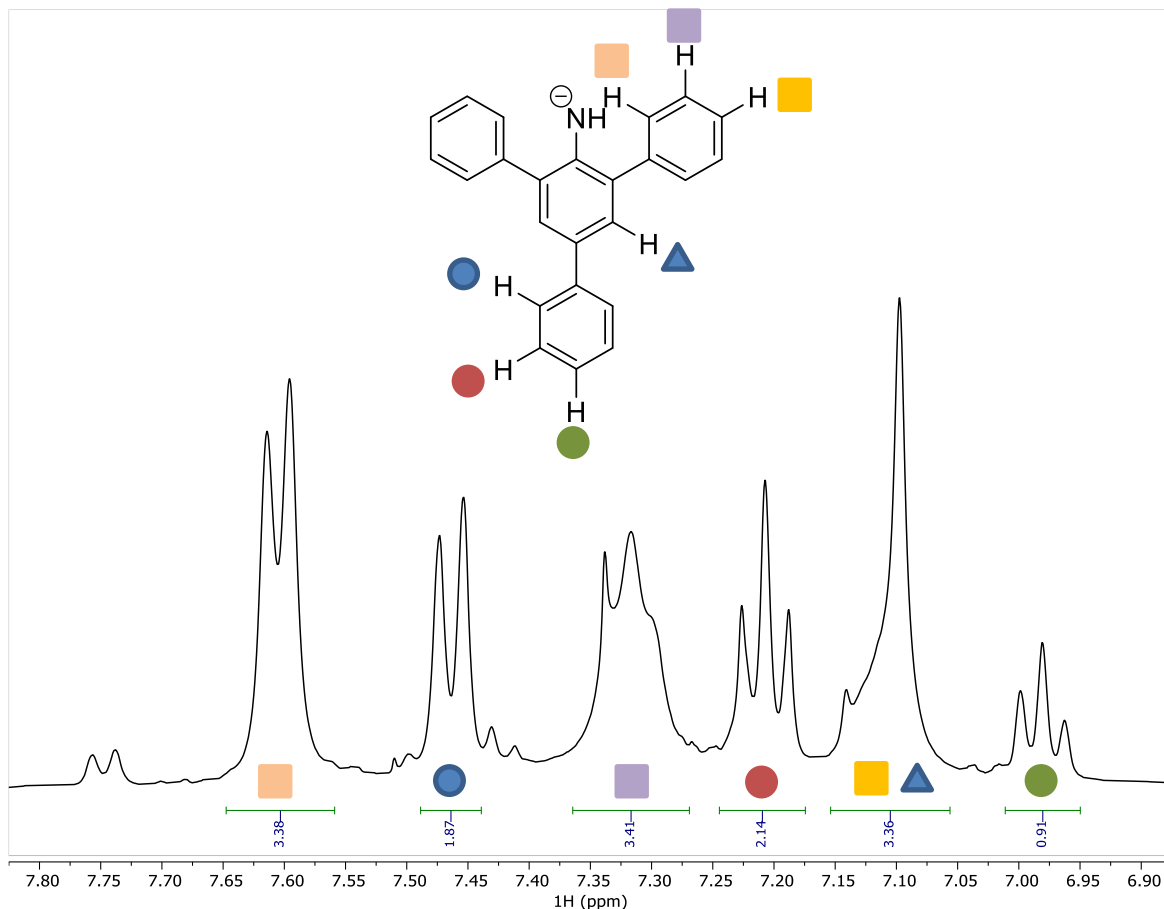


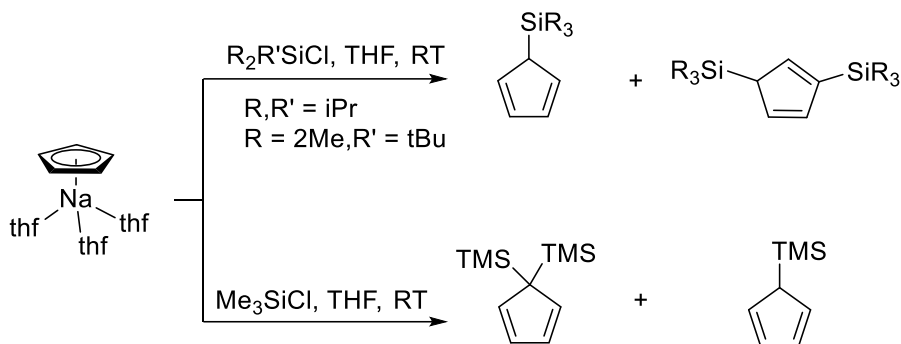
Abbildung 23: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) von [(thf)₂Ca(NH-2,4,6-Ph₃C₆H₂)] **36**.

Die homologe Bariumverbindung **38** konnte aufgrund der hohen Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel nicht kristallin isoliert werden. NMR-Untersuchungen einer eingeeengten Probe der Reaktionslösung zeigen ein Ligand:THF-Verhältnis von 1:1.5, was auf eine mit der Strontiumverbindung **37** vergleichbare Zusammensetzung schließen lässt. Eine Aussage über mögliche π -Metall-Wechselwirkungen ist auf Grundlage der NMR-Daten nicht möglich.

6.5 Metallocen-Derivate der II. HG

Ligandensynthese

Die einfachen Metallocene (AeCp_2) der Erdalkalimetalle weisen auch in Donorlösungsmitteln (z. B. THF) nur eine geringe bis moderate Löslichkeit auf. Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurden neben dem unsubstituierten CpH auch silylierte Cyclopentadiene untersucht. Die Synthese erfolgte hierbei ausgehend von Natriumcyclopentadienid durch Umsetzung mit den entsprechenden Silylchloriden in THF. Hierbei wurde bei Verwendung von TIPSCl und TBDMSCl ein Gemisch aus mono- **39a**, **40a** und disilyliertem Cp(H) **39b**, **40b** erhalten. Bei Verwendung von TMSCl wurde als Hauptprodukt ein 1,1-Bis(TMS) Cp(H) erhalten (Schema 36).^[157]

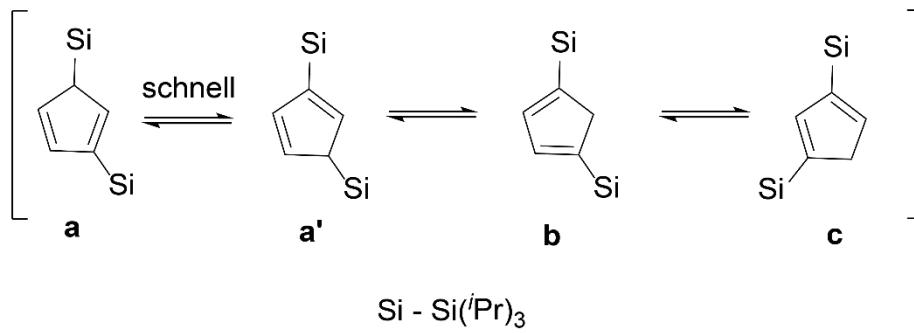


Schema 36: Synthese von silylierten Cp(H) -Derivaten ausgehend von NaCp .

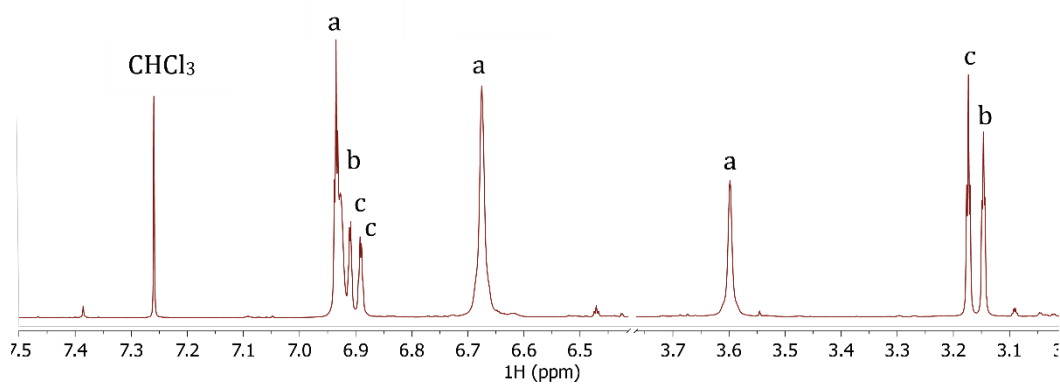
Die Produktgemische sind durch fraktionierte Vakuumdestillation trennbar. Die erhaltenen Produkte zeigen komplexe NMR-Spektren, was auf das Vorliegen von Doppelbindungsisomeren zurückzuführen ist. Für $\text{Cp}^{\text{TIPS}}(\text{H})$ **39a** lassen sich beispielhaft drei Isomere formulieren (Abbildung 24). Mit Hilfe von 2D-NMR Methoden konnten die Signale den einzelnen Spezies zugeordnet werden. Da für die Reaktivität gegenüber Metallierungsreagenzien Isomer a besonders relevant ist, wurde mittels EXSY-Messungen der Austauschprozess in Lösung untersucht. Es konnten bei einer Mischzeit von 800 ms Austauschsignale zwischen allen Protonen von Isomer a nachgewiesen werden (Abbildung 24), was auf einen schnellen Austausch zwischen a und a' hinweist. Ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren a, b, c konnte auf der NMR-Zeitskala nicht beobachtet werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

(a)



(b)



(c)

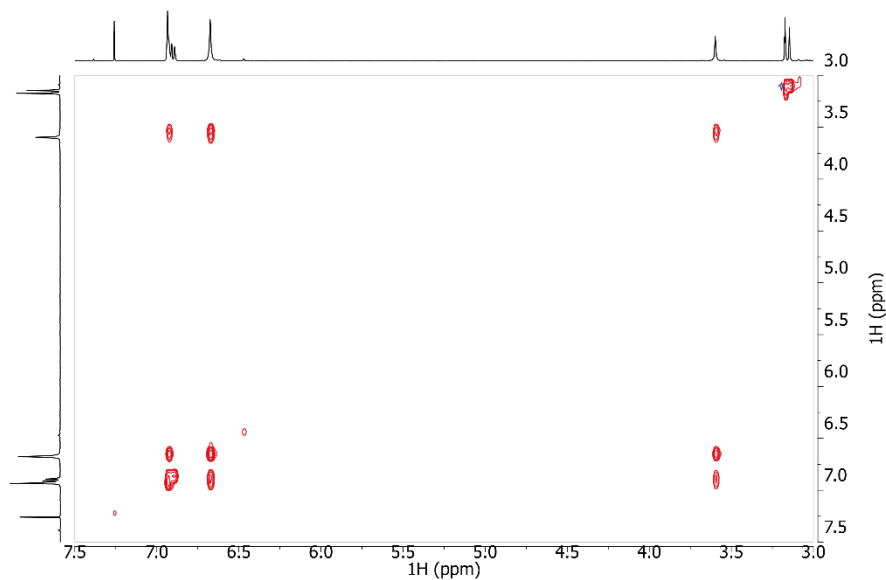


Abbildung 24 Doppelbindungsisomere von ²TIPSCpH **39b** (a); Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 297 K) von ²TIPSCpH **39b** mit Zuordnung (b); EXSY-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl₃, 297 K, *t_m* = 800 ms) von ²TIPSCpH **39b** (c).

6 Ergebnisse und Diskussion

Synthese der Metallocene

Die Synthese von Metallocenen der II. Gruppe ist durch Metallierung und Salzmetathese möglich. Die Verwendung der *iGMM* (Kapitel 6.1) ermöglicht einen einfachen und effizienten Zugang zu Metallocenen (Ca) und heteroleptischen Halo-Cp-Verbindungen (Mg) in guten bis sehr guten Ausbeuten.

Als Zugangswege zu Calcocen ist die Metallierung mit diversen leicht verfügbaren Basen (z. B. CaC_2 ^[158], $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ^[159], CaH_2 ^[160]) oder durch Umsetzung mit metallischem Calcium^[125, 159-161] in THF sowie die Salzmetathese von CaX_2 mit KCp beschrieben.^[162]

Die Literatúrausbeuten bei der Umsetzung von metallischem Calcium mit CpH in THF liegen zwischen 63% und 100%^[125, 160]. Mittels *iGMM* konnten bei der Umsetzung von Calciummetall mit CpH und EtBr quantitative Umsätze bestimmt werden. Die Reaktion verläuft unter geringer Wärmetönung und ist nach etwa 2,5 h beendet. Ein quantitativer Umsatz wird erst nach sequenzieller Zugabe von zwei Äquivalenten EtBr erreicht. Untersuchungen zur Beschleunigung der Reaktion wurden durch den Zusatz von katalytischen Mengen (H)hmds (5, 10 mol%) durchgeführt. Es wurden über einen Zeitraum von 3 h mehrere Proben genommen, hydrolysiert und mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die Reaktionen wurden ohne, mit 5% und 10% (H)hmds jeweils fünfmal wiederholt, wobei kein signifikanter Einfluss auf die Reaktion beobachtet werden konnte (Abbildung 25). Es konnte jedoch eine starke Abhängigkeit von der verwendeten THF-Charge nachgewiesen werden. So verlängerte sich die Induktionsphase von 5 min (frisch ketyliertes THF) auf 35 min (3 Wochen nach Ketylierung, mehrfach THF entnommen). Eine große Schwankung der Werte zwischen den Versuchen konnte unter anderem auf das unterschiedliche Rührverhalten in den Reaktionsgefäßen zurückgeführt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

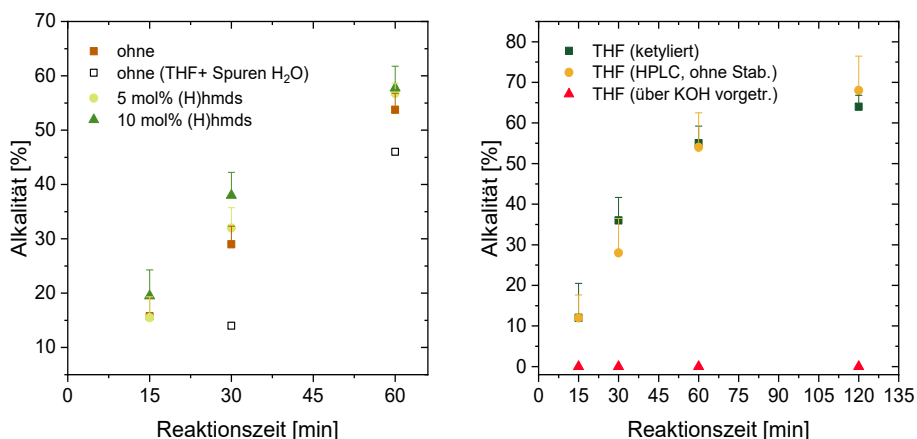
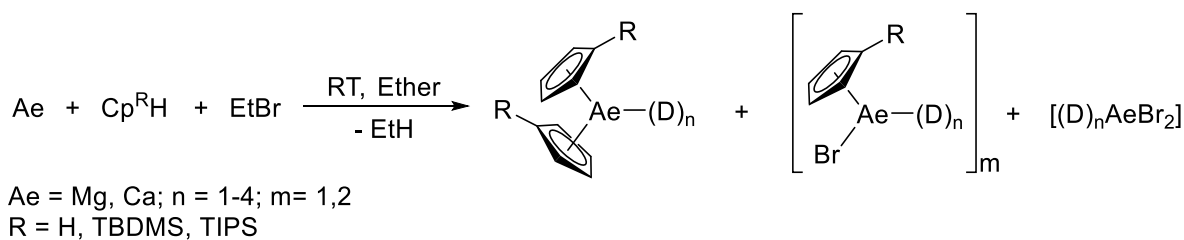


Abbildung 25: Bildung von $(\text{thf})_2\text{CaCp}_2$ im zeitlichen Verlauf unter Zugabe von katalytischen Mengen (H)hm_s (links) und unter Verwendung verschiedener THF-Qualitäten (rechts).

Im Reaktionsverlauf scheidet sich aus der Reaktionslösung ein farbloser Feststoff ab, welcher als $[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{Br})_2]$ identifiziert werden konnte. Um das Vorhandensein einer heteroleptischen Spezies des Typs $[(\text{thf})_n\text{Ca}(\text{Br})(\text{Cp})]$ in Lösung zu untersuchen, wurde die *iGMM* im NMR-Röhrchen durchgeführt und die Cp-Signale im Protonenspektrum untersucht (Schema 37). Im Gegensatz zur *iGMM* mit (H)hm_s als Substrat konnte keine heteroleptische Spezies identifiziert werden.

Nach Entfernen des gebildeten Feststoffs durch Filtration oder Zentrifugation kristallisiert $[(\text{thf})_2\text{CaCp}_2]$ **1** in Form großer Würfel bei -40°C .



Schema 37: Umsetzung von Cp-Derivaten mit Erdalkalimetallen und Ethylbromid im Sinne der *iGMM*.

Wird die Reaktion analog mit Magnesium durchgeführt, so nimmt diese einen anderen Verlauf. Die Reaktion ist stürmisch und nach etwa 30 Minuten optisch beendet. Wird nun eine Probe entnommen, zur Trockne eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht, so findet sich neben einer Mg-Cp-Spezies auch $[(\text{thf})_x\text{Mg}(\text{Br})\text{Et}]$ in der

6 Ergebnisse und Diskussion

Lösung. Diese Beobachtung überrascht aufgrund der großen Basenstärken-Unterschiede ($pK_s\{\text{Cp}(\text{H})\} = 15^{[163]}$, $pK_s(\text{EtH}) = 50.6^{[164]}$). Die monosilylierten Cp(H)-Derivate ($\text{Cp}^{\text{TIPS}}(\text{H})$, $\text{Cp}^{\text{TBDMS}}(\text{H})$) reagieren in analoger Weise. Bei Verwendung von Strontiummetall findet hingegen nur eine sehr langsame Reaktion, unter Passivierung der Strontiummetalloberfläche, statt. Wird $[(\text{thf})_x\text{SrCp}_2]$ vergleichend durch Reaktion von Sr^* mit Cp(H) hergestellt, so wird dieses als THF-unlöslicher Feststoff erhalten. Die analoge Bariumverbindung weist ebenso eine sehr geringe Löslichkeit auf, weshalb in der Literatur nur Addukte mit starken LEWIS-Basen bekannt sind.^[165]

Die Synthese führt mit Magnesium auch in Diethylether zum gewünschten Produkt in sehr guten Ausbeuten. Bei Verwendung von Calcium ist hingegen keine Reaktion in Et_2O zu beobachten. Aus Diethylether konnten mehrere heteroleptische Magnesocen-Derivate des Typs $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{RCp})(\text{Br})]$ ($\text{R} = \text{H}$ **41**, $\text{R} = \text{TIPS}$ **42**, $\text{R} = \text{TBDMS}$ **44**, $\text{R} = 2\text{TBDMS}$ **45**) kristallin isoliert und charakterisiert werden.^[166]

Strukturelle Untersuchungen

Aus Reaktionsansätzen der *iGMM* mit Magnesium, Cp-Derivaten und Ethylbromid kristallisiert aus Diethylether nach 24 h bei Raumtemperatur Reaktionsprodukt in Form großer farbloser Kristalle aus. NMR-spektroskopische Untersuchungen einer Lösung dieser Einkristalle zeigen ein Verhältnis Cp:Et₂O von 1:1, was auf eine heteroleptische Struktur des Typs $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{RCp})(\text{Br})]_2$ ($\text{R} = \text{TIPS}$ **42**, TBDMS **44**, 2TBDMS **45**) hinweist.^[166] Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte diese Hypothese bestätigt werden. Beispielhaft ist die Struktur von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(2\text{TBDMS}\text{Cp})(\text{Br})]_2$ **45** im Festkörper in Abbildung 26 dargestellt. Es wurden die silylierten Cp-Derivate TIPSCpH , TBDMSCpH und $2\text{TBDMS}\text{CpH}$ in analoger Weise umgesetzt, wobei Produkte des gleichen Strukturtyps erhalten wurden (Tabelle 14). Als Nebenprodukt der Synthese von Imid **18** konnte $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{Br})-\mu\text{-Br}]_2$ **46** isoliert werden, welches auch den charakteristischen $[\text{MgBr}]_2$ -Vierring aufweist.^[166] Das Diethyletherat von MgBr_2 **46** ist auch durch Umsetzung von Magnesium mit 1,2-Dibromethan in Et_2O zugänglich.^[166] Eine Analyse von literaturbekannten Magnesiumverbindungen zeigte, dass das $[\text{MgBr}]_2$ -Strukturmotiv sehr verbreitet ist. So weisen auch Amide und GRIGNARD-Reagenzien diesen Vierring auf (Tabelle 14). Eine graphische Analyse der durchschnittlichen Mg-Br- und Mg-R- sowie Mg-D-Bindungslängen zeigt, dass mit O-Donoren die Mg-Br-

6 Ergebnisse und Diskussion

Bindungslänge mit 258 pm und einer Standardabweichung von 2 pm sehr charakteristisch ist. Mit N-Donoren wie NEt_3 oder Py wird eine signifikante Verkürzung der Mg-Br-Bindung beobachtet, da das Stickstoffatom im Vergleich zum Sauerstoffatom in cyclischen Ethern weniger Elektronendichte dem Magnesium-Ion zur Verfügung stellt.

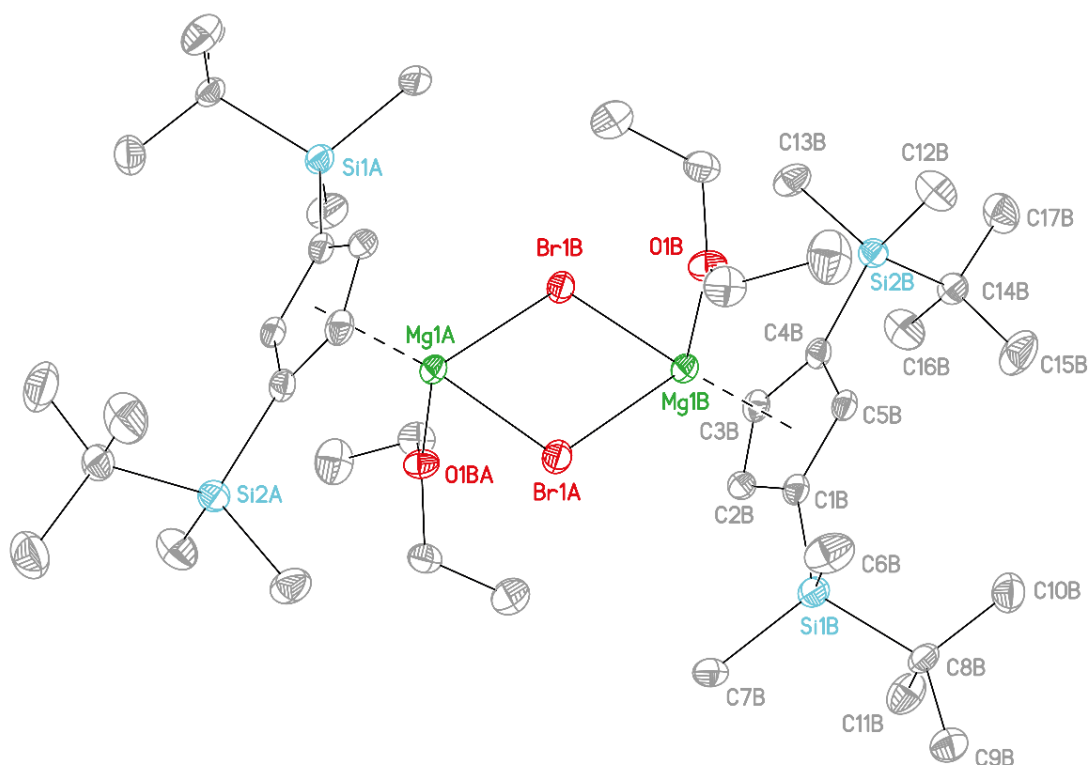


Abbildung 26: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})\text{Br}]_2$ **45**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: M1B-Br1B 259.20(12), Mg1A-Br1A 261.47(12), Mg1B-O1B 205.3(3), Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mg1B-Br1B-Mg1A 89.73(4).

Durch die Verringerung der Elektronendichte auf dem Magnesium-Ion, wird die ionische Mg-Br-Wechselwirkung verstärkt. Diese Verstärkung resultiert in einer Verkürzung des Mg-Br-Abstands. Der Mg-D- und Mg-R-Abstand ist stark abhängig von Art des Donors und der Größe des Liganden, was in einer größeren Streuung der Bindungslängen resultiert.

6 Ergebnisse und Diskussion

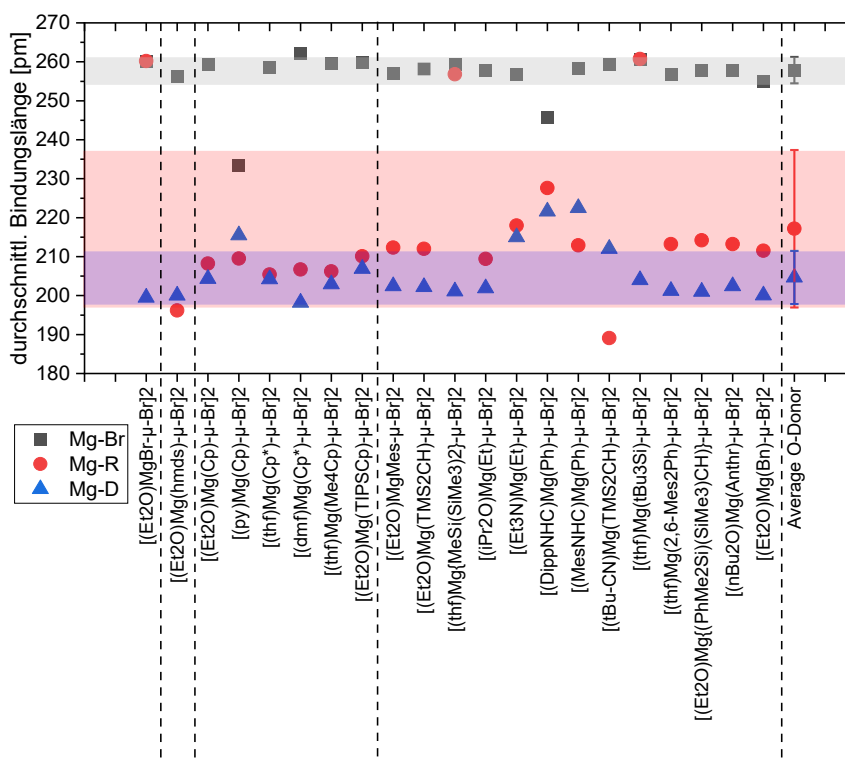


Abbildung 27: Übersicht über durchschnittliche Bindungslängen in Verbindungen des Typs $[(L)Mg(Br)(R)]$.

Die Verbindung $[(thf)_2Ca^{(TIPSCp)}_2]$ **47** weist mit 243,4 pm eine mit anderen einfach substituierten Calcocenen gut vergleichbare Ca-Cp(cent)-Bindungslänge auf. Auch der Cp-Ca-Cp-Winkel ist in guter Übereinstimmung mit analogen Verbindungen mit phosphor- oder kohlenstoffhaltigen Substituenten (Abbildung 26, Tabelle 15). Der thf-Ca-thf-Winkel ist mit 77,0 ° spitzer als bei Vergleichsverbindungen mit Alkylsubstitution. Die Verringerung des Winkels resultiert aus dem größerem Raumanspruch der Si(*i*Pr)₃-Gruppen im Vergleich zu den Alkylgruppen. Für die Barium-Verbindung $[(thf)_2Ba^{(2TBMSCp)}_2]$ **48** ist ein Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen schwierig, da diese nur ohne oder mit anderen Donormolekülen beschrieben sind. Die Ba-O-Bindungslänge ist vergleichbar mit der in $[(18K6)Ba(Cp)_2]$ (Tabelle 17).

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Magnesiumverbindungen des Typs [(L)Mg(R)-μ-Br]₂.

| Nr. | Verbindung | Mg-Br | Mg-R | Mg-D | Mg-Br-Mg | Br-Mg-Br | Lit. |
|------------------------------|---|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| 1 | [(Et ₂ O)MgBr-μ-Br] ₂ | 252.7(3), 267.6(2) | 252.5(2), 268.0(2) | 199.5(6) | 91.45(8) | 88.55(8) | |
| <i>Amide</i> | | | | | | | |
| 2 | [(Et ₂ O)Mg(hmds)-μ-Br] ₂ | 256.3(2), 256.0(2) | 196.2(4) | 200.0(4) | 121.3(1) | 89.81(5) | [117] |
| <i>Cyclopentadienide</i> | | | | | | | |
| 3 | [(Et ₂ O)Mg(Cp)-μ-Br] ₂ 41 | 258.4, 260.3 | 208.2, 208.6 | 204.3 | 87.38 | 91.85, 92.28 | [166] |
| 4 | [(py)Mg(Cp)-μ-Br] ₂ | 206.2, 260.9 | 209.5 | 215.5 | 89.10 | 90.90 | [167] |
| 5 | [(thf)Mg(Cp*)-μ-Br] ₂ | 257.6, 259.3 | 205.4 | 204.2 | 87.00 | 93.00 | [168] |
| | [(dmf)Mg(Cp*)-μ-Br] ₂ | 262.1 | 206.7 | 198.2 | 90.39 | 89.79 | [169] |
| 6 | [(thf)Mg(Me ₄ Cp)-μ-Br] ₂ | 259.5(4) | 206.2(3) | 202.9 | 87.38 | 92.62 | [170] |
| 7 | [(Et ₂ O)Mg(^{TIPS} Cp)-μ-Br] ₂ 42 | 258.03(7), 261.94(8) | 210.1 | 206.92(16) | 90.05(2) | 89.95(2) | [166] |
| 8 | [(Et ₂ O)Mg(^{TBBS} Cp)-μ-Br] ₂ 44 | 259.20(12), 261.47(12) | 208.8 | 205.3(3) | 89.73(4) | 90.27(4) | |
| <i>GRIGNARD Verbindungen</i> | | | | | | | |
| 8 | [(Et ₂ O)MgMes-μ-Br] ₂ | 255.03(7), 259.00(7) | 212.3(2) | 202.43(16) | 88.28 | 91.72 | [171] |
| 9 | [(Et ₂ O)Mg(TMS ₂ CH)-μ-Br] ₂ | 258.2 | 211.4(7), 212.5(6) | 202.4(5), 202.0(5) | 89.79(7), 89.69(7) | 90.24(7), 90.11(7) | [172] |
| 10 | [(thf)Mg{MeSi(SiMe ₃) ₂ }-μ-Br] ₂ | 259.2(2) | 256.8(3) | 201.1(4) | 86.39(7) | 93.61(7) | [173] |
| 11 | [(^t Pr ₂ O)Mg(Et)-μ-Br] ₂ | 258.2(3), 257.6(3) | 209.4(11) | 201.9(6) | 86.8(1) | 93.2(1) | [174] |
| 12 | [(Et ₃ N)Mg(Et)-μ-Br] ₂ | 256.6, 256.7 | 218 | 215 | - | - | [175] |
| 13 | [(^{Dipp} NHC)Mg(Ph)-μ-Br] ₂ | 245.62(8) | 228.0(2), 227.2(2) | 221.6(2) | 87.42 | 92.58 | [176] |
| 14 | [(^{Mes} NHC)Mg(Ph)-μ-Br] ₂ | 258.42(15) | 212.9(4) | 222.5(4) | 87.7 | 82.57 | [176] |
| 15 | [(^t Bu-CN)Mg(TMS ₂ CH)-μ-Br] ₂ | 256.3, 292.7 | 189.1 | 212.0 | 75.05 | 104.95 | [177] |
| 16 | [(thf)Mg(^t Bu ₃ Si)-μ-Br] ₂ | 259.3, 262.1 | 260.75(11) | 204.0(2) | 85.91 | 94.09 | [9] |
| 17 | [(thf)Mg(2,6-Mes ₂ C ₆ H ₃)-μ-Br] ₂ | 255.9(2), 257.9(2) | 213.2(6) | 201.2(4) | 89.6(1) | 90.4(1) | [178] |
| 18 | [(Et ₂ O)Mg{(PhMe ₂ Si)(SiMe ₃)CH}-μ-Br] ₂ | 257.9(3) | 214.2(6) | 201.0(4) | 91.28(8) | 88.72(8) | [179] |
| 19 | [(ⁿ Bu ₂ O)Mg(Anthr)-μ-Br] ₂ | 257.1(1), 258.2(1) | 213.2(2) | 202.4(2) | 89.4(1) | 90.6(1) | [180] |
| 20 | [(Et ₂ O)Mg(Bn)-μ-Br] ₂ | 254.48(9), 256.59(9) | 211.5(3) | 200.06(18) | 87.28 | 92.72 | [181] |

6 Ergebnisse und Diskussion

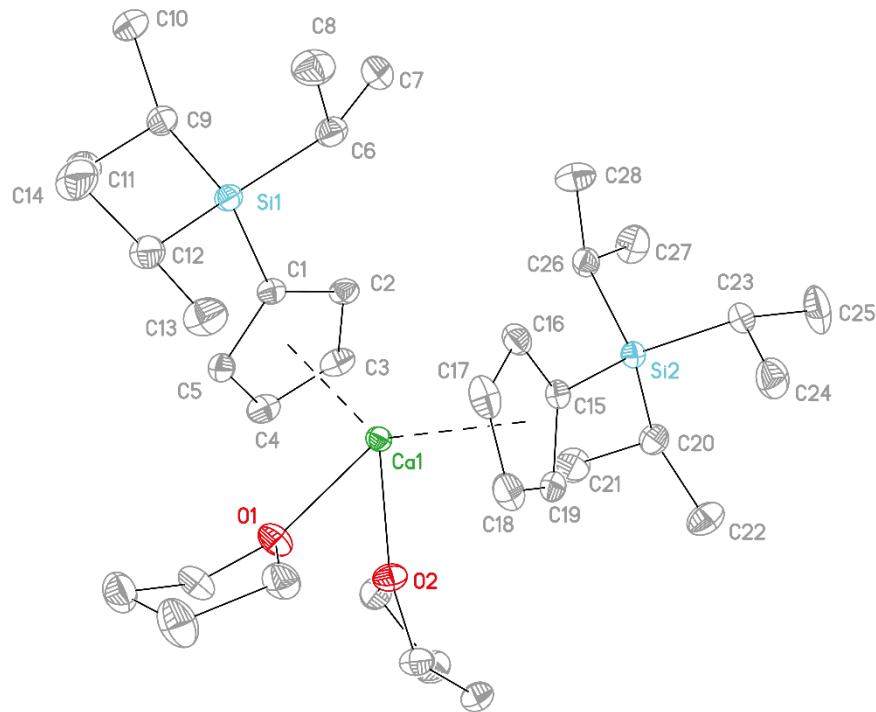
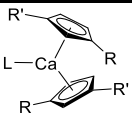
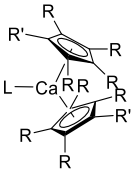


Abbildung 28: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2]$ **47**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1-O1 241.78(10), Ca1-O2 242.24(10), Ca-Centr. 243.0, 243.7 Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Centr.-Ca-Centr. 135.51, O1-Ca-O2 77.00(4).

6 Ergebnisse und Diskussion

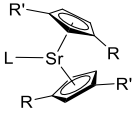
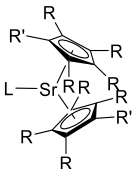
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Calciumverbindungen des Typs [(D)_xCa(^RCp)₂].

| No. | R | R' | D | x | Ca-Cp _{cent} | Ca-L | Cp _{cent} -Ca-Cp _{cent} | L-Ca-L | Lit |
|-----|---|-------------------|-----------------|---|-------------------------|------------------------------------|---|------------------------|--------|
| |  | | | | | | | | |
| 1 | H | H | thf | 2 | 241.9 | 2.396(2) | 134.05 | 81.4(1) | [32] |
| 2 | H | H | thp | 2 | 243.3(2) | 2.3809(13) | 134.9(1) | 88.31(6) | [125] |
| 3 | H | H | dme | 2 | 240.8(4) | 2.418(2) | 132.8(1) | 68.3(1) | [125] |
| 4 | H | H | digyme | | 246.6(2), 246.6(2) | 2.510(1), 2.444(1), 2.514(1) | 129.9(1) | 64.66(5), 65.68(4) | [125] |
| 5 | H | H | triglyme | 1 | 246.9(2), 246.2(2) | 2.548(1), 2.453(1), 2.475(1) | 132.80(5) | 65.73(4), 65.74(4) | [125] |
| 6 | H | H | tetraglyme | 1 | 246.0(2), 247.1(2) | 2.533(2), 2.446(2), 2.487(2) | 128.85(8) | 64.96(5), 65.75(5) | [125] |
| 7 | H | H | py | 2 | 243.0(2), 244.0(2) | 2.522(2), 2.550(2) | 128.5(1) | 84.96(5) | [125] |
| 8 | H | H | tmeda | 2 | 243.6(3) | 2.627(2) | 127.1(1) | 71.9(1) | [125] |
| 9 | Me | H | dme | 2 | 239.8 | 240.4(1) | 134.81 | 68.7(1) | [182] |
| 10 | Si(SiMe ₃) ₃ | H | thf | 1 | 237.1(2) | 2.381(3) | 136.36 | - | [183] |
| 11 | Si(ⁱ Pr) ₃ | H | thf | 2 | 243.7, 243.0 | 242.24(10) | 135.51 | 77.00(4) | |
| 12 | PPh ₂ | H | dme | 1 | 241.0 | 2.3709(12) | 133.2 | 69.63(6) | [184] |
| 13 | C(C=Cyp)Cyp | H | thf | 2 | 243.1 | 2.384(2) | 130.7 | 82.7 | [185] |
| 14 | C(=CH ₂)Ph | H | thf | 2 | 244.3, 243.8 | 240.2(2), 238.1(2) | 134.65, 128.36 | 81.63(10), 96.87(9) | [186] |
| 15 | c-pentenyl | H | thf | 2 | 243.5 | 2.383(3), 2.377(2) | 131.5 | 82.44(10) | [187] |
| 16 | CH ₂ (CHPh)OMe | H | - | - | 238.2, 237.9 | 2.400(4), 2.417(5) | 139.7 | 102.54(16) | [188] |
| 17 | (CHPh)CH ₂ NMe ₂ | H | - | - | 255.8(5), 260.1(5) | 2.400(30), 2.397(30) | 137.33(13) | 101.31(16) | [8] |
| 18 | (CH ₂) ₂ OMe | H | - | - | 240.1 | 2.401(3), 2.412(3) | 136.6 | - | [189] |
| 19 | ^t Bu | H | thf | 2 | 246.2 | 239.8(4), 240.5(4) | 133.3 | 83.2(2) | [190] |
| 20 | SiMe ₃ | SiMe ₃ | thf | 1 | 239.7 | 2.310(9) | 135.1 | - | [191] |
| |  | | | | | | | | |
| 21 | Me | H | NH ₃ | 2 | 243.51(2), 244.21(2) | 2.4844(15), , 2.5066(16) | 137.52(1) | 87.63(6) | [134a] |

6 Ergebnisse und Diskussion

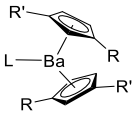
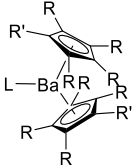
| | | | | | | | | | |
|----|------|-----------------|--------------------|---|---------------------------|------------|-----------|---|--------|
| 22 | Me | H | ⁱ PrNHC | 1 | 245.01(18), 243.3(2) | 2.593(4) | 135.49(8) | - | [134a] |
| 23 | Me | ⁱ Pr | thf | 1 | 2.4010(5) | 2.408(2) | 142.97(2) | - | [134a] |
| 24 | Me | ⁱ Pr | ⁱ PrNHC | 1 | 2.4330(15), 243.40(15) | 2.674(3) | 141.09(5) | - | [134a] |
| 25 | Ph | H | thf | 1 | 242.9, 242.3 | 2.330(2) | 150.88 | - | [192] |
| 26 | Me | Me | PhCOPh | 1 | 236.3, 235.5 | 2.2925(19) | 145.78 | - | [193] |
| 27 | Me | Me | - | - | 264(1) | - | 146.33 | - | [194] |
| 28 | Me | Me | ^{Me} NHC | 1 | | 256.1(3) | | - | [195] |
| 29 | BuPh | BuPh | - | - | 235.61(4) | - | 180 | - | [196] |

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Strontiumverbindungen des Typs [(D)_xSr(^RCp)₂].

| No. | R | R' | D | x | Sr-Cp _{cent} | Sr-L | Cp _{cent} -Sr-Cp _{cent} | L-Sr-L | Lit |
|---|---|---|----------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|---|----------|--------|
|  | | | | | | | | | |
| 1 | SiMe ₃ | SiMe ₃ | thf | 1 | 255.1 | 248.9 | 134.29 | - | [191] |
| 2 | ^t Bu | H | thf | 2 | 261.0 | 253.3(7), 253.6(6) | 133.1 | 83.1(2) | [190] |
|  | | | | | | | | | |
| 3 | Me | Me | ^{Me} NHC | 2 | 265.5, 266.9 | 285.4, 286.9 | 131.03 | 86.37 | [195] |
| 4 | Me | Me | Et ₂ O | 1 | 254.7, 254.8 | 256.0 | 140.36 | - | [193] |
| 5 | Me | Me | thf | 2 | 260.2(7), 260.4(7) | 257.5, 261.3 | 135.2(2) | 81.25 | [197] |
| 6 | Me | Me | ^t BuSiNHC | 1 | 253.8 | 322.4 | 144.46 | -- | [193] |
| 7 | Me | Me | ^t Bu ₂ dab | 1 | 262.8, 263.5 | 274.5, 275.4 | 133.24 | 62.36 | [193] |
| 8 | Me | Me | bpy | 1 | 256.1, 257.1 | 262.4(3), 267.6(3) | 141.37 | 61.32(8) | [198] |
| 9 | Me | Me | ⁱ PrNHC | 1 | 257.6(3), 259.3(2) | 276.8(4) | 139.47(8) | - | [134a] |
| 10 | 3 ⁱ Pr | H | thf | 1 | 257.2 | 257.1(3) | 139.38 | - | [199] |
| 11 | 3 ^t Bu | H | thf | 1 | 261 | 258.7(3) | 150 | - | [200] |
| 12 | <i>p</i> -BuC ₆ H ₄ | <i>p</i> -BuC ₆ H ₄ | - | - | 251.3(1) | - | 180 | - | [201] |

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Bariumverbindungen des Typs $[(D)_x\text{Ba}(\text{R}^i\text{Cp})_2]$.

| No. | R | R' | D | x | Ba-Cp _{cent} | Ba-L | Cp _{cent} -Ba-Cp _{cent} | L-Ba-L | Lit |
|--|---|---|---|---|---------------------------|-----------------------|---|-----------|--------|
|  | | | | | | | | | |
| 1 | 3 ^t Bu | H | - | - | 252.2-253.3 | - | 169.4 | - | [202] |
| 2 | H | H | - | - | 291.8(3) | - | 108.9(3) - 110.1(3) | - | [165a] |
| 3 | H | H | 18-C-6 | 1 | 298.6(2) | 277.3(4)- 283.7(4) | 180 | 59.67 | [165a] |
| 4 | TBMDS | TBDMS | THF | 2 | 277.2, 280.1 | 274.2(3), 273.3(3) | 135.83 | 84.19(10) | |
|  | | | | | | | | | |
| 4 | ^t BuC ₆ H ₄ | ^t BuC ₆ H ₄ | - | 0 | 264.1(1) | - | 178.3 | - | [203] |
| 5 | Ph | Ph | - | - | 274.0 | - | 180 | - | [204] |
| 6 | (ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃ | (ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃ | - | - | 266.5 | - | 180 | - | [205] |
| 7 | <i>p</i> -BuC ₆ H ₄ | <i>p</i> -BuC ₆ H ₄ | - | - | 266.7(1) | - | 180 | - | [201] |
| 8 | Me | Me | - | - | 270.0, 275.7 | - | 130.92 | - | [206] |
| 9 | Me | Me | thf | 2 | 275.1(5), 276.4(5) | 274.5, 279.2 | 137.4(2) | 82.21 | [197] |
| 10 | Me | Me | bpy | 1 | 272.9, 271.9 | 288.6(3), 279.8(3) | 140.77 | 56.80(8) | [207] |
| 11 | Me | Me | ^{Me} NHC | 1 | 273.5, 274.1 | 295.1(3) | 137.00 | - | [195] |
| 12 | Me | Me | den | 1 | 279.9 | 290.3 | 131.8, 140.7 | 60.65 | [208] |
| 13 | Me | Me | dme | 1 | 276.2 | 283.0 | 133.7 | 57.56 | [208] |
| 14 | Me | Me | triglyme | 1 | 277.5 | 284.2 | 133.7 | 58.31 | [208] |
| 15 | Me | Me | μ -C ₄ N ₂ H ₄ | 1 | 267, 273 | 286.7(7) | 138.05 | - | [209] |
| 16 | Me | Me | py | 2 | 278.86(16), 279.59(19) | 293.2(3), 292.7(3) | 140.26(5) | 79.28(10) | [134a] |
| 17 | Me | Me | py | 3 | 279.6 | 297.5, 300.0 | 133.67 | 68.71 | [165b] |
| 18 | Me | Me | ⁱ PrNHC | | 279.06(13) 275.73(13) | 300.2(3) | 148.04(4) | - | [134a] |
| 19 | Me | CH ₂ NMe ₂ | NMe ₂ | 2 | 271.4 | 288.9 | 137.9 | 108.14 | [208] |
| 20 | Me | CH ₂ OMe | OMe | 2 | 272.0 | 271.6 | 138.9 | 131.82 | [208] |
| 21 | Me | PhMe ₂ Si | - | - | 276.4(4) | - | 130.7 | - | [210] |
| 22 | 3 ^t Bu | H | thf | 1 | 277.5 | 274.3 | 148.1 | - | [208] |

6 Ergebnisse und Diskussion

| | | | | | | | | | |
|----|-------------------|-----------------|-----|---|--------------|--------|-------|---------|-------|
| 23 | 3 ⁱ Bu | H | - | - | 274.9, 276.3 | - | 169.7 | - | [202] |
| 24 | 3 ⁱ Pr | H | thf | 2 | 279 | 277(1) | 131.7 | 83.2(5) | [211] |
| 25 | ⁱ Pr | ⁱ Pr | - | - | 274.8(2) | - | 180 | - | [212] |
| 26 | ⁱ Pr | H | - | - | 267.9, 267.6 | - | 162.2 | - | [213] |

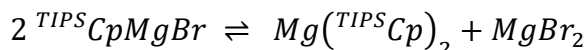
6 Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen in Lösung

Die Untersuchungen in Lösung erfolgten mittels NMR-spektroskopischen Methoden. Einen Schwerpunkt bildete hierbei die Identifizierung der Spezies und die Untersuchung von Gleichgewichten zwischen den Spezies.

Die heteroleptischen Magnesiumverbindungen $[(Et_2O)Mg(RCp)(Br)]$ **42-45** können in Lösung ein SCHLENK-Gleichgewicht mit den homoleptischen Spezies $[(Et_2O)Mg(RCp)_2]_2$ und $[(Et_2O)MgBr_2]_n$ ausbilden. Dieses Gleichgewicht ist für GRIGNARD-Verbindungen seit den 1980er Jahren mittels ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie untersucht worden. Die analogen Cp-Verbindungen zeigten im ^{25}Mg -NMR-Spektrum nur für unsubstituiertes Cp Signale. Alle anderen Verbindungen zeigten keine Signale, was hauptsächlich auf zu kurze Relaxationszeiten zurückzuführen ist. Es ist bei Beginn der Signalaufnahme bereits ein großer Teil des Signals relaxiert. Somit ist eine Bestimmung der Gleichgewichtslage und die Ableitung von thermodynamischen Parametern mittels ^{25}Mg -NMR-Spektroskopie nicht möglich gewesen. $[(Et_2O)Mg(TIPSCp)(Br)]_2$ **42** zeigte im 1H -NMR-Spektrum in $[D_8]$ Toluen zwei Spezies, wodurch sich diese Verbindung für eine Untersuchung des Gleichgewichts in Lösung eignete. Es wurden temperaturabhängige Messungen im Bereich zwischen -40 °C und $+80\text{ °C}$ durchgeführt, wobei bei hohen Temperaturen ausschließlich die homoleptischen Spezies detektiert werden konnten. Bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich die Gleichgewichtslage hin zur heteroleptischen Spezies. Bei -30 °C konnte mittels ECC-DOSY-NMR-Messungen die im Festkörper kristallographisch bestimmte Struktur $[(Et_2O)Mg(TIPSCp)(Br)]_2$ **42** auch in Lösung nachgewiesen werden.

Das Auftreten von zwei separierten NMR-Signalsätzen (Abbildung 29) über einen großen Temperaturbereich eröffnet zudem die Möglichkeit die relativen Verhältnisse beider Spezies zueinander zu bestimmen. Die Betrachtung des Gleichgewichts:



Für das Massenwirkungsgesetz resultiert:

$$K = \frac{[^{TIPSCp}MgBr]^2}{[Mg(^{TIPSCp})_2] \cdot [MgBr_2]} = \frac{[^{TIPSCp}MgBr]^2}{[Mg(^{TIPSCp})_2]^2}$$

Die Auftragung von $\ln(K)$ gegen $1/T$ ermöglicht unter Verwendung der VAN-`T-HOFF-Gleichung die Bestimmung von ΔH und ΔS (Tabelle 18).^[166]

6 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 18: Mittels temperaturabhängiger NMR-Messungen bestimmte thermodynamische Parameter ΔS (J mol^{-1}) und ΔH (kJ mol^{-1}) einiger Magnesiumverbindungen.

| Nr. | RMgX | Lösungsmittel | ΔH | ΔS | Lit. |
|-----|--|-------------------|------------|------------|-------|
| 1 | [3,5-D ₂]PhMgBr | THF | +13,3 | +56 | [214] |
| 2 | [3,5-D ₂]PhMgBr | 2-MeTHF | -10,6 | -21 | [214] |
| 3 | 2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃ -MgBr | THF | +8,0 | +56 | [214] |
| 4 | 2-F ₃ C-C ₆ H ₄ -MgBr | THF | 0,0 | +22 | [214] |
| 5 | 2-F ₃ C-C ₆ H ₄ -MgBr | 2-MeTHF | +13,5 | +75 | [214] |
| 6 | Mg(Cp ^{TIPS})Br 42 | Et ₂ O | -11,5 | +60 | [166] |

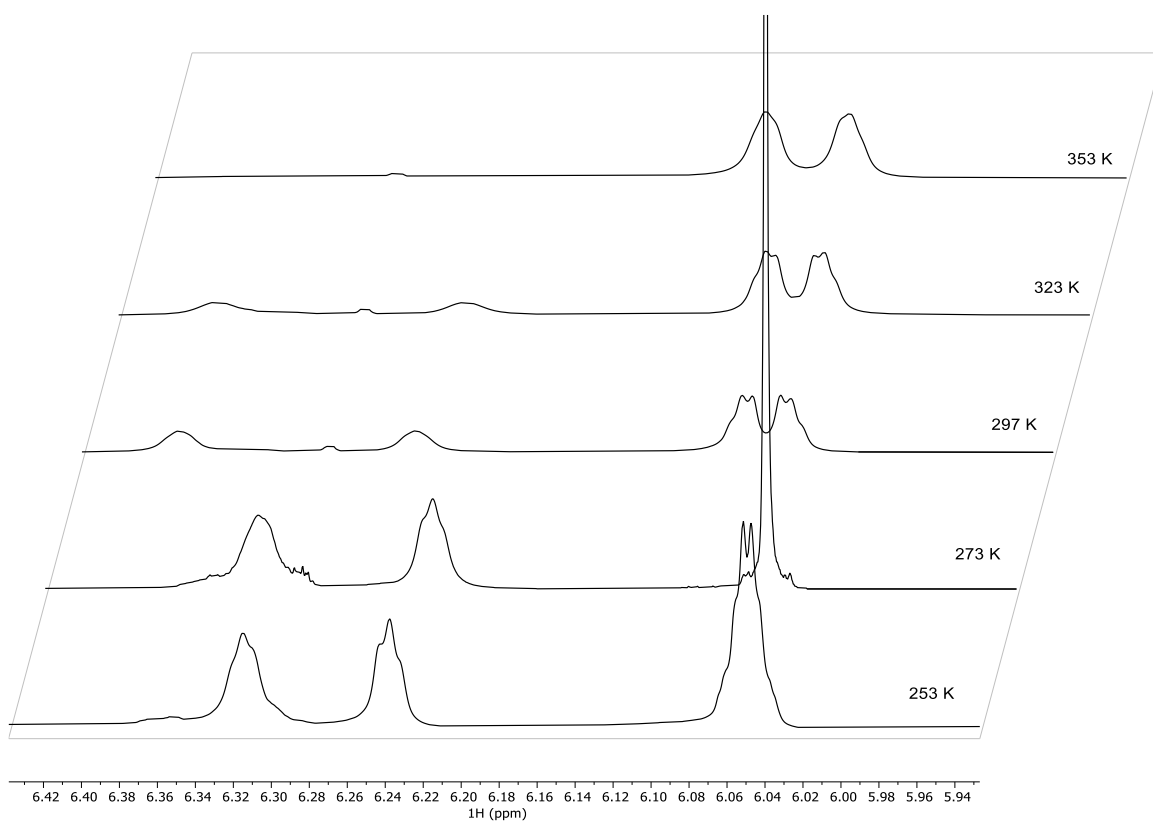
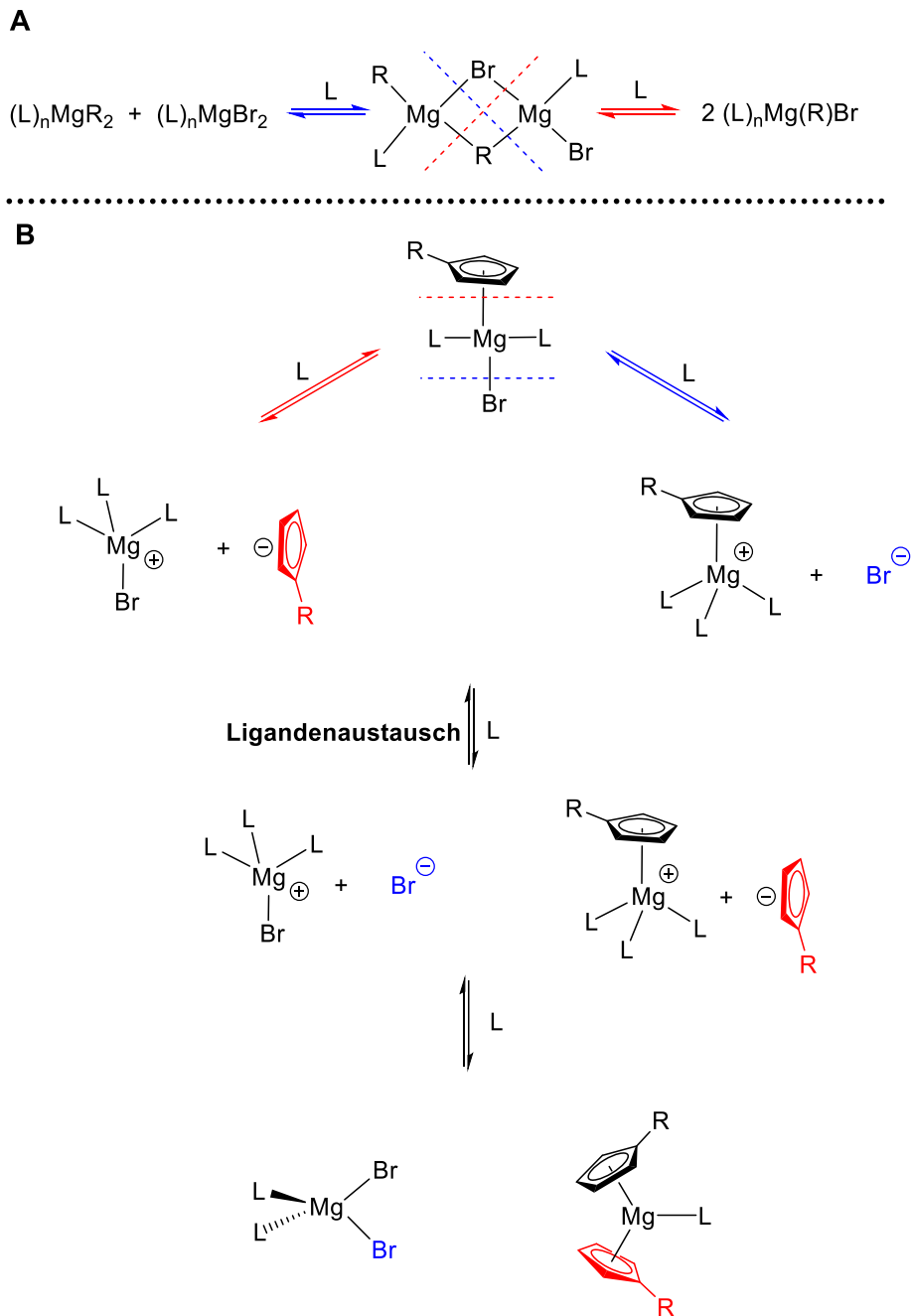


Abbildung 29: ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, [D₈]Tol) von [(Et₂O)Mg(Cp^{TIPS})]₂ **42** bei verschiedenen Temperaturen.

Die bestimmten thermodynamischen Parameter liegen im Bereich der literaturbekannten Beispiele von SCHLENK-Gleichgewichtsreaktionen (Tabelle 18). Durch die

6 Ergebnisse und Diskussion

starke Abhängigkeit des Gleichgewichts von Lösungsmittel, elektronischer Struktur des Liganden und weiteren Parametern resultiert eine breite Streuung der thermodynamischen Parameter.^[166] In Et₂O sind keine Vergleichswerte bekannt. Eine Untersuchung des Mechanismus der Ligandenaustauschreaktion ist schwierig, da keine Intermediate spektroskopisch nachweisbar sind. In Schema 38 ist ein möglicher Mechanismus postuliert, welcher eine intermediär gebildete kationische Spezies annimmt.

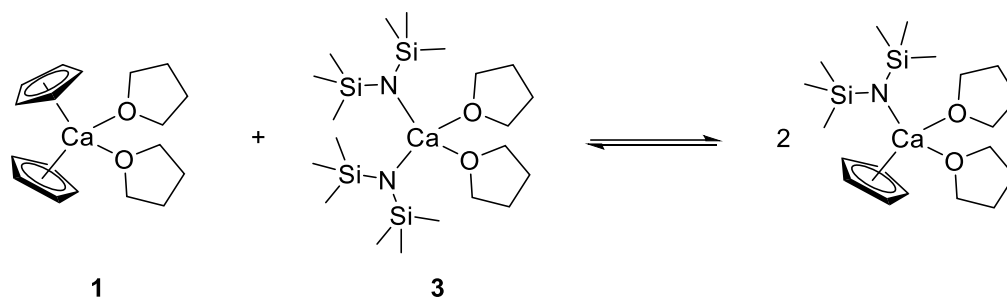


Schema 38: SCHLENK-Gleichgewicht bei heteroleptischen Magnesium-Cp-Verbindungen.

6 Ergebnisse und Diskussion

Reaktivität des Cp-Liganden als Pseudohalogenid

Den Anstoß für diese Untersuchungen lieferte der Wunsch von Kooperationspartnern zur Untersuchung einer Mischung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** und $[(\text{thf})_2\text{CaCp}_2]$ **1** als potentieller Elektrolyt. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Mischung wurde schnell deutlich, dass sich eine neue Spezies bildet, welche mit den Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht steht. Reagiert Cp⁻ als Pseudohalogenid, so ist von der Bildung einer Verbindung des Typs $[(\text{thf})_x\text{Ca}(\text{Cp})(\text{hmds})]$ auszugehen (Schema 39).



Schema 39: Austauschreaktion zwischen Calcocen **1** und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3**.

Kristallisationsansätze dieser Mischung lieferten reproduzierbar große Kristalle von $[(\text{thf})_2\text{CaCp}_2]$ **1**, welches die geringste Löslichkeit in THF aufweist und somit das Gleichgewicht auf die Seite der homoleptischen Verbindungen verschiebt. Da ein Nachweis im Festkörper dadurch nicht möglich war, waren Studien des Verhaltens in Lösung umso wichtiger. Das ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung von $[(\text{thf})_2\text{CaCp}_2]$ **1** und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** zeigt für die Cp-Signale zwei breite Singulets bei 5,81 und 5,98 ppm. Die starke Verbreiterung der Signale deutet auf einen schnellen Austausch der Spezies auf der NMR-Skala hin. Um den Austausch näher zu betrachten, wurden EXSY-Experimente (EXchange Spectroscopy) durchgeführt (Abbildung 30).

6 Ergebnisse und Diskussion

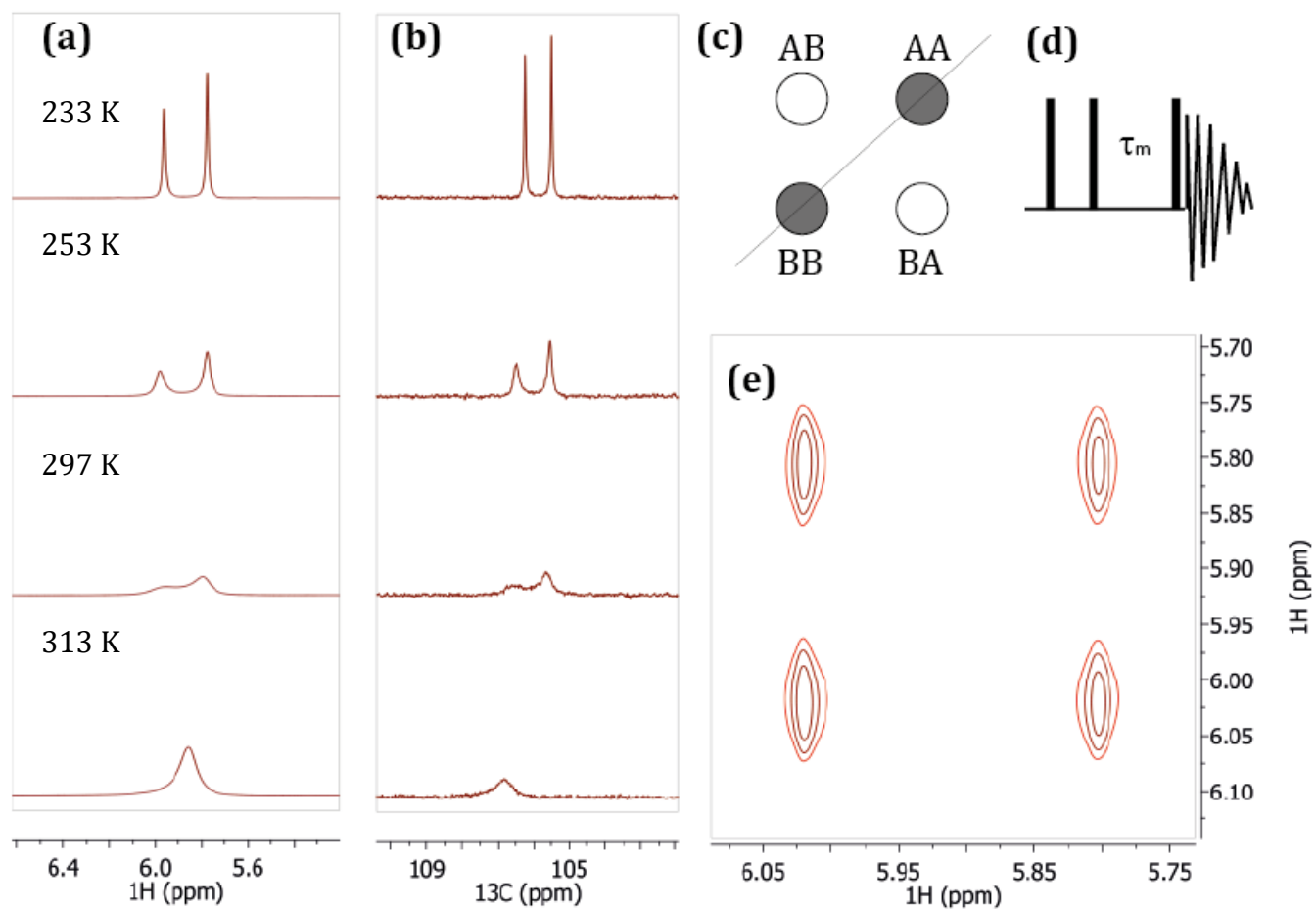


Abbildung 30: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ (a) ^1H -NMR-Spektren, (b) ^{13}C -NMR-Spektren, Nummerierungsschema eines EXSY-Spektrums (c), verwendetes Pulsprogramm (d), beispielhaftes EXSY-NMR von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** und $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ (400 MHz, 243 K) (e).

6 Ergebnisse und Diskussion

Bei ersten Messungen mit Standardmischzeiten (τ_m) von 100-300 ms wurde deutlich, dass der Austausch schneller ist, weshalb die Mischzeit auf 30-50 ms reduziert wurde. Es wurden jeweils drei EXSY mit unterschiedlichen Mischzeiten aufgenommen und die Signale anschließend integriert. Unter Zuhilfenahme von quantitativen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($D1 = 30\text{s}$) konnte das Verhältnis von homoleptischer zu heteroleptischer Spezies bestimmt werden. Daraus konnten die Austauschraten nach der von PERRIN und DWYER etablierten Methode berechnet werden: [215]

$$k = k' / \left(1 + \frac{X_A}{X_B} \right)$$

$$k' = \left(\frac{1}{\tau_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{r+1}{r-1} \right) \text{ mit } r = \left(4X_A X_B \cdot \frac{I_{AA} + I_{BB}}{I_{AB} + I_{BA}} \right) \cdot \left(\frac{X_A}{X_B} \right)^2$$

Die Austauschraten für das System $\text{Ca}(\text{hmds})_2/\text{CaCp}_2$ und $\text{Ca}(\text{hmds})_2/\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2$ sind in Abbildung 31 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Austauschrate beim unsubstituierten Calcocen um den Faktor 400 höher ist im Vergleich zum silylierten Derivat. Diese Beobachtung überrascht, da die Struktur der Calcocene analog ist. Es ist somit anzunehmen, dass die Bildung einer Zwischenstufe im Ligandenaustausch den ratenlimitierenden Schritt darstellt (Schema 40). Die so bestimmte Austauschrate ist als Summenparameter mehrerer Gleichgewichtskonstanten zu sehen.

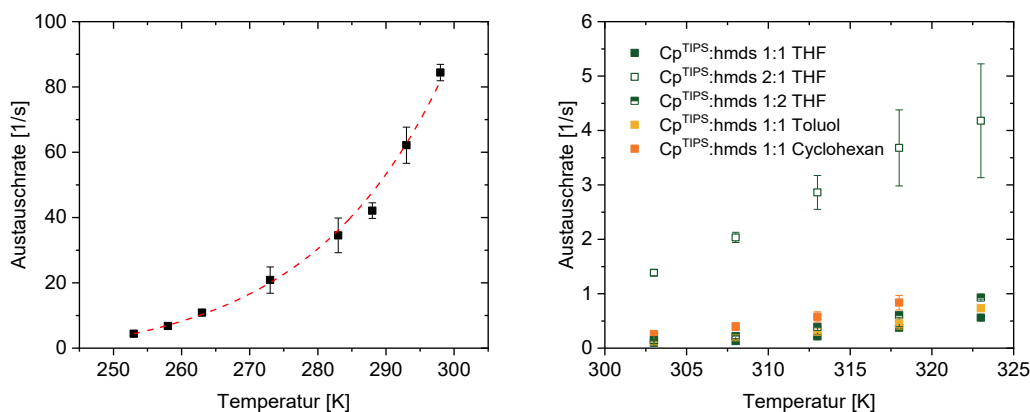
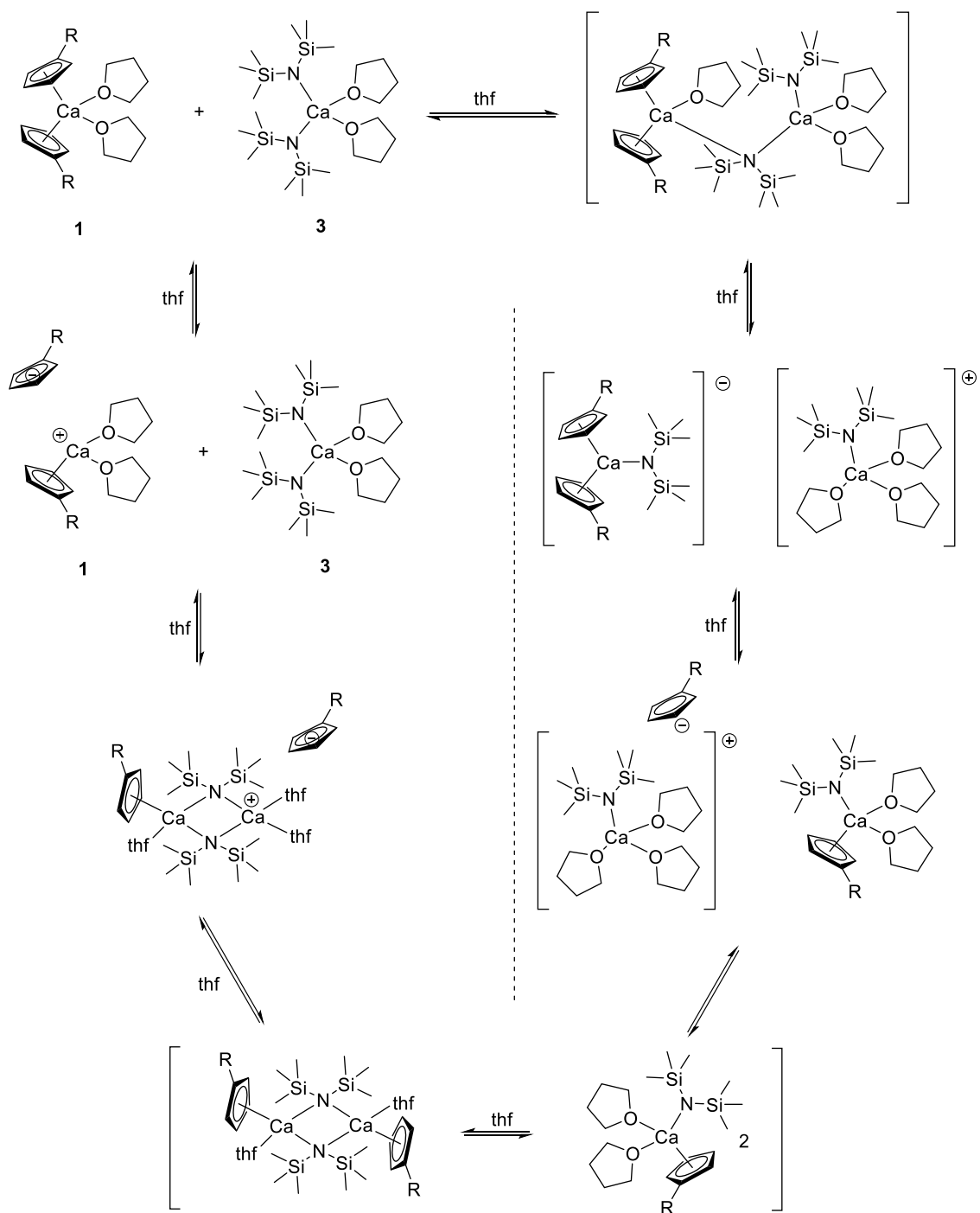


Abbildung 31: Temperaturabhängige Austauschraten zwischen Calcocenen und $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (links) und zwischen $^{\text{TIPS}}\text{Calcocenen}$ und $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln (rechts). Die Austauschraten wurden mit Hilfe von EXSY-Spektren bestimmt.

6 Ergebnisse und Diskussion

Ein Mechanismus des Ligandenaustauschs kann nur postuliert werden, da in Lösung keine weiteren Spezies nachweisbar waren. Als erster Schritt ist die Bildung einer Verbindung mit verbrückendem hmds-Liganden denkbar, welche in zwei solvensseparierte Teilchen zerfällt. Unter Freisetzung eines freien Cyclopentadienid-Anions erfolgt die Bildung eines heteroleptischen Calcocens. Die Bildung des zweiten Äquivalents erfolgt durch Anion-Kation-Rekombination. Für das heteroleptische Calcocen sind eine monomere sowie eine dimere Spezies denkbar. Es wurden mehrere Versuche unternommen, die heteroleptische Spezies zu kristallisieren, welche jedoch alle nicht erfolgreich waren. Durch die geringe Löslichkeit des homoleptischen Calcocens in vielen organischen Lösungsmitteln wird das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschoben und es wurden nur große Kristalle von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** erhalten. Eine Bestimmung der molaren Masse in Lösung mittels ECC-DOSY^[216] war aufgrund der schnellen Austauschreaktionen nicht erfolgreich. Findet der Austausch auf der Zeitskala des DOSY-Experiments (ca. 1 s) statt, so wird stets eine „Gleichgewichtsmasse“ bestimmt, aus welcher keine Aussage über die einzelnen molaren Massen möglich ist. Der Einsatz eines PROJECTED-Experiments zur Unterdrückung von chemischem Austausch während der Messung lieferte keine Verbesserung der Ergebnisse.^[217] Die Literaturanwendung dieses Experiments liegt vor allem bei der Unterdrückung von Austauschreaktionen zwischen Analyt und Lösungsmittel.^[217] Der Austausch, unter Bildung von Spezies unterschiedlichen Diffusionsverhaltens, kann hiermit nicht unterdrückt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion



Schema 40: Postulierter Mechanismus für den Ligandenaustausch zwischen Cp⁻ und hmds⁻.

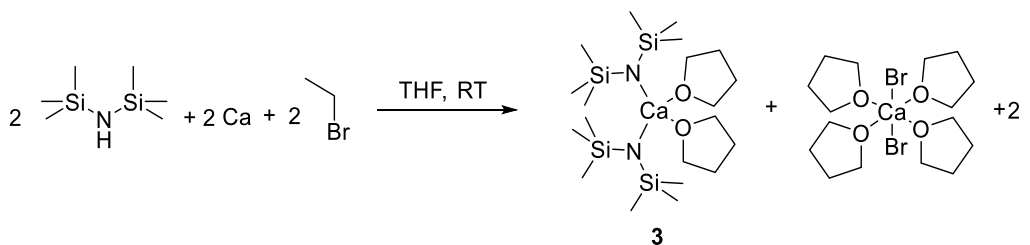
7 Zusammenfassung

Als Zielsetzung der vorliegenden Dissertation stand die Etablierung neuer Synthesemethoden zu calciumorganischen Verbindungen. Einfache Zugangswege vergrößern das Anwendungsfeld dieser, da die Synthesen auch in Laboratorien ausgeführt werden können, die nur eine grundlegende Inert-Arbeitsweise verfolgen.

In der metallorganischen Chemie der s-Blockmetalle spielen „Plattformchemikalien“ eine zentrale Rolle. So sind z. B. *n*-BuLi, K(hmde) oder Mg(Bu)₂ durch ihre kommerzielle Verfügbarkeit in jedem Syntheselabor zu finden. Für die schweren Erdalkalimetalle ist derzeit keine solche Verbindung kommerziell verfügbar. Gleichzeitig ist der Anspruch an die Planung neuer Synthesewege und das Design von breit einsetzbaren metallorganischen Reagenzien gestiegen. Neben rein chemischen Aspekten wie guter Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, einer hohen Basenstärke und Langzeitstabilität sind ökologische Aspekte wie Anzahl der Synthesestufen, Atomeffizienz der Synthese, Toxizität der Metalle und Ressourcenschonung von großer Bedeutung.

Die Ergebnisse können in folgenden Einzelaspekten zusammengefasst werden:

- (i) Die Reaktion von Calciummetall mit Ethylbromid und (H)hmde in THF liefert in sehr guten Ausbeuten (>95%) [(thf)₂Ca(hmde)₂] **3** und [(thf)₄CaBr₂]. Aufgrund der angenommenen Bildung einer Calcium-GRIGNARD-Verbindung als intermediäres Metallierungsreagenz wurde die Methode als *in situ* GRIGNARD-Metallierungsmethode (*iGMM*) in die Literatur eingeführt.



- (ii) Silyl-Aryl-Amine, Cp(H) und Cp(H)-Derivate liefern unter *iGMM*-Bedingungen gute bis sehr gute Ausbeuten. Substrate mit Möglichkeit zur Delokalisierung der anionischen Ladung im Produkt, primäre Aniline, Fluoren und

7 Zusammenfassung

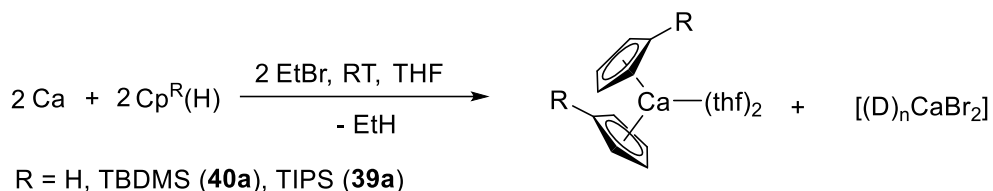
Inden-Derivate zeigen keine Reaktion. N-Heterozyklen und N-Alkylarylamine weisen ein großes Spektrum an beobachteten Ausbeuten (0 – 84%) auf. Wiederholungen ($n > 15$) von Umsetzungen unter *iGMM*-Bedingungen mit dem Silylamin (H)hmds und Cp(H) zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

- (iii) Die Variation der Reaktionsbedingungen der *iGMM* in Hinblick auf Temperatur, (Aryl)Alkylhalogenid und Lösungsmittel ergeben, dass die Kombination bei Raumtemperatur in THF und mit Ethylbromid besonders effektiv ist. Eine Übertragung auf nachhaltige Lösungsmittel (2-MeTHF, Methylal) war aufgrund von einer geringeren Polarität im Vergleich zu THF noch nicht möglich.
- (iv) Eine Bewertung der *iGMM* zur Synthese von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ unter ökologischen Gesichtspunkten zeigt die Vorteile gegenüber den Methoden der Transmetallierung und Salzmetathese. Es kommt zur Reduktion von Chemikalienmengen (Lösungsmittel, Intermediate), Nebenprodukten, Energiemengen und Reaktionsstufen. Das als Kopplungsprodukt gebildete $[(\text{thf})_4\text{CaBr}_2]$ bildet ein wertvolles Edukt in Salzmetathese-Reaktionen und eröffnet somit den Zugang zu einer Vielzahl von weiteren Calciumverbindungen. Ist eine Verwendung von $[(\text{thf})_4\text{CaBr}_2]$ nicht möglich, so ist ein Recycling in einer Elektrolysereaktion zu elementarem Calcium und Brom möglich. Brom wird anschließend in zwei Stufen zu Ethylbromid umgesetzt und kann der *iGMM*-basierten Reaktion wieder zugeführt werden. Die Atomeffizienz erhöht sich durch das Recycling auf 0,79 (Transmetallierung 0,54, Salzmetathese 0,50).
- (v) Eine Übertragung der *iGMM*-Bedingungen auf die Magnesiumchemie zeigt, dass unter diesen Bedingungen Amide (z.B. $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ **14**), Imide ($[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6(\text{NTol})_4(\text{Br})_4]$ **18**) und benzannelierte Amide ($[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Carb})(\text{Br})]$ **4**) in sehr guten Ausbeuten zugänglich sind. Während bei Umsetzungen von Calcium unter *iGMM*-Bedingungen im untersuchten Substratspektrum nur homoleptische Produkte isolierbar sind, sind bei den analogen Umsetzungen mit Magnesium heteroleptische Spezies isolierbar. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen von

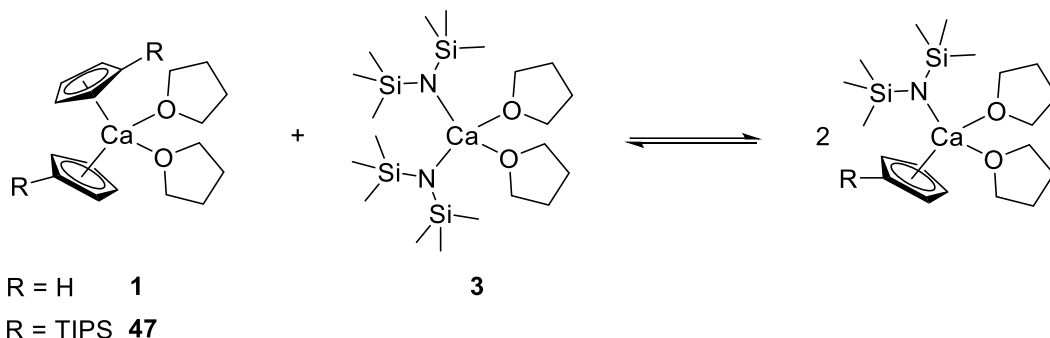
7 Zusammenfassung

[[thf]₃Mg(Carb)(Br)] **4** - Lösungen konnte ein SCHLENK-Gleichgewicht nachgewiesen und die homoleptische Spezies [[thf]₄Mg(Carb)₂] **5** charakterisiert werden. Die *iGMM* mit Magnesium liefert mit einer Vielzahl von Substraten Metallierungsprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten. Diese Methode ist auch in Lösungsmitteln geringerer Polarität wie Et₂O oder 2-MeTHF breit anwendbar.

- (vi) Die Umsetzung von Cp(H) unter *iGMM*-Bedingungen liefert [[thf]₂Ca(Cp)₂] **1** in guten Ausbeuten. [[thf]₂Ca(Cp)₂] **1** weist eine moderate Löslichkeit in THF auf. Der Einsatz silylierter Cp(H)-Derivate (TIPSCp(H), TBDMSCp(H)) ermöglicht den Zugang zu Calcocenen höherer Löslichkeit, welche so die Basisanforderungen für einen Einsatz als Elektrolyt in Calcium-Sauerstoff-Batterien erfüllen.



- (vii) Mischungen aus [[thf]₂Ca(hmds)₂] **3** und [[thf]₂Ca(^RCp)₂] (R = H **1**, R = TIPS **47**) zeigen in Lösung ein SCHLENK-analoges Gleichgewicht. Die Anwendung von 2D-NMR-Methoden, wie Austauschspektroskopie-Experimenten (EXSY) ermöglichen die Bestimmung von Autauschraten. Bei Anwendung von [[thf]₂Ca(TIPSCp)₂] **47** anstelle von [[thf]₂Ca(Cp)₂] **1** ist eine Verlangsamung des Autauschprozesses um den Faktor 400 zu beobachten.

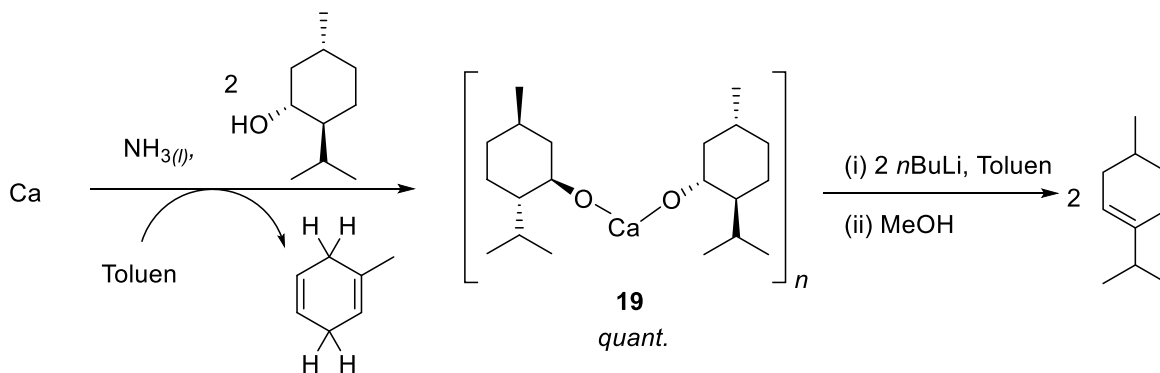


- (viii) [[thf]₂Ca(hmds)₂] **3** stellt durch die hohe Löslichkeit (>1M) in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln, der hohen Stabilität und definierten Wägeform eine für die breite Anwendung sehr gut geeignete Base und

7 Zusammenfassung

Calciumquelle dar. Die Umsetzung von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** mit 2,4,6-trisubstituierten Anilinen liefert Anilide, welche mittels *iGMM* direkt nicht zugänglich sind.

- (ix) Das Produktspektrum in Reaktionen mit aktivierten Metallen (RIEKE-Methode, BOGDANOVIC-Methode, Verwendung von Aktivierungsreagenzien) variiert nicht nur in Abhängigkeit der Aktivierungsmethode, sondern auch mit der Variation des Metalls (Magnesium *versus* Calcium).
- (x) Die BIRCH-Reaktion von Calcium mit Toluol und (-)-Menthol liefert das entsprechende Calciumalkoholat (**19**) in quantitativen Ausbeuten. Eine Zugabe von *n*-BuLi in Toluol, im Sinne einer LOCHMANN-SCHLOSSER-Reaktion, liefert anstelle der Benzylverbindung ein Dien-System.



8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Methoden

Alle verwendeten Chemikalien wurden von Acros Organics, Alfa Aesar, Chempur, Sigma Aldrich, TCI und VWR bezogen und wenn nicht anders angegeben ohne Reinigung verwendet. Calcium (wenn nicht anders vermerkt) wurde von VWR (Stücke, LOT: 1690015) und Sigma Aldrich (99%, granuliert, LOT: #STBG8758) bezogen und ohne weitere Bearbeitung verwendet.

Die Amine (tmeda, pmdeta) wurden vor Verwendung von CaH_2 destilliert. Et_2O , *n*-Pentan, *n*-Hexan, Toluol, Me_4THF , 2-MeTHF, THP, CPME, Methylal, DME und THF wurden mit Natrium/Benzophenon ketyliert. $[\text{D}_8]\text{Tol}$, $[\text{D}_8]\text{THF}$ und C_6D_6 wurden mit Na/Benzophenon ketyliert und über Natrium gelagert.

$\text{DippFormH}^{[218]}$ und $^{2t\text{Bu}}\text{CarbH}^{[219]}$ wurden $\text{F}_{10}\text{Ph}_2\text{NH}^{[220]}$ nach Literaturvorschrift synthetisiert.

Die Verbindungen **15**, **16**, **41**, **42**, **44**, **46** wurden im Rahmen dieses Promotionsprojektes synthetisiert und sind bereits veröffentlicht. Für die experimentellen Vorschriften und analytischen Daten wird auf die Literatur verwiesen.^[83, 120, 166]

NMR-Spektroskopie

^1H , ^7Li , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{25}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Fourier 300 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Dual), zwei Bruker Avance III 400 (BBO, BBFO), einem Bruker Avance III 600 (Cryo-TCI), Bruker Avance IIIHD 500 (Prodigy-BBO) und einem Bruker Avance Neo 500 (Prodigy-BBO) aufgenommen.

Auswertung

Die Auswertung erfolgte mit *Topspin 4.0*. Für die Darstellung der Spektren wurde *Mestrenova* verwendet.

Referenzierung

Alle Spektren wurden auf die Residualsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel referenziert (^1H). X-Kerne wurden entsprechend der IUPAC-Vorgaben unter

8 Experimenteller Teil

Anwendung des AU-Programms *xiref* mit Topspin 4.0 auf das ^1H -NMR-Spektrum referenziert.

Besondere Hinweise zu Experimenten:

^{25}Mg -NMR: Alle Spektren wurden mit dem Pulsprogramm *aring*, einer D1-Zeit von 60 ms, einer Aufnahmezeit von 100 ms und mit 50.000 – 150.000 scans aufgenommen. Der 90° -Pulswinkel wurde mit einer 12M MgCl_2 Lösung in D_2O mit $28\ \mu\text{s}$ bestimmt.

DOSY: Die Diffusionsmessungen wurden mit Hilfe der Standardsequenzen *ledbpgp2s* und *dstebpgp3s* mit 32 bzw. 64 Inkrementen durchgeführt. Die Gradientenstärke wurde mit einer Standardprobe „Doped water“ (GdCl_3 in D_2O) kalibriert. Zur Auswertung wurden die Daten phasen- und basislinienkorrigiert und die Diffusionskoeffizienten mit dem T_1/T_2 -Modul bestimmt. Das Molekulargewicht wurde mit der Stalke-ECC-DOSY-Methode bestimmt (Interner Standard: Tol-d₇, THF-d₇, ADAM, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$).
[216, 221]

EXSY: Alle EXSY-Spektren wurden mit dem Standardpulsprogramm *noesyph* aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden an einem Bruker Alpha-Spektrometer mit ATR Einheit aufgenommen. Zur Charakterisierung der Intensität der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s – stark, m – medium, w – schwach, b – breit.

HPLC

Alle HPLC-Messungen wurden mit einem Dionex Ultimate 3000-System durchgeführt. Es wurde eine Kromasil C18-Säule (250x4 mm) und isokratische MeOH/ H_2O -Gemische als Eluent verwendet

Einkristallstrukturanalyse

Die Beugungsdaten wurden mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer gemessen. Es wurde monochromatische MoK α -Strahlung verwendet. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert.^[222]

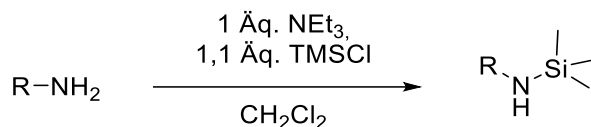
Die Strukturen wurden mit intrinsischen Phasen (SHELXT)^[223] gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate gegen F $_o$ ² verfeinert^[224] (SHELXL)^[225]. Alle Wasserstoffatome wurden berechnet unter Verwendung von festgelegten thermischen Parametern. Alle Molekülstrukturen wurden mit XP^[226] dargestellt. Kristallographische Daten sind im Anhang beigefügt.

Alle angegebenen Ausbeuten sind kristalline Ausbeuten. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert.

8.2 Versuchsvorschriften und Physikalische Daten

8.2.1 Synthese der Silylamine

Variante A (nach [227]):



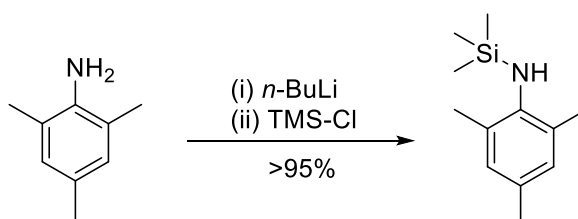
Amin (20 mmol) wurde in Et₂O (100 mL) vorgelegt, Et₃N (22 mmol) zugegeben und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und TMS-Cl (22 mmol) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abgetrennt und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgetrennt. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten (Ausbeuten >95%).

***N*-Trimethylsilyl-*p*-tolyl-amin**, ***N*-Trimethylsilyl-*p*-anisyl-amin**, ***N*-Trimethylsilylcyclohexylamin** und ***N*-Trimethylsilyl-2-pyridyl-amin** wurden nach der generellen Vorschrift A im 20 mmol-Maßstab entsprechend der Literatur dargestellt.[227]

***N*-Trimethylsilyl-*i*-propylamin** wurde nach der generellen Vorschrift A im 20 mmol-Maßstab entsprechend der Literatur dargestellt.[227]

***N*-Trimethylsilyl-*(R)*-1-phenylethyl-1-amin** wurde nach der generellen Vorschrift A im 20 mmol-Maßstab entsprechend der Literatur dargestellt.[228]

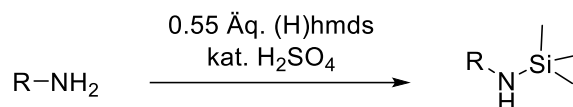
Variante B:



***N*-Trimethylsilylmesitylamin** wurde entsprechend der Literaturvorschrift im 50 mmol-Maßstab durchgeführt. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[229]

8 Experimenteller Teil

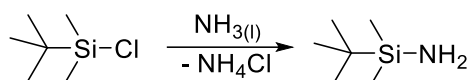
Variante C:



N-Trimethylsilylbenzylamin^[230]

Benzylamin (30 mL, 275 mmol, 1 Äquiv.) und (H)hmde (41,2 mL, 275 mmol, 1 Äquiv.) wurden vorgelegt und konz. H₂SO₄ (96%, 1 Tr.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h auf 170 °C erhitzt, bis eine nachlassende Gasentwicklung zu beobachten war. Es wurde auf Raumtemperatur erkalten lassen und das Rohprodukt fraktioniert im Vakuum destilliert. TMSN(H)Bn wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (85 °C/30 mbar, 26 g, 145 mmol, 53%). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.

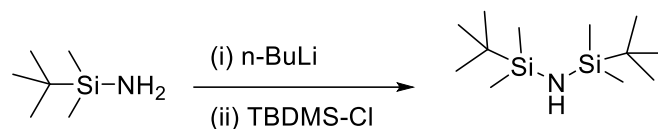
TBDMS-NH₂



TBDMS-Cl (15,0 g, 100 mmol, 1 Äquiv.) wurde in *n*-Pentan (80 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. NH₃ (ca. 20 mL) einkondensiert und das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und TBDMS-NH₂ als farbloses Öl erhalten (11 g, 84 mmol, 84%). ¹H-NMR (400 MHz, 297 K, C₆D₆) δ = 0.89 (m, 9 H, C(CH₃)₃), 0,02 (s, 6H, CH₃) ppm, ²⁹Si (78,5 MHz, 297 K, C₆D₆) δ = 9,8 ppm.

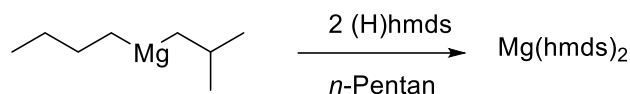
8 Experimenteller Teil

TBDMS₂NH

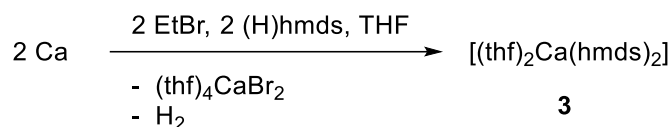


TBDMS-NH₂ (1,54 g, 11,7 mmol, 1 Äquiv.) wurde in *n*-Pentan (60 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-BuLi (1,6 M in Hexan, 7,82 mL, 1 Äquiv.) wurde langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf -10 °C erwärmen lassen. TBDMS-Cl (1,77 g, 11,7 mmol, 1 Äquiv.) in *n*-Pentan (5 mL) wurde zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Es wurde THF (5 mL) zugegeben und das Gemisch 5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedunstet. TBDMS₂NH (2,7 g, 11,1 mmol, 95%) wurden als farbloses Öl erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, 297 K, C₆D₆) δ = 0,87 (m, 18 H, C(CH₃)₃), 0,02 (s, 12H, CH₃) ppm, ²⁹Si (78,5 MHz, 297 K, C₆D₆) δ = 8,0 ppm.

8.2.2 Synthese von Erdalkalimetall-hexamethyldisilazaniden

[Mg(hmds)₂]₂

Die Synthese wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift durchgeführt.^[231] Zu einer Lösung von (H)hmds (2 Äquiv.) in *n*-Pentan (1M) wird MgⁿBu^sBu-Lösung (0.7 M, 1 Äquiv.) getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Erhitzen zum Rückfluss für 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf -20 °C gekühlt, wobei sich große farblose Kristalle von Mg(hmds)₂ abschieden. Nach Filtration (G1) wurde der kristalline Rückstand vorsichtig im Vakuum getrocknet. Die kristallinen Ausbeuten liegen zwischen 65-75%. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[45b]

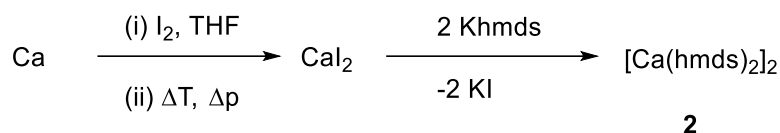
[(thf)₂Ca(hmds)₂] 3

Die Synthese wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift durchgeführt.^[91] Calcium (Granalien, 30 g, 0.75 mol, 1.3 Äquiv.) wurden in einem 1.5 L SUFIER-Kolben vorgelegt und in THF (750 mL, nur mit KOH vorgetrocknet) und (H)hmds (123 mL, 0.58 mol, 1 Äquiv.) suspendiert. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem kalten (15 °C) Wasserbad gekühlt und EtBr (52 mL, 0.69 mol, 1.2 Äquiv.) in zwei Portionen zugegeben. Es wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt, EtBr (20 mL, 0.4 Äquiv.) zugegeben und zur Vervollständigung der Reaktion 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde absitzen gelassen und der Überstand mit einer Doppelkanüle abgetrennt. Ein hydrolysiertes Aliquot zeigte eine Ausbeute von 98%. Das THF wurde über eine CLAISEN-Brücke unter vermindertem Druck (400 mbar) abdestilliert. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan (300 mL) aufgenommen und über eine G4-Fritte mit Kieselgur filtriert. Das Filtrat wurde mehrere Tage bei -40 °C gelagert, der kristalline Feststoff abfiltriert und vorsichtig im Vakuum getrocknet. [(thf)₂Ca(hmds)₂] **3** konnte als hellgelber Feststoff isoliert werden (97 g, 192 mmol, 67%). Das Produkt weist

8 Experimenteller Teil

leichte Verunreinigungen durch CaBr_2 auf, welche durch Umkristallisation aus *n*-Hexan beseitigt werden können. Die NMR-Daten entsprechen der Literatur.^[91]

[Ca(hm₂s)₂]₂ **2**

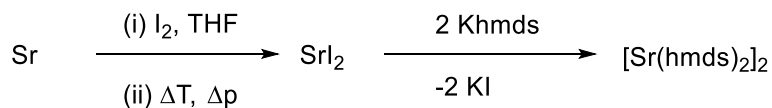


Die Synthese wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift durchgeführt.^[232] Calcium (15 g, 1.5 Äquiv.) wurde in THF (400 mL) suspendiert und I_2 (63 g, 250 mmol, 1 Äquiv.) in vier Portionen zugegeben. Es wurde langsam zum Rückfluss erhitzt und anschließend für sieben Tage bei dieser Temperatur gehalten. Die Suspension von $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$ in THF wurde auf eine Fritte (G3) von den Metallgranalien abdekantiert und im Vakuum getrocknet. $[(\text{thf})_4\text{CaI}_2]$ wurde als hellgelber Feststoff erhalten (131 g, 225 mmol, 90%). Der Feststoff wurde in einen Schlenkgefäß überführt und im Hochvakuum in einer Kugelrohrdestillationsapparatur auf 100 °C erhitzt, wobei die erste Freisetzung von THF beobachtet werden kann. Nach beendigung der Gasentwicklung wurde auf 225 °C erhitzt. Nach Beendigung der erneuten Gasentwicklung wurde 2 h im Hochvakuum bei 220 °C getrocknet. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde auf Rückstände von THF geprüft. Solvensfreies CaI_2 wurde als hellgelber Feststoff erhalten (65 g, 223 mmol, 89 %).

CaI_2 (18.3 g, 62.3 mmol, 1 Äquiv.) wurde in Et_2O (40 mL) suspendiert und eine Lösung von $\text{K(hm}_2\text{s)}$ (25 g, 125.3 mmol, 2 Äquiv.) in Et_2O (100 mL) zugegeben. Es wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgetrennt (G3, Kieselgur) und mit Et_2O (2x20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt und im Hochvakuum mehrere Stunden bei 80 °C getrocknet. $[\text{Ca(hm}_2\text{s)}_2]_2$ **2** wurde als farbloser Feststoff erhalten (19.8 g, 62.3 mmol, 92%). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[45b]

8 Experimenteller Teil

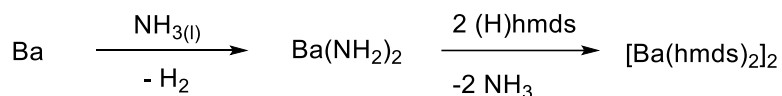
[Sr(hm₂s)₂]₂



Strontiummetall (10 g, 114.1 mmol, 1,1 Äquiv.) wurde in THF (200 mL) suspendiert und I₂ (26 g, 103.8 mmol, 1 Äquiv.) langsam zugegeben. Es wurde langsam zum Rückfluss erhitzt und weitere 3 d erhitzt. Da die Lösung noch tiefbraun gefärbt war, wurde Sr-Metall (3 g) zugegeben und weitere 2 d zum Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde abfiltriert (G3) und der Rückstand mit THF heiß extrahiert. Das THF wird unter vermindertem Druck entfernt und das feinkristalline Rohprodukt (54 g, 85.7 mmol, 83%) im Hochvakuum bei 130 °C 10 h bis zur Massenkonstanz getrocknet. Es wurde SrI₂ (41 g, 84.4 mmol, 81%) als farbloses Pulver erhalten.

SrI₂ (21.4 g, 62.7 mmol, 1 Äquiv.) wurde vorgelegt und in Et₂O (100 mL) suspendiert. K(hm₂s) (25 g, 125.3 mmol, 2 Äquiv.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über eine G4-Fritte mit Kieselgur filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde 5 h im Hochvakuum auf 80 °C erhitzt. Es wurde [Sr(hm₂s)₂]₂ (24 g, 58.8 mmol, 94%) als farbloses Pulver erhalten. Die NMR-Daten entsprechen der Literatur. ^[45b]

[Ba(hm₂s)₂]₂



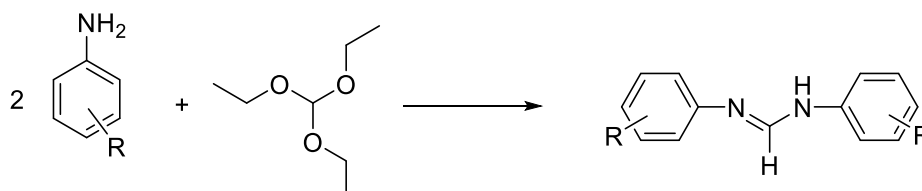
Bariummetall (4 g, 29 mmol) wurde vorgelegt, in einer Mischung aus Et₂O (40 mL) und (H)hm₂s (12,5 mL, 58 mmol, 2 Äquiv.) suspendiert und auf -50 °C gekühlt. Es wurde Ammoniak einkondensiert bis das Bariummetall vollständig gelöst war (ca. 20 mL). Die gebildete Bariumbronze wurde unter kräftigem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen lassen. Das Lösungsmittel und Ammoniak wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol (50 mL) suspendiert und 24 h zum Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde im

8 Experimenteller Teil

Hochvakuum getrocknet. $[\text{Ba}(\text{hmds})_2]_2$ wurde als farbloses Pulver erhalten (10.0 g, 83%). Die NMR-Daten entsprechen der Literatur. ^[45b]

8.2.3 Synthese von Formamidinen und ihren Calciumkomplexen

Generelle Vorschrift zur Synthese Fluor-haltiger Formamide (nach ^[233])



Fluoranilin (100 mmol, 2 Äquiv.) wurde mit Triethylorthoformiat (50 mmol, 1 Äquiv.) vorgelegt und unter Rühren konz. HCl (1 Tr., 35%, wässr.) zugegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Feststoff abgetrennt und mit *n*-Pentan (3 x 20 mL) gewaschen. Alle Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die Fluoro-formamide als farblose kristalline Feststoffe erhalten.

***N,N*-Di(2,6-difluorphenyl)formamidin**

96 mmol 2,6-Difluoranilin, Ausbeute: 10,1 g, 79%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 297 K) 8.41 (s, 1H), 6.86 (m, 6H); ¹³C-NMR(75 MHz, CDCl_3 , 297 K) 156.8 (d, $J = 5.7$ Hz), 153.5 (d, $J = 5.8$ Hz), 123.2 (t, $J = 9.8$ Hz), 112.3 – 111.5 (m).ppm. ¹⁹F-NMR(376.5 MHz, CDCl_3 , 297 K) -125.0 ppm.

***N,N*-Di(2-fluorophenyl)formamidin**

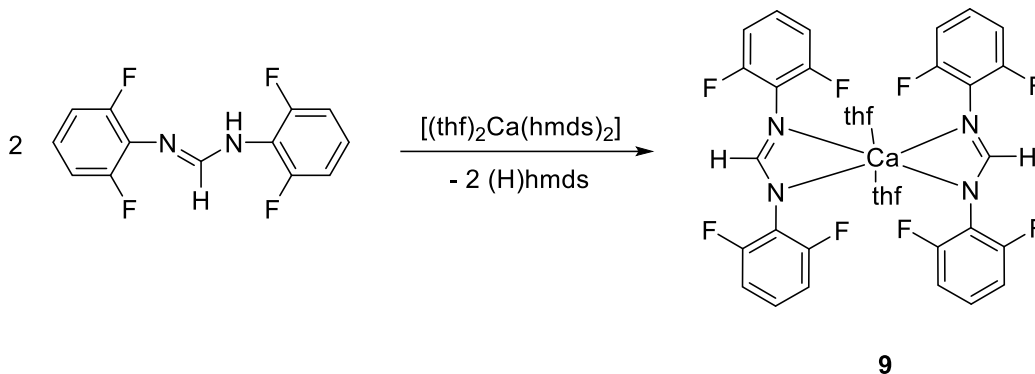
60 mmol 2-Fluoranilin, Ausbeute: 4,8 g, 21 mmol, 67%, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 297 K) 8.26 (s, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.21 – 6.93 (m, 6H) ppm, ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3 , 297 K) 153.9 (d, $J = 245.0$ Hz), 124.7 (d, $J = 3.8$ Hz), 124.0 (d, $J = 7.5$ Hz), 115.9 (d, $J = 19.7$ Hz) ppm. ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 297 K) -130.0 ppm

***N,N*-Di(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)formamidin**

60 mmol 3,5-Di(trifluoromethyl)anilin, Ausbeute: 7,5 g, 16 mmol, 53%, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , 297 K) 8.14 (s, 1H), 7.63 (m, 6H) ¹³C-NMR (101 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 297 K) 198.4, 180.3 (q, $J = 33.0$ Hz), 175.9, 171.9 (d, $J = 271.9$ Hz), 164.2 ppm ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl_3 , 297 K) -62.5 ppm

8 Experimenteller Teil

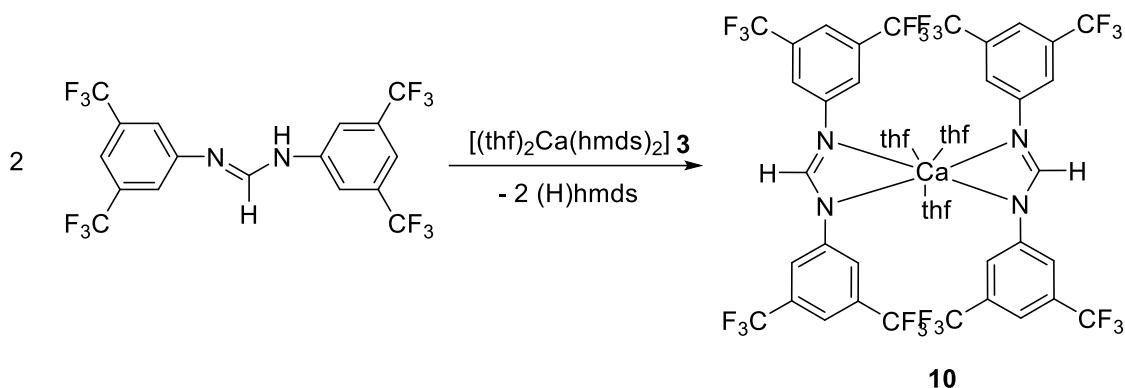
Tris-(tetrahydrofuran)-calcium-bis{*N,N*-Di(2,6-difluorphenyl)-formamidinat} **9**



N,N-Di(2,6-difluorphenyl)formamidin (1,0 g, 3,7 mmol, 2 Äquiv.) wurde in THF (5 mL) gelöst und Ca(hmnds)₂-Lösung (0,5 M in THF, 3,7 mL, 1,8 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Reaktionslösung wurde bei -20 °C gelagert und nach 24 h wurden einige Kristalle von **9** erhalten, welche für Einkristall-Röntgenstrukturanalytik geeignet waren.

¹H-NMR (400 MHz, 297 K, [D₈]THF) δ = 6,27 (br, 1H CH), 4,91 (br, 6H, CH_{arom}) ppm, ¹³C-NMR (101 MHz, 297 K, [D₈]THF) δ = 168,45, 158,36, 155,97, 130,27, 118,86 ppm; ¹⁹F-NMR (376 MHz, 297 K, [D₈]THF) δ = -126,7 ppm

[(thf)₃Ca(²CF₃Form)₂] **10**



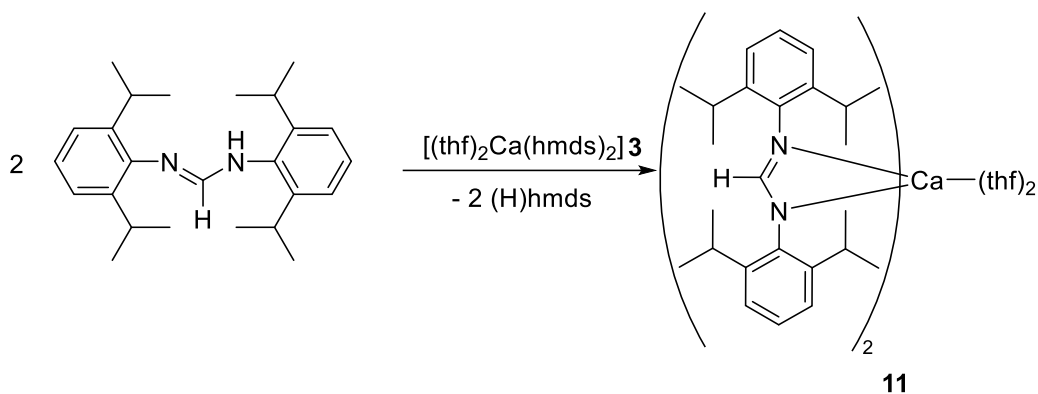
(thf)₂Ca(hmnds)₂ (90.5 mg, 179 μmol, 1 Äquiv.) wurde in THF (1 mL) gelöst und ²CF₃FormH (160 mg, 351 μmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Die klare hellgelbe Lösung wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand in [D₈]THF aufgenommen. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde ein vollständiger Umsatz nachgewiesen.

8 Experimenteller Teil

Für die Einkristallstrukturanalyse verwendbare Kristalle konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in einer gesättigte THF-Lösung bei -20 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{Tol}$) δ = 8.66 (s, 1H), 7.50 (s, 2H), 7.25 (s, 4H), 3.48 (br, 8H), 1.37 (br, 8H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{Tol}$) δ = 162.4, 152.4, 132.5 (q, J = 32.6 Hz), 122.5, 119.1 (d, J = 4.0 Hz), 114.1, 68.5 (thf), 24.9 (thf) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz,) 297 K, $[\text{D}_8]\text{Tol}$) δ = -62,9 ppm, IR (ATR, ν [cm^{-1}]) = 2956 (w), 2887 (w), 1537 (m), 1523 (m), 1362 (s), 1089 (s).

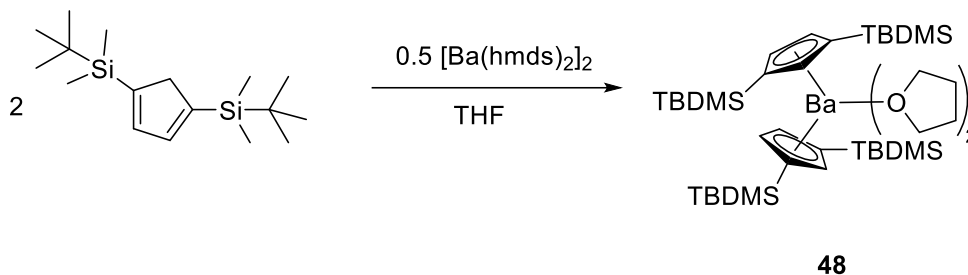
Bis-(tetrahydrofurano)-calcium-bis{*N,N*-Di(2,6-di-*iso*-propylphenyl)formamidinat}



DipprFormH (600 mg, 1.65 mmol, 2 Äquiv.) wurde vorgelegt und $\text{Ca}(\text{hmnds})_2$ (0.19 M in *n*-Pentan, 0.82 mmol 4,33 mL) wurde zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur leicht getrübbten Lösung wurde unter Erwärmen so viel THf gegeben, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Es wurde auf Raumtemperatur erkalten lassen und nach 48 h wurden klare große Kristalle von Formamidinat **11** (452 mg, 0.496 mmol, 61%) erhalten, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) δ = 7.63 (s, 1H), 6.88 (d, J = 7.6 Hz, 4H), 6.76 (dd, J = 8.2, 7.0 Hz, 2H), 3.33 (p, J = 6.8 Hz, 4H), 0.94 (d, J = 6.9 Hz, 24H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) δ = 169.1, 148.9, 143.3, 123.0, 122.7, 27.8 ppm, IR (ATR, ν [cm^{-1}]) = 3081 (w), 3024 (m), 2960 (m), 2924 (m), 2863 (w), 1663 (m), 1519 (m), 1451 (s).

8.2.4 Synthese von Metallocen-Derivaten der zweiten Gruppe

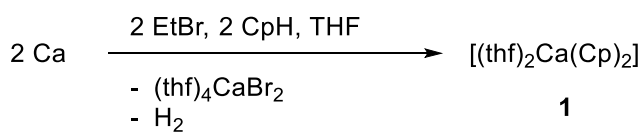
[(thf)₂Ba(2^{TBDMS}Cp)₂] 48

2^{TBDMS}CpH (470 mg, 1.6 mmol, 2 Äquiv.) wurde zu einer Ba(hmnds)₂-Lsg. (0,3 M in THF, 2,7 mL) getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Alle Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan (5 mL) aufgenommen. Nach 16 h bei -20 °C wurden wenige Einkristalle von **48** erhalten, welche für eine Einkristallstrukturanalyse und NMR-Messungen geeignet waren.

¹H-NMR (400 MHz, 297 K, [D₈]Tol) δ = 6,68 (s, 2H, Cp), 6,64 (s, 1H, Cp), 3,62 (m, 4H, thf), 1,57 (m, 4H, thf), 1,11 (s, 18H, ^tBu), 0,48 (s, 6H, CH₃), 0,44 (s, 4H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (101 MHz, 297 K, [D₈]Tol) δ = 121,1 (Cp), 119,16 (Cp), 68,34 (thf), 26,58 (^tBu), 25,0 (thf), -4,6 (CH₃), -4,7 (CH₃) ppm;

¹H-DOSY: int. Stand. Tol-d₇ D = 2,6x10⁻⁹ m²/s, D(Subst.) = 5,7x10⁻¹⁰ m²/s, MW(found) = 1433 g/mol, MW(calc) für [Ba(2^{TBDMS}Cp)₂]₂ = 1453, D = 1% , D_{THF} signifikant größer.

[(thf)₂CaCp₂] 1

Calcium (granuliert, 4,5 g, 112 mmol, 1 Äquiv.) wurde in THF (107 mL) suspendiert und frisch destilliertes CpH (9,3 mL, 112 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. EtBr (8,4 mL, 112 mmol, 1 Äquiv.) wurde in einer Portion zugegeben. Nach fünf Minuten setzt eine seichte Gasentwicklung und die Bildung eines Niederschlags ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung (17-20 h) wurde ein hydrolysiertes Aliquot mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert und eine Alkalität von 0,71 M bzw. 71% bestimmt. Die Suspension wurde filtriert (G3 mit Kieselgur) und das Filtrat bei -40 °C für 24 h gelagert. Der kristalline Feststoff wurde abgetrennt (G1) und im milden Vakuum getrocknet.

8 Experimenteller Teil

$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Cp})_2]$ **1** wurde als grobkristalliner farbloser Feststoff erhalten (4,4 g, 14 mmol, 25%). Die Mutterlauge kann für nachfolgende Synthesen als Lösungsmittel verwendet werden.

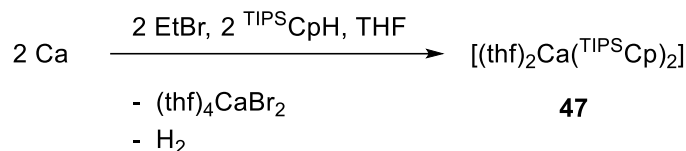
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K) = 6.12 (br, 10H), 3.40 (br, 8H, THF), 1.34 (br, 8H, THF) ppm

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K): $D(\text{ADAM}) = 1.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D = 1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2$, $\text{MW} = 295 \text{ g/mol}$, $\text{MW} [(\text{thf})_2\text{CaCp}_2] = 314$, $\Delta = 6\%$

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$, 297 K): $D(\text{ADAM}) = 1.37 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D = 0.87 \times 10^{-9} \text{ m}^2$, $\text{MW} = 334 \text{ g/mol}$, $\text{MW} [(\text{thf})_2\text{CaCp}_2] = 314$, $\Delta = 1\%$

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K) = 107.2, 67.9, 37.7 ppm

$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2]$ **47**



TIPSCpH (2 g, 9 mmol, 1 Äquiv.) und Calcium (350 mg, 9 mmol, 1 Äquiv.) wurden in THF (35 mL) suspendiert. EtBr (700 μL , 9 mmol, 1 Äquiv.) wurde in einer Portion zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 1 mL der Reaktionslösung wurde hydrolysiert und mit H_2SO_4 gegen Phenolphthalein titriert. Es wurde eine Alkalität von 54% bestimmt. Nach Zugabe von EtBr (700 μL , 1 Äquiv.) und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur konnte eine Alkalität von 74% bestimmt werden. Die Suspension wurde filtriert (G3 mit Kieselgur), mit THF (5 mL) und das Filtrat auf 1/5 des Volumens eingeeengt. Es wurde *n*-Pentan (15 mL) zugegeben, vom gebildeten Niederschlag abdekantiert und die Lösung bei -20°C gelagert. Nach zwei Wochen wurden einige farblose Kristalle von $(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2$ erhalten, welche zur Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 1.22-1.24 (m, 36H, TIPS), 1.29 (m, 8H, THF), 1.38 (m, 6H, TIPS), 3.42 (m, 8H, TIPS), 6.29 (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 4H, Cp), 6.52 (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 4H, Cp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 12.4, 19.4, 25.0, 69.1, 110.9, 111.0, 118.6 ppm.

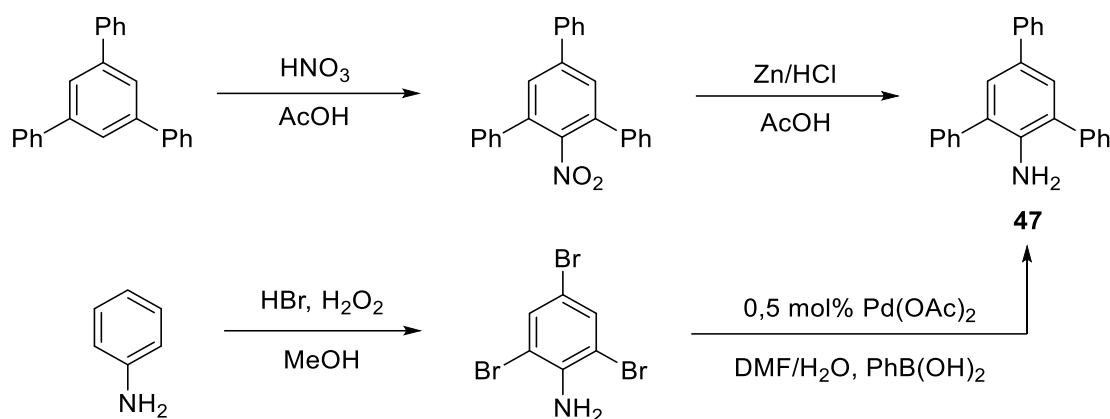
$^{29}\text{Si-NMR}$ (78.5 MHz, C_6D_6 , 297 K) = -1.3 ppm

8 Experimenteller Teil

IR (ATR, n [cm⁻¹]) = 3078 (m), 2887 (w), 2860 (s), 1461 (m), 1060 (s), 881 (s), 815 (s), 662 (s)

8.2.5 Synthese von sterisch anspruchsvollen Anilinen und deren Komplexen der II. Gruppe

2,4,6-Triphenylanilin 27



Route 1:

Es wurde 1,3,5-Triphenylbenzen (50 g, 0.16 mol) in Eisessig (500 mL) gelöst und auf 90 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde eine klare Lösung erhalten, welche auf 75 °C erkalten lassen wurde und HNO₃ (90%, 125 mL) langsam zugetropft wurden. Die Lösung verfärbte sich während der Zugabe tiefbraun. Nach einer Stunde bei 75 °C wurde auf Raumtemperatur erkalten lassen, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und auf Eiswasser (1 L) gegossen. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt, in Toluol aufgenommen und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ entwässert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nitro-2,4,6-triphenylbenzen wurde als hellgrüner Feststoff erhalten (64 g, 0.18 mol, 112%, enthält H₂O). Die analytischen Daten des Produkts entsprechen der Literatur.^[234] Das gesamte Produkt wurde in Eisessig (500 mL) gelöst und Zinkgranalien (5 g) zusammen mit HCl (37 %, 3 mL) zugegeben. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und die Zugabe von Zn fünfmal wiederholt (2x Zn-Granalien, 3x Zn-Staub). Die Reaktion wurde mittels DC überwacht (PE:EtOAc 3:1, R_f = 0.6, bl. Fluoreszenz). Es wurde kein Edukt mehr beobachtet, jedoch viele sehr polare

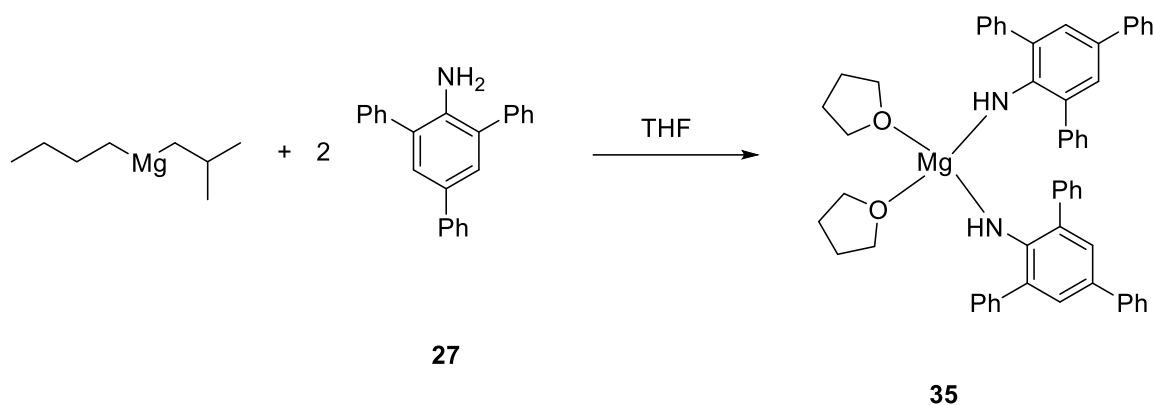
8 Experimenteller Teil

Nebenprodukte. Es wurde auf Eis gegossen und die Lösung mit KOH basisch gestellt. Es wurde mit Et₂O (3x250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ entwässert, filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein hochviskoses Öl erhalten. Durch Umkristallisation aus EtOH/EtOAc wurde eine Fraktion reines 2,4,6-Triphenylanilin **27** erhalten (5,1 g,) Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[235]

Route 2:

2,4,6-Tribromanilin (7.0 g, 21.1 mmol, 1 Äquiv.), Phenylboronsäure (10.4 g, 85.0 mmol, 4 Äquiv.), Na₂CO₃ (11.25 g) und Pd(PPh₃)₄ (5 mol%, 1,23 g, 1 mmol) wurden in einem Tol/H₂O/EtOH-Gemisch (1:0.5:1, 300 mL) suspendiert und 17 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde mittels DC überwacht. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit Et₂O (3x100 mL) extrahiert und die organischen Phasen mit Na₂SO₄ entwässert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf SiO₂ aufgebracht. Säulenchromatographische Trennung (PE:CH₂Cl₂ 9:1 -> 7:3, SiO₂) lieferte das Produkt **27** als hellgelben Feststoff (5,1 g, 15,8 mmol, 75%). Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[235]

[(thf)₂Mg(NH-C₆H₂(Ph)₃)₂] **35**



2,4,6-Triphenylanilin **27** (150 mg, 466 μmol, 2 Äquiv.) wurde in THF (0.3 mL) und Toluol (4.5 mL) gelöst und langsam Mg^sBuⁿBu (0.7 M in *n*-Heptan, 0.33 mL, 233 μmol, 1 Äquiv.) zugetropft. Nach 2 min bei Raumtemperatur bildete sich viel hellgelber Niederschlag. Es wurde in der Siedehitze so viel THF zugegeben bis der Rückstand

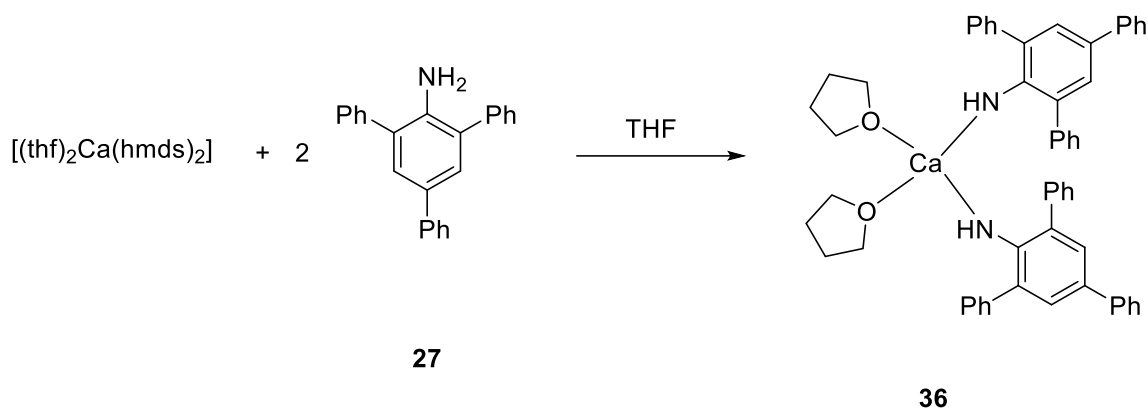
8 Experimenteller Teil

vollständig in Lösung ging. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurden einige Kristalle von **35** erhalten, welche zur Durchführung einer Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die NMR-Probe wurde durch Einengen eines Aliquots der Lösung zur Trockne und Aufnahmen in $[D_8]THF$ erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $[D]_8$ -THF, 297 K) = 7.63 – 7.58 (m, 4H), 7.54 (dd, $J = 8.4, 1.3$ Hz, 2H), 7.37 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.30 – 7.24 (m, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 2H), 7.06 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.66 (m, 4H), 1.81 (m, 4H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $[D]_8$ -THF, 297 K) = 154.4, 144.0, 142.2, 129.4, 128.7, 128.1, 125.6, 124.6, 123.9, 122.3 ppm.

$[(thf)_2Ca(NH-C_6H_2(Ph)_3)_2]$ **36**



$[(thf)_2Ca(hmnds)_2]$ **3** (0.5 M in THF, 1 mL, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) wurde zu einer Lösung von 2,4,6-Triphenylanilin **27** (321 mg, 1 mmol, 2 Äquiv.) gegeben und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und langsam auf Raumtemperatur erkalten lassen, wobei sich wenige gelbe Kristalle abschieden. Diese waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet.

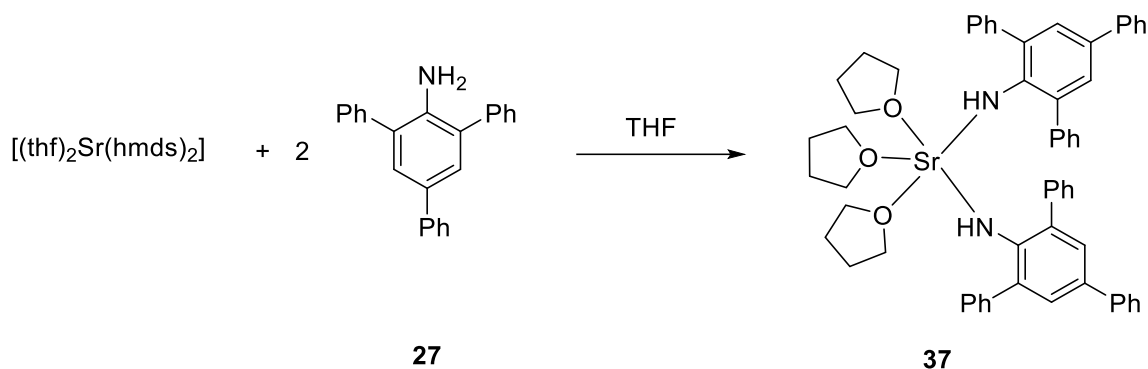
Ein Einengen der Lösung zur Trockne lieferte ein in THF sehr schwerlösliches gelbes Pulver **36** (0.41 g, 0.49 mmol; 98%).

1H -NMR (400 MHz, $[D]_8$ -THF, 297 K) = 7.60 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.33 (m, 4H), 7.21 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.10 (br, 4H), 6.99 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 3.81 (br, 1H), 3.65 (m, 4H), 1.70 (m, 4H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $[D]_8$ -THF, 297 K) = 155.7, 143.6, 140.6, 127.6, 127.3, 126.6, 126.2, 126.1, 125.3, 123.5, 122.2, 121.3, 118.2., 65.6, 23.5 ppm

8 Experimenteller Teil

$[(\text{thf})_3\text{Sr}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **37**

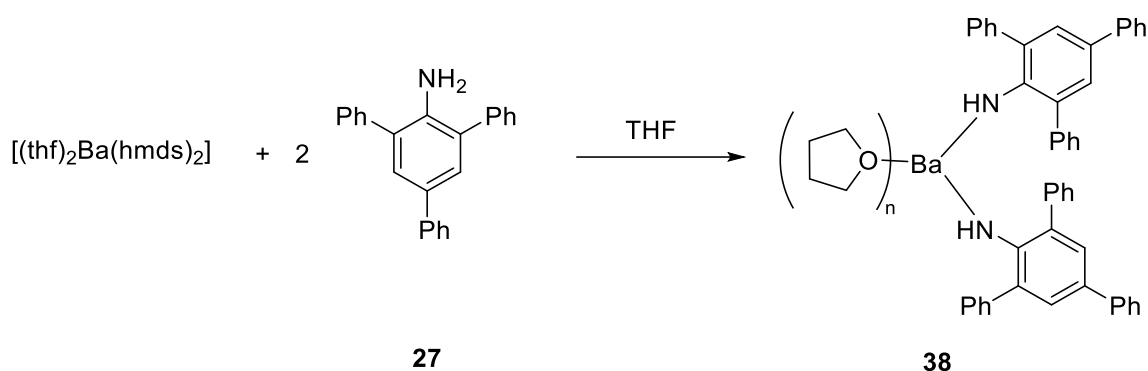


$[\text{Sr}(\text{hmnds})_2]$ (135 mg, 331 μmol , 1 Äquiv.) wurde in wenig THF gelöst und 2,4,6-Triphenylanilin **27** (213 mg, 661 μmol , 2 Äquiv.) zugegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und eine tieforange Lösung erhalten. Es wurde mit wenig *n*-Pentan überschichtet und 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Es wurden wenige Kristalle von **37** erhalten, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Eine NMR-Probe wurde durch Aufnahme des Rückstands eines eingeeengten Aliquots in $[\text{D}_8]\text{THF}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$, 297 K) = 7.43 (m, br, 8H, Ph), 7.09 (m, br, 9H, Ph), 3.43 (br, 8H, thf), 1.30 (br, 8H, thf) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}]_8\text{-THF}$, 297 K) = 127.9 (br), 127.3 (br), 126.1 (br), 124.4 (br), 123.7 (br), 123.1 (br) ppm.

$[(\text{thf})_x\text{Ba}(\text{NH}-\text{Ph}(\text{Ph})_3)_2]$ **38**



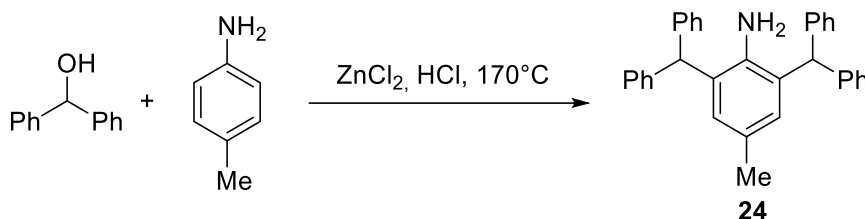
$[\text{Ba}(\text{hmnds})_2]$ (255 mg, 556 μmol , 1 Äquiv.) wurde vorgelegt und in THF (5 mL) gelöst. 2,4,6-Triphenylanilin **27** (360 mg, 1.11 mmol, 2 Äquiv.) wurde zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich von gelb nach orange/braun. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es konnte auch nach

8 Experimenteller Teil

Einengen und Überschichten mit *n*-Pentan keine Kristalle erhalten werden. Die NMR-Probe wurde aus einem eingeeengten Aliquot gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 7.45 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.25 (s, 2H), 7.17 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.95 (s, 2H), 3.42 (br, thf), 1.29 (br, thf) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 128.4 (br), 127.5 (br), 126.6, 126.1, 124.7 (br), 123.3 ppm.

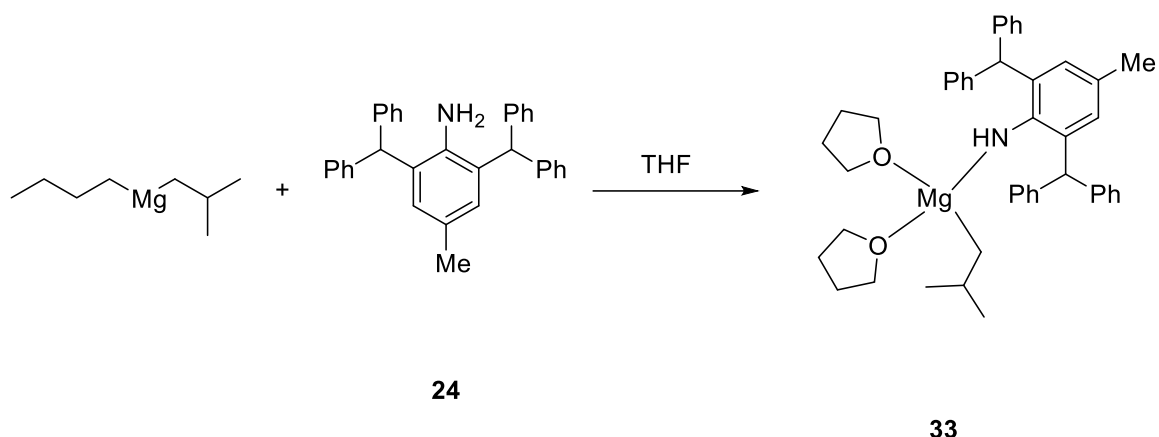
2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24**



Diphenylcarbinol (45 g, 245 mmol, 1 Äquiv.) wurde mit *p*-Toluidin (13,1 g, 124 mmol, 0,5 Äquiv.) vorgelegt und auf 150 °C erhitzt. Zur Schmelze wurde vorsichtig Zink(II)-chlorid (8,1 g, 60 mmol, 0,25 Äquiv.) in konz. HCl (37 %, 10,1 mL) getropft. Es wurde 2 h auf 170 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur erkalten lassen. Der hellbraune Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (200 mL) suspendiert, mit H_2O (3 x 100 mL) und gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über ein kurzes Florisil-Pad filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeeengt. Das Anilin **24** wurde als hellgelber Feststoff erhalten (46 g, 104 mmol, 84%). Die analytischen Daten entsprechen den publizierten Daten.^[236]

8 Experimenteller Teil

[(thf)₂Mg {NH-2,6-(Ph₂CH)-4-Me-C₆H₂}(ⁿBu/^sBu)] **33**



2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24** (1.5 g, 3.41 mmol, 1 Äquiv.) wurde in THF (20 mL) suspendiert und Mg^sBuⁿBu (0.7 M in *n*-Heptan, 4.87 mL, 3.41 mmol) langsam zugegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur und zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde eine NMR-Probe entnommen und ein Anteil an NH-Protonen von 80% bestimmt. Nach Zugabe von Mg^sBuⁿBu (0.7 M in *n*-Heptan, 1.9 mL, 1.36 mmol, 0.4 Äquiv.) wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Es schieden sich große farblose Kristalle von **33** ab, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

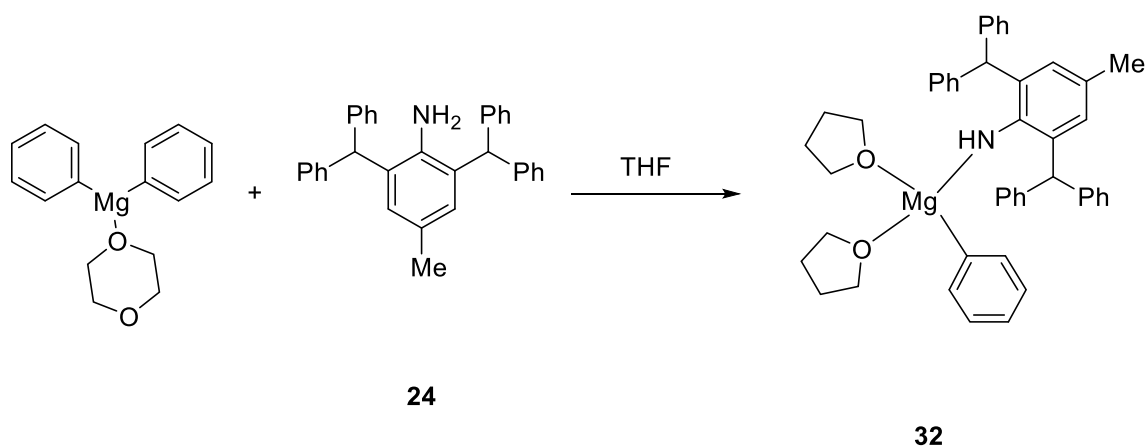
Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erhitzt und PhSiH₃ (630 µL, 6.82 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben. Es war eine leichte stetige Gasentwicklung zu beobachten. Es konnte keine Hydridspezies isoliert werden. Auch mittels NMR-Spektroskopie konnte keine definierte Spezies nachgewiesen werden.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Tol, 297 K) = 7.23 (d, *J* = 7.5 Hz, Ph), 7.18 – 7.11 (m, Ph), 7.08 – 6.87 (m, Ph), 6.67 (s, 0.5H, *m*-CH), 6.59 (s, 1H, *m*-CH), 5.99 (s, 0.5H, CH), 5.87 (br, 1H, 1H), 3.16 (s, 16H), 2.41 (s, 0.5H), 2.38 (s, 1 H), 1.55 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 1.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.20 (d, *J* = 3.8 Hz, 16H), 0.82 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, [D₈]Tol, 297 K) = 152.4, 145.8, 130.4, 130.2, 130.1, 129.8, 125.4, 125.4, 119.1, 68.0, 52.7, 33.2, 24.9, 24.8, 20.0, 17.4, 13.5 ppm.

8 Experimenteller Teil

[[*(thf)*₂Mg {NH-2,6-(Ph₂CH)-4-Me-C₆H₂}(Ph)] 32

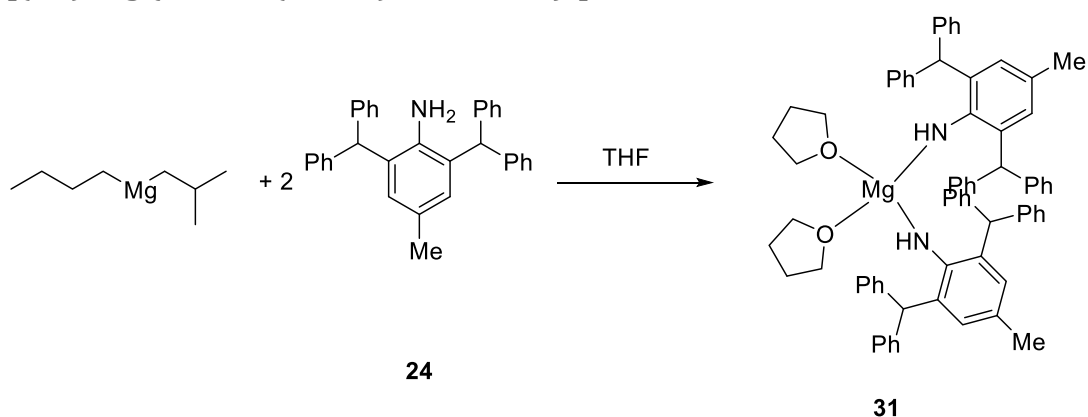


(dx)MgPh₂ (250 mg, 938 μmol, 1 Äquiv.) wurde in THF:Tol (1:1, 10 mL) gelöst und 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin (412 mg, 938 μmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Es wurde 4 h auf 100 °C erhitzt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde eine klare hellgelbe Lösung erhalten, auf die Hälfte eingeeengt und mit *n*-Pentan (2 mL) überschichtet. Innerhalb von wenigen Stunden bildeten Kristalle

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Tol, 297 K) = 7.21 – 6.86 (m, 17H, überlagert von Tol-Signalen), 6.59 (s, 2H), 5.99 (s, 1H), 5.35 (s, 2H), 3.33 (s, 8H, thf), 3.27 (s, 1H, NH), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.39 – 1.20 (m, 8H, thf) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, [D₈]Tol, 297 K) = 145.8, 143.0, 140.0, 130.4, 129.2, 129.1, 128.7, 128.1, 126.3, 125.4, 67.5, 52.7, 52.5, 25.2 ppm.

[[*(thf)*₂Mg {NH-2,6-(Ph₂CH)-4-Me-C₆H₂}₂] 31



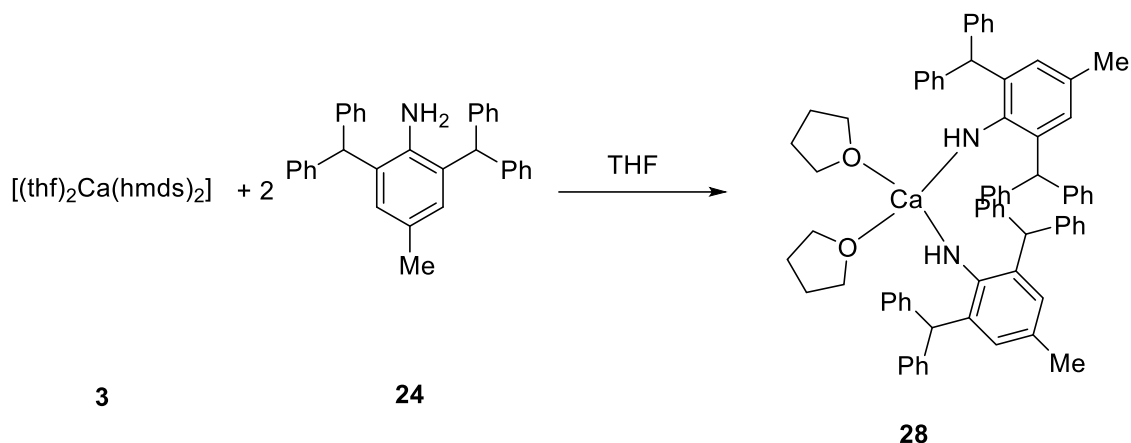
2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24** (300 mg, 682 μmol, 2 Äquiv.) wurde in THF (0.7 mL) und Tol (2.5 mL) gelöst. Es wurde langsam Mg^sBuⁿBu (0.7 M in *n*-Heptan, 0.49 mL, 341 μmol, 1 Äquiv.) zugetropft und 30 min bei Raumtemperatur

8 Experimenteller Teil

gerührt. Die klare hellgelbe Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich einige klare farblose Kristalle abschieden, welche zur Durchführung einer Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die NMR-Probe wurde durch Einengen eines Aliquots der Lösung zur Trockne und Aufnahmen in $[D_8]THF$ erhalten. Dadurch konnte auch ein vollständiger Umsatz zum Produkt in Lösung nachgewiesen werden. 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 7.32–6.92 (m, 40H), 6.83 (s, 4H), 6.13 (s, 4H), 2.83 (s, 8H), 2.52 (s, 2H), 2.11 (s, 6H), 0.97 (m, 8H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 151.6, 145.0, 136.7, 129.6, 128.1, 127.4, 124.8, 124.5, 118.5, 67.7, 51.9, 23.7, 20.0 ppm.

$[(thf)_2Ca \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ **28**



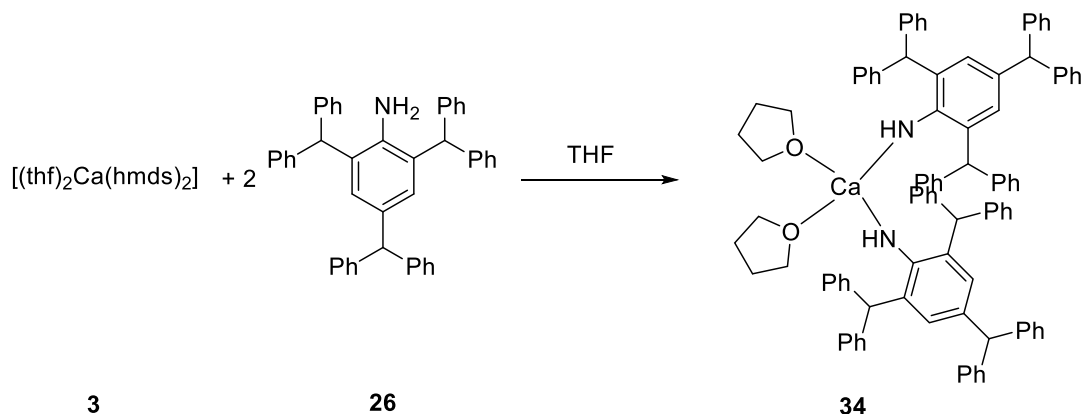
$[(thf)_2Ca(hmds)_2]$ **3** (1,33 g, 2.57 mmol, 1 Äquiv.) und 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24** (2,26 g, 5.15 mmol, 2 Äquiv.) wurden vorgelegt und in THF (15 mL) gelöst. Nach 3 min wurde eine klare hellgelbe Lösung erhalten, aus welcher sich nach 30 min ein farbloser Feststoff abschied, welcher erst nach Zugabe von THF (40 mL) und Toluol (5 mL) und Erhitzen zum Rückfluss in Lösung ging. Die klare Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erkalten lassen, wobei sich das Anilid **28** als grobkristalliner Feststoff abschied (2.65 g, 2.50 mmol, 97%). Die Kristalle waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. NMR-Messungen der Einkristalle zeigten in $[D_8]Tol$ und $[D_8]THF$ immer Gemische mit dem Edukt, was auf Spuren von Hydrolyseprodukt und die sehr schlechte Löslichkeit des Produkts zurückzuführen ist.

8 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) = 7.1 (m, 40 H), 6.11 (s, 4H), 5.59 (s, 4H), 3.62 (m, thf, 8H) 2.87 (s, 2H, NH), 1.82 (s, 6H, CH_3), 1.77 (m, thf, 8H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Gemisch Anilin/Anilid 0.7/1) (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) 146.1, 143.4, 140.3, 129.9, 129.4, 128.9, 128.7, 128.7, 128.0, 127.5, 126.4, 126.1, 125.2, 125.2, 114.9, 52.6, 52.1, 20.2, 20.1 ppm.

$[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH-2,4,6-(Ph}_2\text{CH)}_3\text{-C}_6\text{H}_2\}_2]$ **34**

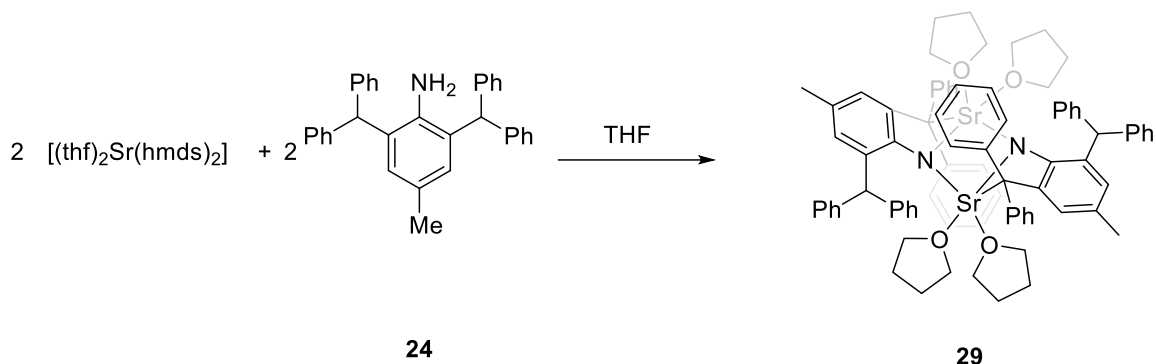


$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2]$ **3** (0,175 g, 0,346 mmol, 1 Äquiv.) und 2,4,6-Tris(diphenylmethyl)-anilin **28** (0,410 g, 0,692 mmol, 2 Äquiv.) wurden vorgelegt und in THF (15 mL) gelöst. Nach 3 min wurde eine klare hellgelbe Lösung erhalten, aus welcher sich nach 30 min ein farbloser Feststoff abschied. Nach Umkristallisation aus heißem THF wurden einige Kristalle Anilid erhalten. Die Kristalle waren für die Einkristallstrukturanalyse geeignet. NMR-Messungen der Einkristalle zeigten in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ immer Gemische mit dem Edukt, was auf Spuren von Hydrolyseprodukt und die sehr schlechte Löslichkeit des Produkts zurückzuführen ist.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) = 6.89 (m, 36 H), 6.56 (s, 2H, CH_{Aryl}), 5.30 (s, 2H, CH), 5.0 (s, 1H, CH_{para}), 3.10 (br, 1H, NH) ppm.

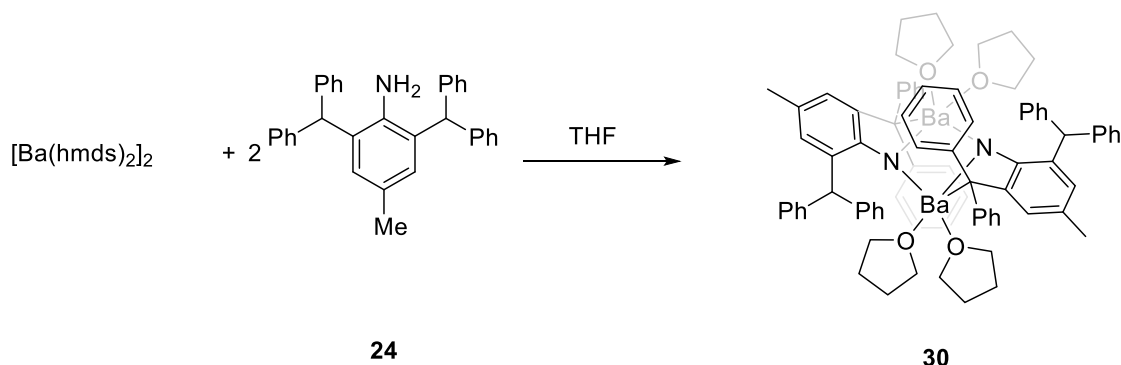
8 Experimenteller Teil

$[(\text{thf})_2\text{Sr}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]_2$ **29**



$\text{Sr}(\text{hmds})_2$ (450 mg, 1.1 mmol, 1 Äquiv.) wurde vorgelegt und in THF/Tol (1:1, 5 mL) gelöst. Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24** (484.4 mg, 1.1 mmol, 1 Äquiv.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 10 Minuten bildete sich ein schwerlöslicher Niederschlag. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt, auf 60 °C für 2 h erhitzt. Während des Erhitzens verfärbte sich die Lösung tiefrot und der Niederschlag ging weitestgehend in Lösung. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erkalten lassen, wobei sich wenige tiefrote Kristalle und ein farbloser amorpher Niederschlag bildete. Die Kristalle waren für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. In $[\text{D}_8]\text{Tol}$ und $[\text{D}_8]\text{THF}$ konnten keine NMR-spektroskopisch untersuchbaren Lösungen erhalten werden. Die Lösungen färbten sich nur hellorange unter Erwärmen und zersetzten sich nach wenigen Stunden.

$[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]_2$ **30**



$\text{Ba}(\text{hmds})_2$ (310 mg, 676 μmol , 1 Äquiv.) wurde in THF (5 mL) gelöst und 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin **24** (594 mg, 1,35 mmol, 2 Äquiv.) zugegeben, wobei sich nach wenigen Minuten eine tiefrote Lösung bildete. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich nach 5 min ein roter Niederschlag abzuscheiden begann. Es wurden THF(25 mL) und Toluol (2 mL) zugeben und zum Rückfluss

8 Experimenteller Teil

erhitzt. Es wurde heiß filtriert, der Rückstand in Toluol aufgenommen und auf 100 °C erhitzt. Es wurde eine klare dunkelrote Lösung erhalten, aus welcher sich bei langsamen Erkalten tiefrote Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden abgetrennt und vorsichtig im Vakuum getrocknet. Das Amid wurde als tiefroter kristalliner Feststoff erhalten (196 mg, 136 µmol, 40%). Bei Raumtemperatur weist die Verbindung eine sehr geringe Löslichkeit in gängigen NMR-Lösungsmitteln auf.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) = 6.9 (m), 6.65 (s, 1H), 6.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.18 (s, 1H), 5.86 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 5.29 (s, 1H), 1.75 (s, 1H), 1.71 (s, 3H) ppm, IR (ATR, ν [cm^{-1}]) = 3021 (w), 2977 (w), 2913 (m), 2873 (m), 1560 (s), 1425 (s), 1261 (s), 1020 (m).

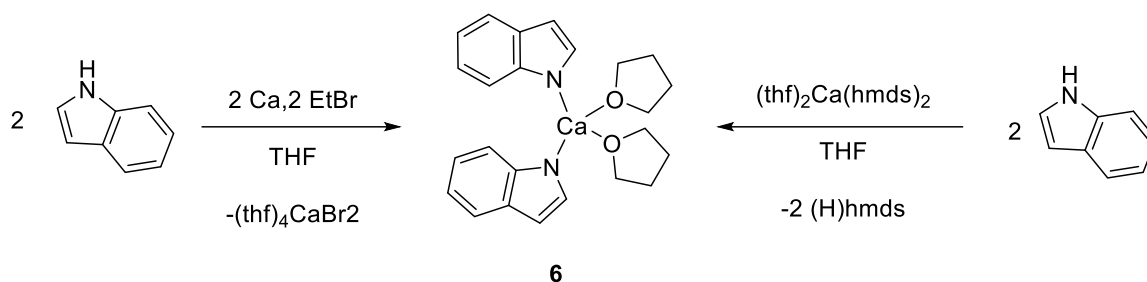
8.2.6 Synthese von Calcium- und Magnesiumamiden

iGMM Allgemeine Synthesevorschrift

Metallspäne oder -granulat (1 Äquiv.) werden in THF (0.5 -1 M) suspendiert und das X-H-acide Substrat (1 Äquiv.) zugegeben. EtBr (1 Äquiv.) wird mit einmal (Ca) oder portionsweise (Mg) bei Raumtemperatur (>5 mmol Mg müssen ggf. gekühlt werden). Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, ein Aliquot entnommen, hydrolysiert und mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert. Wenn der Umsatz unter 70% liegt, wird EtBr (0.5 Äquiv.) zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltenen Lösungen werden vom Niederschlag abdekantiert und können ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

Verfolgung der Reaktion im NMR-Maßstab

Substrat (10-20 mg, 1 Äquiv.), Mg/Ca-Späne/Draht (3-10 mg, 1-5 Äquiv.) wurden in einem YOUNG-NMR-Röhrchen platziert und in [D₈]THF (550 µL) suspendiert. EtBr (1 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktion mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Bei Verwendung von Metallspänen bzw -granulat wurde das NMR-Röhrchen nach jeder Messung geschüttelt.

[(thf)₂Ca(Ind)₂] 6*Variante A:*

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift der *iGMM* (1 M, 30 mM-Maßstab). Die Reaktion endet bei einer Alkalität von etwa 65%. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert und der Überstand abdekantiert.

Variante B:

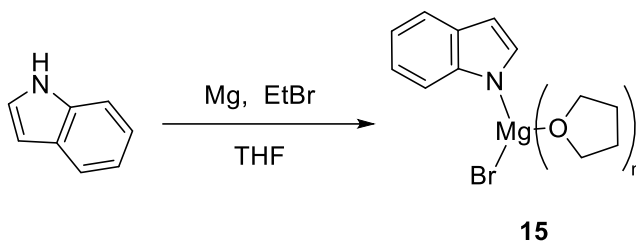
8 Experimenteller Teil

(thf)₂Ca(hmds)₂ (26 mg, 51 μmol, 1 Äquiv.) wurde vorgelegt und in THF (1 mL) gelöst. Indol (12 mg, 103 μmol, 2 Äquiv.) wurde zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in [D₈]THF aufgenommen.

¹H-NMR (400 MHz, [D]₈-THF, 297 K) = 7.47 – 7.41 (m, 1H), 7.35 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.76 (ddd, *J* = 8.1, 6.7, 1.4 Hz, 1H), 6.72 – 6.62 (m, 1H), 6.31 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 3.66 (m, 4H, thf), 1.81 (m, 4H, THF) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, [D]₈-THF, 297 K) = 146.2, 135.6, 131.4, 118.4, 116.1, 114.8, 114.5, 98.3, 66.5, 24.3.ppm.

[(thf)_nMg(Ind)Br] 15^[120]

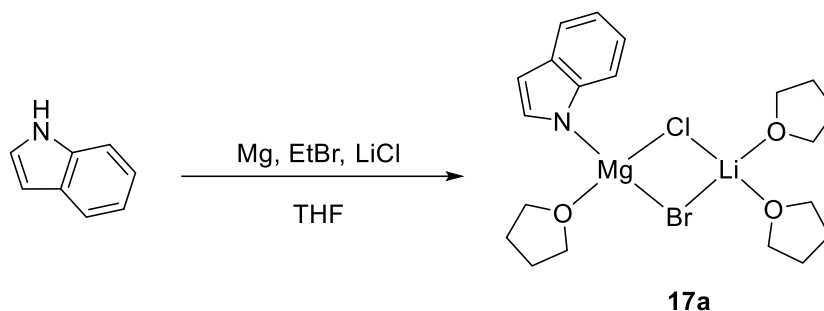


Magnesium-Späne (250 mg, 10.3 mmol, 1.05 Äquiv.) wurden mit Indol (1.1 g, 10 mmol, 1 Äquiv.) vorgelegt und in THF (10 mL) suspendiert. Ethylbromid (0.9 mL, 13 mmol, 1.3 Äquiv.) wurde in zwei Portionen innerhalb von einer Stunde zugeben. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Tritration eines hydrolysierten Aliquots mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein ergab einen quantitativen Umsatz.

¹H NMR (400 MHz, [D]₈]THF, 298 K) δ = 6.31 (s, 1H, H3), 6.69 (t, *J* = 7.19 Hz, 1H, H5), 6.76 (dt, *J* = 6.76, 0.97 Hz, 1H, H6), 7.3 (s, br, H2), 7.40 (d, *J* = 7.5 Hz, H7), 7.50 (d, *J* = 7.8 Hz, H4) ppm. ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, [D]₈]THF, 298 K) δ = 100.5 (C3), 115.6 (C4), 116.6 (C5), 119.6 (C7), 132.0 (C3a), 135.3 (br, C2), 146.4 (C7a) ppm ²⁵Mg-NMR (24.5 MHz, [D]₈]THF, 297 K) δ = 4.7 ppm (bs, *w* = 288 Hz), ¹⁵N{¹H}-NMR (MHz, [D]₈]THF, 297 K) δ = 181.3 (s).

8 Experimenteller Teil

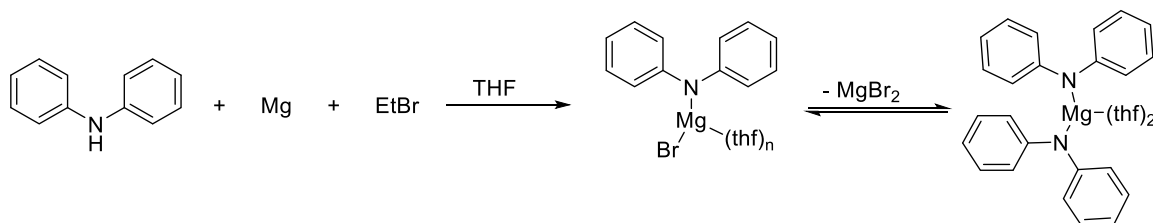
[(thf)Mg(Ind)Br · LiCl] 17a



LiCl (460 mg, 10.9 mmol, 1 Äquiv.), Magnesium-Späne (265 mg, 11 mmol, 1 Äquiv.) und Indol (1.27 g, 10.9 mmol, 1 Äquiv.) wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in THF (15 mL) suspendiert. Es wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt und EtBr (0.4 mL, 5.5 mmol, 0.5 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktion springt sehr schnell unter Gasentwicklung an. Es wird 30 min im kaltem Wasserbad gerührt, EtBr (0.4 mL, 5.5 mmol, 0.5 Äquiv.) zugegeben und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.1 mL EtBr (1/8 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Die Reaktionslösung wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei keine Kristalle erhalten wurde. Es wurde zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als hochviskoses Öl erhalten. Ein Aliquot wurde in C_6D_6 aufgenommen und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 8.07 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.24 – 7.01 (m, 2H), 6.88 – 6.71 (m, 1H), 3.55 (s, 16H), 1.39 (s, 16H) ppm, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 297 K) = 146.2, 136.1, 131.6, 119.1, 117.8, 116.3, 115.5, 100.0, 68.6, 25.0 ppm, ^7Li -NMR (155.5 MHz, C_6D_6 , 297 K) = -0.05 ppm.

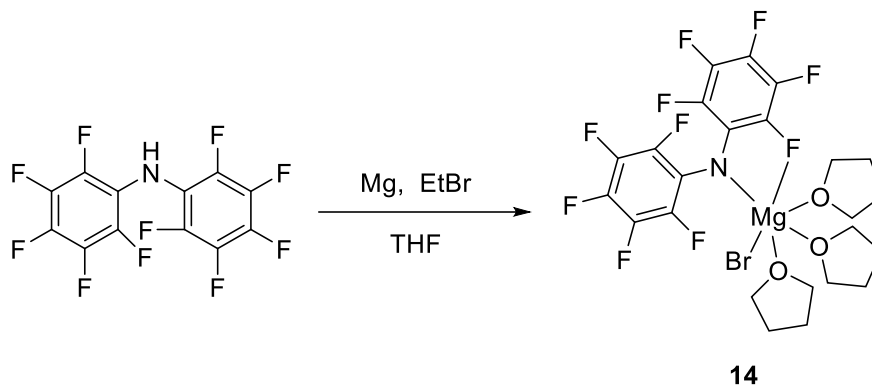
(thf)Mg(Ph₂N)Br



Mg-Späne (180 mg, 7.4 mmol, 1 Äquiv.) und Ph_2NH (1.25 g, 7.4 mmol, 1 Äquiv.) wurden vorgelegt und in THF (15 mL) suspendiert. Et.Br (600 μL , 1.2 Äquiv.) wurde in drei Portionen zugegeben, wobei jeweils direkt nach der Zugabe eine kräftige

8 Experimenteller Teil

Gasentwicklung zu beobachten war. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Titration eines hydrolysierten Aliquots mit 0.1 N H₂SO₄ gegen Phenolphthalein lieferte eine Ausbeute von 84 %. Es wurde mit *n*-Pentan überschichtet und bei -20 °C gelagert. Nach 24[(thf)₃Mg{N(C₆F₅)₂}(Br)] **14**

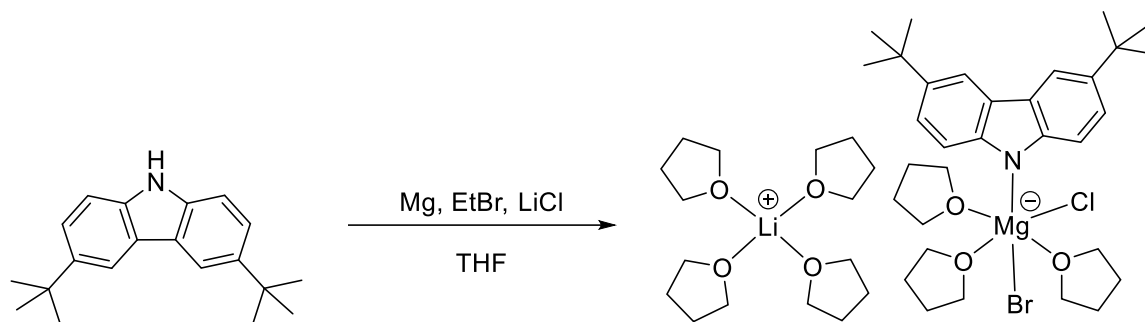


Magnesium-Späne (70 mg, 2.9 mmol, 1 Äquiv.) und HN(C₆F₅)₂ (1 g, 2.9 mmol, 1 Äquiv.) wurden in THF (3 mL) suspendiert und EtBr (220 µL, 2.9 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Die Gasentwicklung ist nach ca. 30 min beendet. Es wurde ein Überschuss EtBr zugegeben und weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 4 °C gelagert, wobei sich farblose Kristalle abschieden, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Beim kristallinen Niederschlag handelt es sich um ein Gemisch aus (thf)₂Mg{N(C₆F₅)₂}(Br)} und (thf)_nMgBr₂, weshalb keine Ausbeute bestimmt werden konnte.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) = 3.64 (m, 12 H, thf), 1.80 (m, 12H, thf) ppm; ¹³C-NMR (101 MHz, [D₈]THF, 297 K) = 141.5 (d, *J* = 233.6 Hz), 137.9 (d, *J* = 248.8 Hz), 132.3 (d, *J* = 239.3 Hz), 68.8, 26.7 ppm (^{2,3,4}*J*_{C,F} konnten nicht bestimmt werden); ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₈]THF, 297 K) = -159.2 (s, 2F, *o*), -169.0 (t, *J* = 21.5 Hz, 2F, *m*), -177.9 (1F, *p*) ppm.

8 Experimenteller Teil

$[(\text{thf})_4\text{Li}][(\text{thf})_3\text{Mg}^{(2\text{tBuCarb})}(\text{Br})(\text{Cl})]$



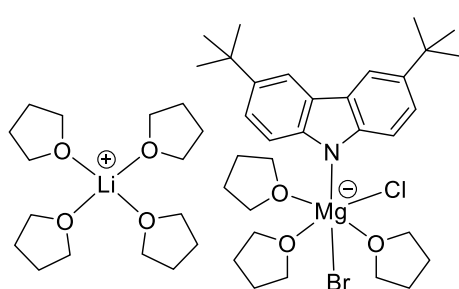
$^{2\text{tBuCarbH}}$ (500 mg, 1.8 mmol, 1 Äquiv.), LiCl (76 mg, 1.8 mmol, 1 Äquiv.) und Magnesium-Späne (46 mg, 1.8 mmol, 1 Äquiv.) wurden in THF (5 mL) suspendiert und EtBr (140 μL , 1.8 mmol, 1 Äquiv.) in drei Portionen über 30 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei -20 °C gelagert. Es wurde kein kristallines Produkt erhalten. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und ein Aliquot des zurückbleibenden viskosen Öls in $[\text{D}_8]\text{Tol}$ aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) 8.35 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.43 (dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, 2H), 3.55 (s, 24H), 1.49 (d, $J = 1.7$ Hz, 18H), 1.30 (s, 24H) ppm.

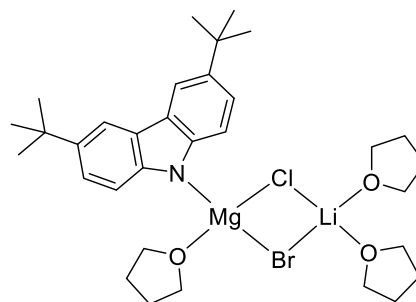
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) 149.1, 137.5, 125.6, 121.3, 115.1, 114.0, 68.6, 32.2, 24.8 ppm.

$^7\text{Li-NMR}$ (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) 0.25 ppm.

$^1\text{H-DOSY-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K): Ref = $[\text{D}_7]\text{Tol}$



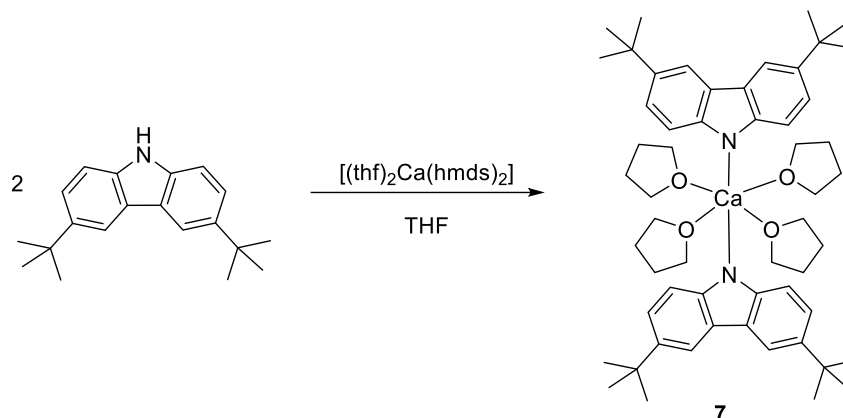
M = 930 g/mol
 $D = 4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{Ref}) = 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $M(\text{ber.}) = 959 \text{ g/mol}$
 $\Delta = -3\%$



M = 639 g/mol
 $D = 4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{Ref}) = 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $M(\text{ber.}) = 959 \text{ g/mol}$
 $\Delta = -50\%$

$[(\text{thf})_4\text{Ca}(^{2\text{tBuCarb}})_2]$ 7

8 Experimenteller Teil

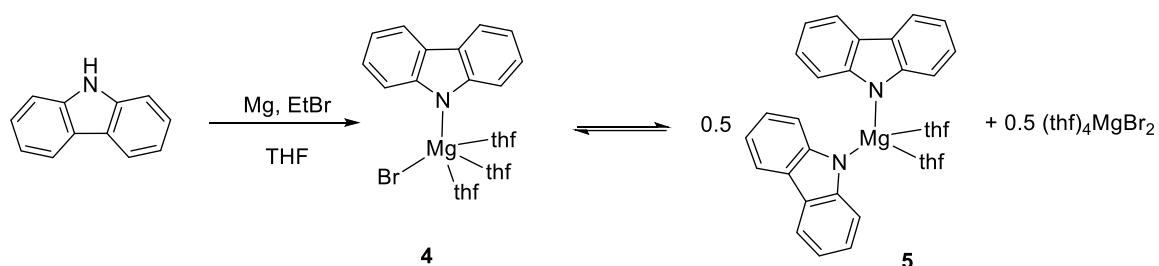


$[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmnds})_2]$ **2** (0.5 M in THF, 1 mL, 0.5 mmol, 1 Äquiv.) wurde langsam zu einer Lösung von ^{2t}BuCarbH (280 mg, 1 mmol, 2 Äquiv.) in THF (5 mL) gegeben. Nach 10 min bildeten sich wenige sehr feine Kristalle. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erkalten lassen. Es wurden farblose Kristalle (248 mg, 0.3 mmol, 56%) erhalten, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) 8.03 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.39 – 7.12 (m, 4H), 3.60 (m, thf), 1.76 (m, thf), 1.42 (s, 18H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 297 K) 150.2, 135.4, 125.1, 119.6, 114.6, 113.2, 34.0, 31.9 ppm.

$[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**



Carbazol (9,00 g, 54 mmol, 1 Äquiv.) und Magnesium-Granulat (nach GRIGNARD, 1,31 g, 54 mmol, 1 Äquiv.) wurden vorgelegt und in THF(80 mL) suspendiert. Es wurde EtBr (4,1 mL, 54 mmol, 1 Äquiv.) in mehreren Portionen zugetropft, so dass das Reaktionsgemisch 40 °C nicht überschreitet. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde EtBr (2,0 mL, 27 mmol, 0,5 Äquiv.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ein Aliquot (1 mL) hydrolysiert und mit H₂SO₄ gegen Phenolphthalein titriert. Es wurde ein quantitativer Umsatz zu

8 Experimenteller Teil

$[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4** bestimmt. Nach Stehen bei Raumtemperatur für 17 h wurde $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4** als hellgelb-grüner kristalliner Feststoff erhalten (24,65 g, 50,6 mmol, 94%)

In Lösung wurde ein SCHLENK-analoges Gleichgewicht zwischen homoleptischer und heteroleptischer Spezies nachgewiesen.

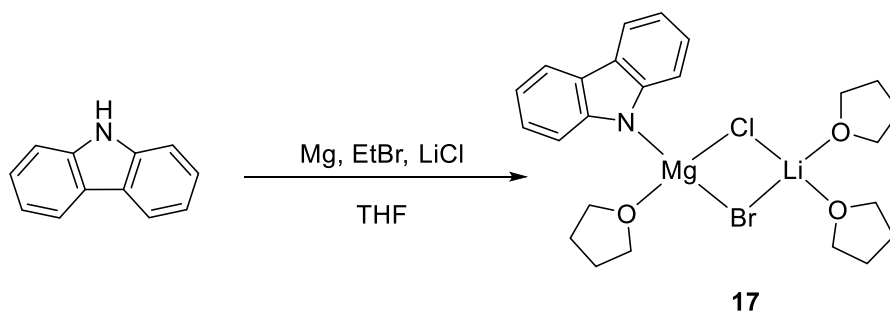
$[(\text{thf})_3\text{MgCarbBr}]$ **4**

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 400 MHz) δ = 8.00 (d, J = 7.64 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.16 Hz, 2H), 7.20 (t, J = 7.54 Hz, 2H), 6.92 (t, J = 7.33 Hz, 2H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 101 MHz) δ = 150.0, 123.0, 119.0, 114.6, 113.6, $^1\text{H-DOSY}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 400 MHz): $D_{\text{Ref, THF}} = 2.43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[(\text{thf})_4\text{MgCarbBr}] = 7.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\text{MW}(\text{calc}) = 590 \text{ g/mol}$, $\text{MW}(\text{found}) = 589 \text{ g/mol}$, $D = 0\%$

$[(\text{thf})_n\text{MgCarb}_2]$ **5**

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 400 MHz) δ = 8.09 (d, J = 7.68 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.20 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 7.44 Hz, 2H), 6.97 (t, J = 7.30 Hz, 2H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 101 MHz) δ = 150.0, 119.2, 118.4, 114.9, 114.0 ppm, $^1\text{H-DOSY}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 297 K, 400 MHz): $D_{\text{Ref, THF}} = 2.43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[(\text{thf})\text{MgCarb}_2] = 8.50 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\text{MW}(\text{calc}) = 436 \text{ g/mol}$, $\text{MW}(\text{found}) = 467 \text{ g/mol}$, $D = -7\%$

$[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17**



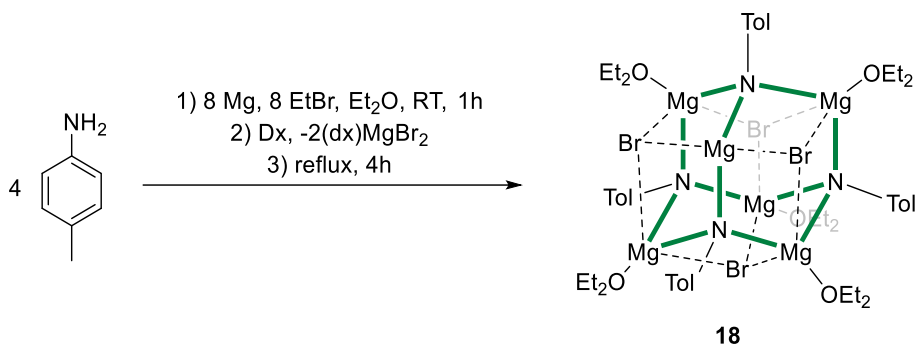
Carbazol (20 mg, 120 μmol , 1 Äquiv.), Mg-Späne (3 mg, 120 μmol , 1 Äquiv.) und wasserfreies LiCl (4 mg, 0.8 Äquiv., 96 μmol) wurden in einem YOUNG-NMR-Röhrchen platziert und in $[\text{D}_8]$ THF (550 μL) suspendiert. EtBr (9 μL , 1 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktion mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Im Reaktionsverlauf färbte sich die Lösung gelb grün und zeigte eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 233 K, 400 MHz) δ = 7.95, (d, J = 6.3 Hz, 4H), 7.07 (t, J = 7.36, 8.94 Hz, 2H), 6.81 (t, J = 6.84, 9.47 Hz, 2H) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ THF, 233 K, 101 MHz) δ =

8 Experimenteller Teil

150.7, 122.2, 118.4, 115.9, 113.7 ppm, $^7\text{Li-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 233 K, 155.5 MHz) $d = -0.05$ (s) ppm, $^1\text{H-DOSY}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K, 400 MHz): $D_{\text{Ref, THF}} = 2.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{[(\text{thf})\text{CarbMg}-\mu\text{-Cl, Br-Li}(\text{thf})_2]} = 7.02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\text{MW}(\text{calc}) = 553 \text{ g/mol}$, $\text{MW}(\text{found}) = 539 \text{ g/mol}$, $D = 2\%$

$[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6(\text{N-}p\text{-Tol})_4(\text{Br})_4]$ **18**



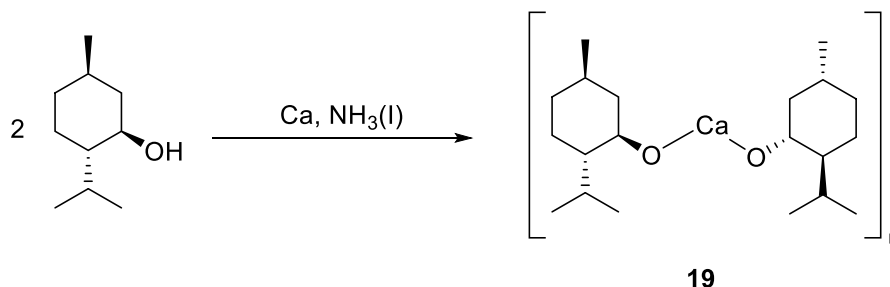
p-Toluidin (3.00 g, 28 mmol, 1 Äquiv.) und Magnesiumspäne (1.43 g, 59 mmol, 2.1 eq.) wurden in Et₂O (30 mL) suspendiert und EtBr (4.39 mL, 59 mmol, 2.1 eq.) wurde innerhalb von 30 min zugetropft. Nach Zugabe von einem Äquivalent bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher bei Addition des zweiten Äquivalents wieder in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h zum Rückfluss erhitzt, 1,4-Dioxane (2.5 mL, 1 eq.) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgetrennt (G3, Kieselgur), mit Et₂O (10 mL) gewaschen und das Filtrat auf 1/5 eingengt. Es wurde Toluol (20 mL) zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Nach $24[(\text{Et}_2\text{O})\text{MgBr}_2]$ erhalten. Die Lösung wurde abdekantiert, zur Trockne eingengt und der Rückstand in Et₂O (20 mL) aufgenommen. Nach 24 h bei Raumtemperatur bildeten sich ein grobkristalliner Feststoff, der abfiltriert und vorsichtig im Vakuum getrocknet wurde. $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6(\text{N-}p\text{-Tol})_4(\text{Br})_4]$ (3.73 g, 4.18 mmol, 59%) wurde in Form großer farbloser Quader erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K) = 1.00 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 36H, Et₂O), 2.31 (s, 12H, *p*-Tol), 3.71 (q, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 24H, Et₂O), 6.88 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 8H, *p*-Tol), 7.25 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 8H, *p*-Tol) ppm, $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K) = 12.8, 20.4, 64.1, 120.5, 124.2, 128.8, 137.0, 161.2 ppm, $^{15}\text{N-NMR}$ (40.6 MHz, $[\text{D}]_8\text{-Tol}$, 297 K) = 108 ppm, IR (ATR, ν

8 Experimenteller Teil

[cm⁻¹] = 2970 (w), 2921 (w), 2864 (w), 1600 (m), 1507 (s), 1240 (s), 1222 (s), 1039 (m), 890 (m)

[Ca((-)-Mentholat)₂] **19**



Calcium (500 mg, 12.5 mmol, 1 Äquiv.) wurde mit (-)-Menthol (3,9 g, 25 mmol, 2 Äquiv.) und Toluol (4 mL) in einem Autoklav vorgelegt und 20 mL NH₃ bei -60 °C einkondensiert. Es wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt (ca. 4 bar). Der Ammoniak wurde abgeblasen und der farblose Rückstand in ein Präparaterohr im N₂ Gegenstrom überführt. [Ca((-)-Mentholat)₂] **19** wurde als farbloses amorphes Pulver (4.12 g, 11.8 mmol, 94%) erhalten.

IR (ATR, ν [cm⁻¹]) 2951 (s), 2916 (s), 2869 (m), 1495 (s), 1383 (s), 1368 (s), 1108 (m), 1079 (s), 1060 (s). (-)-Menthol ν (OH) 3250 (br)

Umsetzung von Ca((-)-Mentholat)₂ **19** mit *n*-BuLi

Ca((-)-Mentholat)₂ **19** (0.52 g, 1.5 mmol, 1 Äquiv.) wurde in Toluol (7.5 mL) suspendiert und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.2 mL, 2 Äquiv.) zugetropft, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet wurde. Es wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt.

9 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., Walter de Gruyter, **1995**.
- [2] E. Beckmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 904-906.
- [3] a) H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Org. Chem.* **1937**, *02*, 84-94; b) H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2463-2467.
- [4] a) N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1069-1071; b) N. Kawabata, M. Naka, T. Komazawa, S. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1177-1177; c) N. Kawabata, H. Nakamura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3403-3406; d) D. Bryce-Smith, A. C. Skinner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 577-585.
- [5] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4268-4270.
- [6] K. Mochida, H. Ogawa, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 131-135.
- [7] K. Mochida, S.-i. Ogura, T. Yamanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2633-2634.
- [8] a) R. D. Rieke, P. M. Hudnall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7178-7179; b) R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 879-880; c) R. D. Rieke, P. T.-J. Li, T. P. Burns, S. T. Uhm, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4323-4324; d) T. P. Burns, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3674-3680.
- [9] R. D. Rieke, S. J. Uhm, P. M. Hudnall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 269b-270.
- [10] a) L.-C. Chao, R. D. Rieke, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 373-378; b) L.-C. Chao, R. D. Rieke, W. R. Kenan, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, C64-C66.
- [11] R. D. Rieke, K. Öfele, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, C19-C21.
- [12] R. D. Rieke, L.-C. Chao, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 101-105.
- [13] a) R. D. Rieke, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 301-306; b) R. D. Rieke, T. P. Burns, R. M. Wehmeyer, B. E. Kahn, in *High-Energy Processes in Organometallic Chemistry, Vol. 333*, American Chemical Society, **1987**, pp. 223-245; c) D. Rieke Reuben, *Science* **1989**, *246*, 1260-1264.
- [14] a) T. C. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5045-5051; b) R. D. Rieke, T.-C. Wu, L. I. Rieke, *Organic Syntheses* **2003**, 147-147.
- [15] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724-726.
- [16] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1159-1161.
- [17] a) R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3496-3500; b) R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609-612; c) R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1618-1623; d) M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, *2007*, 725-730.
- [18] M. Köhler, J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2014**, *33*, 6381-6388.
- [19] S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12492-12501.
- [20] S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2977-2985.

- [21] A. Koch, Q. Dufrois, M. Wirgenings, H. Görls, S. Krieck, M. Etienne, G. Pohnert, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16840-16850.
- [22] M. Köhler, A. Koch, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2016**, *35*, 242-248.
- [23] M. S. Hill, D. J. Liptrot, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, T. P. Robinson, *Chem. Sci. J.* **2013**, *4*, 4212-4222.
- [24] a) P. M. Chapple, M. Cordier, V. Dorcet, T. Roisnel, J. F. Carpentier, Y. Sarazin, *Dalton Trans* **2020**, *49*, 11878-11889; b) M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2010**, *29*, 4203-4206.
- [25] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292-11295.
- [26] a) K. Izod, P. G. Waddell, *Organometallics* **2015**, *34*, 2726-2730; b) F. Feil, C. Müller, S. Harder, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56-63; c) S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714-2718; d) L. Orzechowski, G. Jansen, M. Lutz, S. Harder, *Dalton Trans* **2009**, 2958-2964; e) D. Schuhknecht, C. Lhotzky, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12367-12371.
- [27] J. Martin, J. Langer, H. Elsen, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 3573-3579.
- [28] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **1997**, 1961-1962.
- [29] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 263-268.
- [30] A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4151-4152.
- [31] A. D. Frankland, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2435-2436.
- [32] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, *26*, 1077-1083.
- [33] B. M. Wolf, C. Stuhl, C. Maichle-Mössmer, R. Anwander, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2373-2383.
- [34] K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 577-580.
- [35] N. Schwarz, X. Sun, R. Yadav, R. Köppe, T. Simler, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12857-12865.
- [36] P. West, Woodville, M. C., **1973**, 3.763.251
- [37] P. West, Woodville, M. C., **1973**, 3.763.251
- [38] C. N. de Bruin-Dickason, A. J. Boutland, D. Dange, G. B. Deacon, C. Jones, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9512-9520.
- [39] M. M. Gillett-Kunnath, J. G. MacLellan, C. M. Forsyth, P. C. Andrews, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **2008**, 4490-4492.
- [40] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232-3234.
- [41] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalkec, in *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., Vol. 53*, **1998**, p. 117.
- [42] a) E. D. Brady, T. P. Hanusa, M. Pink, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6028-6037; b) X. He, B. C. Noll, A. Beatty, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7444-7445; c) A. M. Johns, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1380-1384; d) P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, S. Krieck, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8966-8975; e) S. Krieck, P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 13937-13943.
- [43] T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4270-4279.

- [44] I. R. Speight, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2202-2205.
- [45] a) M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 127-140; b) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96-101; c) M. Westerhausen, J. Greul, H.-D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1295-1305.
- [46] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959-2964.
- [47] F. M. Younis, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 19-21.
- [48] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, 23, 178-183.
- [49] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141-1142.
- [50] S. R. Drake, Otway, David J., Perlepes, Spiros P., *Main Group Chem.* **1991**, 14, 243-256.
- [51] C. Glock, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 429-434.
- [52] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474-3478.
- [53] M. Hülsmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 4200-4209.
- [54] S. Ziemann, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2018**, 37, 924-933.
- [55] a) C. A. Fischer, A. Rösch, H. Elsen, G. Ballmann, M. Wiesinger, J. Langer, C. Färber, S. Harder, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6757-6766; b) H. Roueindeji, A. Ratsifitahina, T. Roisnel, V. Dorcet, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 8854-8864.
- [56] M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5118-5124.
- [57] G. Moesges, F. Hampel, M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10880-10889.
- [58] A. N. Selikhov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, I. del Rosal, L. Maron, *Organometallics* **2015**, 34, 555-562.
- [59] D. Y. Ong, J. H. Pang, S. Chiba, *J. Synth. Org. Chem Jpn.* **2019**, 77, 1060-1069.
- [60] a) A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, C. Färber, J. Intemann, S. Harder, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 1822-1831; b) J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8928-8938.
- [61] D. Schuhknecht, T. P. Spaniol, I. Douair, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 14837-14839.
- [62] B. Maitland, M. Wiesinger, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, H. Elsen, C. Färber, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11880-11884.
- [63] a) H. Bauer, M. Alonso, C. Färber, H. Elsen, J. Pahl, A. Causero, G. Ballmann, F. De Proft, S. Harder, *Nat. Catal.* **2018**, 1, 40-47; b) H. Bauer, K. Thum, M. Alonso, C. Fischer, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4248-4253; c) J. Martin, C. Knüpfer, J. Eyslein, C. Färber, S. Grams, J. Langer, K. Thum, M. Wiesinger, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9102-9112.
- [64] A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, C. Dinoi, L. Maron, *Tetrahedron* **2021**, 82, 131931.
- [65] J. Spielmann, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 1480-1486.

- [66] A. S. S. Wilson, C. Dinoi, M. S. Hill, M. F. Mahon, L. Maron, E. Richards, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1232-1237.
- [67] M. S. Hill, M. F. Mahon, A. S. S. Wilson, C. Dinoi, L. Maron, E. Richards, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5732-5735.
- [68] J. Dyll, M. S. Hill, M. F. Mahon, L. Teh, A. S. S. Wilson, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4248-4254.
- [69] A. S. S. Wilson, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Organometallics* **2019**, *38*, 351-360.
- [70] S. S. Wilson Andrew, S. Hill Michael, F. Mahon Mary, C. Dinoi, L. Maron, *Science* **2017**, *358*, 1168-1171.
- [71] H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2046-2048.
- [72] T. X. Gentner, B. Rösch, K. Thum, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, W. A. Donaubauer, F. Hampel, S. Harder, *Organometallics* **2019**, *38*, 2485-2493.
- [73] D. Kalden, S. Kriech, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089-8099.
- [74] E. Le Coz, J. Hammoud, T. Roisnel, M. Cordier, V. Dorcet, S. Kahlal, J.-F. Carpentier, J.-Y. Saillard, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 11966-11982.
- [75] a) P. Rinke, H. Görls, R. Kretschmer, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5310-5321; b) S. Range, D. F. J. Piesik, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3442-3451.
- [76] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, P. A. Procopiou, *Organometallics* **2008**, *27*, 3939-3946.
- [77] M. Westerhausen, R. König, T. Habereeder, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1740-1747.
- [78] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1992**, *47*, 453-459.
- [79] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4438-4443.
- [80] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 106-114.
- [81] X. He, E. Hurley, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Organometallics* **2008**, *27*, 3094-3102.
- [82] a) O. Michel, C. Meermann, K. W. Törnroos, R. Anwänder, *Organometallics* **2009**, *28*, 4783-4790; b) M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2209-2214.
- [83] S. Dongmo, S. Zaubitzer, P. Schüler, S. Kriech, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Westerhausen, M. Marinaro, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3530-3538.
- [84] a) N. Liu, B. Liu, D. Cui, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12623-12632; b) M.-W. Hsiao, C.-C. Lin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2041-2051; c) Y. Sarazin, B. Liu, T. Roisnel, L. Maron, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9069-9087; d) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863-3868; e) I. Yildirim, S. Crotty, C. H. Loh, G. Festag, C. Weber, P.-F. Caponi, M. Gottschaldt, M. Westerhausen, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 437-448; f) J.-C. Buffet, J. P. Davin, T. P. Spaniol, J. Okuda, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2253-2257.
- [85] a) T.-L. Huang, C.-T. Chen, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9255-9262; b) R. K. Kottalanka, A. Harinath, T. K. Panda, *RSC Advances* **2015**, *5*, 37755-37767.
- [86] H. Bauer, M. Alonso, C. Fischer, B. Rosch, H. Elsen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 15177-15182.
- [87] C. Yu, C. Guo, L. Jiang, M. Gong, Y. Luo, *Organometallics* **2021**, *40*, 1201-1206.
- [88] C. Glock, F. M. Younis, S. Ziemann, H. Görls, W. Imhof, S. Kriech, M. Westerhausen, *Organometallics* **2013**, *32*, 2649-2660.

- [89] a) M. R. Crimmin, I. J. Casely, M. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042-2043;
b) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9670-9685.
- [90] P. C. Stegner, J. Eyselein, G. M. Ballmann, J. Langer, J. Schmidt, S. Harder, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3178-3185.
- [91] S. Kriek, P. Schüler, J. M. Peschel, M. Westerhausen, *Synthesis* **2019**, *51*, 1115-1122.
- [92] S. Sengupta, *Masterarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2021**.
- [93] M. Chastrette, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1441-1448.
- [94] H. H. Sisler, P. E. Perkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1135-1136.
- [95] F. Castañeda, P. Silva, M. Teresa Garland, A. Shirazi, C. A. Bunton, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 284-291.
- [96] Z. Jedliński, J. Lukaszczyk, J. Dudek, M. Gibas, *Macromolecules* **1976**, *9*, 622-625.
- [97] C. Streck, R. Richert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 619-625.
- [98] R. S. Becker, K. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1477-1485.
- [99] A. K. Mamleev, L. N. Gunderova, R. V. Galeev, A. A. Shapkin, *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 757-760.
- [100] C. W. N. Cumper, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3131-3138.
- [101] J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3767-3773.
- [102] C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3521-3526.
- [103] W. F. Hassell, A. Jarvie, S. Walker, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3159-3162.
- [104] A. Wurtz, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *96*, 364-375.
- [105] J. Houben, L. Kesselkaul, *Chem. Ber.* **1902**, *35*, 2519-2523.
- [106] a) H. M. Walborsky, C. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4996-5000;
b) M. S. Karasch, O. Reinmuth, *Soil Science* **1955**, *79*.
- [107] <https://www.sccboe.org/cms/lib/AL50000450/Centricity/Domain/779/the-hardness-of-metals-a-visual-representation-of-the-mohs-scale.pdf>, zuletzt besucht: 13.12.2021.
- [108] a) E. C. Ashby, J. Oswald, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 6068-6076; b) H. R. Rogers, C. L. Hill, Y. Fujiwara, R. J. Rogers, H. L. Mitchell, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 217-226.
- [109] J. Beel, W. Koch, G. Tomasi, D. Hermansen, P. Fleetwood, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2036-2038.
- [110] S. Sengupta, *Bachelorarbeit FSU Jena*, **2019**.
- [111] H. Naka, M. Uchiyama, Y. Matsumoto, A. E. H. Wheatley, M. McPartlin, J. V. Morey, Y. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1921-1930.
- [112] R. Dorow, *Bachelorarbeit, FSU Jena*, **2019**.
- [113] M. J. McCormick, K. B. Moon, S. R. Jones, T. P. Hanusa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 778-779.
- [114] C. Jones, L. Furness, S. Nembenna, R. P. Rose, S. Aldridge, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8788-8795.
- [115] M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 135-140.
- [116] J. Hitzbleck, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5218-5220.
- [117] K.-C. Yang, C.-C. Chang, J.-Y. Huang, C.-C. Lin, G.-H. Lee, Y. Wang, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 176-187.

- [118] a) M. D. Anker, M. Arrowsmith, R. L. Arrowsmith, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5976-5983; b) J. Pahl, S. Brand, H. Elsen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8685-8688.
- [119] L. Garcia, M. D. Anker, M. F. Mahon, L. Maron, M. S. Hill, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12684-12693.
- [120] S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. Van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, *Chem. Mat.* **2022**, *in preparation*
- [121] R. Neufeld, T. L. Teuteberg, R. Herbst-Irmer, R. A. Mata, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4796-4806.
- [122] P. García-Álvarez, D. V. Graham, E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, C. T. O'Hara, S. Weatherstone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8079-8081.
- [123] M. M. O. Tony Hascall, Philip P. Power, *Angw. Chem.* **1994**, *106*, 1056-1057.
- [124] W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254-3261.
- [125] R. Fischer, J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2011**, *30*, 1359-1365.
- [126] W. Weyl, *Ann. Phys.* **1864**, *197*, 601-612.
- [127] G. Jander, Spandau, H. , Addison, C.C. , *Anorganische und Allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak Vol. 1/I*, Vieweg, **1966**.
- [128] F. G. Cottrell, *J. Phys. Chem.* **1914**, *18*, 85-100.
- [129] H. Moissan, *C. R. hebd. Seance Acad, Sci* **1898**, *127*, 685.
- [130] G. Rederer, *Bull. Soc. Chim. France* **1906**, *35*, 715.
- [131] M. Köhler, J. Langer, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10497-10500.
- [132] L. V. Coultier, *Northwest Sci.* **1942**, *16*, 80.
- [133] L. V. Coulter, *Northwest Sci.* **1942**, *16*, 80.
- [134] a) H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 588-600; b) L. He, J. Cheng, T. Wang, C. Li, Z. Gong, H. Liu, B.-B. Zeng, H. Jiang, W. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 45-48; c) S. Pasko, L. G. Hubert-Pfalzgraf, P. Richard, A. Abrutis, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 483-487; d) H. Schumann, A. Steffens, M. Hummert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1041-1047; e) J. Hitzbleck, A. Y. O'Brien, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3315-3323; f) S. B. Kim, C. Yang, T. Powers, L. M. Davis, X. Lou, R. G. Gordon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10228-10233; g) U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 851-856; h) W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3472-3479; i) J. Hitzbleck, A. Y. O'Brien, G. B. Deacon, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10329-10337; j) W. D. Buchanan, M. A. Guino-o, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7144-7155.
- [135] D. A. E. D. H. Ripin, *Evans pKa Tables*, Havard, **2007**.
- [136] P. Schüler, *Masterarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena **2018**.
- [137] a) R. A. Benkeser, F. G. Belmonte, J. Kang, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2796-2802; b) H. Fujioka, N. Kotoku, Y. Sawama, H. Kitagawa, Y. Ohba, T.-L. Wang, Y. Nagatomi, Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.* **2005**, *53*, 952-957; c) H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 267-268; d) W. Hüchel, H. Bretschneider, *Liebigs Ann.*

- Chem.* **1939**, *540*, 157-189; e) T. Suzuki, K. Ohmori, K. Suzuki, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1741-1744.
- [138] a) E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1306-1311; b) H.-Y. Chen, L. Mialon, K. A. Abboud, S. A. Miller, *Organometallics* **2012**, *31*, 5252-5261; c) M. E. Minyaev, A. V. Churakov, I. E. Nifant'ev, *Acta Crystallogr. Sec. C* **2017**, *73*, 854-861; d) I. E. Nifant'ev, A. V. Shlyakhtin, V. V. Bagrov, M. E. Minyaev, A. V. Churakov, S. G. Karchevsky, K. P. Birin, P. V. Ivchenko, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 12132-12146; e) R. J. Schwamm, B. M. Day, N. E. Mansfield, W. Knowelden, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14302-14314.
- [139] J. Langer, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5741-5744.
- [140] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292-6306.
- [141] a) H. Bönnemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 728-728; b) B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 960-961.
- [142] a) T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266-2273; b) J. Terao, H. Watabe, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3656-3657; c) G. Erker, T. Muehlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **1986**, *5*, 402-404; d) D. Zhou, C. Reiche, M. Nag, J. A. Soderquist, P. P. Gaspar, *Organometallics* **2009**, *28*, 2595-2608.
- [143] K. Mashima, H. Sugiyama, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6977-6978.
- [144] C. Melero, R. P. Herrera, A. Guijarro, M. Yus, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10096-10107.
- [145] H. Gilman, H. H. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 2823-2827.
- [146] F. M. Younis, S. Krieck, T. M. A. Al-Shboul, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4676-4682.
- [147] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444-1446.
- [148] a) C. N. de Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron, C. Jones, *Chem Commun (Camb)* **2018**, *54*, 786-789; b) M. Arrowsmith, B. Maitland, G. Kociok-Kohn, A. Stasch, C. Jones, M. S. Hill, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10543-10552; c) B. Freitag, J. Pahl, C. Färber, S. Harder, *Organometallics* **2018**, *37*, 469-475; d) M. R. Gyton, M. Bhadbhade, M. L. Cole, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 768-776.
- [149] a) D. Dange, S. L. Choong, C. Schenk, A. Stasch, C. Jones, *Dalton Trans* **2012**, *41*, 9304-9315; b) M. Ma, J. Li, X. Shen, Z. Yu, W. Yao, S. A. Pullarkat, *RSC Advances* **2017**, *7*, 45401-45407; c) T. Bottcher, C. Jones, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 14842-14853; d) J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans* **2011**, *40*, 10448-10456; e) R. J. Schwamm, C. M. Fitchett, M. P. Coles, *Chem Asian J* **2019**, *14*, 1204-1211; f) R. J. Schwamm, M. Lein, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16490-16493; g) A. J. Boutland, D. Dange, A. Stasch, L. Maron, C. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 9239-9243; h) T. J. Hadlington, B. Schwarze, E. I. Izgorodina, C. Jones, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 6854-6857; i) D. Dange, A. R. Gair, D. D. L. Jones, M. Juckel, S. Aldridge, C. Jones, *Chem Sci* **2019**, *10*, 3208-3216.

- [150] S. Suzuki, M. Kato, S. Nakajima, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 357-361.
- [151] J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1919-1923.
- [152] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4616-4622.
- [153] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1274-1280.
- [154] a) M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806-5812; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384-7391.
- [155] a) C. Jones, L. McDyre, D. M. Murphy, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1511-1513; b) L. Garcia, M. F. Mahon, M. S. Hill, *Organometallics* **2019**, *38*, 3778-3785.
- [156] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [157] a) A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156-1160; b) C. Aouf, D. El Abed, M. Giorgi, M. Santelli, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5563-5570.
- [158] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434-443.
- [159] M. Kirilov, G. Petrov, C. Angelov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 225-232.
- [160] E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2187-2193.
- [161] R. Zerger, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 7-17.
- [162] M. J. McCormick, R. A. Williams, L. J. Levine, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1988**, *7*, 725-730.
- [163] G. W. Breton, *Chem. Educ.* **1997**, *2*, 1-8.
- [164] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6857-6858.
- [165] a) K. Fichtel, K. Hofmann, U. Behrens, *Organometallics* **2004**, *23*, 4166-4168; b) K. Fichtel, U. Behrens, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 639-640; c) K. Fichtel, *Metalloce-Verbindungen des Bariums*, Universität Hamburg, **2004**.
- [166] P. Schüler, H. Görls, S. Kriek, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15508-15515.
- [167] T. Duan, H. Schnöckel, *Private CSD communication REVNOW* **2005**.
- [168] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3186-3189.
- [169] T. Duan, H. Schnöckel, *Private CSD communication REVNIQ* **2005**.
- [170] M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 457-461.
- [171] O. Seven, M. Bolte, H.-W. Lerner, *Acta crystallogr. Sec. E* **2013**, *69*, m424-m424.
- [172] A. G. Avent, C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Li, X.-H. Wei, *Dalton Trans.* **2004**, 1567-1577.
- [173] W. Gaderbauer, M. Zirngast, J. Baumgartner, C. Marschner, T. D. Tilley, *Organometallics* **2006**, *25*, 2599-2606.
- [174] A. L. Spek, P. Voorbergen, G. Schat, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 147-151.
- [175] J. Toney, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **1967**, 1168-1169.
- [176] J.-C. Bruyere, C. Gourlaouen, L. Karmazin, C. Bailly, C. Boudon, L. Ruhlmann, P. de Frémont, S. Dagorne, *Organometallics* **2019**, *38*, 2748-2757.
- [177] C. F. Caro, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Chem. Commun.* **1998**, 1297-1298.
- [178] J. J. Ellison, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 263-267.
- [179] F. Antolini, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, X.-H. Wei, *Organometallics* **2003**, *22*, 2505-2516.
- [180] H. Bock, K. Ziemer, C. Näther, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 29-35.

- [181] M. A. Nesbit, D. L. Gray, G. S. Girolami, *Acta Crystallogr. Section E* **2012**, *68*, m942.
- [182] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347-361.
- [183] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3401-3408.
- [184] D. P. Daniels, G. B. Deacon, D. Harakat, F. Jaroschik, P. C. Junk, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 267-277.
- [185] M. Westerhausen, M. Hartmann, G. Heckmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 261-268.
- [186] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 359-367.
- [187] P.-J. Sinnema, P. J. Shapiro, B. Höhn, T. E. Bitterwolf, B. Twamley, *Organometallics* **2001**, *20*, 2883-2888.
- [188] G. A. Molander, H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1996**, *15*, 3817-3824.
- [189] M. L. Hays, T. P. Hanusa, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 73-79.
- [190] M. G. Gardiner, C. L. Raston, C. H. L. Kennard, *Organometallics* **1991**, *10*, 3680-3686.
- [191] L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1500-1501.
- [192] G. B. Deacon, F. Jaroschik, P. C. Junk, R. P. Kelly, *Organometallics* **2015**, *34*, 2369-2377.
- [193] B. Blom, G. Klatt, D. Gallego, G. Tan, M. Driess, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 639-644.
- [194] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128-1134.
- [195] A. J. Arduengo, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 3375-3382.
- [196] C. Ruspic, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121-2126.
- [197] J. Ihanus, T. Hänninen, T. Hatanpää, T. Aaltonen, I. Mutikainen, T. Sajavaara, J. Keinonen, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1937-1944.
- [198] D. Kazhdan, Y.-J. Hu, A. Kokai, Z. Levi, S. Rozenel, *Acta Crystallogr. Sec. E* **2008**, *64*, m1134.
- [199] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Acta Crystallogr. Sec. C* **1996**, *52*, 2452-2454.
- [200] F. Weber, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 3139-3146.
- [201] L. Orzechowski, D. F. J. Piesik, C. Ruspic, S. Harder, *Dalton Trans.* **2008**, 4742-4746.
- [202] T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5256-5262.
- [203] Y. Schulte, H. Weinert, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2020**, *39*, 206-216.
- [204] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, F. Jaroschik, P. C. Junk, D. L. Kay, T. Maschmeyer, A. F. Masters, J. Wang, L. D. Field, *Organometallics* **2008**, *27*, 4772-4778.
- [205] X. Shi, G. Qin, Y. Wang, L. Zhao, Z. Liu, J. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4356-4360.
- [206] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1045-1046.
- [207] D. Kazhdan, S. S. Rozenel, *Acta Crystallogr. Sec. E* **2013**, *69*, m429.
- [208] T. Hatanpää, M. Vehkamäki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala, M. Leskelä, *Dalton Trans.* **2004**, 1181-1188.

- [209] R. Allen Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 143-152.
- [210] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, *19*, 1325-1332.
- [211] D. J. Burkey, R. A. Williams, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1993**, *12*, 1331-1337.
- [212] H. Sitzmann, T. Dezember, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3113-3116.
- [213] R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843-4851.
- [214] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc. A: Inorg., phys., theor.* **1971**, 184-189.
- [215] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935-967.
- [216] R. Neufeld, D. Stalke, *Chemical Science* **2015**, *6*, 3354-3364.
- [217] J. A. Aguilar, R. W. Adams, M. Nilsson, G. A. Morris, *J. Magn. Res.* **2014**, *238*, 16-19.
- [218] E. C. Taylor, W. A. Ehrhart, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1108-1112.
- [219] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592-5593.
- [220] R. Koppang, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3067-3071.
- [221] a) S. Bachmann, R. Neufeld, M. Dzemski, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8462-8465; b) R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7100-7104.
- [222] a) R. Hooft, *Nonius B.V. Netherlands* **1998**; b) W. Otwinowski, *Methods Enzymol., Vol. 276 Part A*, Academic Press, San Diego, USA, **1997**; c) *SADABS 2.10*, Bruker-AXS Inc., Madison, WI, USA, **2002**; d) L. Krause, Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G.M., Stalke, D., *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 3-10.
- [223] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [224] A. Spek, *Acta Crystallogr. Sec. C* **2015**, *71*, 9-18.
- [225] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [226] G. Sheldrick, P. SHELXTL, *Madison, WI* **1990**.
- [227] M. R. Bryce, P. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 3225-3235.
- [228] M. Xu, A. R. Jupp, M. S. E. Ong, K. I. Burton, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5707-5711.
- [229] F. Schulz, V. Sumerin, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1920-1922.
- [230] A. V. Lebedev, A. B. Lebedeva, V. D. Sheludyakov, S. N. Ovcharuk, E. A. Kovaleva, O. L. Ustinova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 469-477.
- [231] K. W. Henderson, J. F. Allan, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1997**, 1149-1150.
- [232] B. Rösch, T. X. Gentner, J. Langer, C. Färber, J. Eysel, L. Zhao, C. Ding, G. Frenking, S. Harder, *Science* **2021**, *371*, 1125-1128.
- [233] A. M. Johns, T. S. Ahmed, B. W. Jackson, R. H. Grubbs, R. L. Pederson, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 772-775.
- [234] A. Nishinaga, S. Förster, E. Eichhorn, B. Speiser, A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4425-4428.
- [235] R. E. Cowley, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8352-8361.
- [236] J. Bresien, J. M. Goicoechea, A. Hinz, M. T. Scharnhölz, A. Schulz, T. Suhrbier, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3786-3794.

10 Anhang

10.1 Analytische Daten

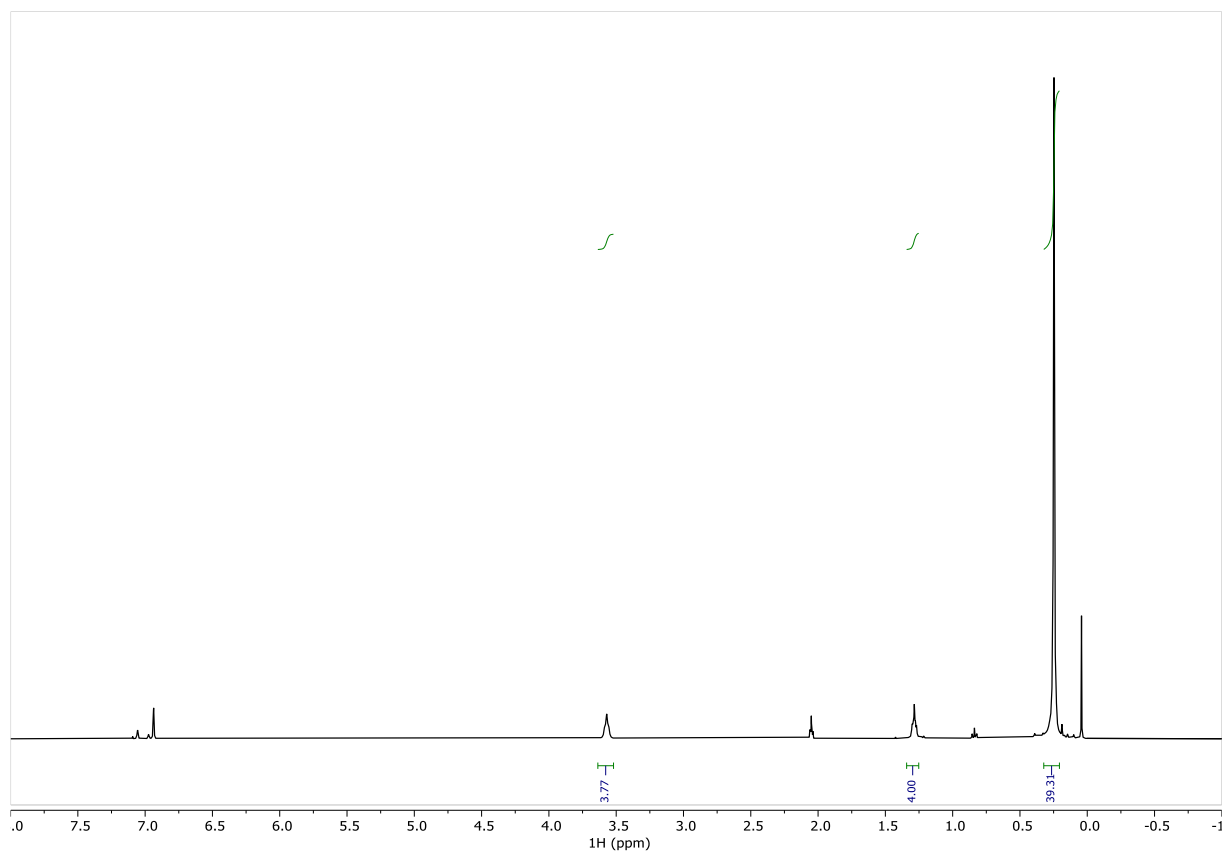


Abbildung 32: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $(\text{thf})\text{Ca}(\text{hmds})_2$.

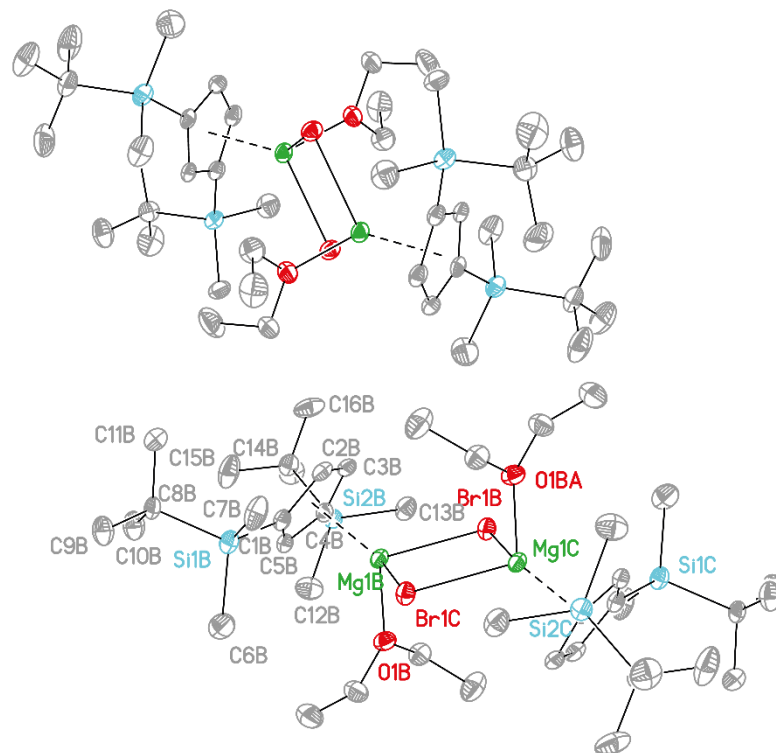
10.1.1 $[(Et_2O)Mg(2^{TBDMSCp})(Br)]_2$ **45**

Abbildung 33: Molekülstruktur im Festkörper von $[(Et_2O)_2Mg(2^{TBDMSCp})(Br)]_2$ **45**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Es wurden zwei unabhängige Moleküle gefunden. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1B-Br1B 259.20(12), Mg1A-Br1A 261.47(12), Mg1B-O1B 205.3(3), Mg1B-Br1B-Mg1A 89.73(4).

10 Anhang

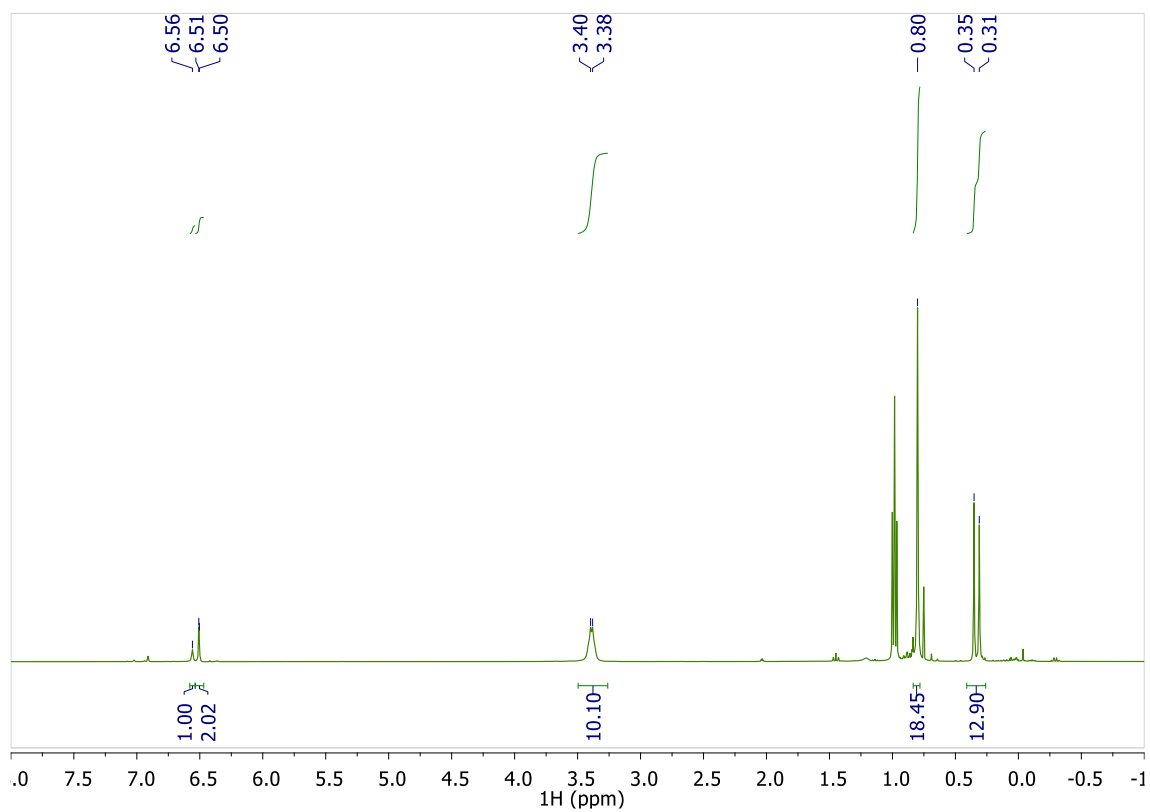


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMS-Cp})(\text{Br})]_2$ **45**.

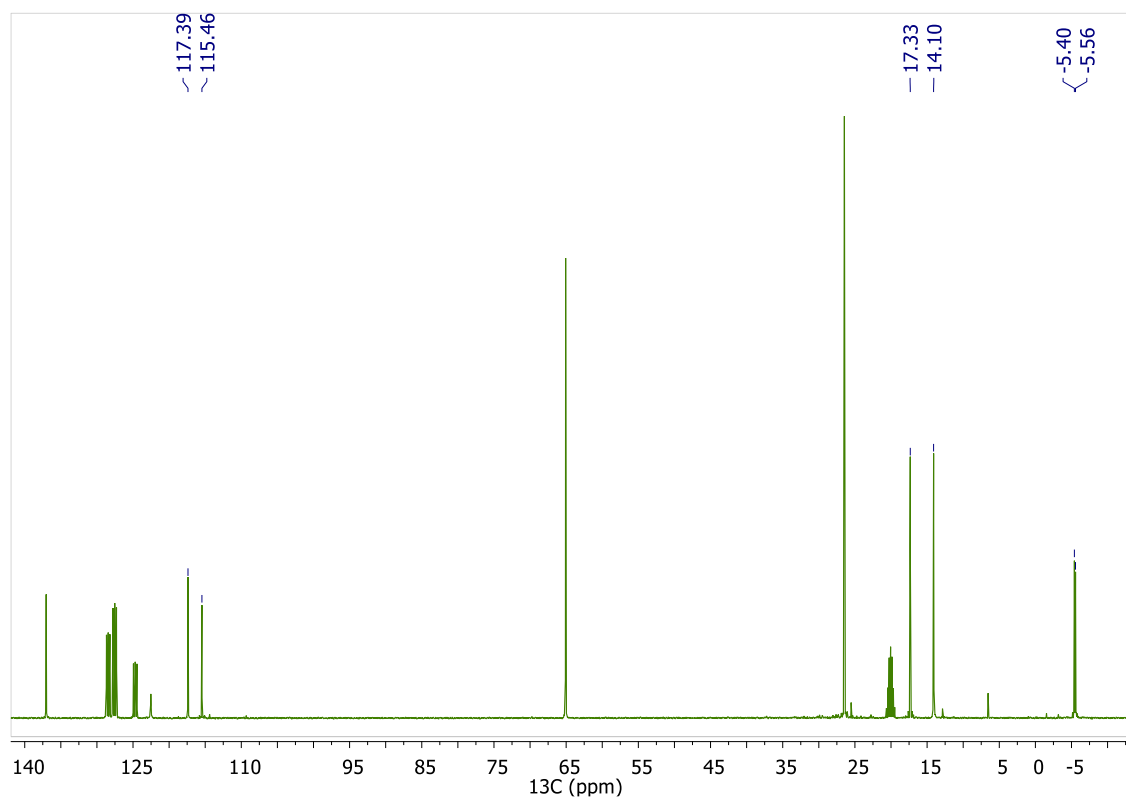


Abbildung 35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMS-Cp})(\text{Br})]_2$ **45**.

10 Anhang

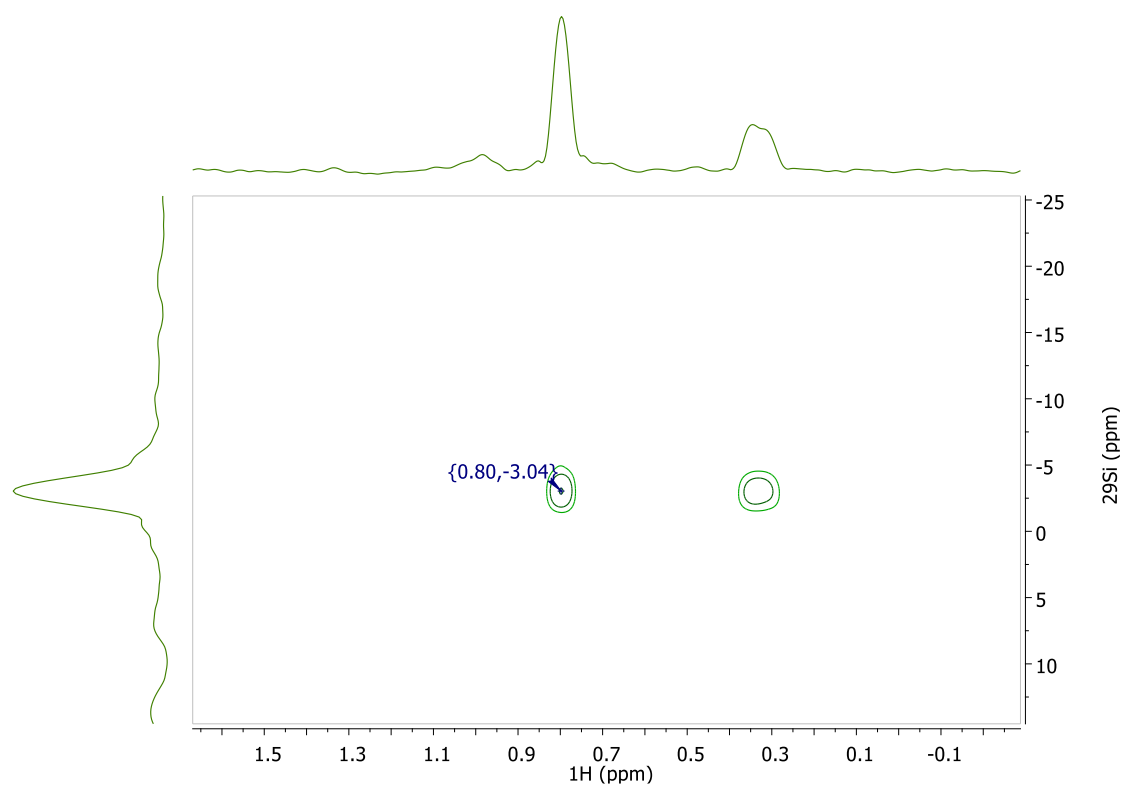


Abbildung 36: ^{29}Si - ^1H -HMBC (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMS-Cp})(\text{Br})]_2$ **45**.

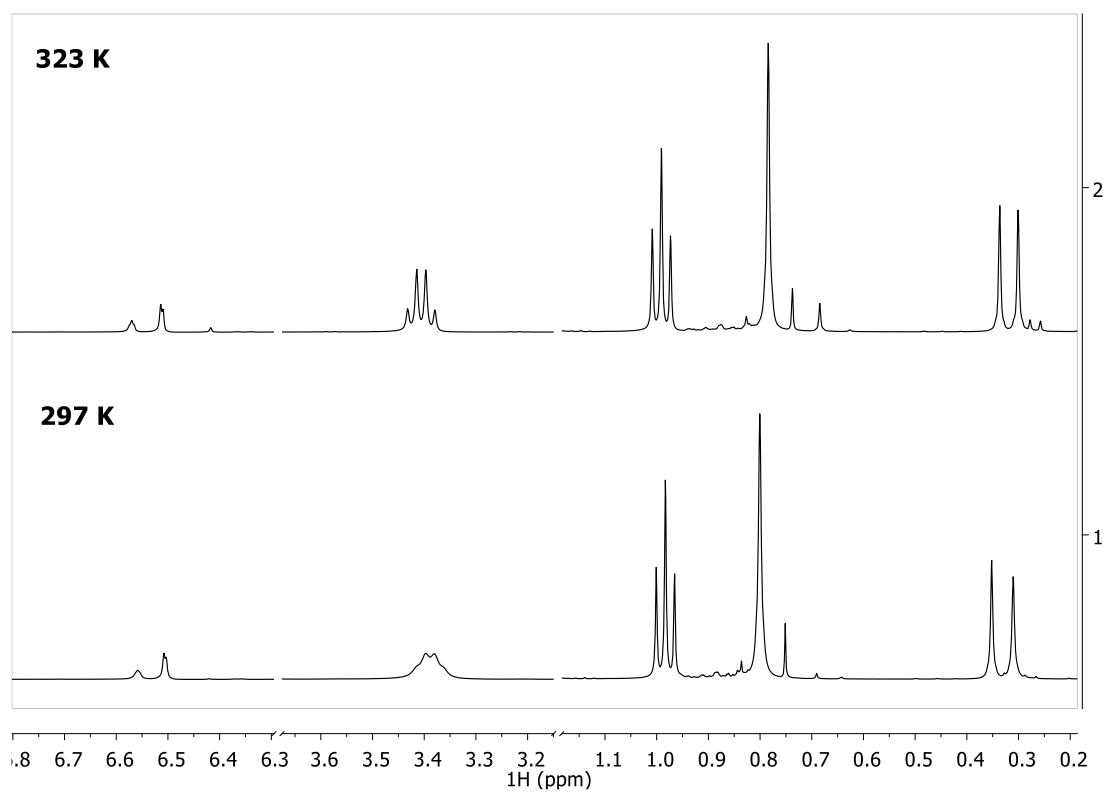


Abbildung 37: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$,) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMS-Cp})(\text{Br})]_2$ **45**.

10 Anhang

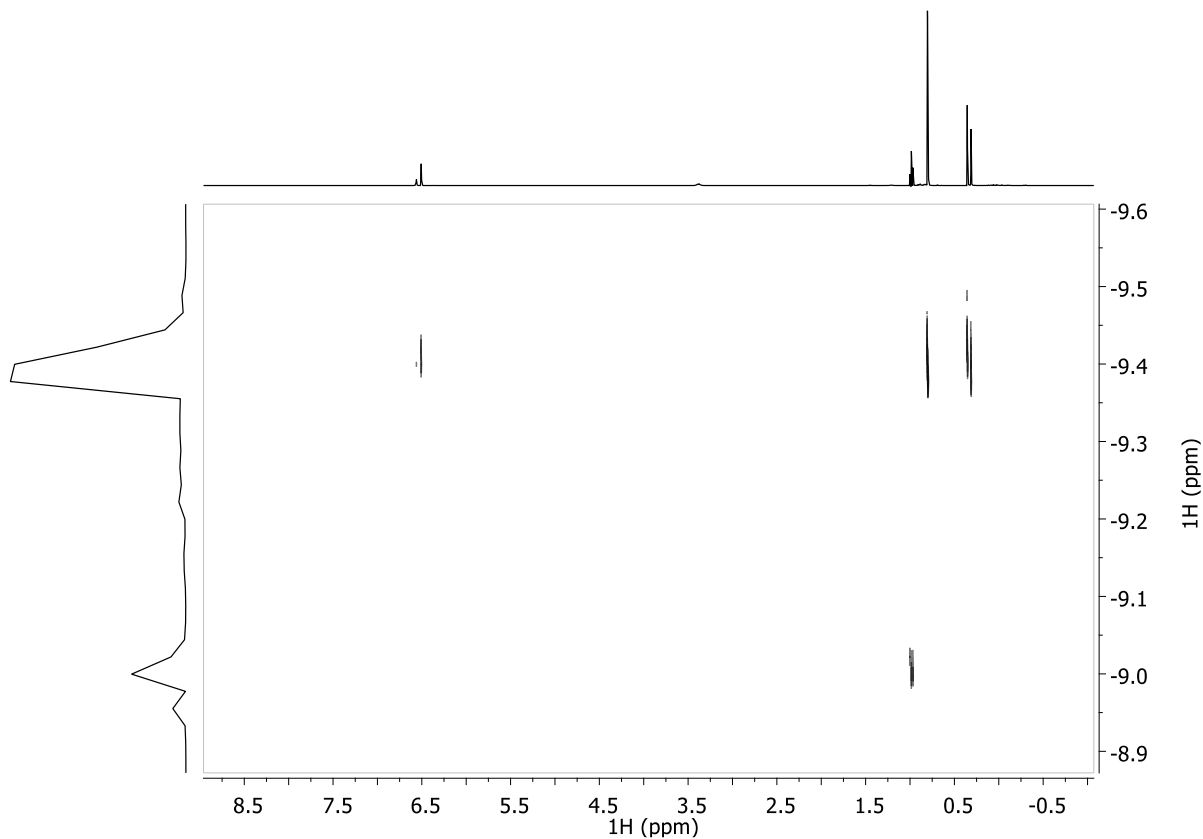
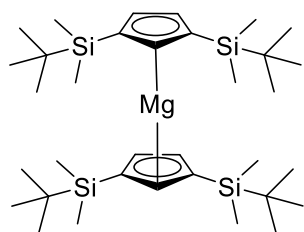
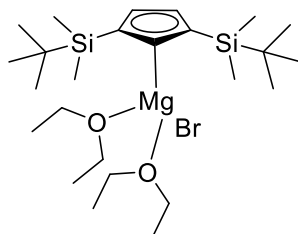


Abbildung 38: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$,) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMSCp})(\text{Br})]_2$ **45**.



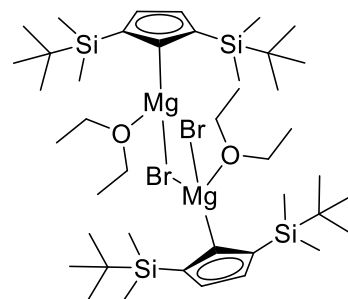
Exact Mass: 608,39

$D([\text{D7}]\text{-Tol}) = 1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{Subst}) = 4,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 MW(found) = 621 g/mol
 MW(calc) = 608 g/mol
 $\Delta = -1\%$



Exact Mass: 543,25

$D([\text{D7}]\text{-Tol}) = 1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{Subst}) = 4,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 MW(found) = 621 g/mol
 MW(calc) = 608 g/mol
 $\Delta = -14\%$



Exact Mass: 938,36

$D([\text{D7}]\text{-Tol}) = 1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $D(\text{Subst}) = 4,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 MW(found) = 621 g/mol
 MW(calc) = 608 g/mol
 $\Delta = 34\%$

Schema 41: Auswertung zu DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$,) von $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^2\text{TBDMSCp})(\text{Br})]_2$ **45**.

10 Anhang

10.1.2 $[(Et_2O)_xMg(NH-Dipp)Br] \times [(Et_2O)MgEt_2]$

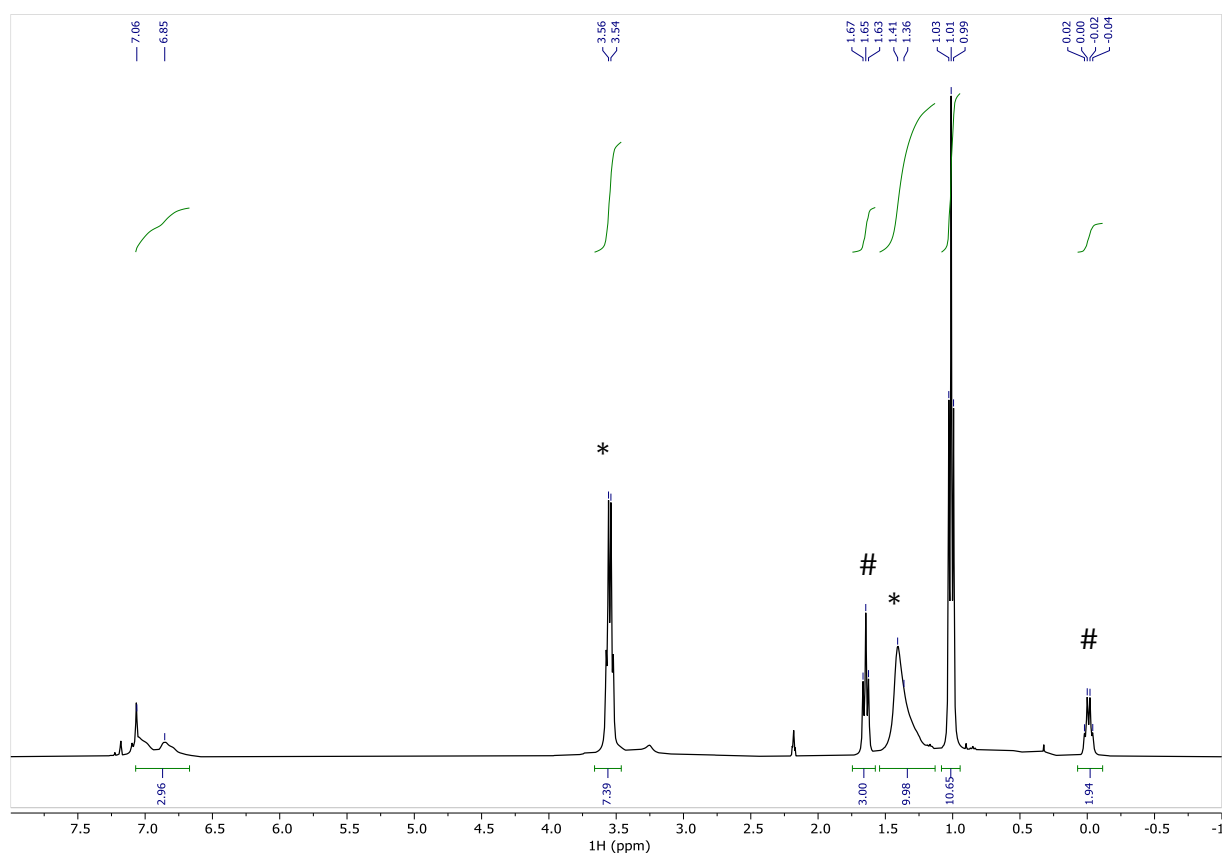


Abbildung 39: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von $[(Et_2O)_xMg(NH-Dipp)_mBr_n] \times [(Et_2O)MgEt_2]$. * Et_2O , # $(Et_2O)_2MgEt_2$

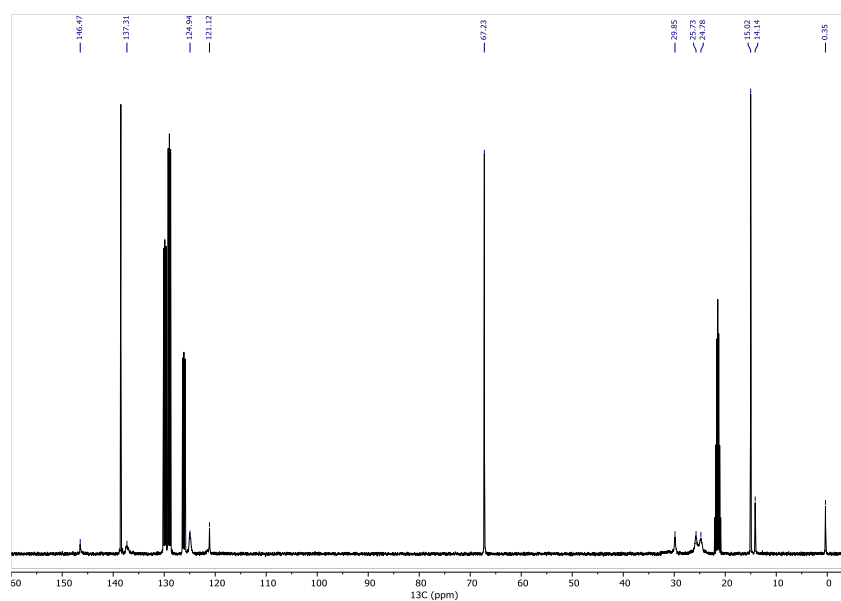


Abbildung 40: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) von $[(Et_2O)_xMg(NH-Dipp)_mBr_n] \times [(Et_2O)MgEt_2]$.

10 Anhang

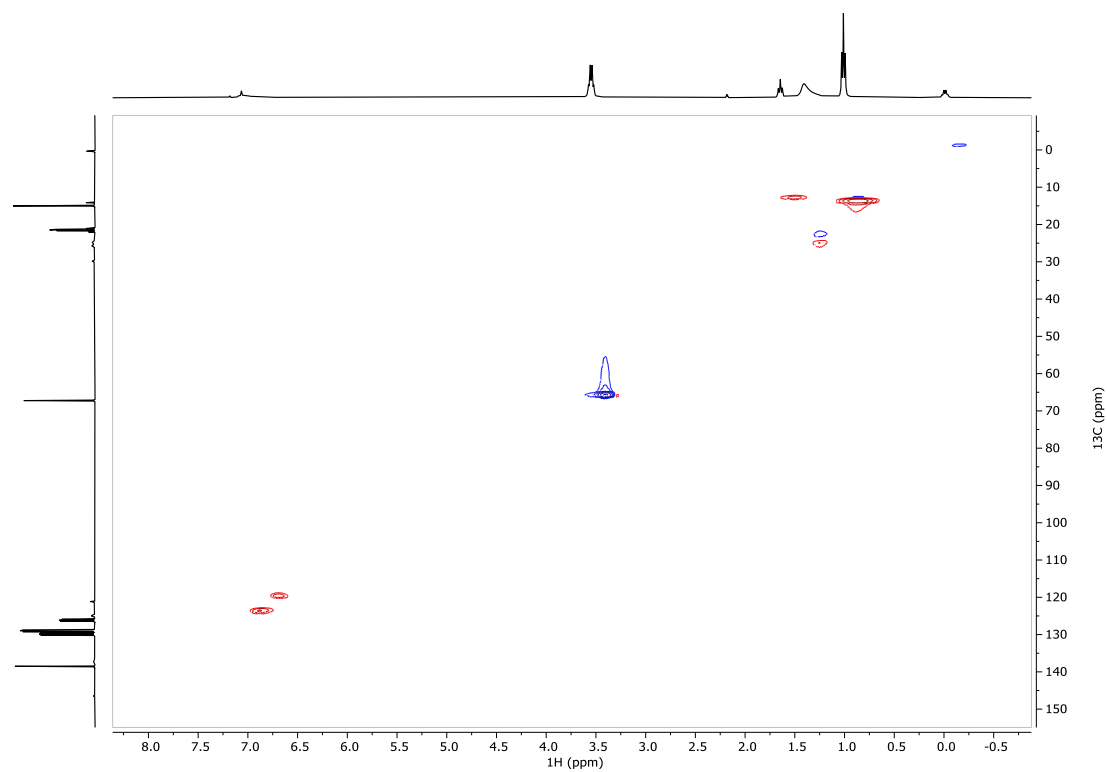


Abbildung 41: ASAP-HSQC-DEPT-NMR-Spektrum (400 MHz) von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$.

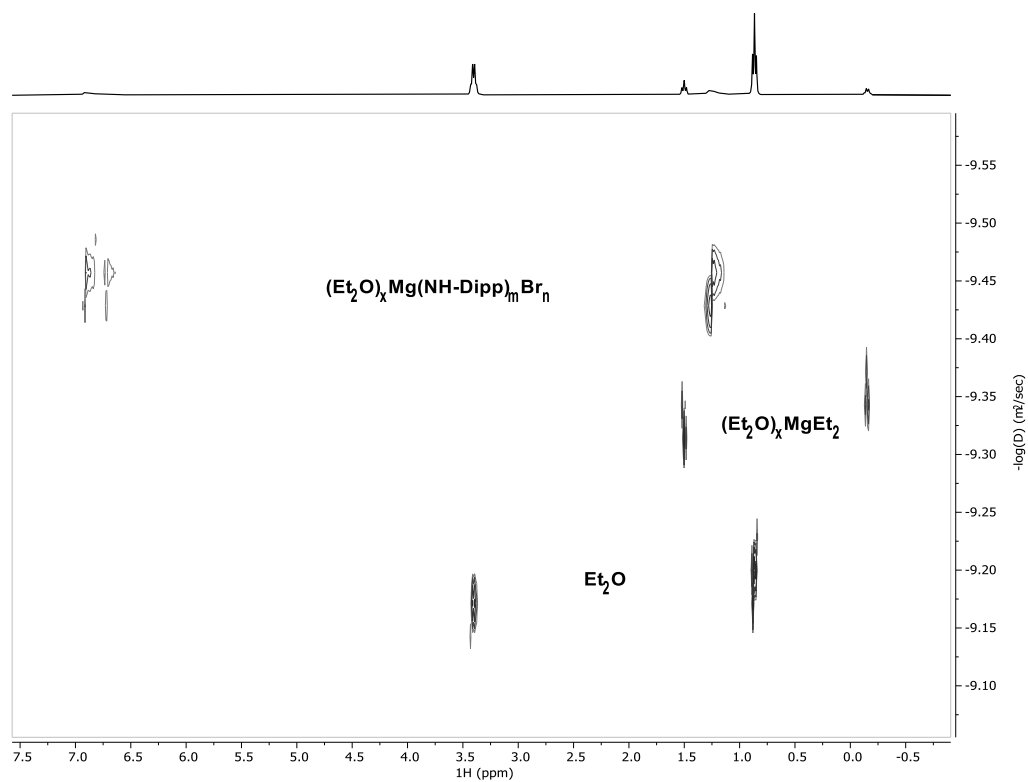


Abbildung 42 ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz) von $[(\text{Et}_2\text{O})_x\text{Mg}(\text{NH-Dipp})_m\text{Br}_n] \times [(\text{Et}_2\text{O})\text{MgEt}_2]$.

10 Anhang

10.1.3 $[(Et_2O)_6Mg_6Br_4(NTol)_4]$ **18**

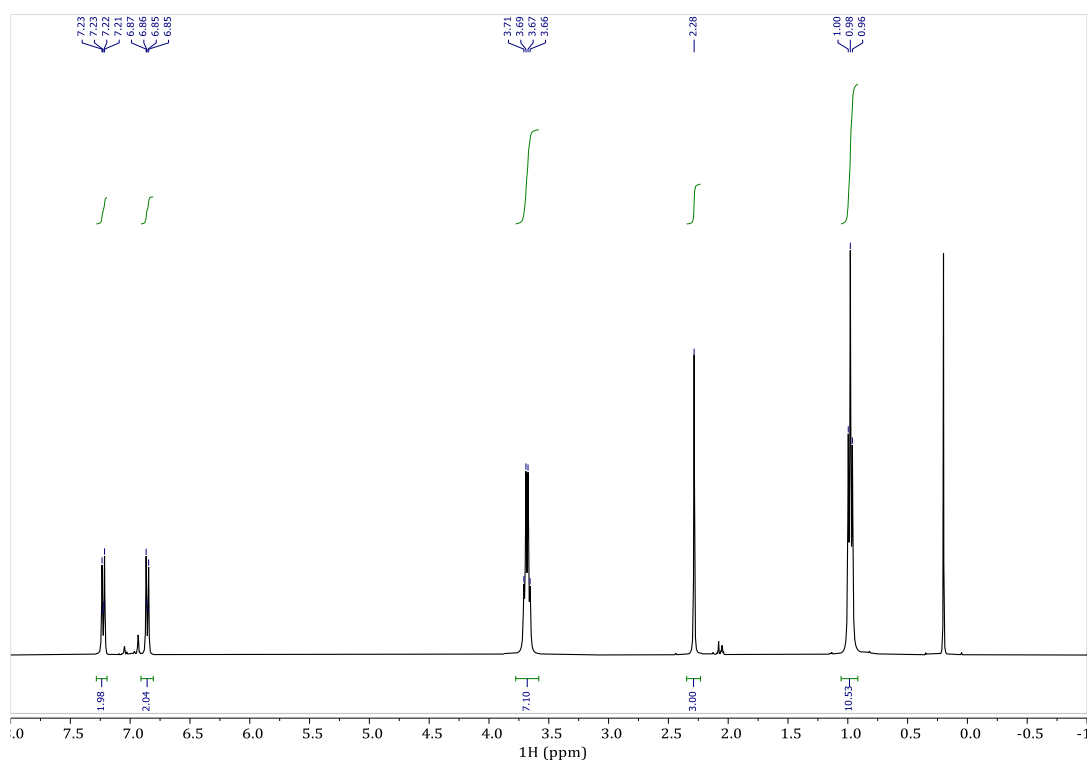


Abbildung 43: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[D_8]Tol$, 297 K) von $[(Et_2O)_6Mg_6Br_4(NTol)_4]$ **18**.

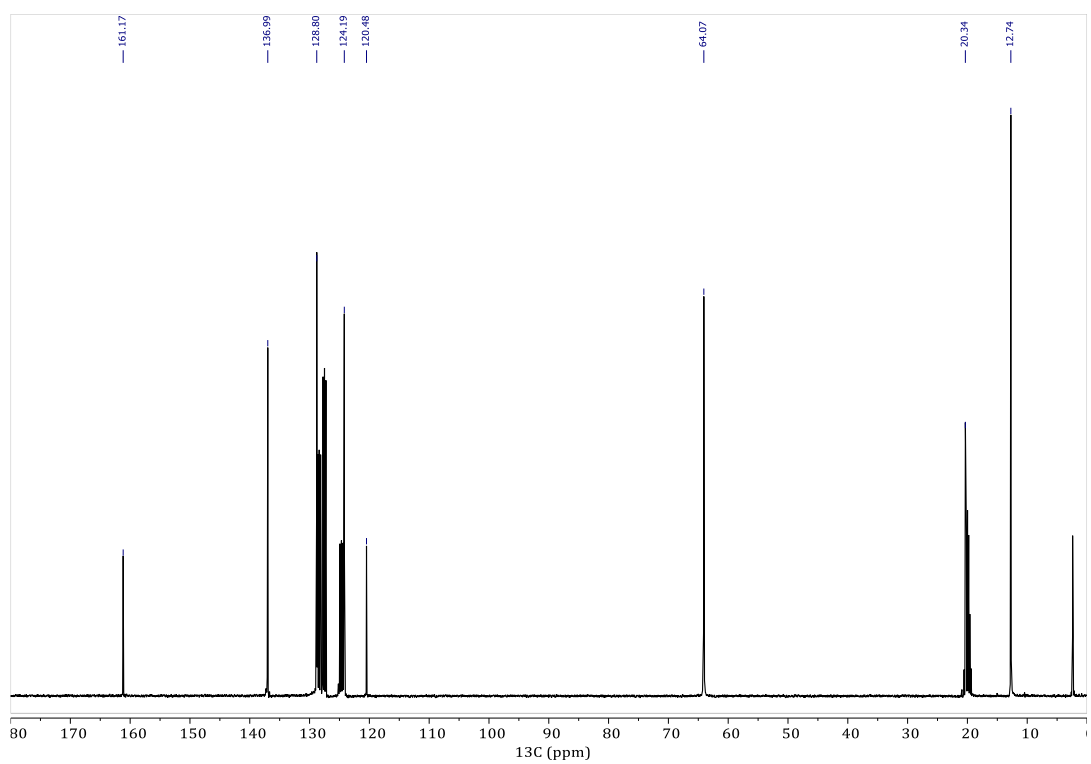


Abbildung 44: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[D_8]Tol$, 297 K) von $[(Et_2O)_6Mg_6Br_4(NTol)_4]$ **18**.

10 Anhang

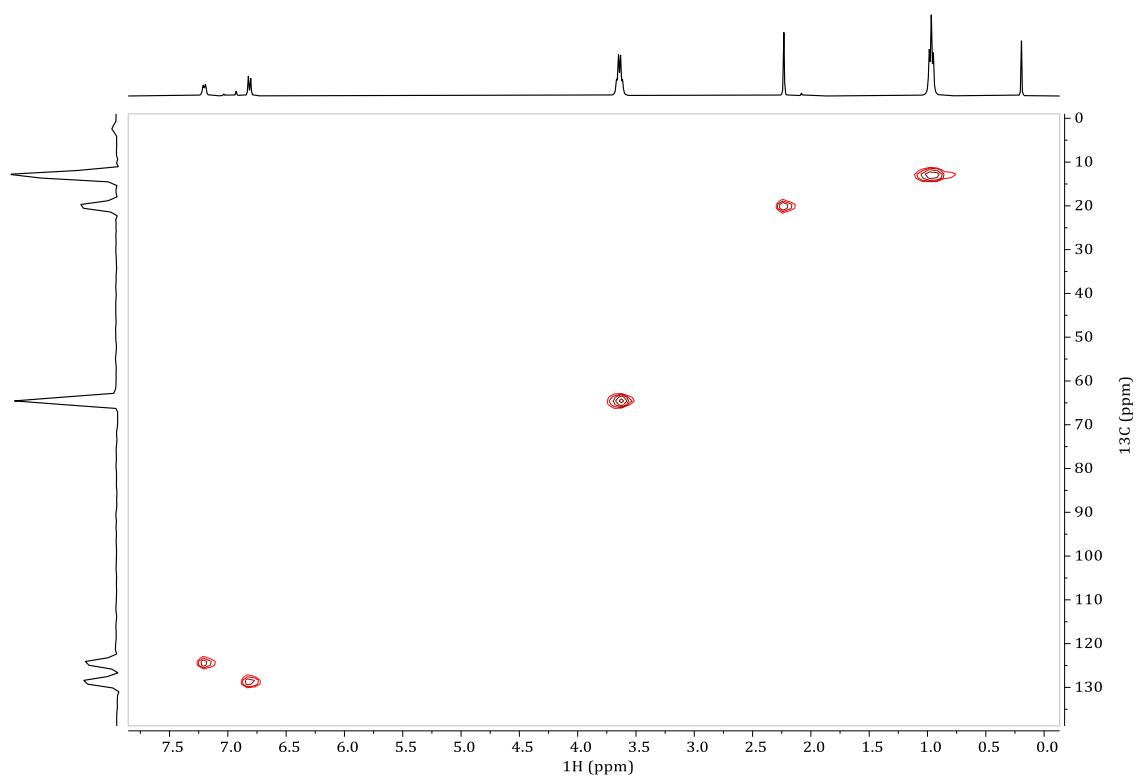


Abbildung 45: ASAP-HSQC-DEPT-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]$ Tol, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ **18**.

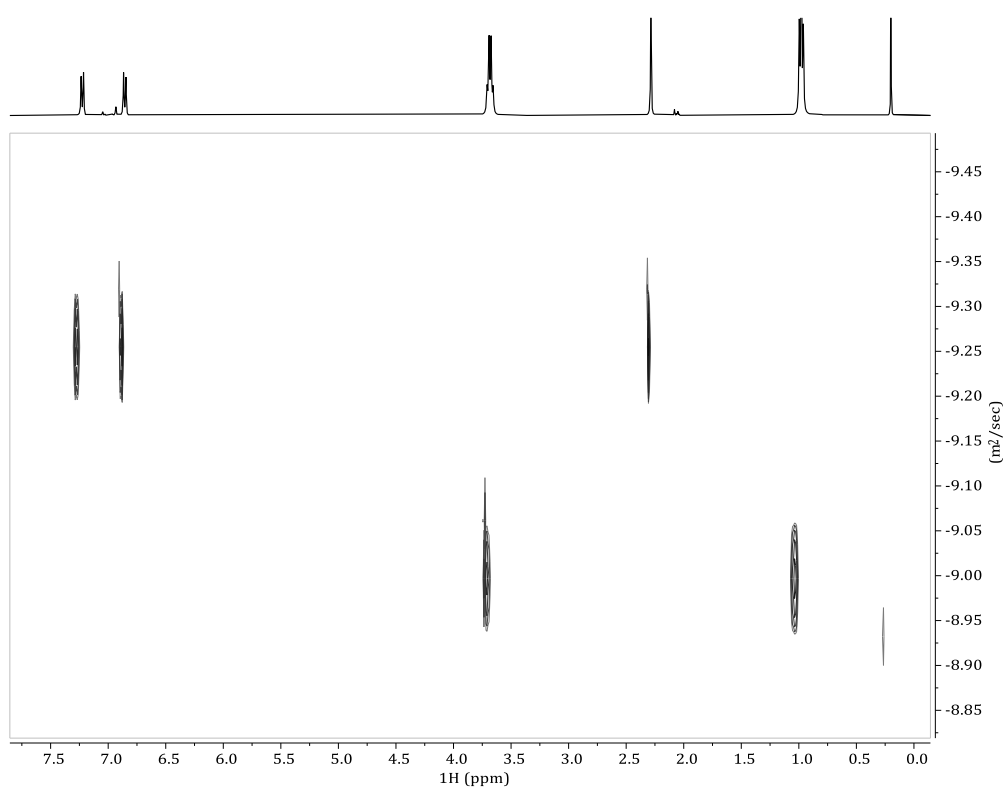


Abbildung 46: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]$ Tol, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ **18**.

10 Anhang

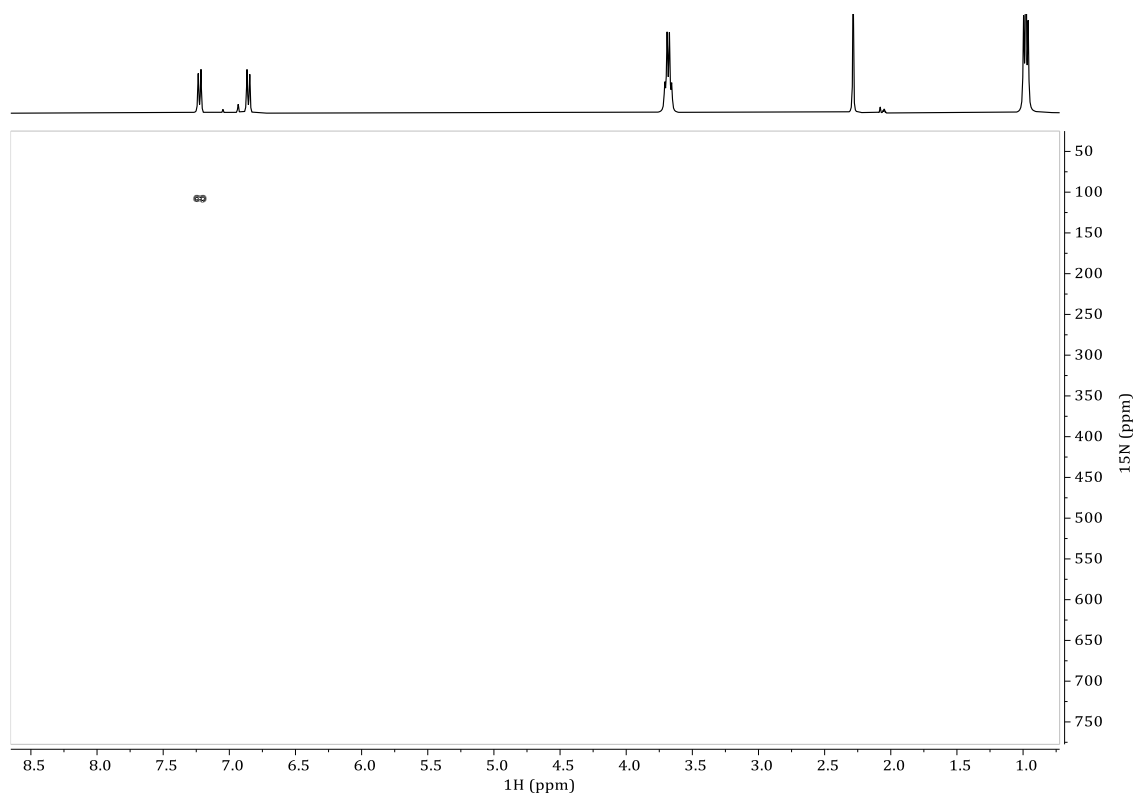


Abbildung 47: ^{15}N - ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $[(\text{Et}_2\text{O})_6\text{Mg}_6\text{Br}_4(\text{NTol})_4]$ **18**.

10 Anhang

10.1.4 $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^2\text{FForm})_2]$ **9**

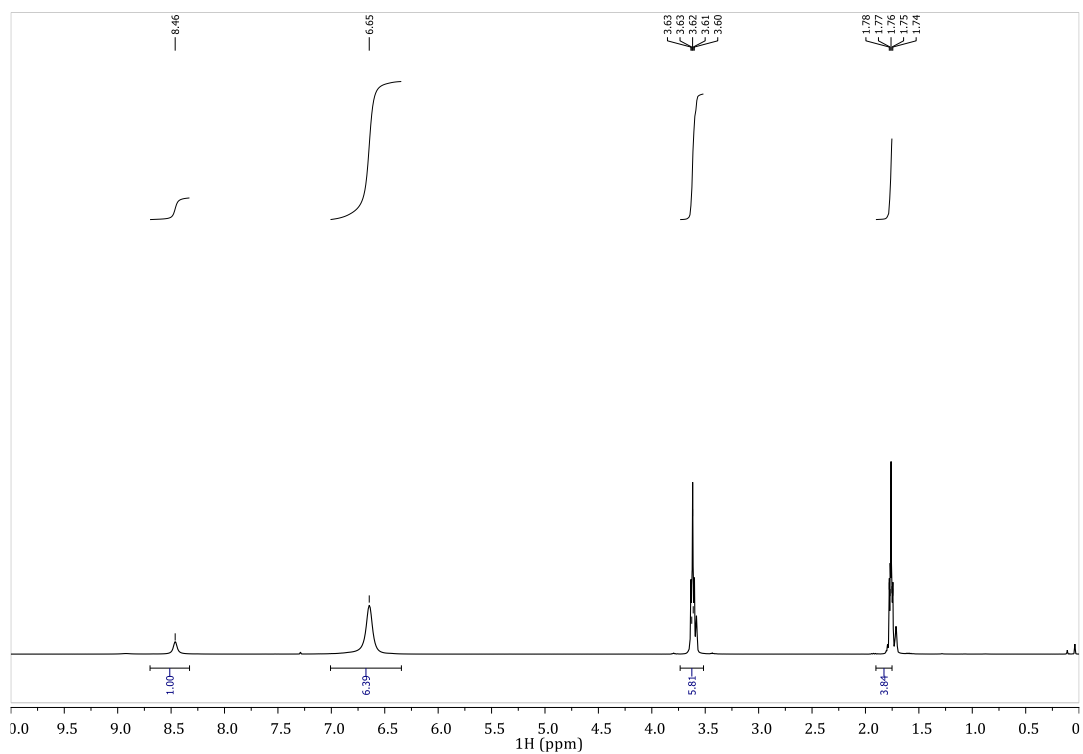


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^2\text{FForm})_2]$ **9**.

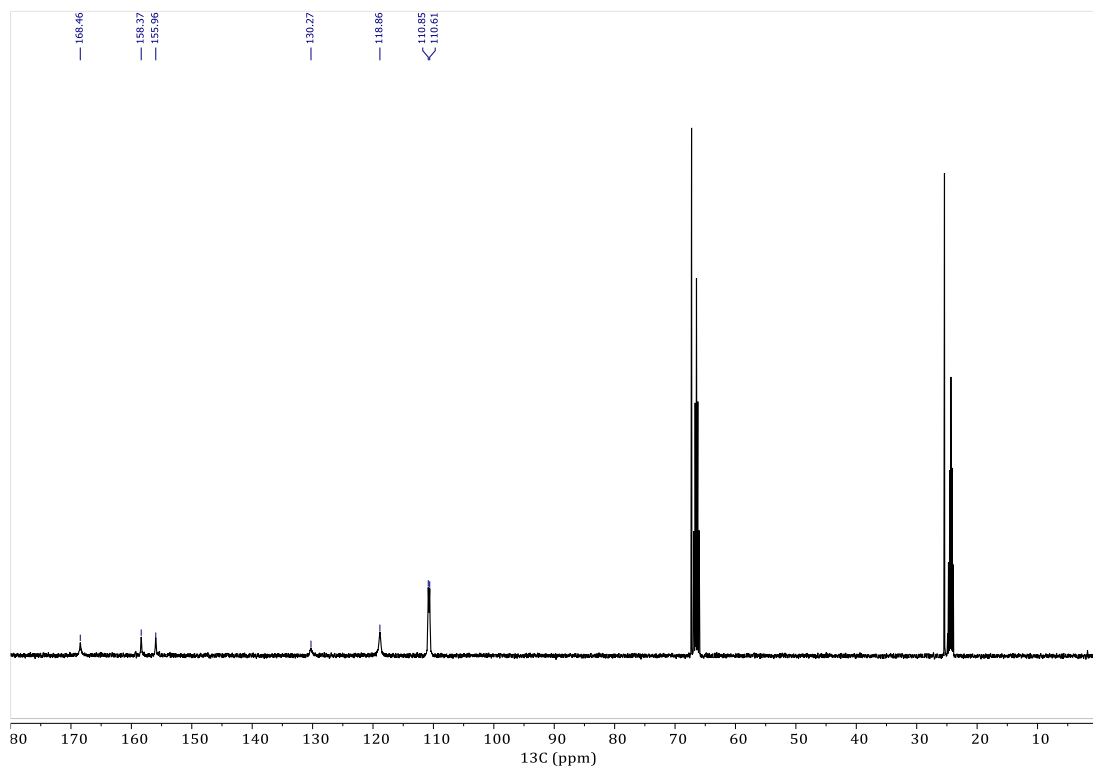


Abbildung 49: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^2\text{FForm})_2]$ **9**.

10 Anhang

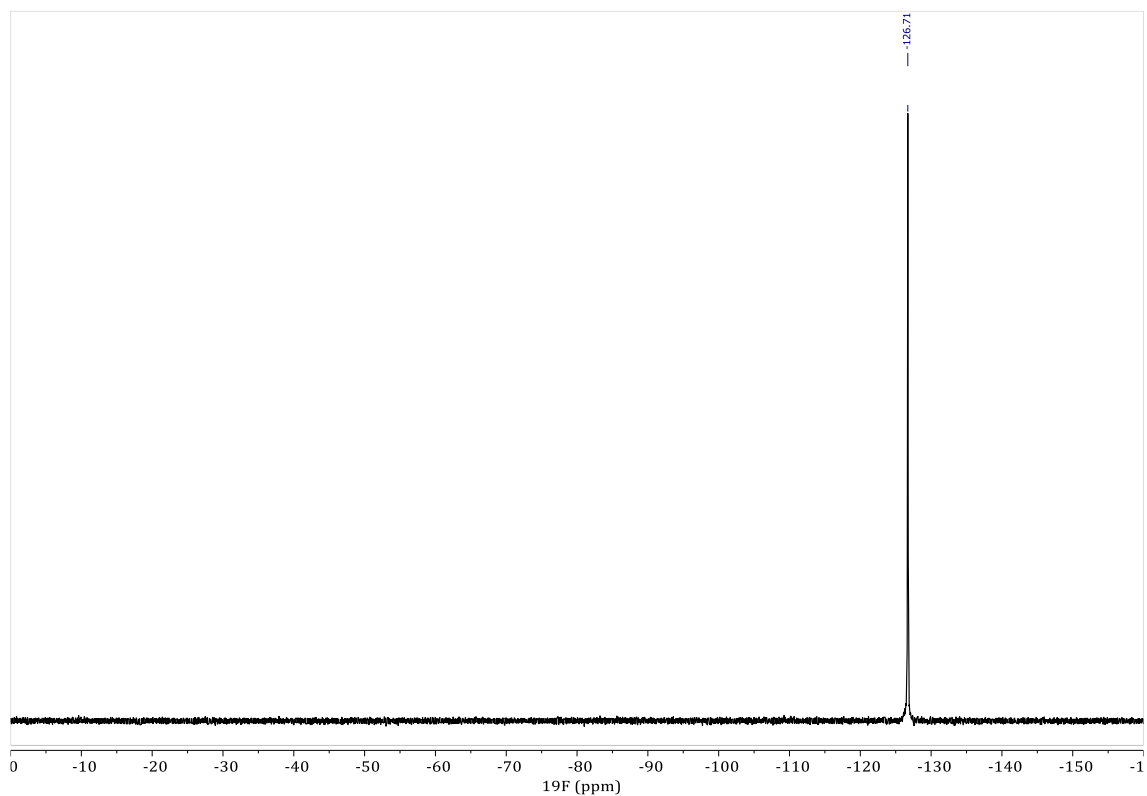


Abbildung 50: ^{19}F -NMR (376,5 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{29}\text{F}\text{Form})_2]$ **9**.

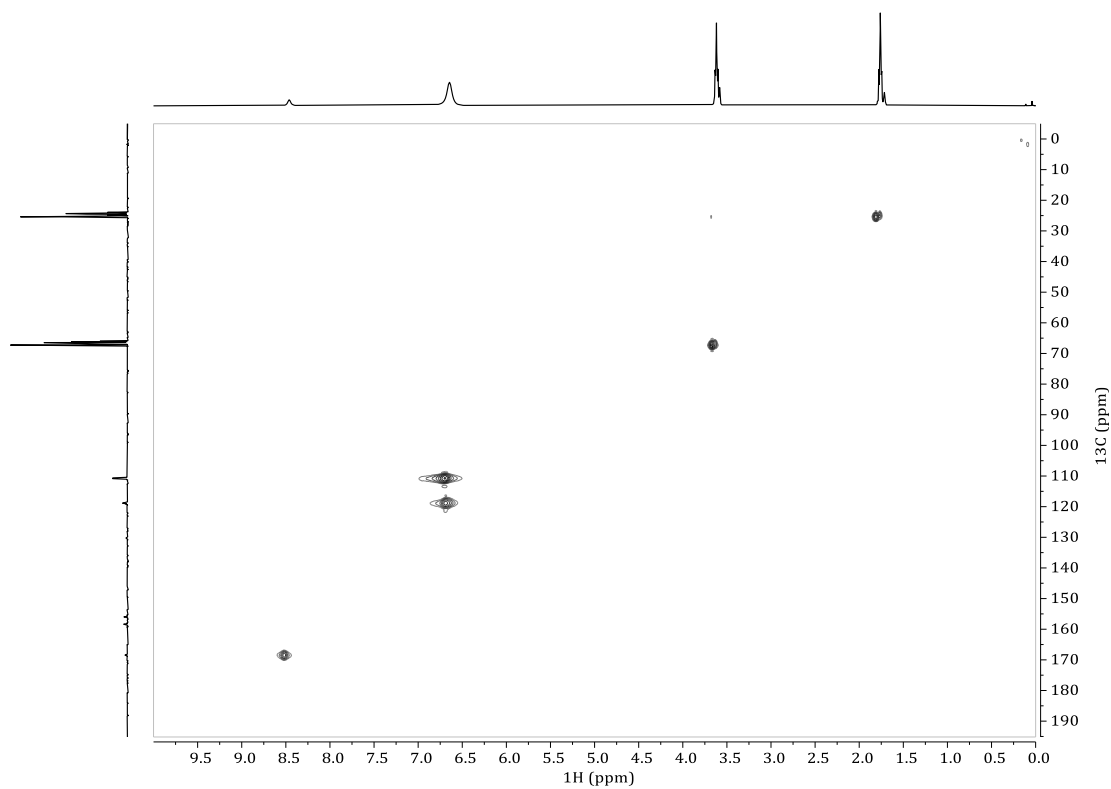


Abbildung 51: HSQC-NMR (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{29}\text{F}\text{Form})_2]$ **9**.

10 Anhang

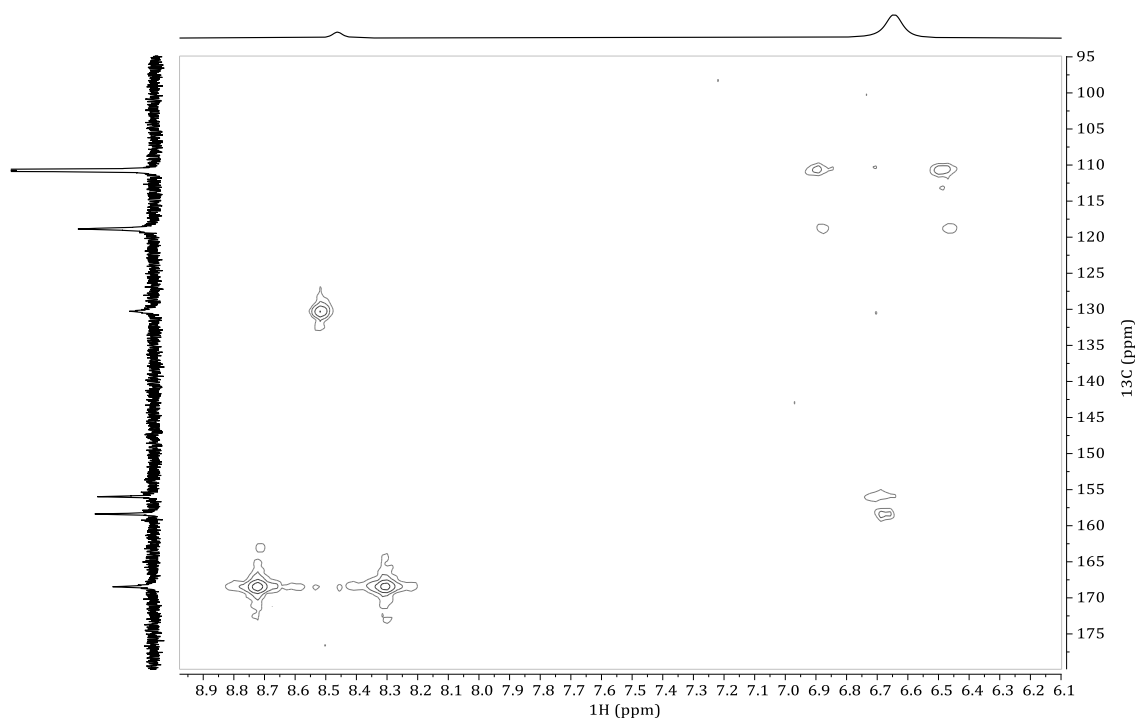


Abbildung 52: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^2\text{FForm})_2]$ **9**.

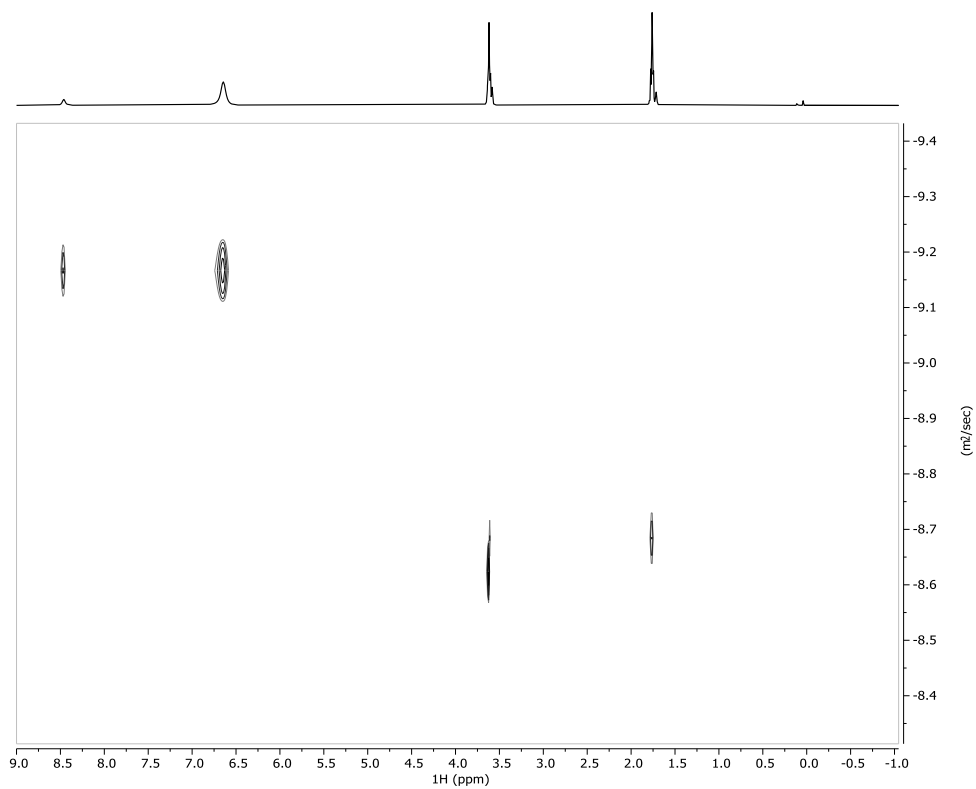


Abbildung 53 ^1H -DOSY-NMR (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^2\text{FForm})_2]$ **9**.

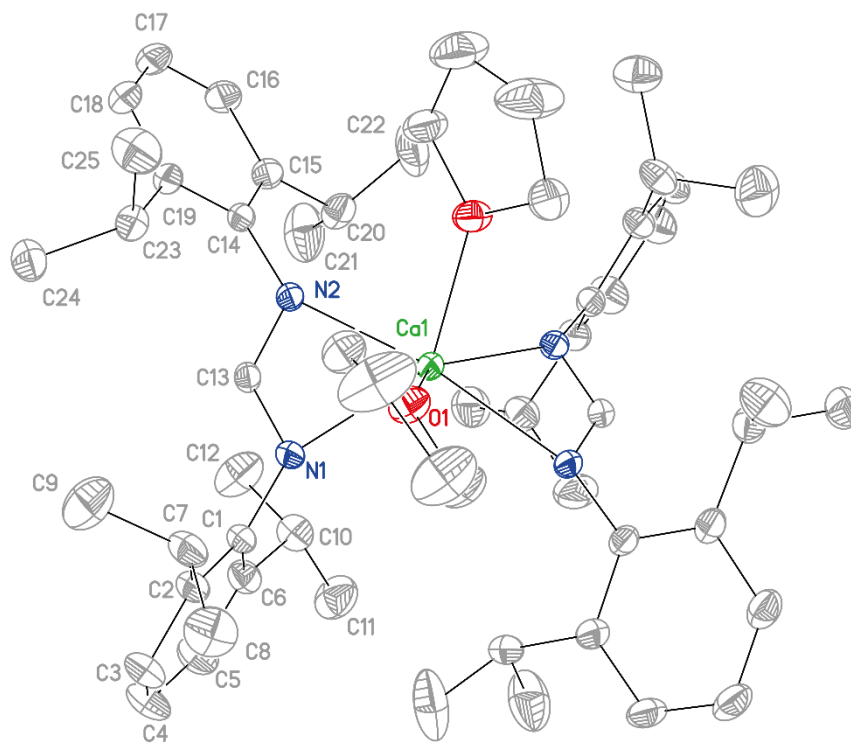
10.1.5 $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{DippForm})_2]$ **11**

Abbildung 54: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{DippForm})_2]$ **11**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-N1 247.26(17), Ca1-N2 242.28(16), Ca1-O1 242.42(15), N1-Ca1-N2 56.01(5), O1-Ca1-O1A 75.99(8).

10 Anhang

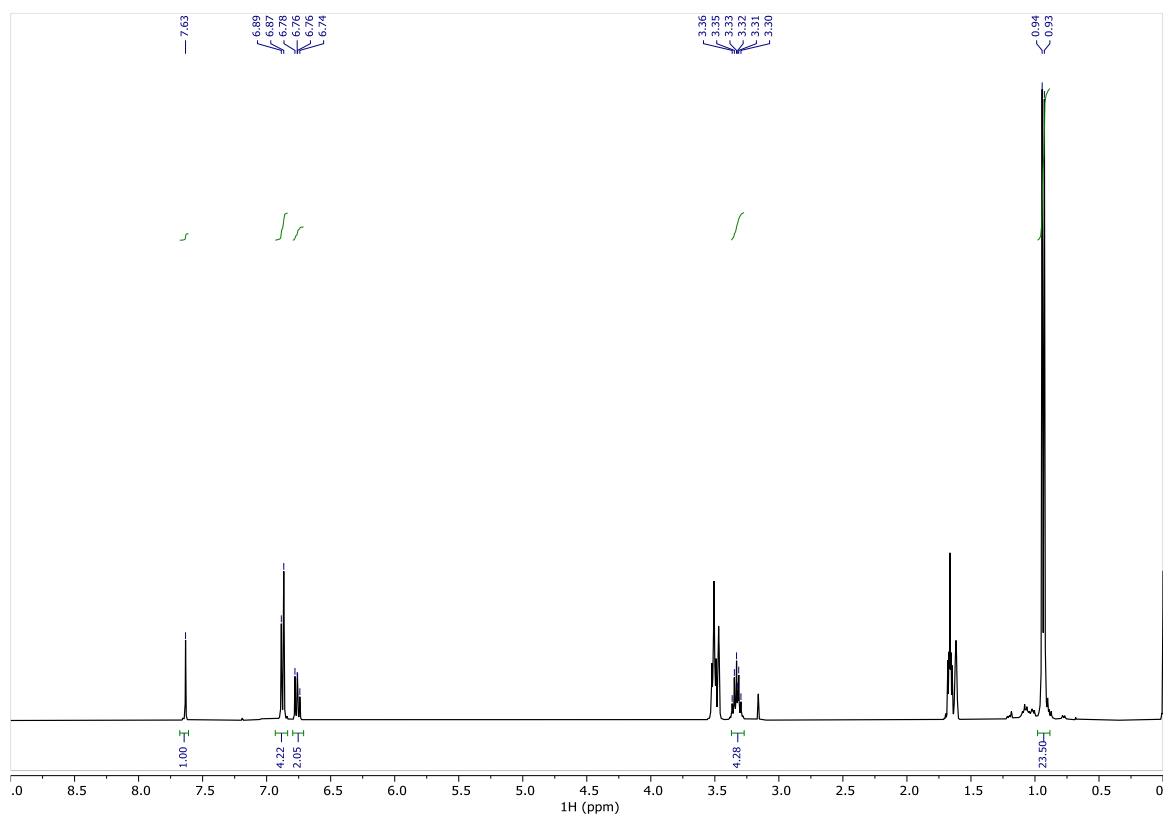


Abbildung 55: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) von [(thf)₂Ca(DippForm)₂] **11**

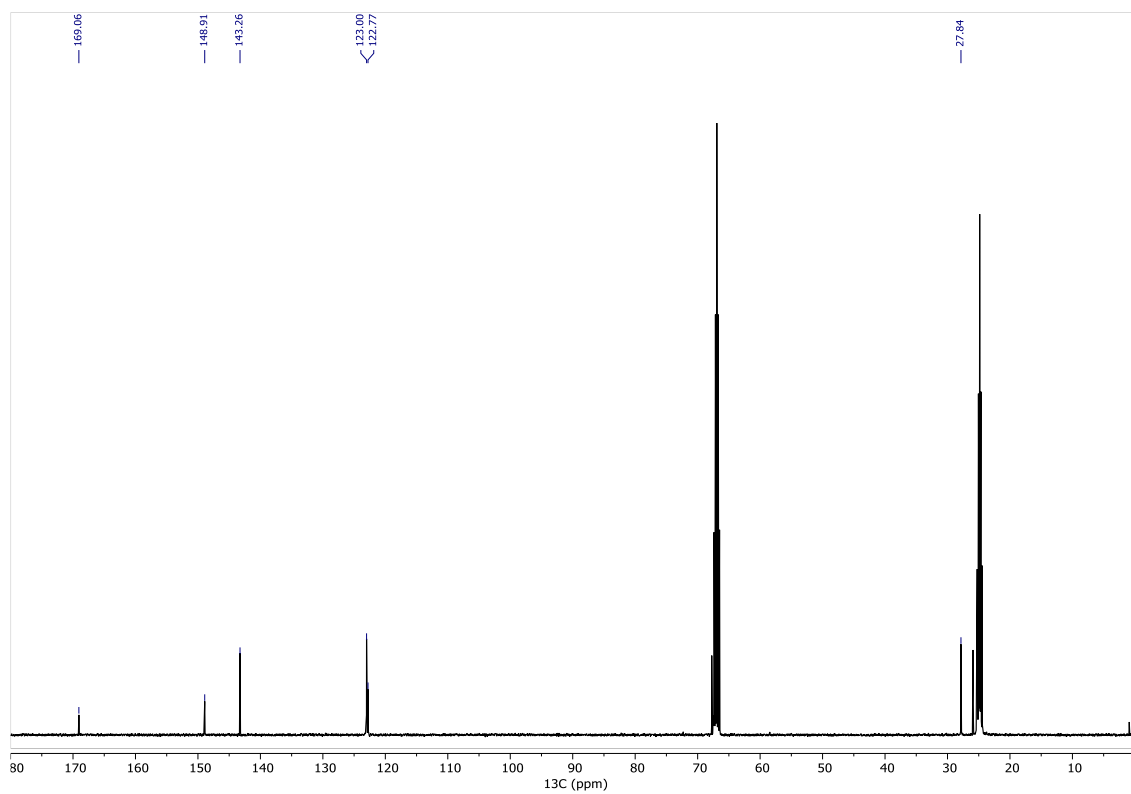


Abbildung 56: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (101 MHz, [D₈]THF, 297 K) von [(thf)₂Ca(DippForm)₂] **11**

10 Anhang

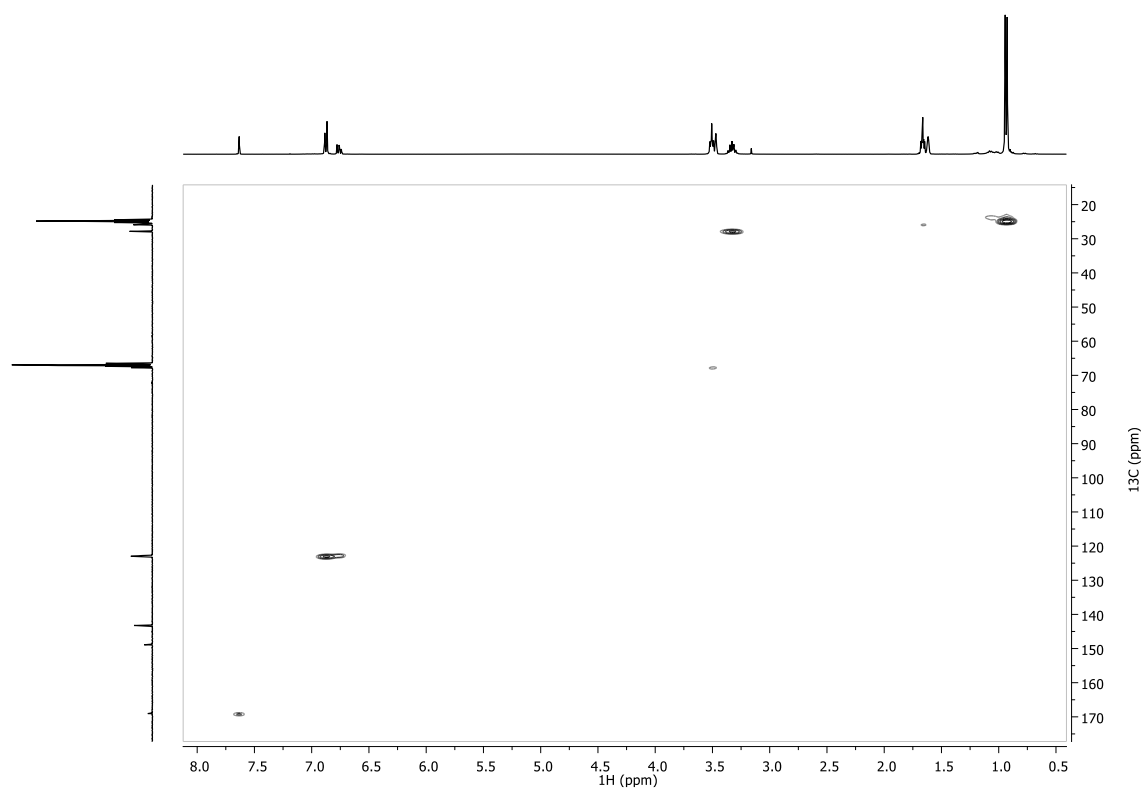


Abbildung 57: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{DippForm})_2]$ **11**.

10 Anhang

10.1.6 $[(\text{thf})_3\text{Ca}({}^{2}\text{CF}_3\text{Form})_2]$ **10**

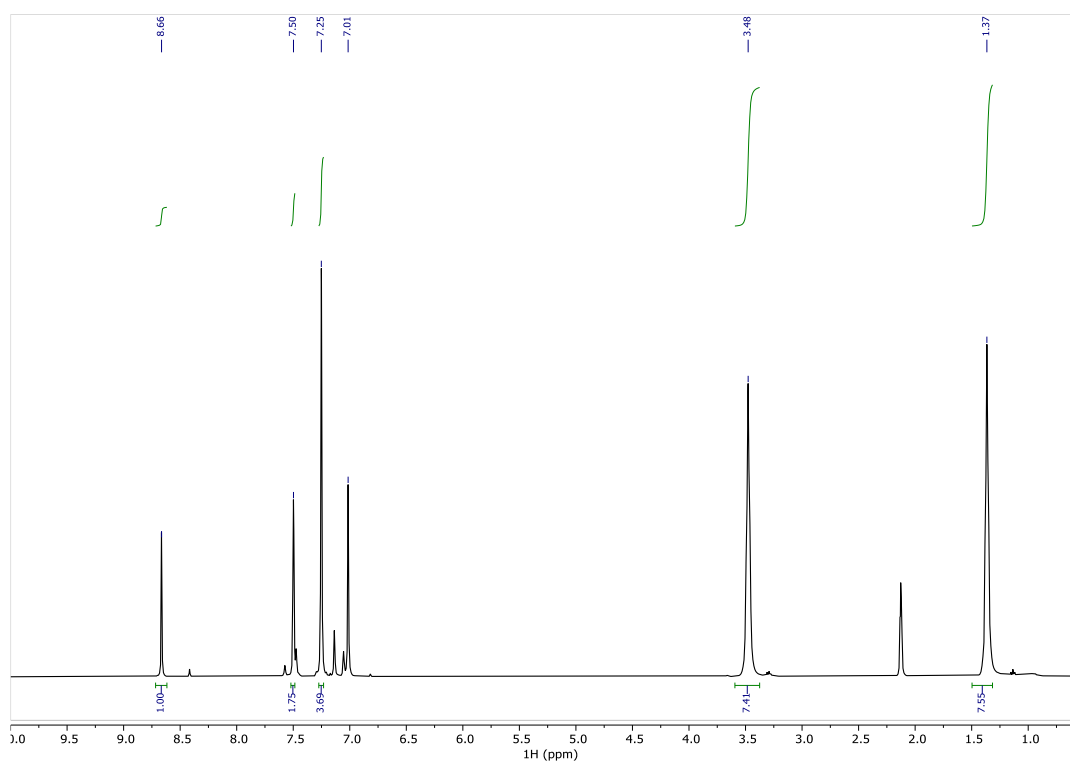


Abbildung 58: ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D₈]Tol) von $[(\text{thf})_3\text{Ca}({}^{2}\text{CF}_3\text{Form})_2]$ **10**.

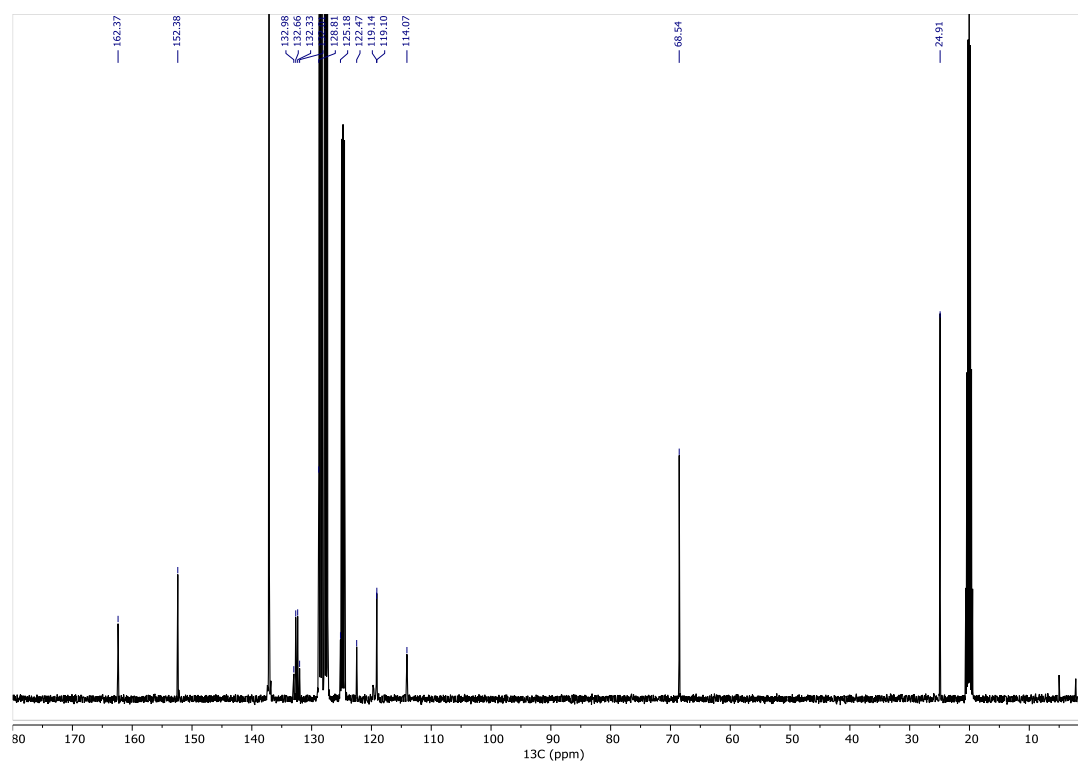


Abbildung 59: ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, 297 K, [D₈]Tol) von $[(\text{thf})_3\text{Ca}({}^{2}\text{CF}_3\text{Form})_2]$ **10**.

10 Anhang

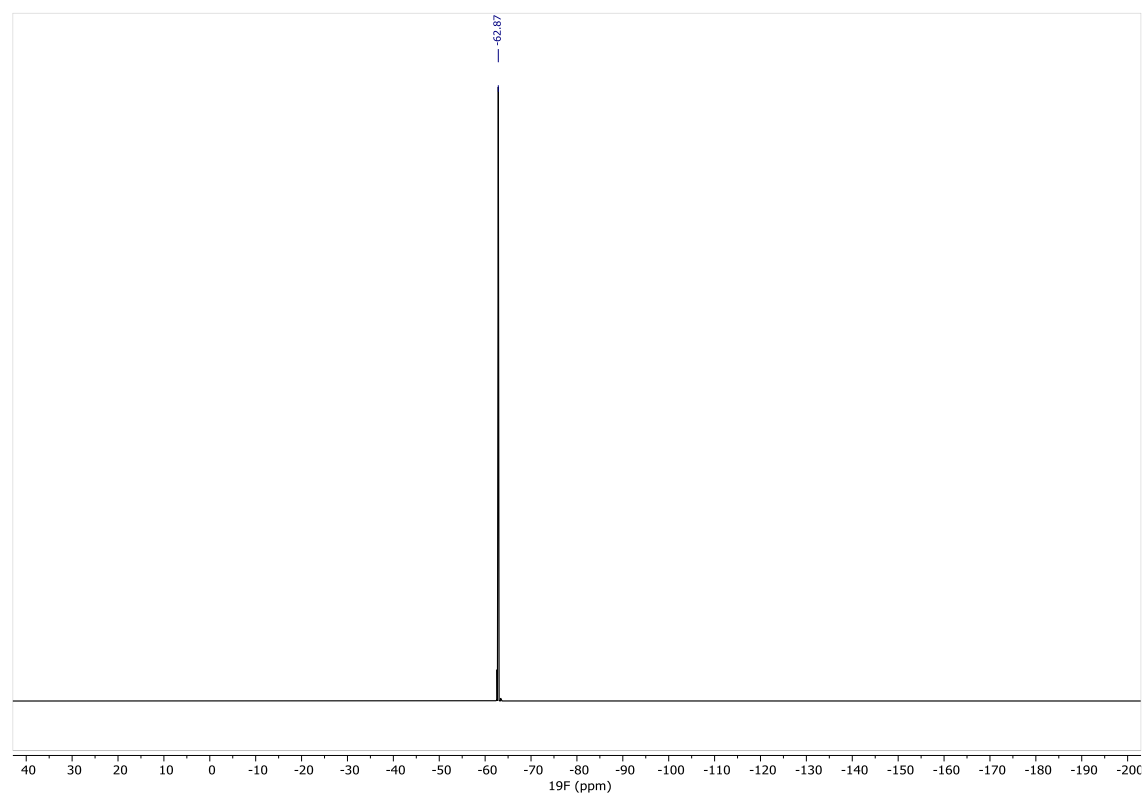


Abbildung 60: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.5 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{Tol}$) von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{2}\text{CF}_3\text{Form})_2]$ **10**.

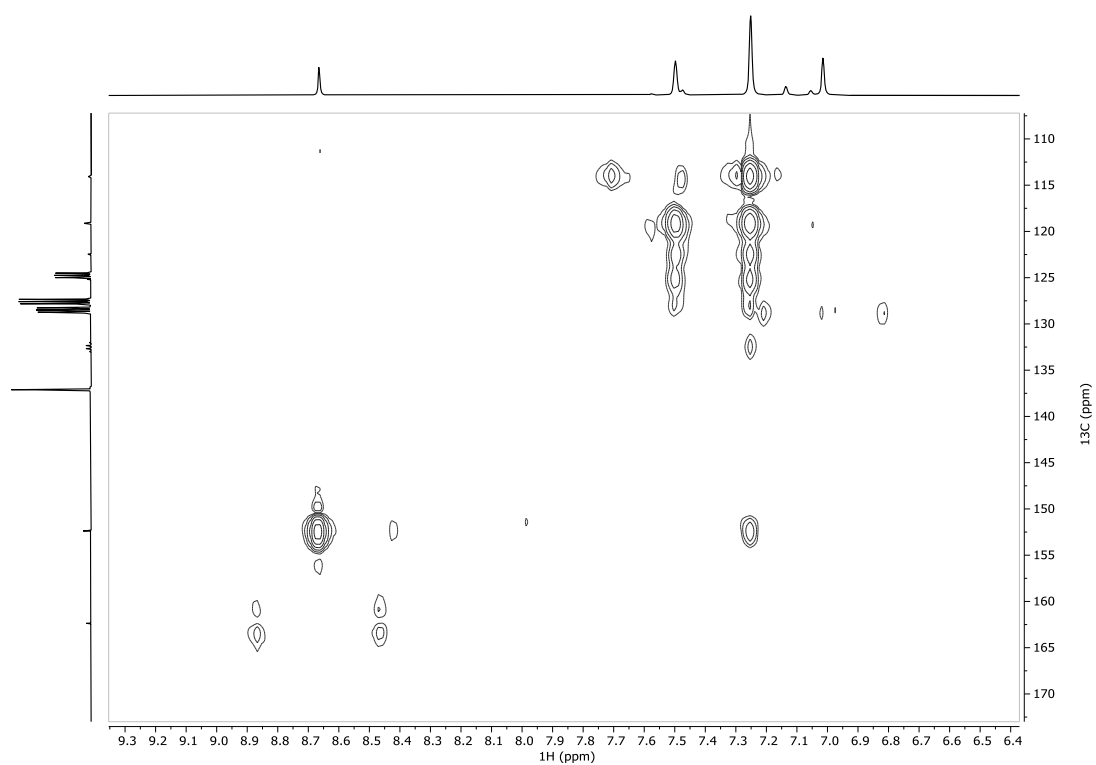


Abbildung 61: HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{Tol}$) von $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{}^{2}\text{CF}_3\text{Form})_2]$ **10**.

10 Anhang

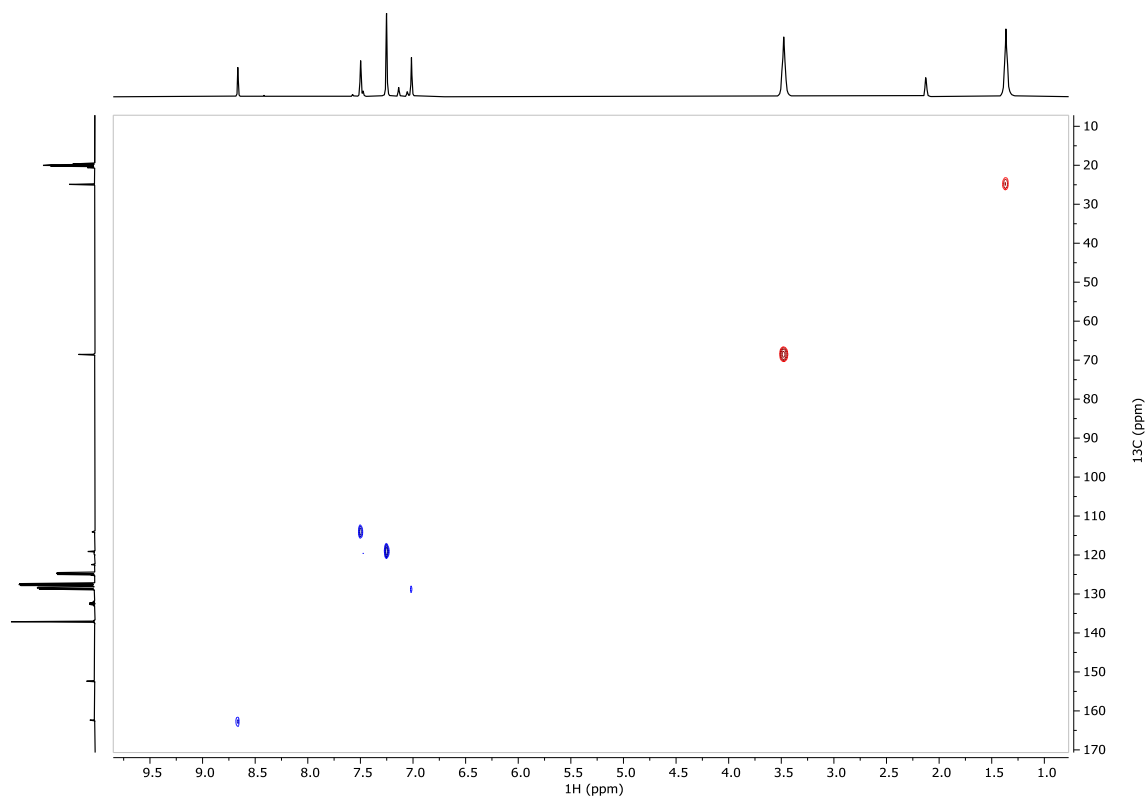


Abbildung 62: HSQC-DEPT-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D₈]Tol) von [(thf)₃Ca(²CF₃Form)₂] **10**.

10 Anhang

10.1.7 $\text{Ca}(\text{OMen})_2$ **19** + $n\text{BuLi}$

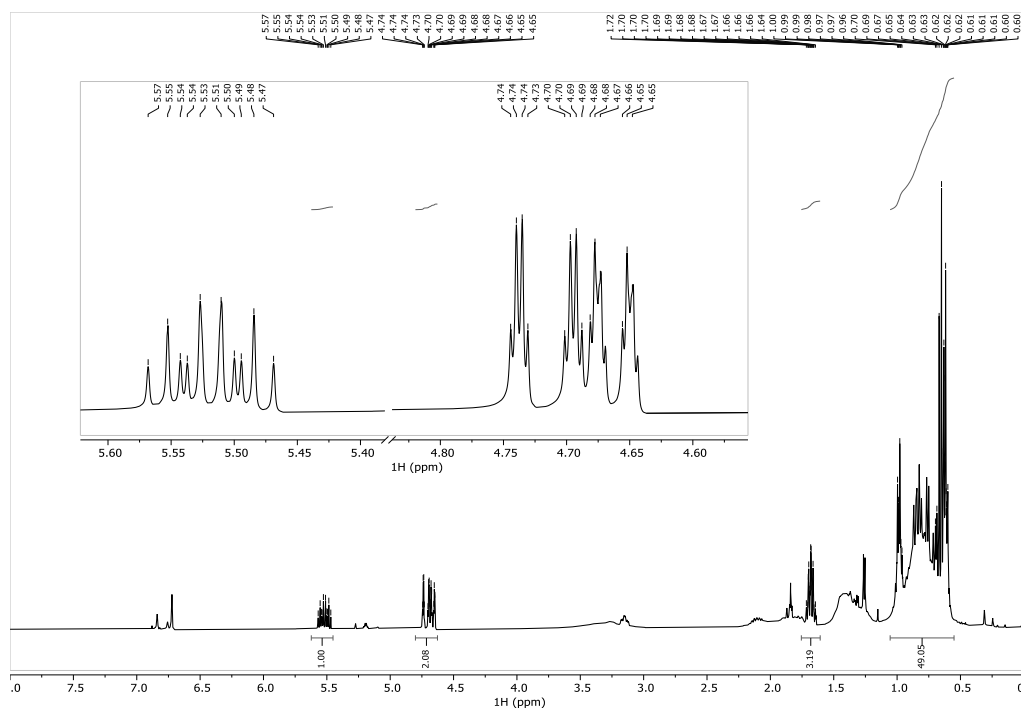


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von einer $\text{Ca}(\text{OMen})_2:n\text{BuLi}$ (1:2)-Mischung nach Erhitzen auf 60 °C.

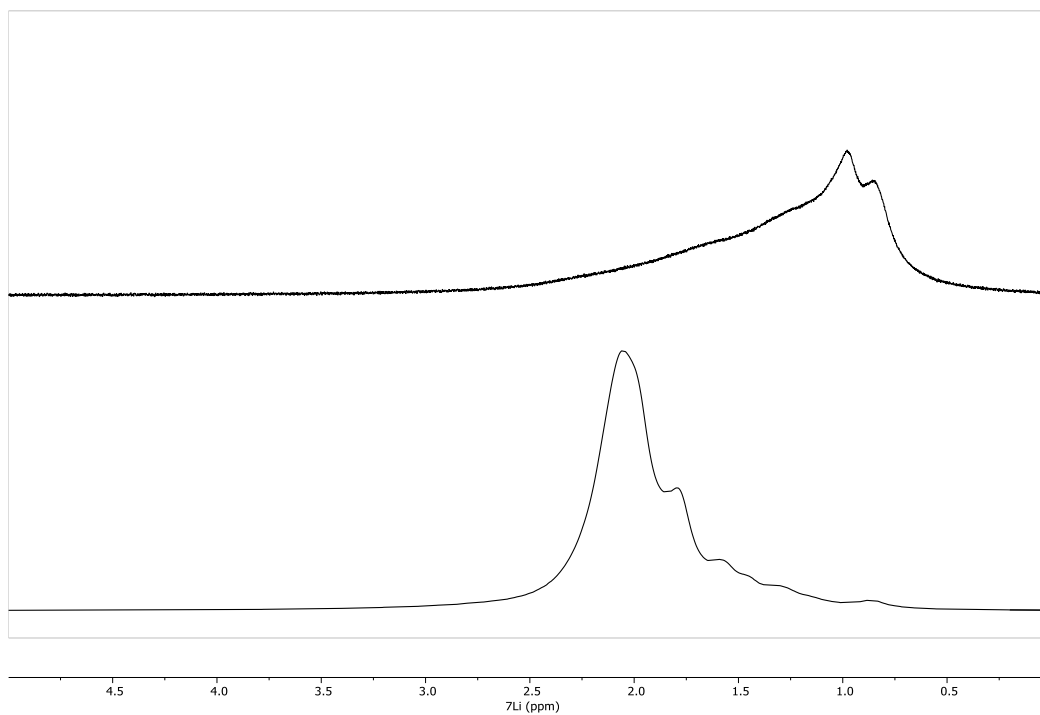


Abbildung 64: ^7Li -NMR-Spektrum (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von einer $\text{Ca}(\text{OMen})_2:n\text{BuLi}$ (1:2)-Mischung (oben) und nach dem Erhitzen (unten).

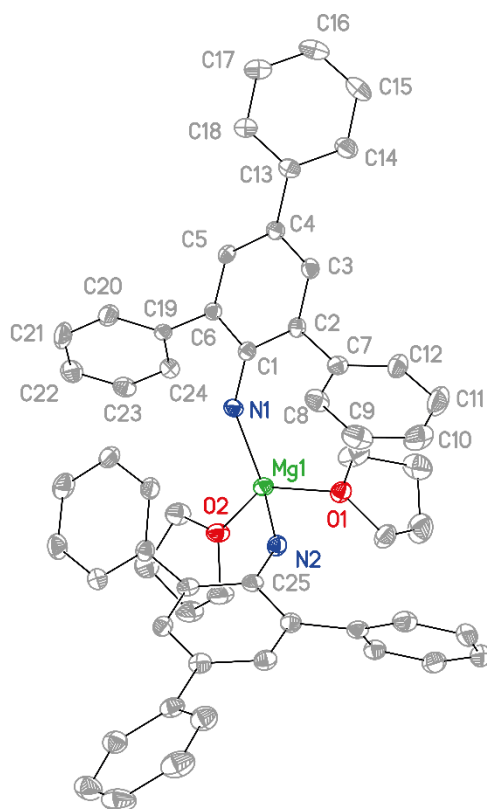
10.1.8 $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **35**

Abbildung 65: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ **35**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-N1 199.58(19), Mg1-N2 199.6(2), Mg1-O2 203.00(18), Mg1-O2 203.78(18), C1-N1 135.8(3); N1-Mg1-N2 144.23(9), O1-Mg1-O2 97.92(8).

10 Anhang

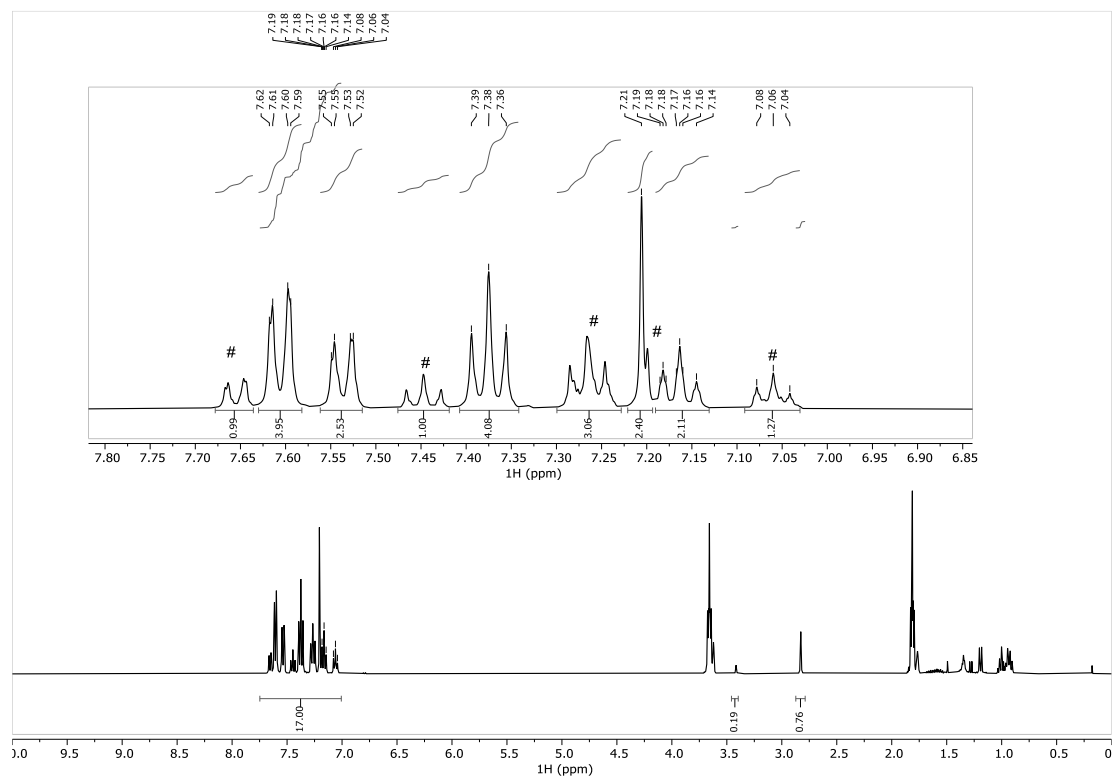


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ **35**. Probe enthält ca. 10% $\text{Mg}^n\text{Bu}^s\text{Bu}$ und nicht umgesetztes $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}(\text{Ph})_3$ (#).

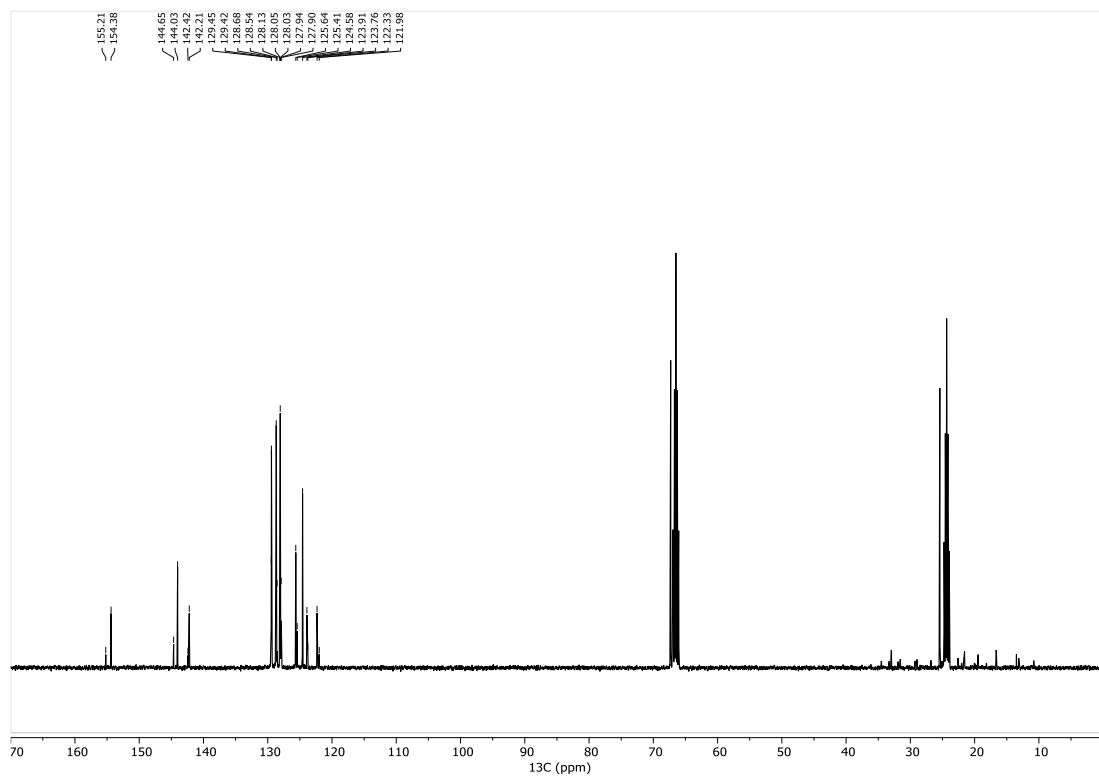


Abbildung 67: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HN}-(\text{Ph})_3\text{C}_6\text{H}_2)_2]$ **35**. Probe enthält ca. 10% $\text{Mg}^n\text{Bu}^s\text{Bu}$ und nicht umgesetztes $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}(\text{Ph})_3$.

10 Anhang

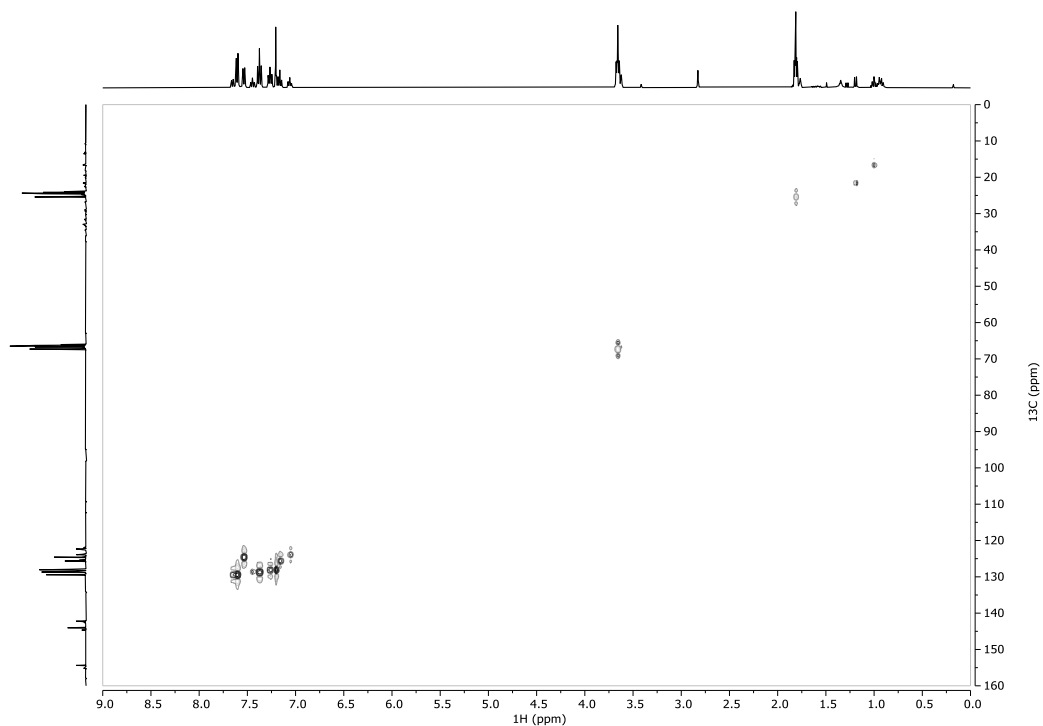


Abbildung 68. HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[D_8]$ THF, 297 K) von $[(thf)_2Mg(HN-(Ph)_3C_6H_2)_2]$ **35**. Probe enthält ca. 10% Mg^nBu^sBu und nicht umgesetztes $H_2N-Ph(Ph)_3$.

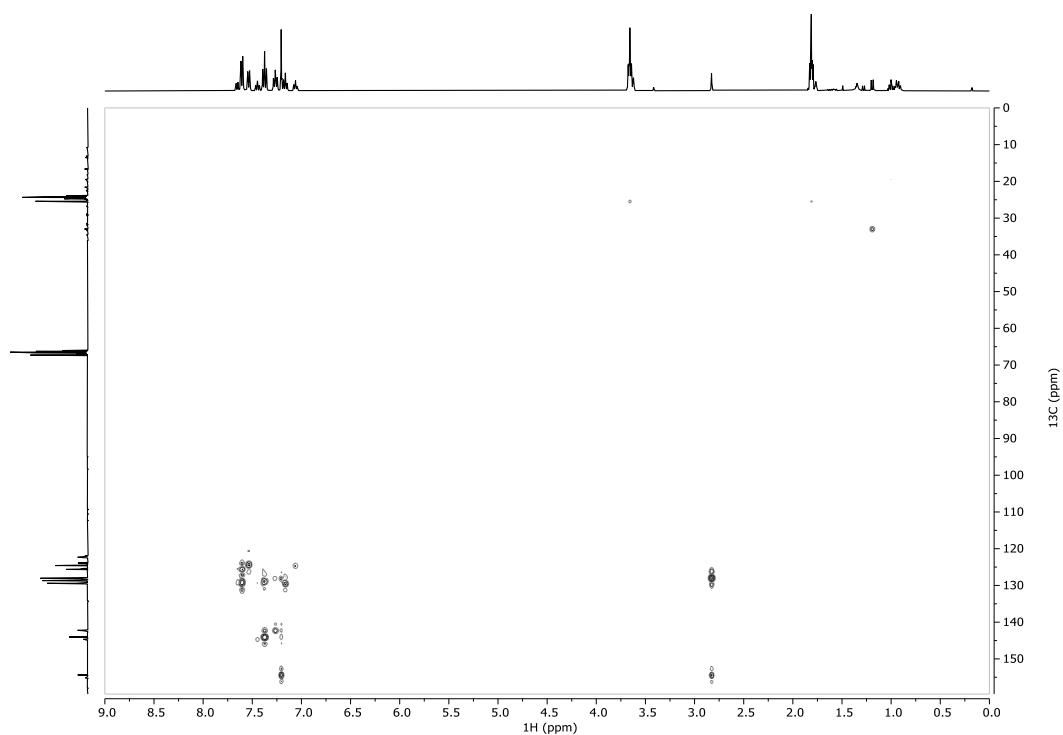


Abbildung 69. HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[D_8]$ THF, 297 K) von $[(thf)_2Mg(HN-(Ph)_3C_6H_2)_2]$ **35**. Probe enthält ca. 10% Mg^nBu^sBu und nicht umgesetztes $H_2N-Ph(Ph)_3$.

10 Anhang

10.1.9 $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **36**

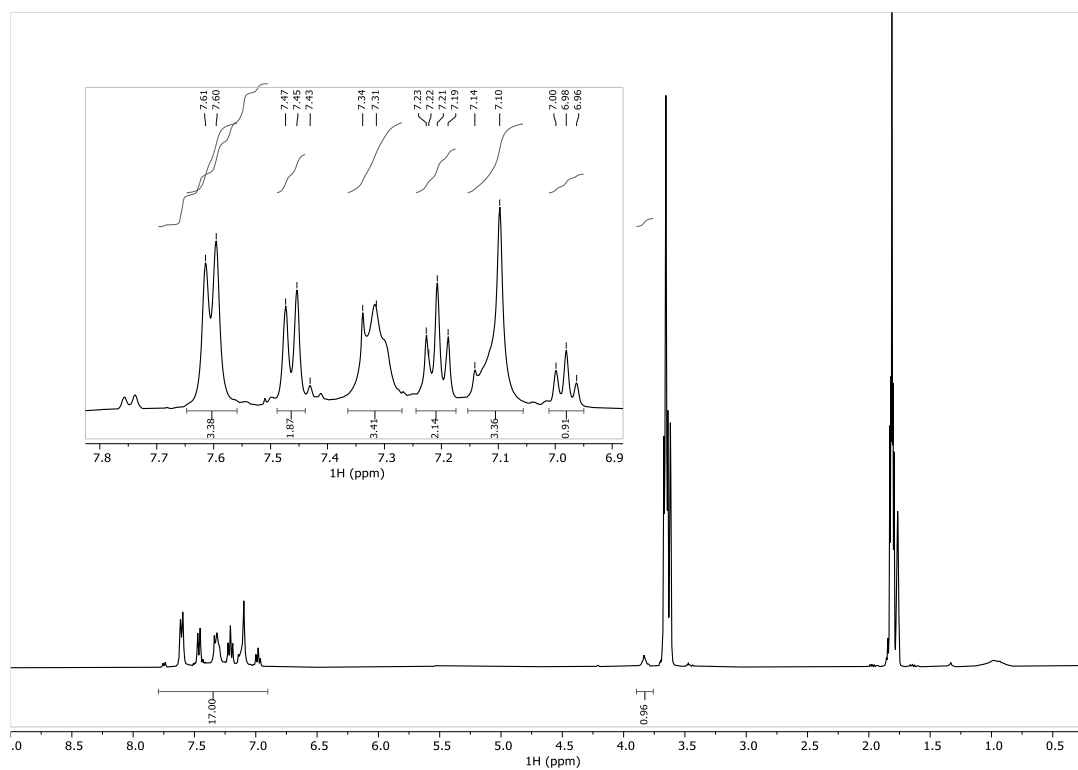


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **36**.

10 Anhang

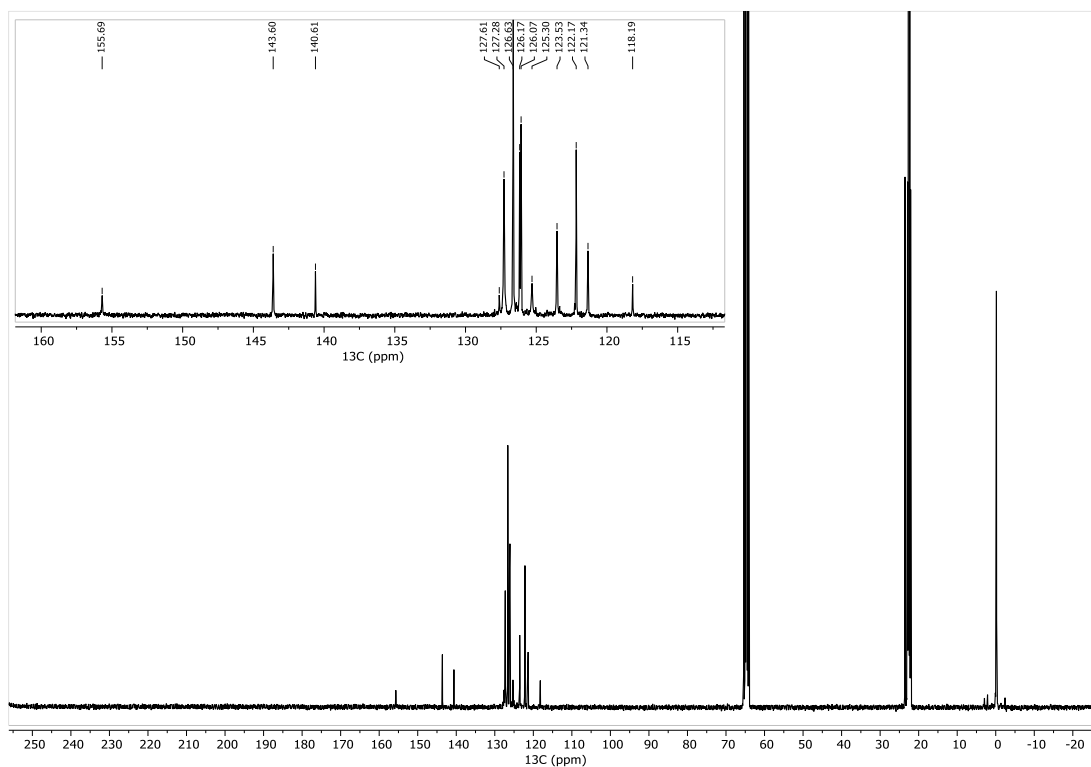


Abbildung 71: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **36**.

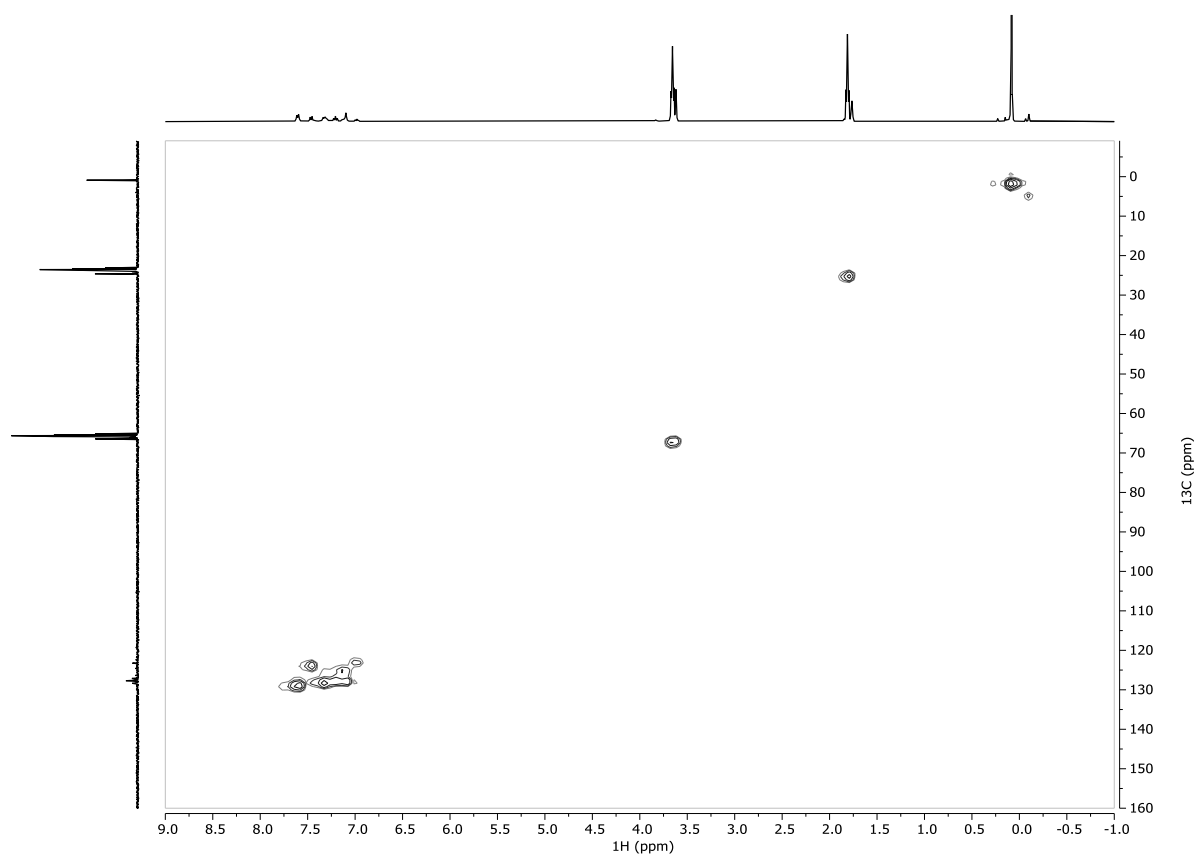


Abbildung 72: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **36**.

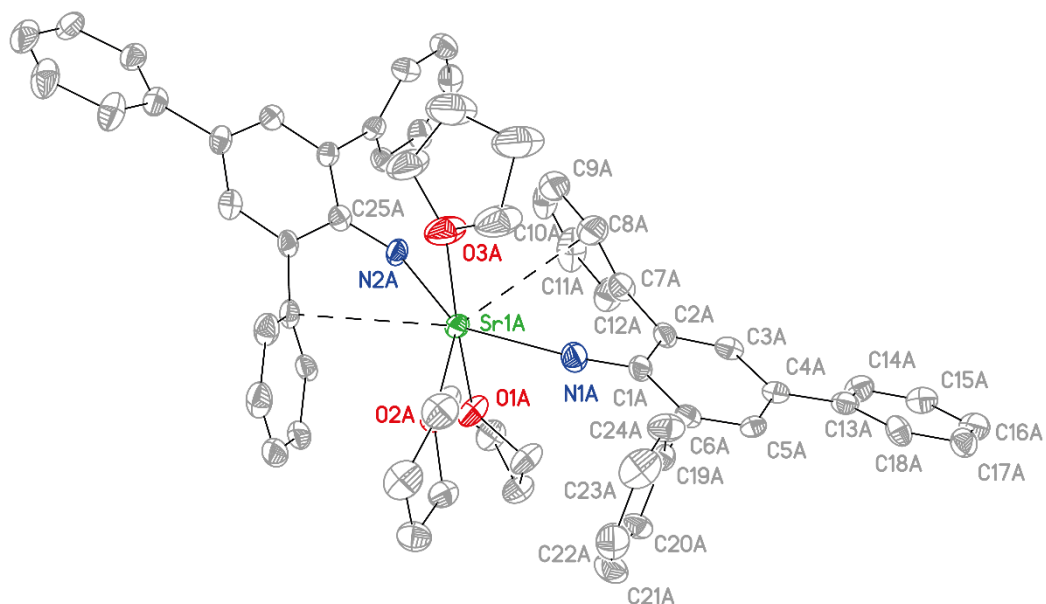
10.1.10 $[(\text{thf})_3\text{Sr}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **37**

Abbildung 73: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6\text{-(Ph)}_3\text{-C}_6\text{H}_2\}]$ **37**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der peripheren Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sr1A-N1A 29.6(4), Sr1A-O1A 250.4(4), Sr1A-N2A 252.9(4), Sr1A-O2A 257.1(4), Sr1A-O3A 257.9(4), C1A-N1A 13.1(7), N1A-Sr1A-N2A 143.94(15), O1A-Sr1A-O2A 93.41(12), O1A-Sr1A-O3A 177.55(15).

10 Anhang

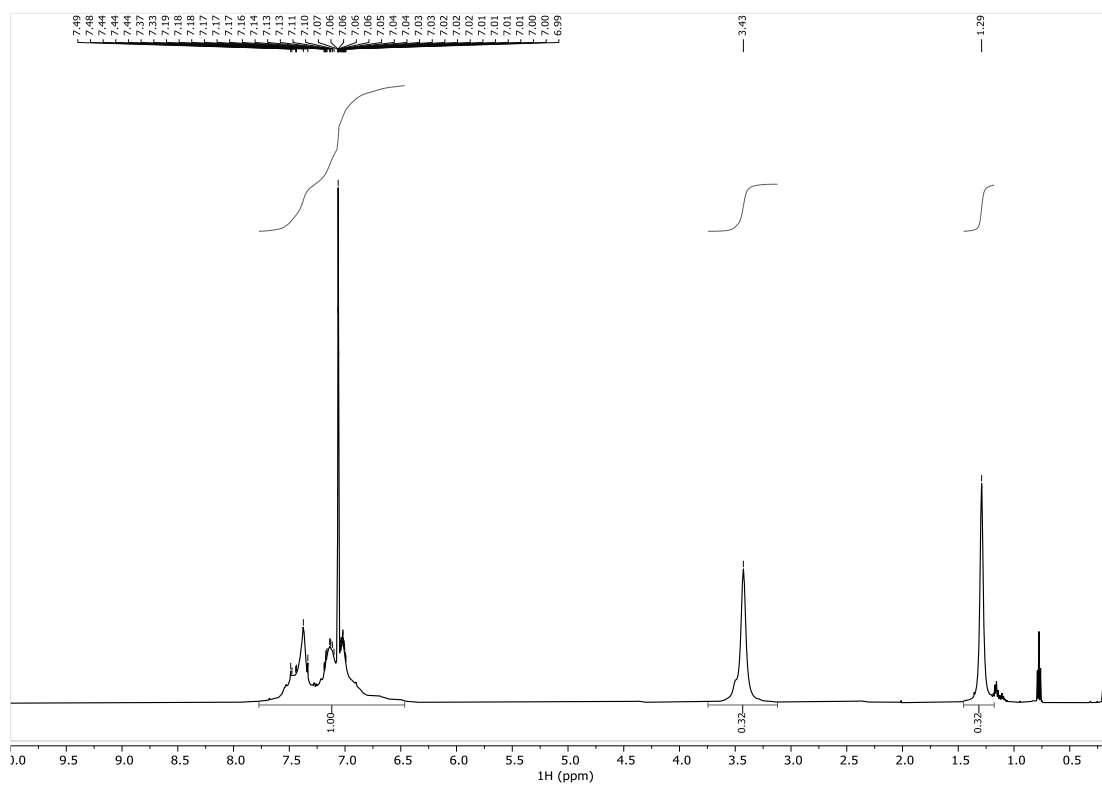


Abbildung 74: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ **37**.

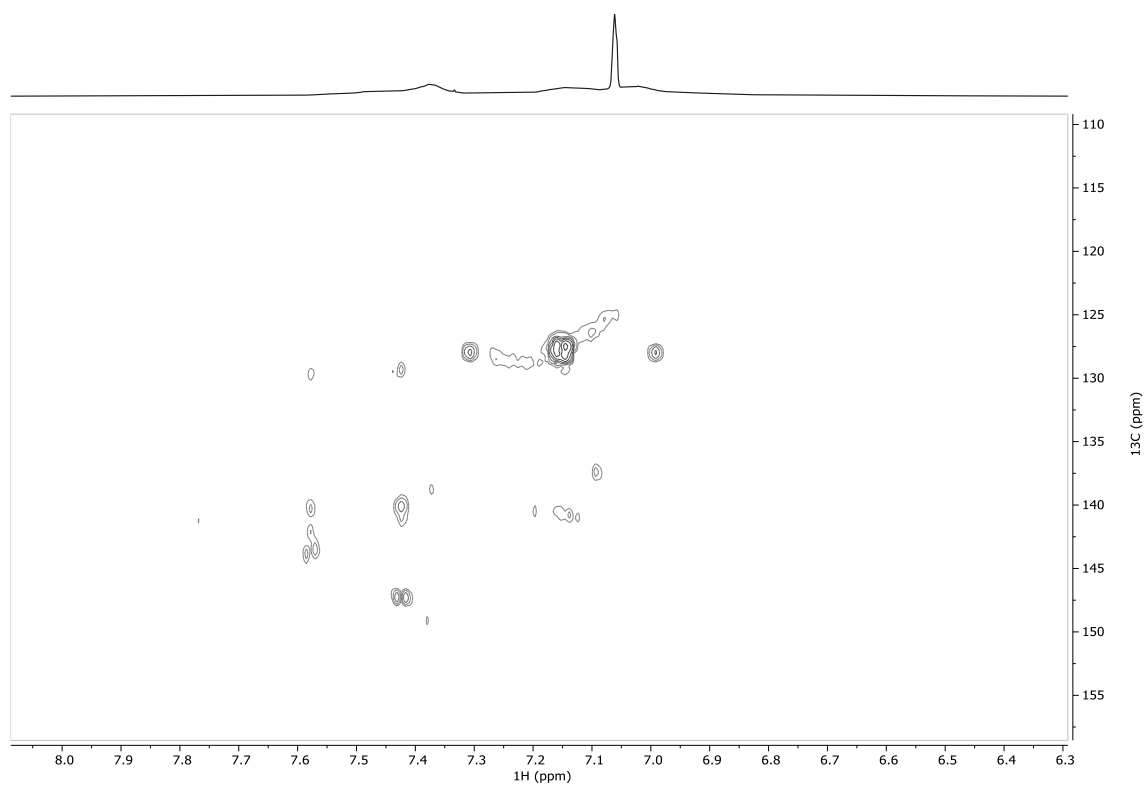


Abbildung 75: HMBC -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Sr}\{\text{NH}-2,4,6-(\text{Ph})_3-\text{C}_6\text{H}_2\}]$ **37**.

10 Anhang

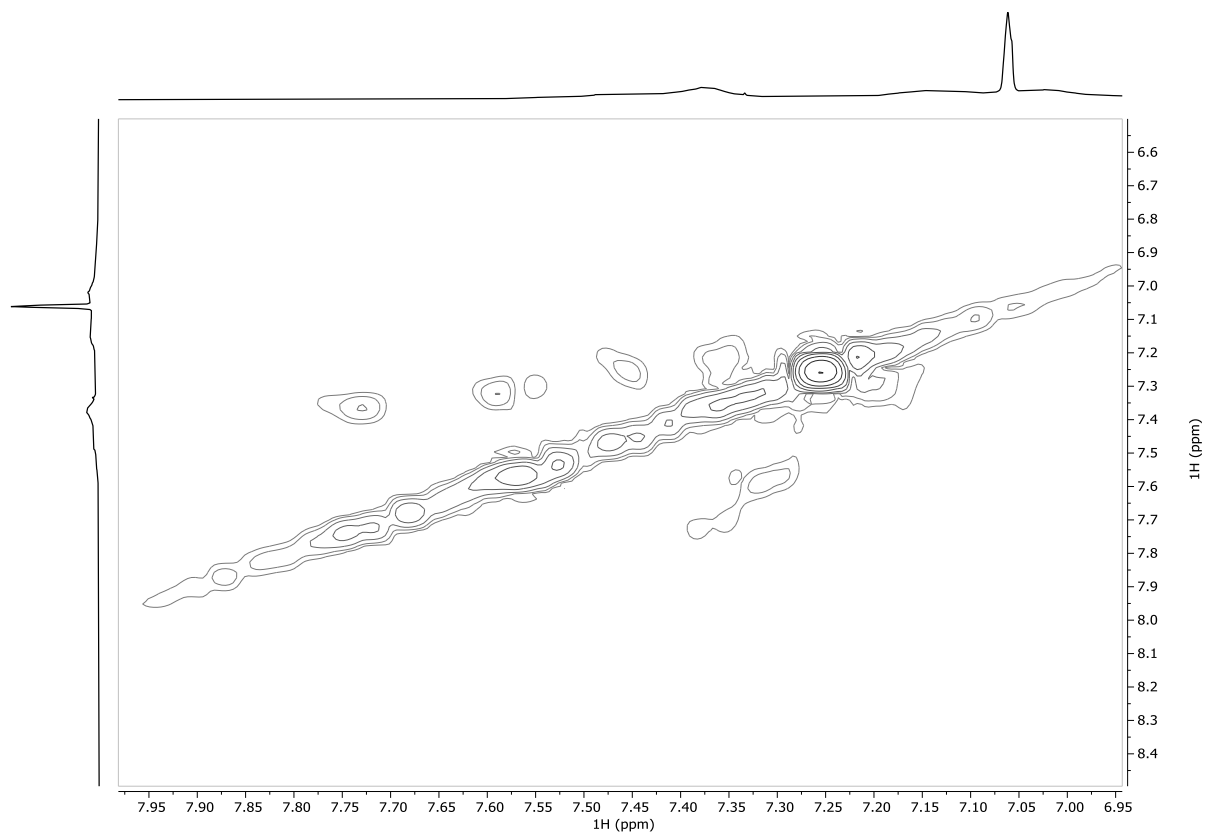
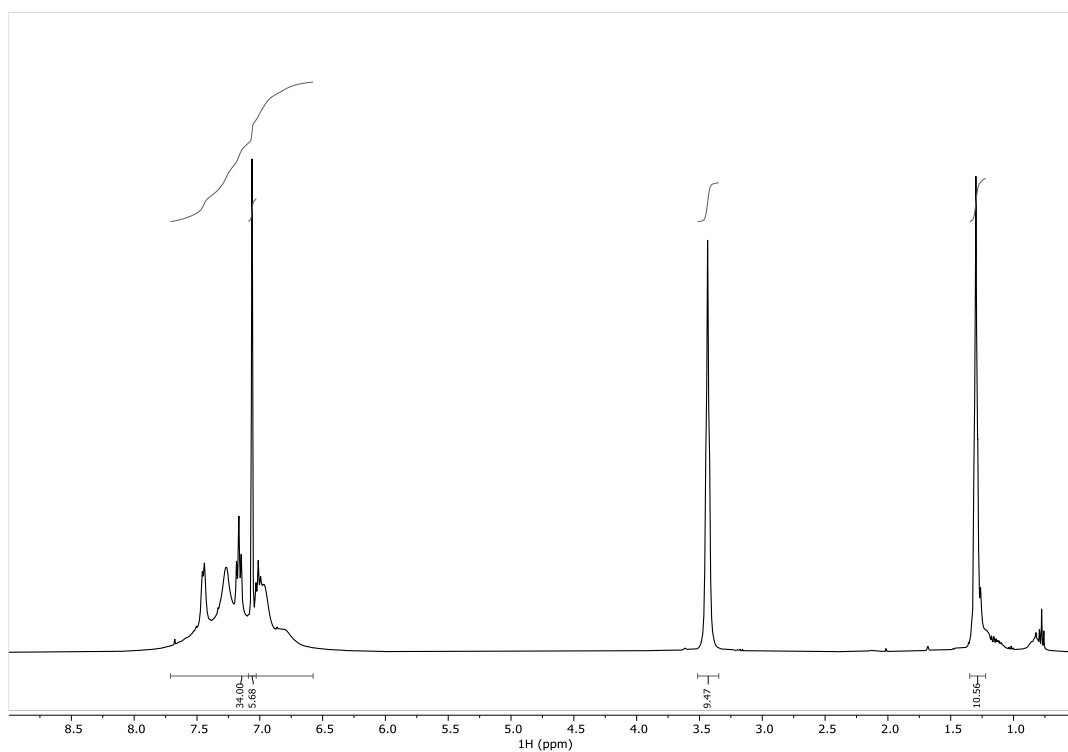
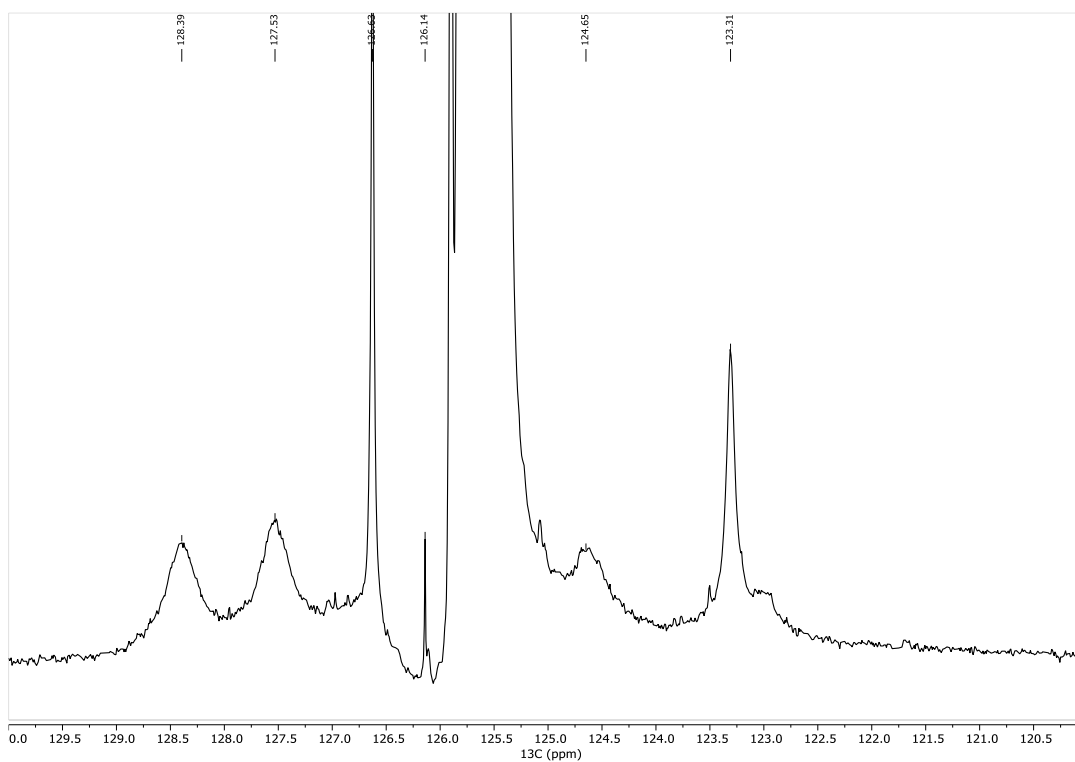


Abbildung 76: H,H-COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, C₆D₆, 297 K) von[(thf)₃Sr{NH-2,4,6-(Ph)₃-C₆H₂}] **37**.

10.1.11 $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **38**Abbildung 77: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **38**.Abbildung 78: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **38**.

10 Anhang

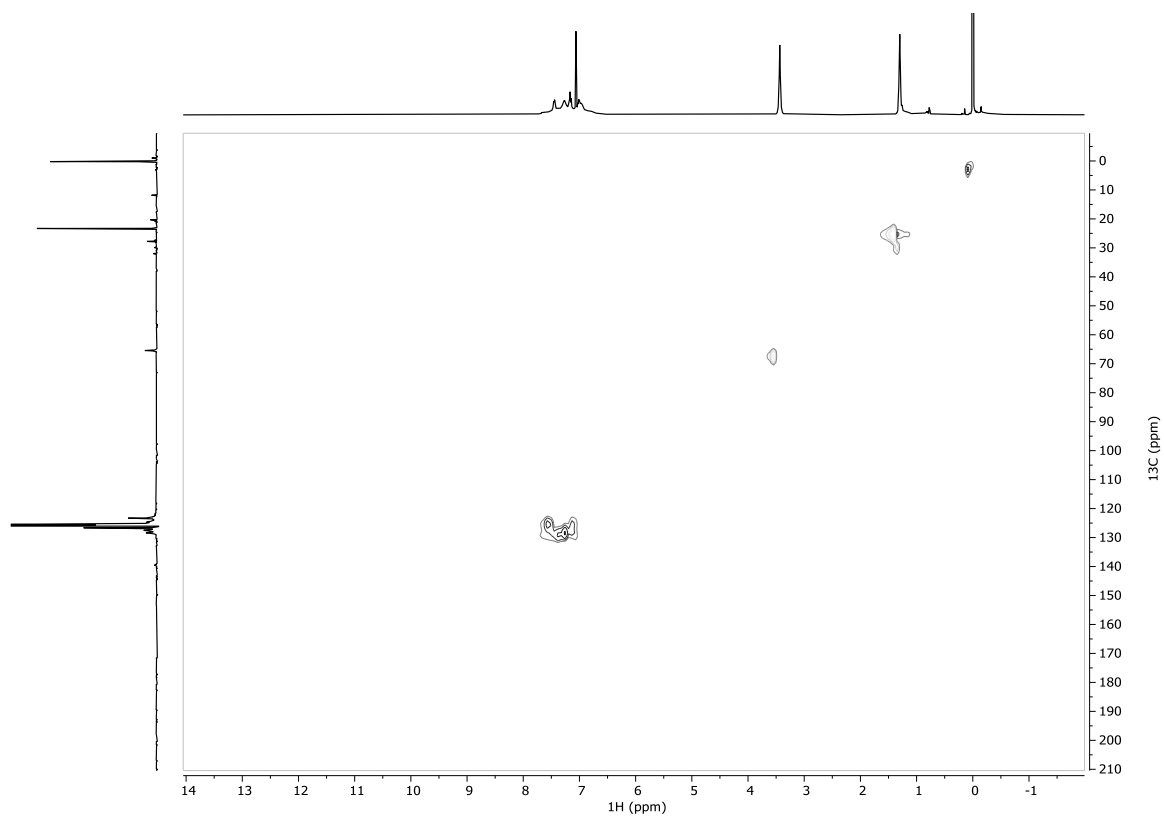


Abbildung 79: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **38**.

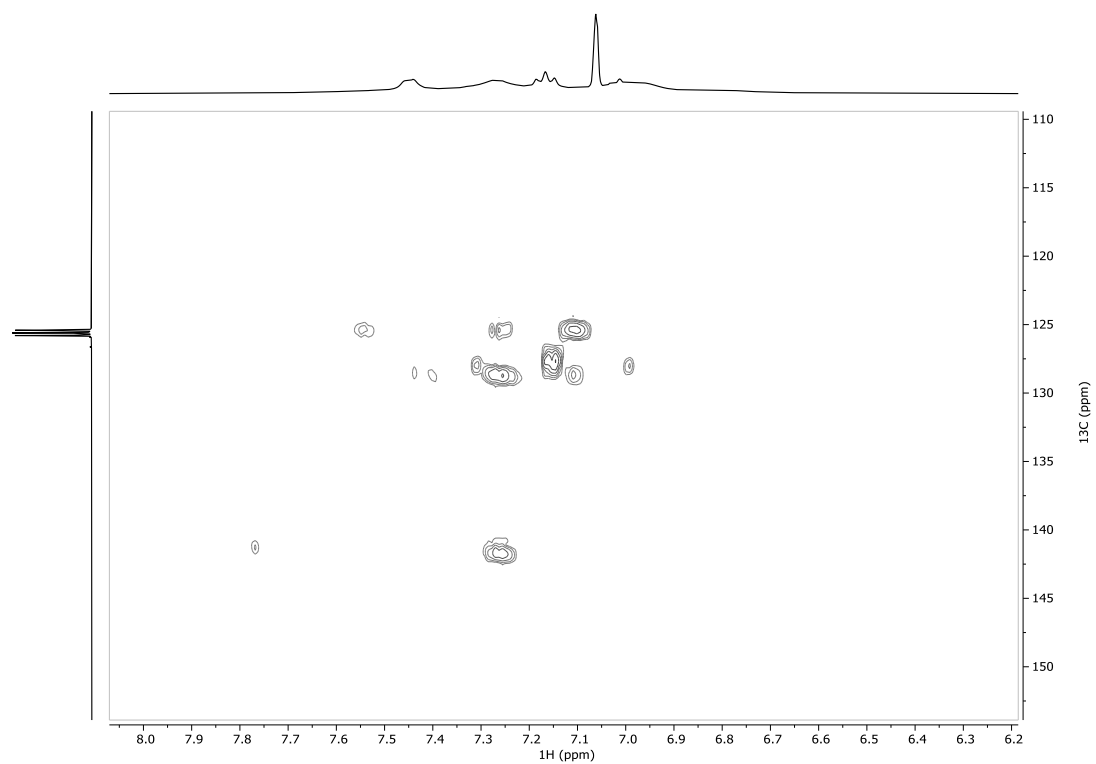


Abbildung 80: HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Ph})_3)_2]$ **38**.

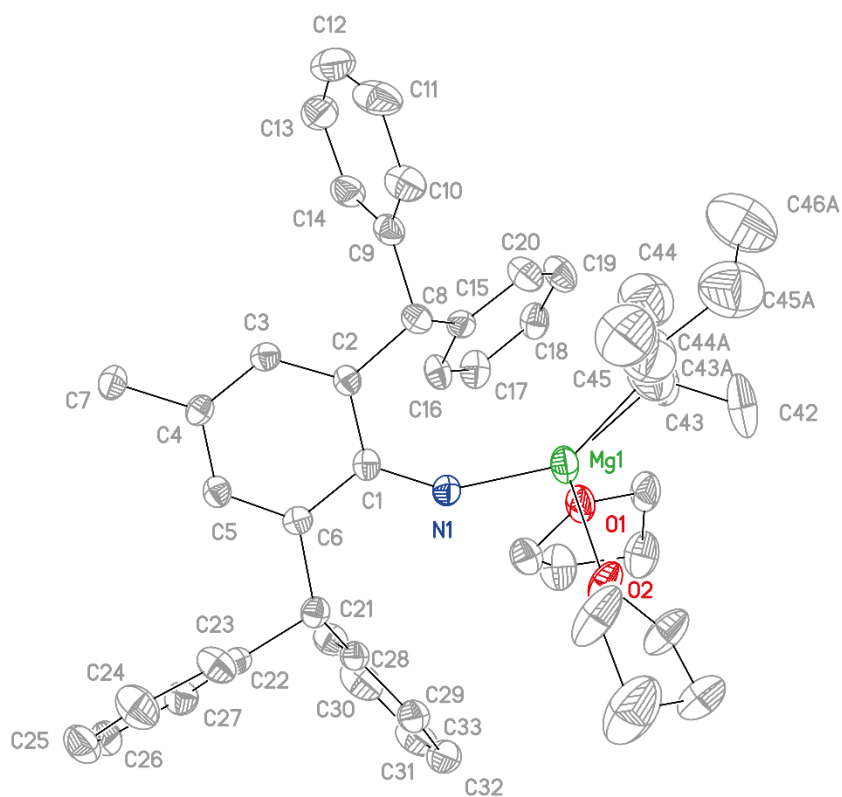
10.1.12 $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{}^n\text{Bu}/\text{}^s\text{Bu})]$ **33**

Abbildung 81: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{}^n\text{Bu}/\text{}^s\text{Bu})]$ **33**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der peripheren Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-N1 201.1(3), Mg1-O1 204.3(3), Mg1-O2 211.4(3), Mg1-C43 211.0(11), Mg1-C43A 221(2), C1-N1 136.1(4), N1-Mg1-O1 106.17(12), N1-Mg1-O2 91.67(12), O1-Mg1-O2 87.52(11), N1-Mg1-C43 141.0(3) O1-Mg1-C43 108.3(3), O2-Mg1-C43 107.5(3).

10 Anhang

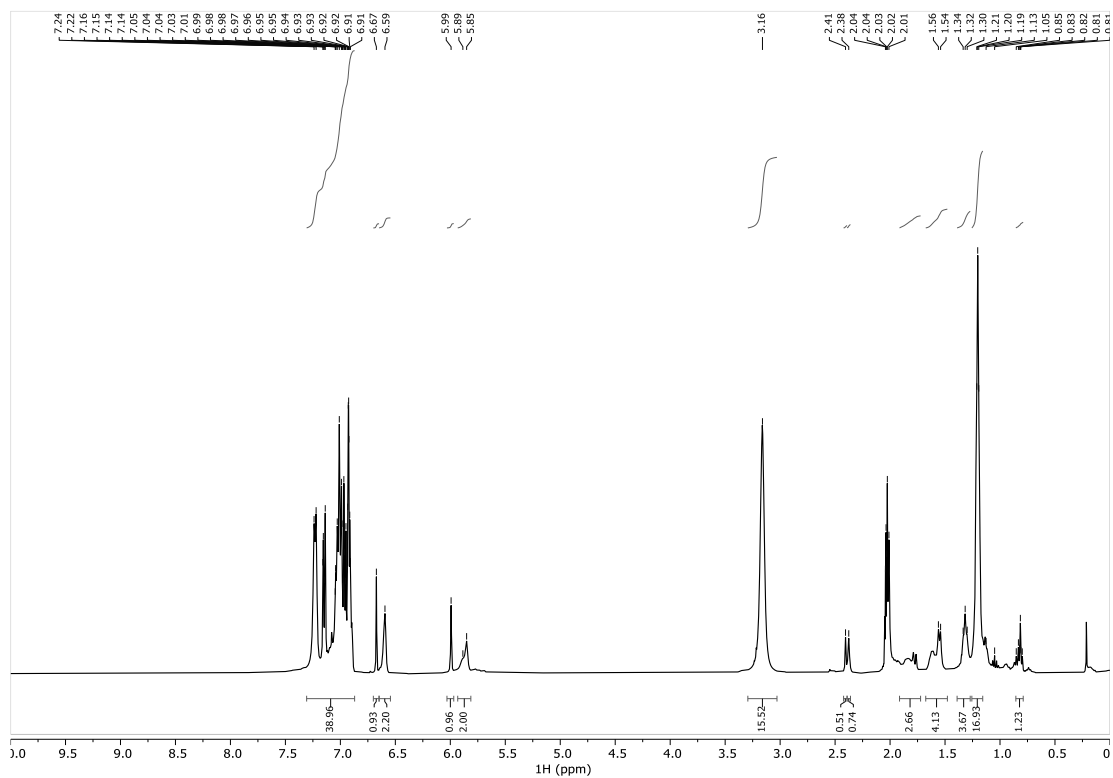


Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH-2,6-(Ph}_2\text{CH)-4-Me-C}_6\text{H}_2\}(\text{}^n\text{Bu}/\text{}^s\text{Bu})]$ **33**.

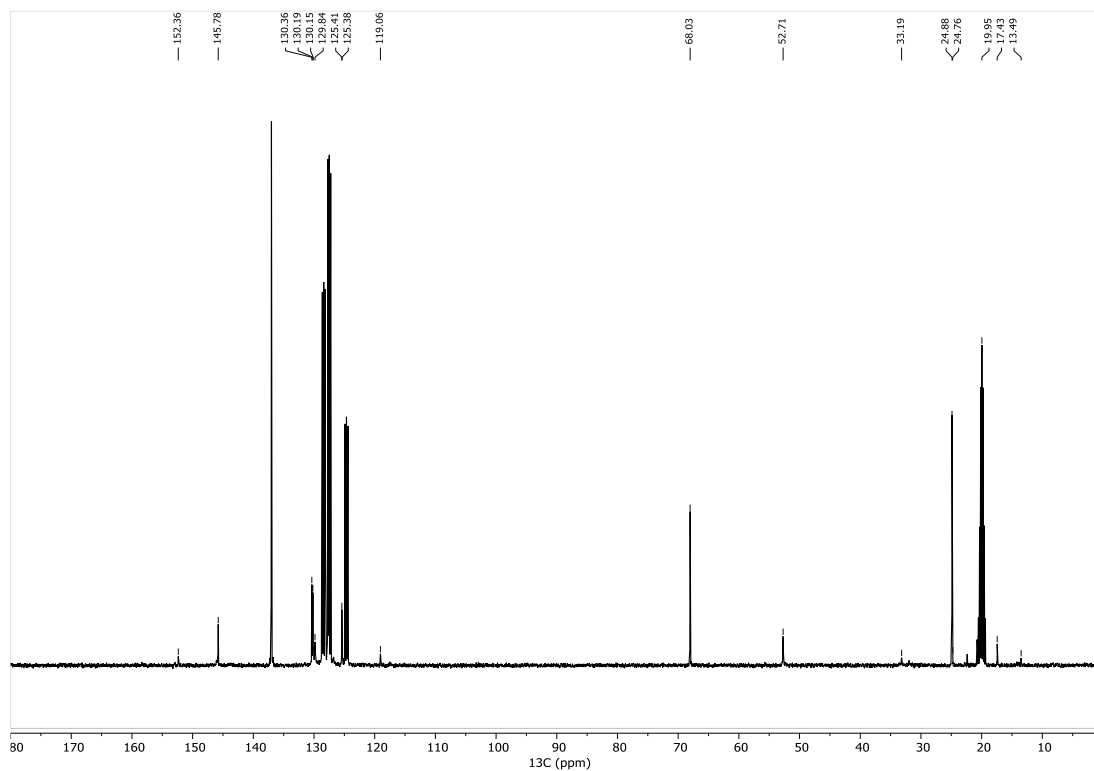


Abbildung 83: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH-2,6-(Ph}_2\text{CH)-4-Me-C}_6\text{H}_2\}(\text{}^n\text{Bu}/\text{}^s\text{Bu})]$ **33**.

10 Anhang

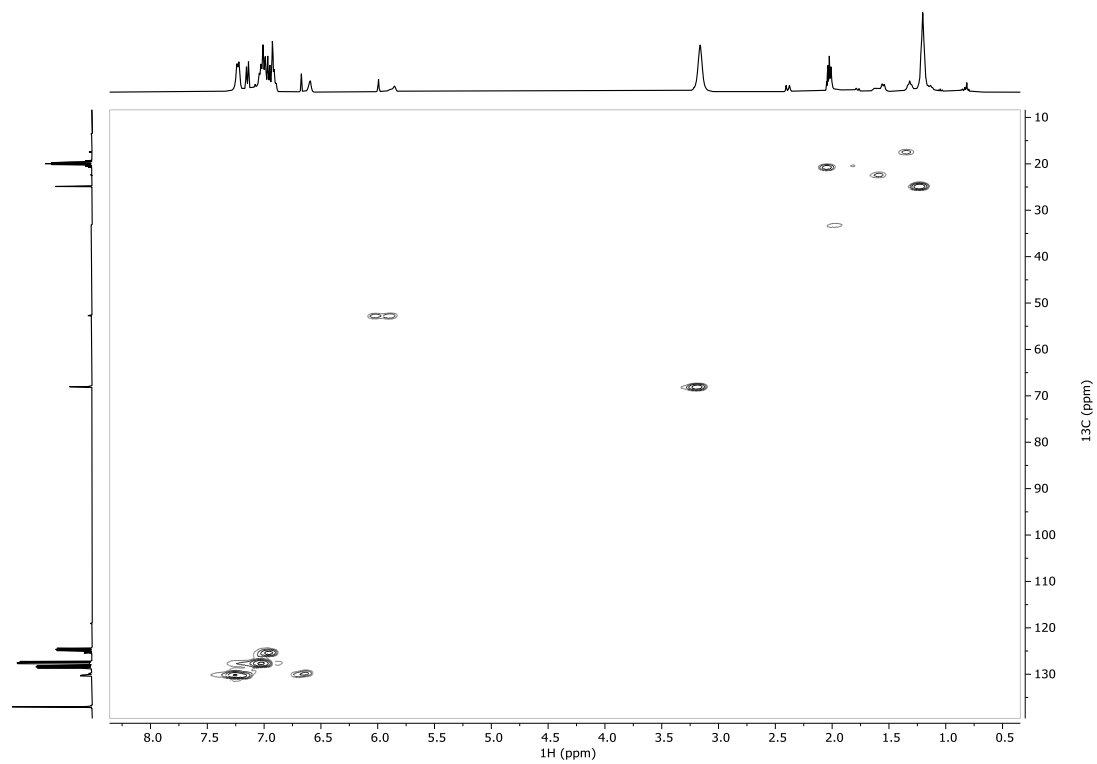


Abbildung 84: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{Tol}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}(\text{}^n\text{Bu}/\text{}^s\text{Bu})]$ **33**.

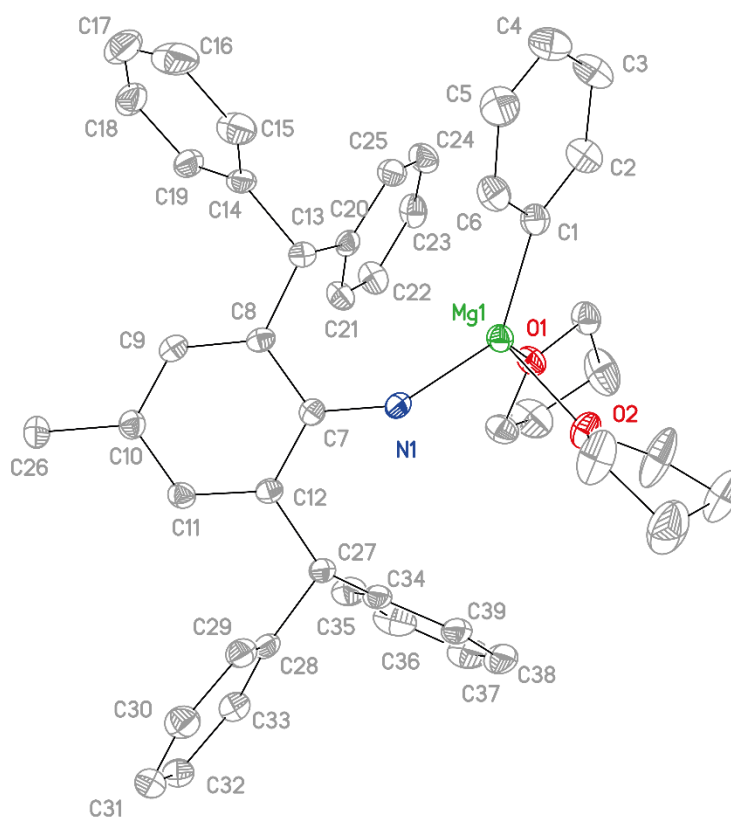
10.1.13 $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ **32**

Abbildung 85: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ **32**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der peripheren Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-N1 198.6(3), Mg1-N2 197.3(4), Mg1-O1 202.6(3), Mg1-O1 202.1(3), N1-C1 137.8(5), N1-Mg1-N2 129.29(15), O1-Mg1-O2 91.54(13)

10 Anhang

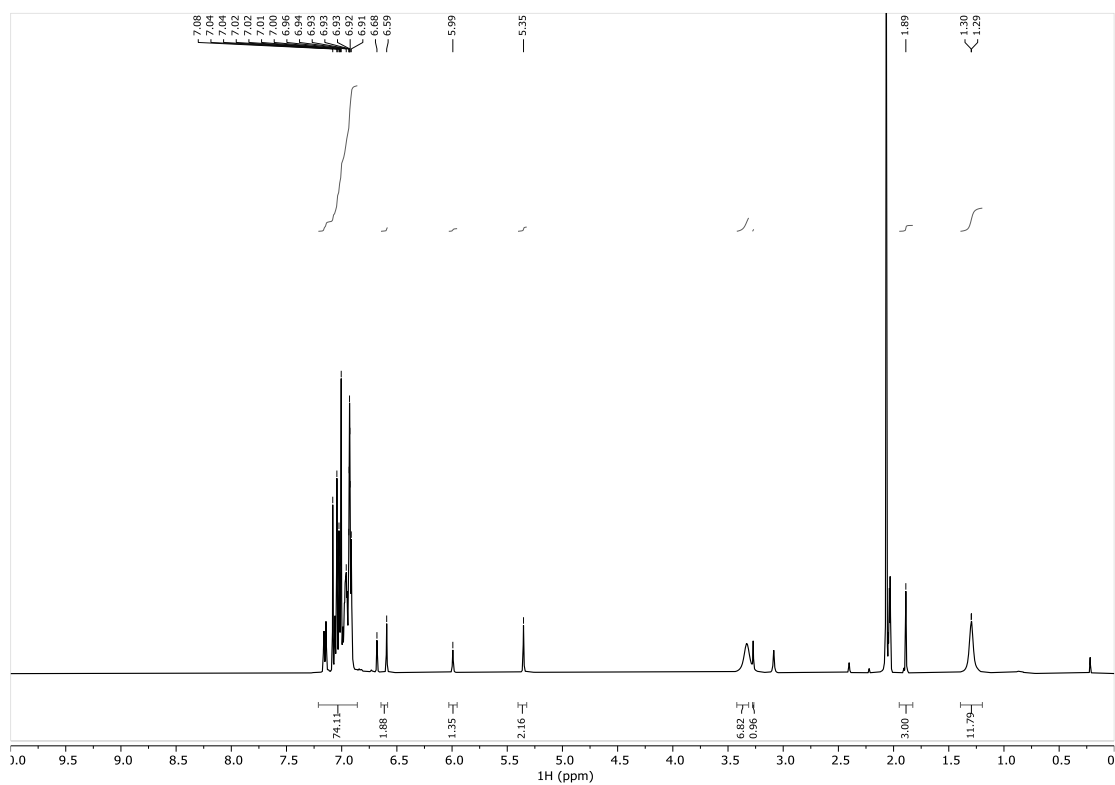


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg} \{ \text{NH-2,6-(Ph}_2\text{CH)-4-Me-C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ **32**.

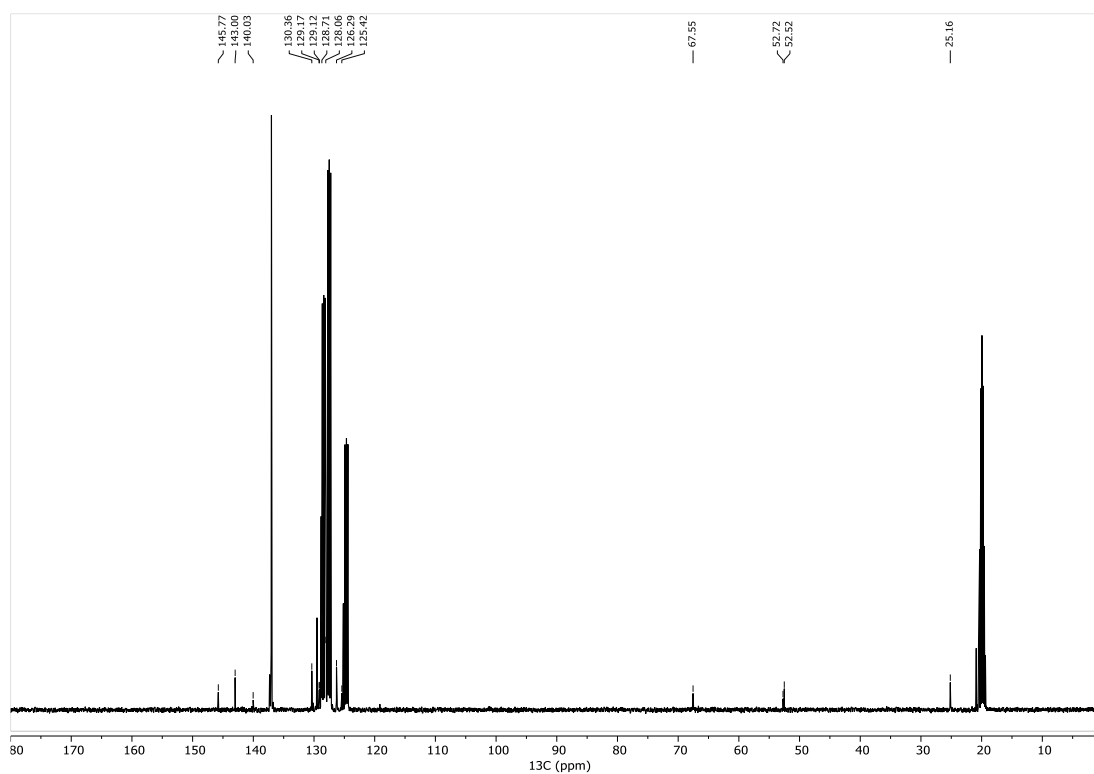


Abbildung 87: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{ToI}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg} \{ \text{NH-2,6-(Ph}_2\text{CH)-4-Me-C}_6\text{H}_2\}(\text{Ph})]$ **32**.

10 Anhang

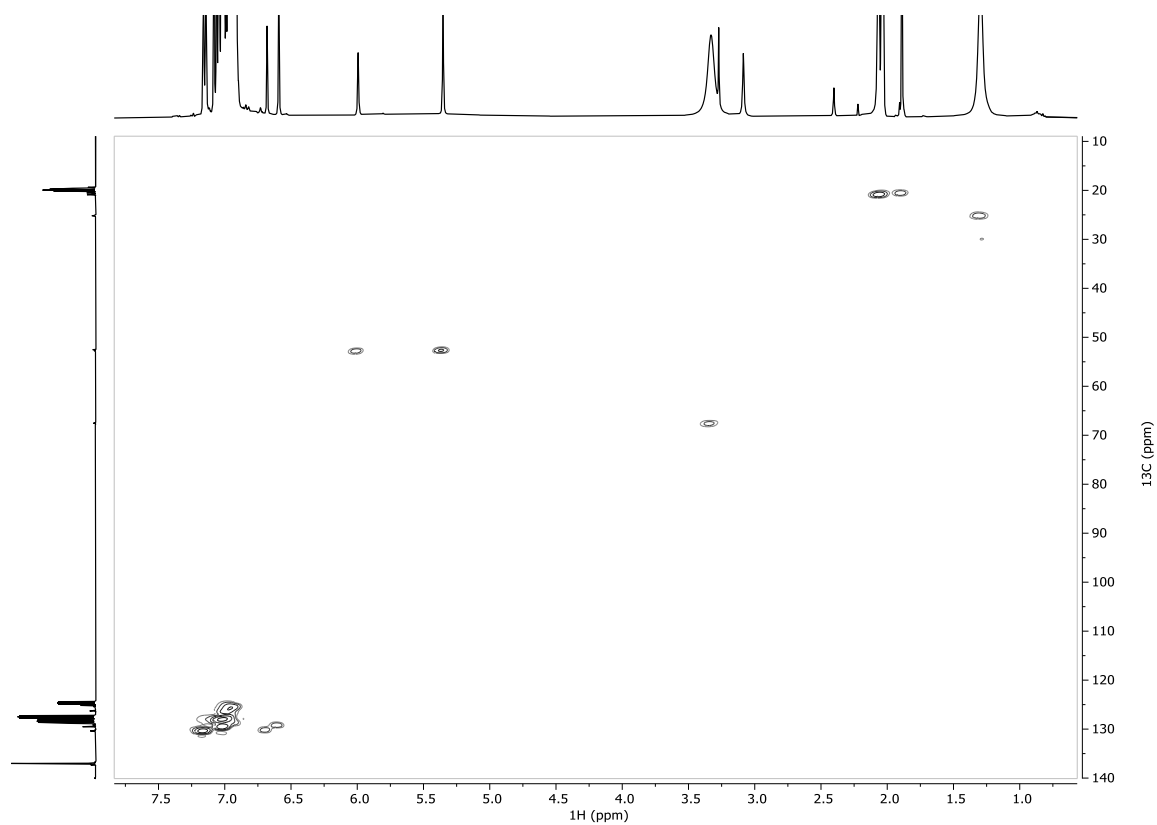


Abbildung 88: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[D_8]Tol$, 297 K) von $[(thf)_2Mg \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}(Ph)]$ **32**.

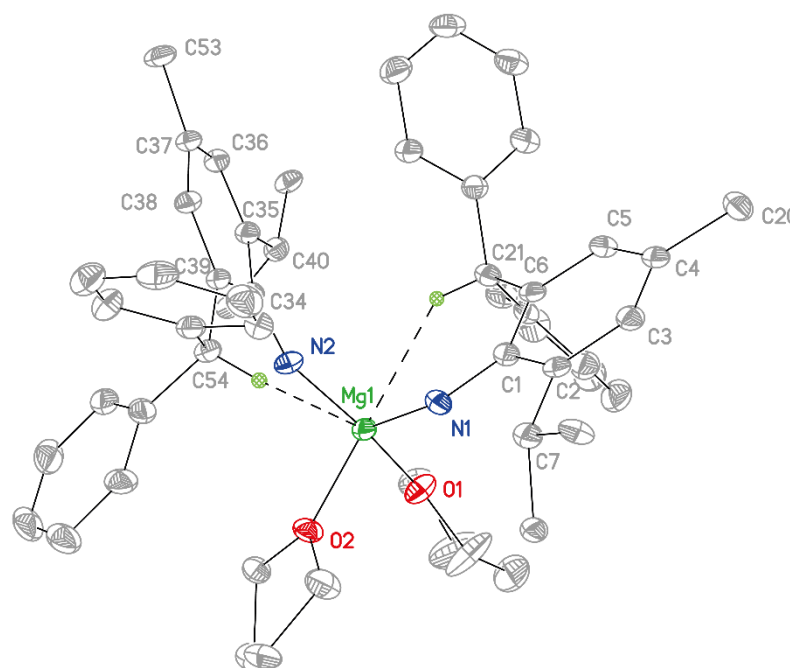
10.1.14 $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **31**

Abbildung 89: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **31**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der peripheren Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Mg1-N1 198.6(3), Mg1-N2 197.3(4), Mg1-O1 202.6(3), Mg1-O1 202.1(3), N1-C1 137.8(5), N1-Mg1-N2 129.29(15), O1-Mg1-O2 91.54(13)

10 Anhang

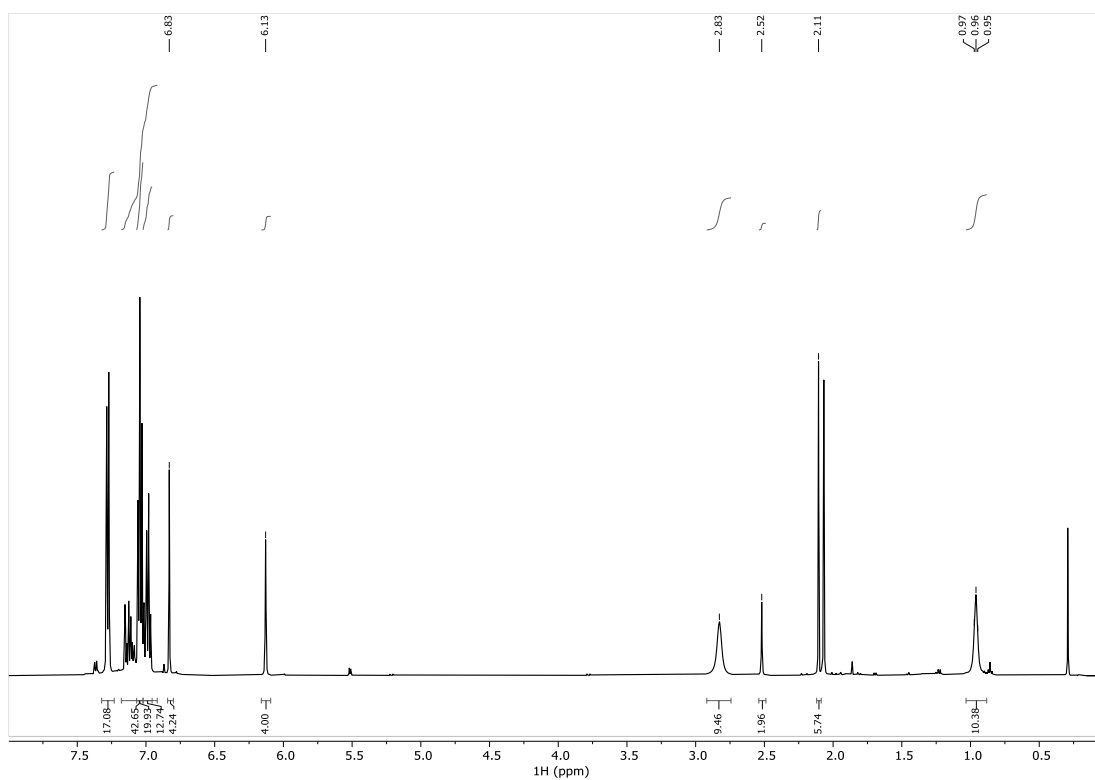


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **31**. Die Probe enthält substöchiometrische Mengen Toluol.

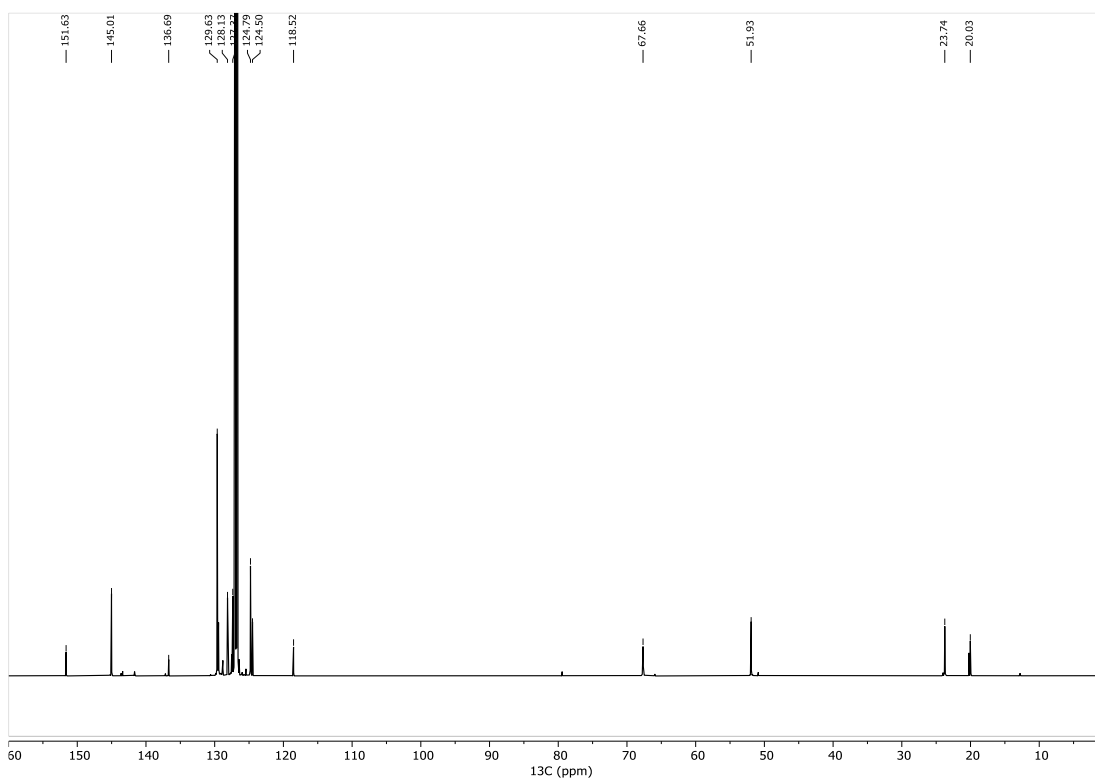


Abbildung 91: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **31**. Die Probe enthält substöchiometrische Mengen Toluol.

10 Anhang

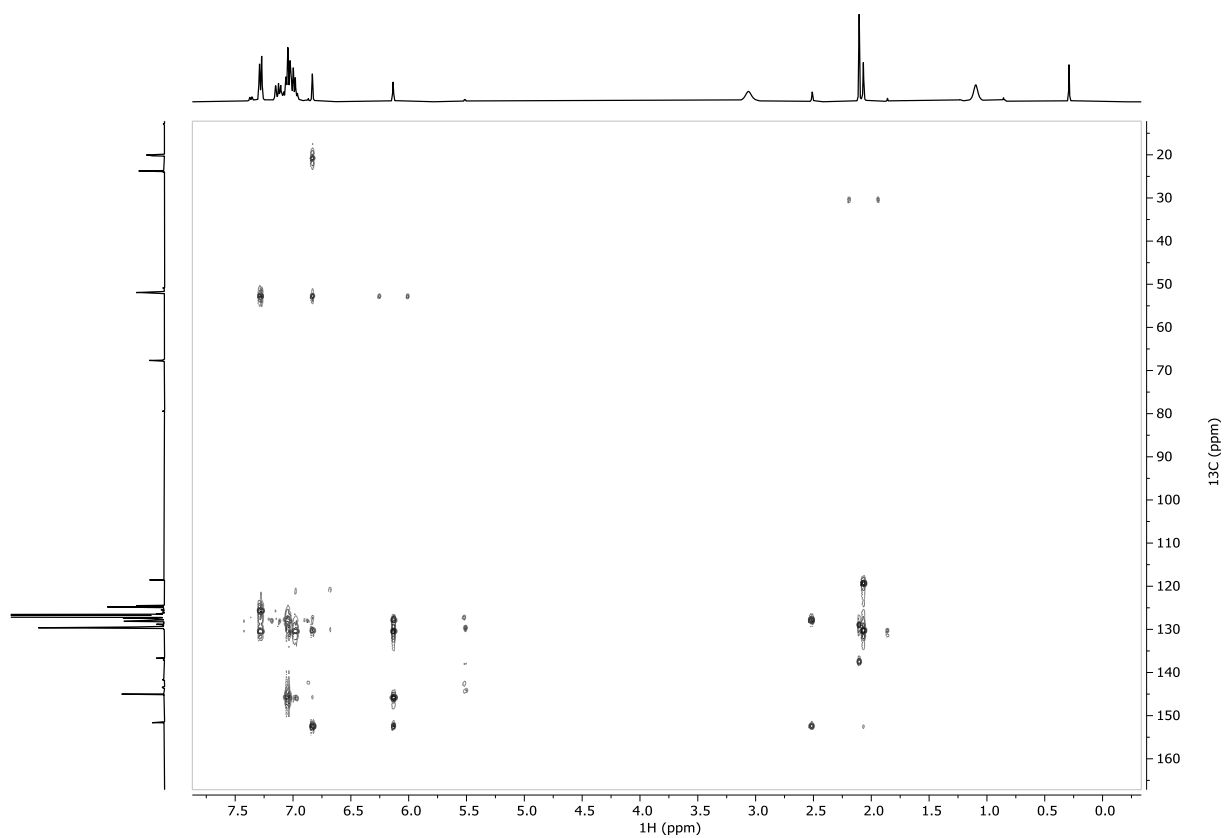


Abbildung 92: HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , 297 K) von $[(thf)_2Mg \{NH-2,6-(Ph_2CH)-4-Me-C_6H_2\}_2]$ **31**. Die Probe enthält substöchiometrische Mengen Toluol.

10 Anhang

10.1.15 $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **28**

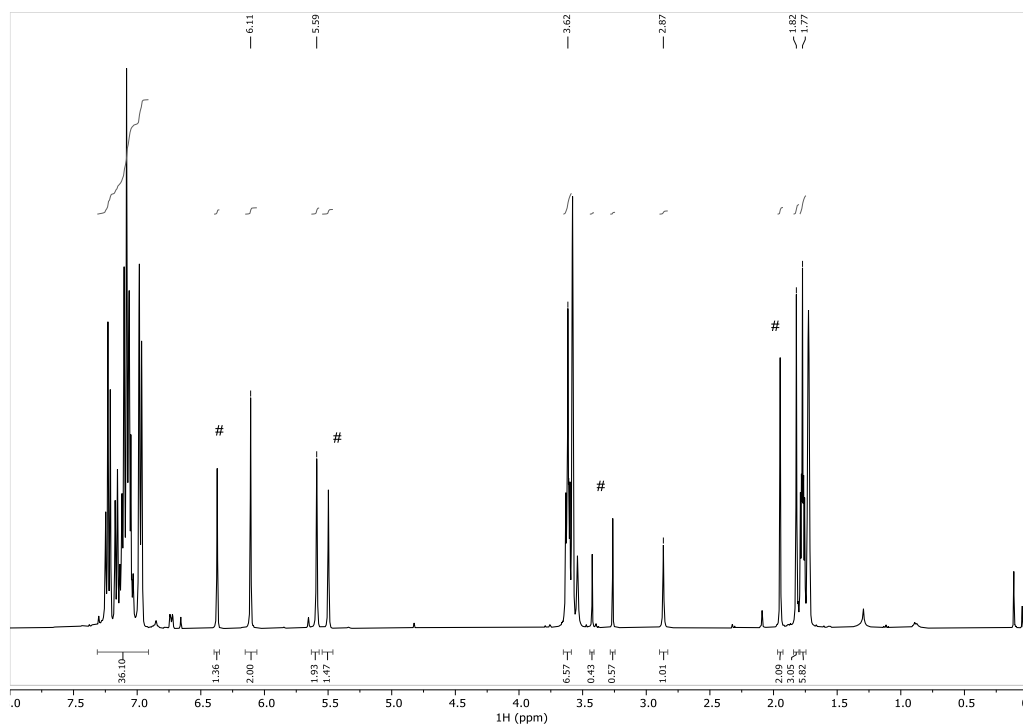


Abbildung 93: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **28**. Die Probe enthält das freie Anilin (#).

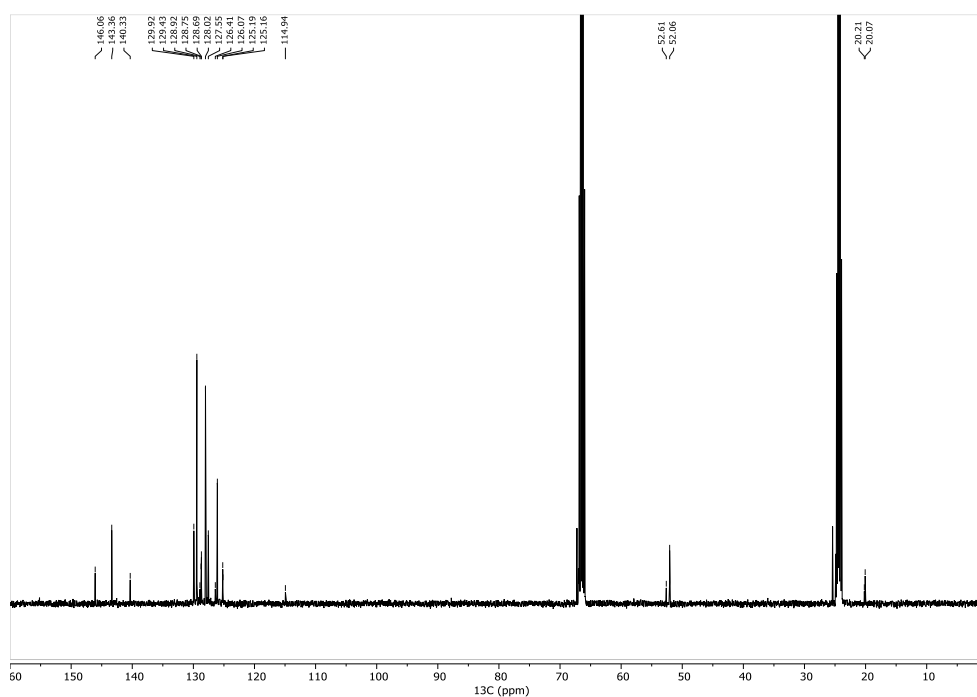


Abbildung 94: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}_2]$ **28**. Die Probe enthält das freie Anilin. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund der dicht zusammenliegenden Signale nicht möglich.

10 Anhang

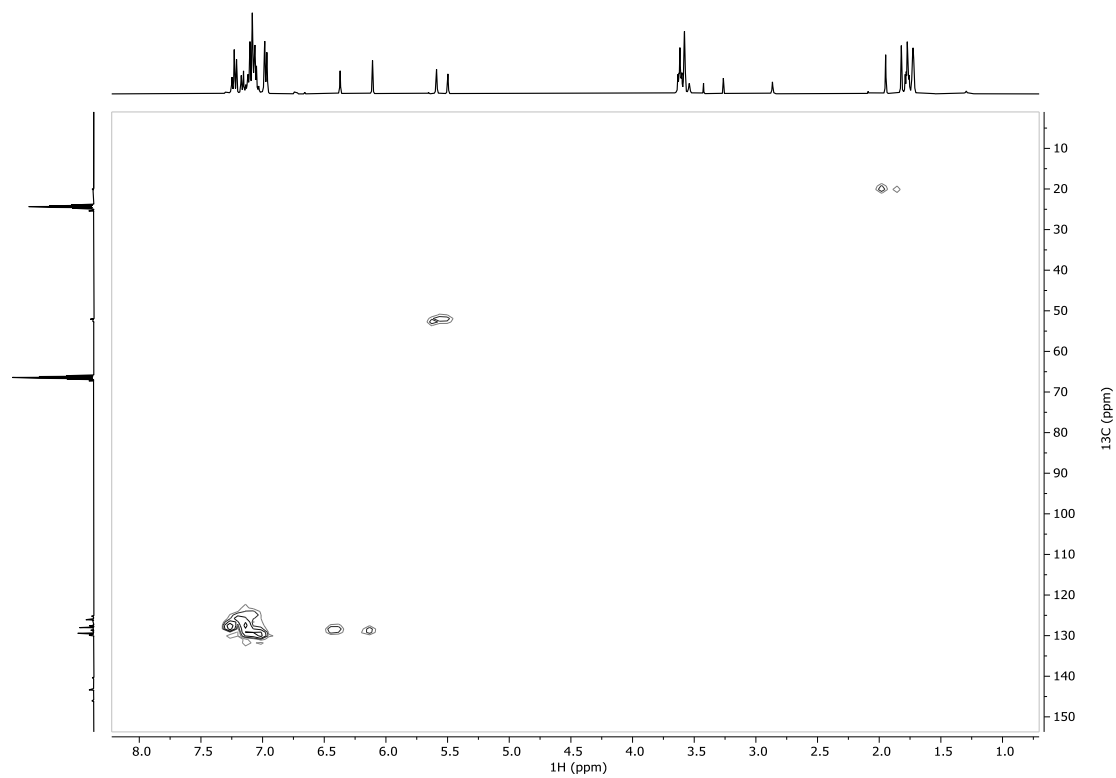


Abbildung 95: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{NH}-2,6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4\text{-Me-C}_6\text{H}_2\}_2]$ **28**. Die Probe enthält das freie Anilin.

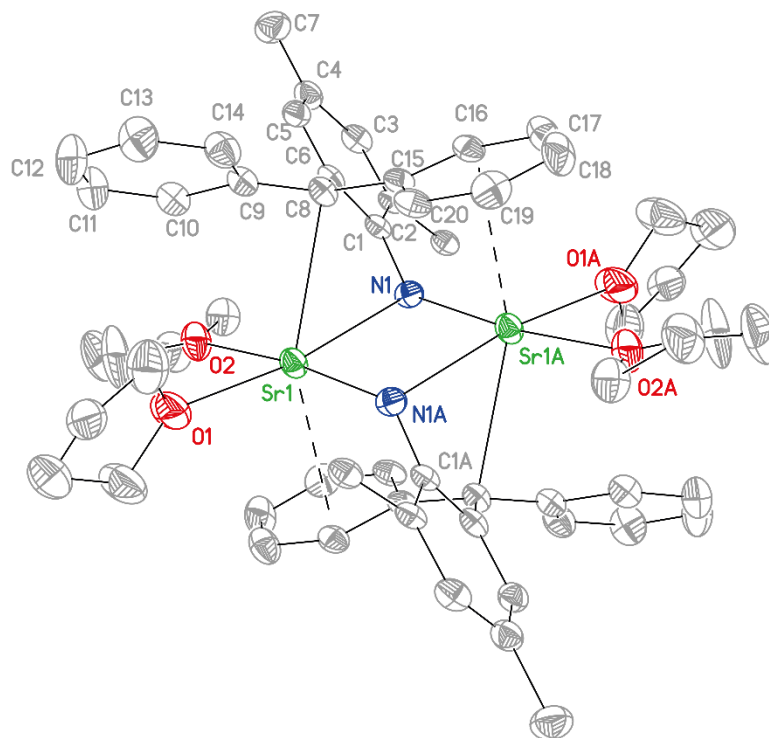
10.1.16 $[(\text{thf})_2\text{Sr} \{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}]_2$ **29**

Abbildung 96: Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Sr} \{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}]_2$ **29**. Alle Wasserstoffatome und ein Teil der peripheren Ph-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sr1-N1 256.7(3), Sr1-N1A 258.1(3), Sr1-O1 260.8(3), Sr1-O2 253.9(3), Sr1-C8 296.8(4), C1-N1 139.4(5), N1-Sr1-N1A 87.80(10), O1-Sr1-O2 87.20(11), N1-Sr1-C8 62.19(11).

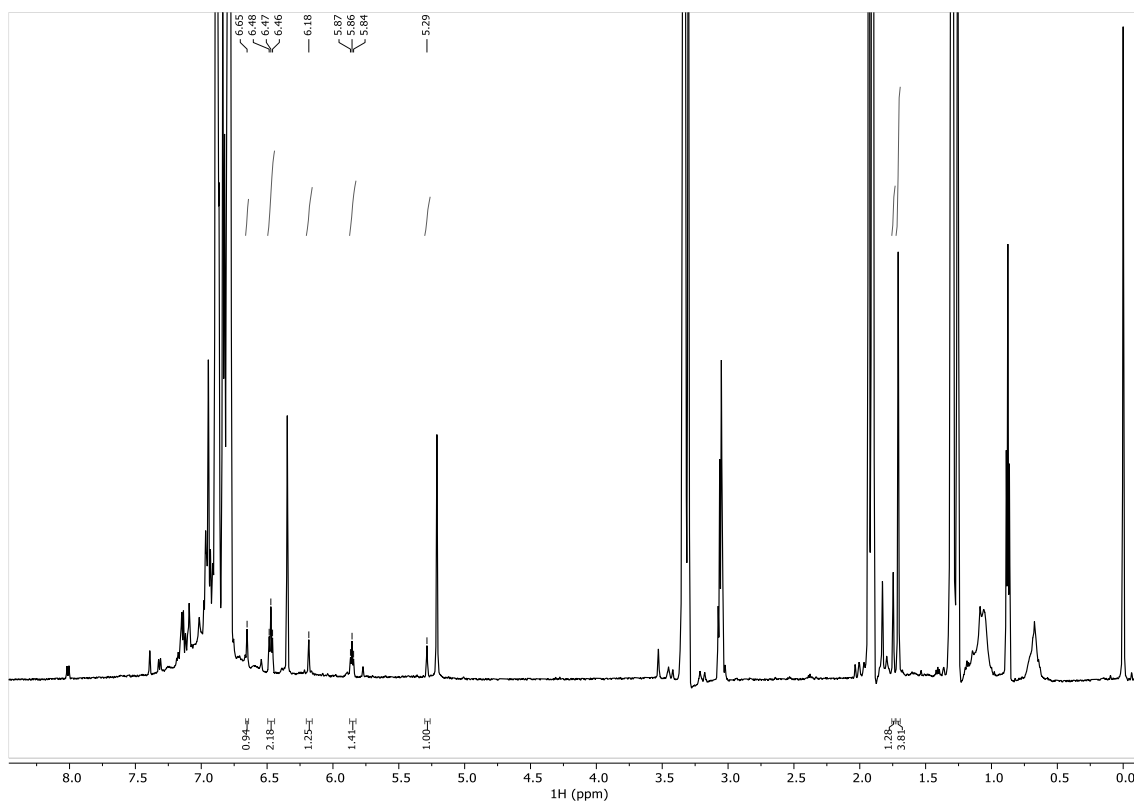
10.1.17 $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}]_2$ **30**

Abbildung 97: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_2\text{Ba}\{\text{NH}-2-(\text{Ph}_2\text{C})-6-(\text{Ph}_2\text{CH})-4-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_2\}]_2$ **30**.

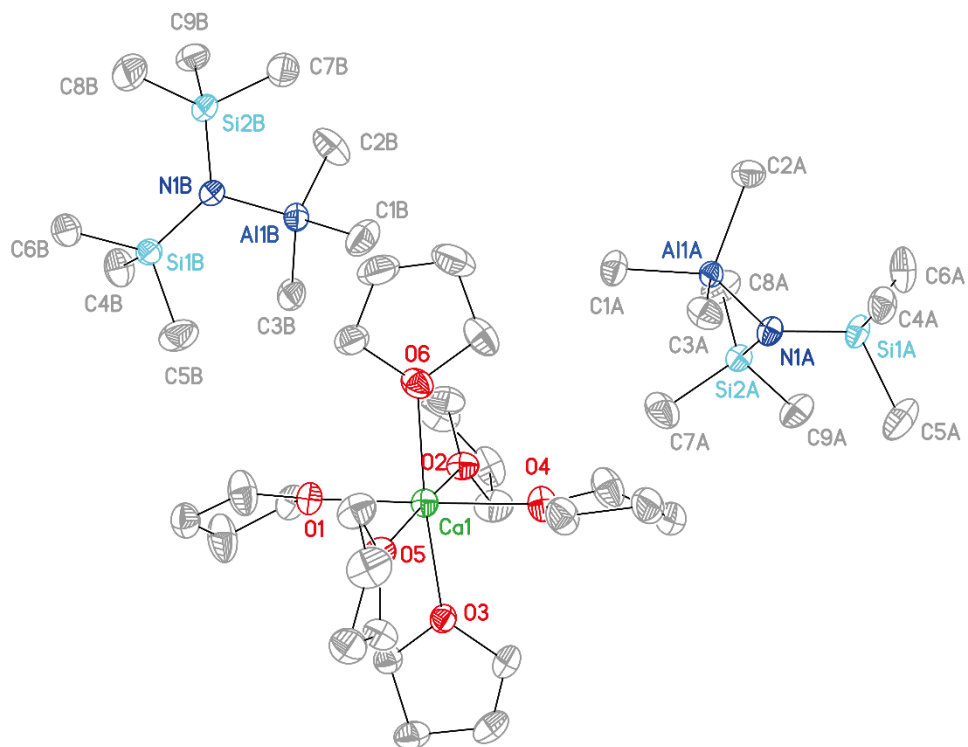
10.1.18 $[(\text{thf})_6\text{Ca}] 2[\text{Al}(\text{hmds})\text{Me}_3]$ 

Abbildung 98: Molekülstrukturmotiv im Festkörper von $[(\text{thf})_6\text{Ca}]2[\text{Al}(\text{hmds})(\text{Me})_3]$. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-O (av) 235.0, Al1A-N1A 191.8(3), Al1A-C1A 201.5(4), Al1A-C2A 202.1(4), Al1A-C3A 200.6(4), Si1A-N1A 170.4(3), Si(2A)-N(1A) 171.5(3), C1A-Al1A-C2A 105.8(2), C3A-Al1A-C2A 109.98(19),

10 Anhang

10.1.19 $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**

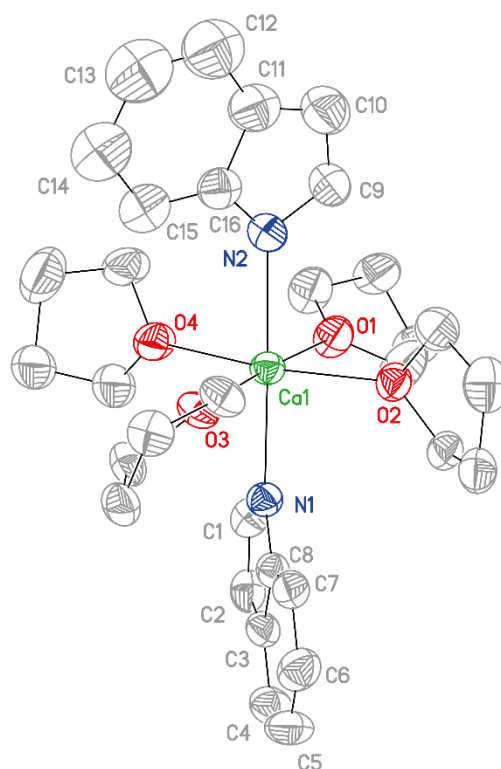


Abbildung 99: Motiv der Molekülstruktur im Festkörper von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ca1-O1 237.7(3), Ca1-O2 239.0(3), Ca1-O3 235.8(3), Ca1-O4 238.2(3), Ca1-N1 243.5(3), Ca1-N2 242.3(4), O3-Ca1-O1 176.83(11), O3-Ca1-O4 93.30(12), O1-Ca1-O4 87.90(12), N1-Ca1-N2 178.65(12).

10 Anhang

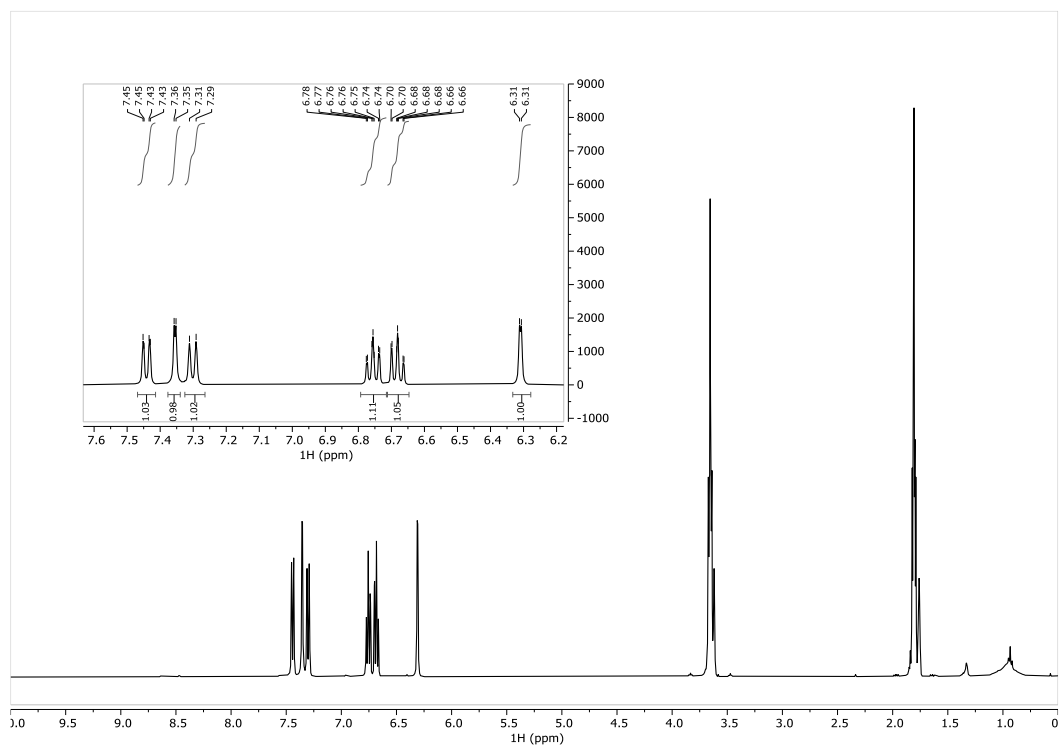


Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**.

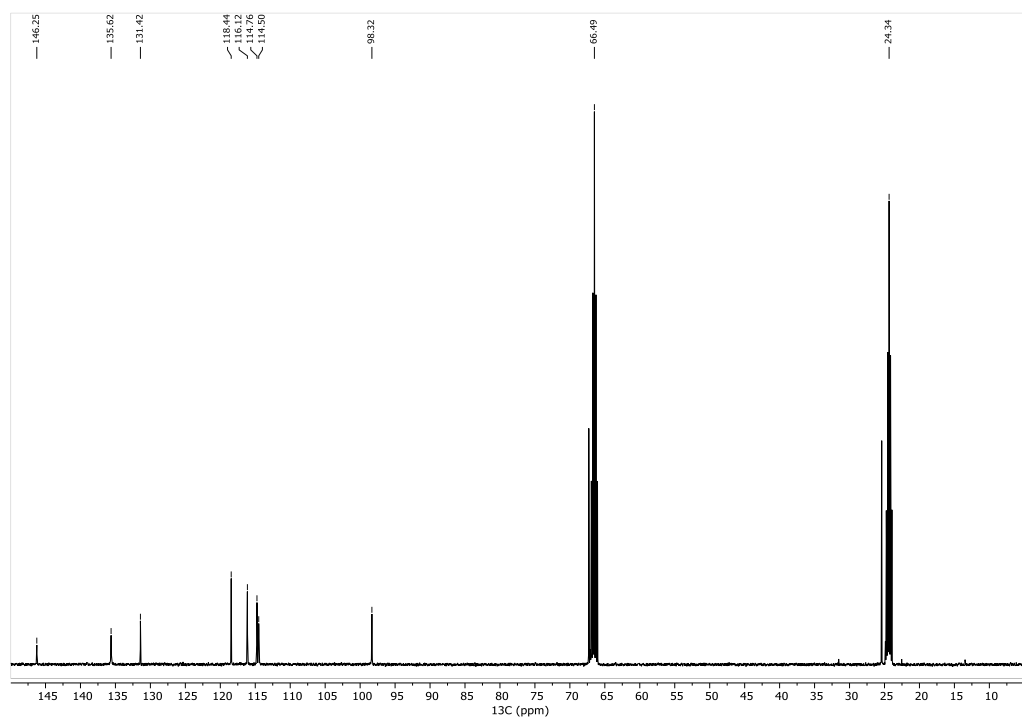


Abbildung 101: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**.

10 Anhang

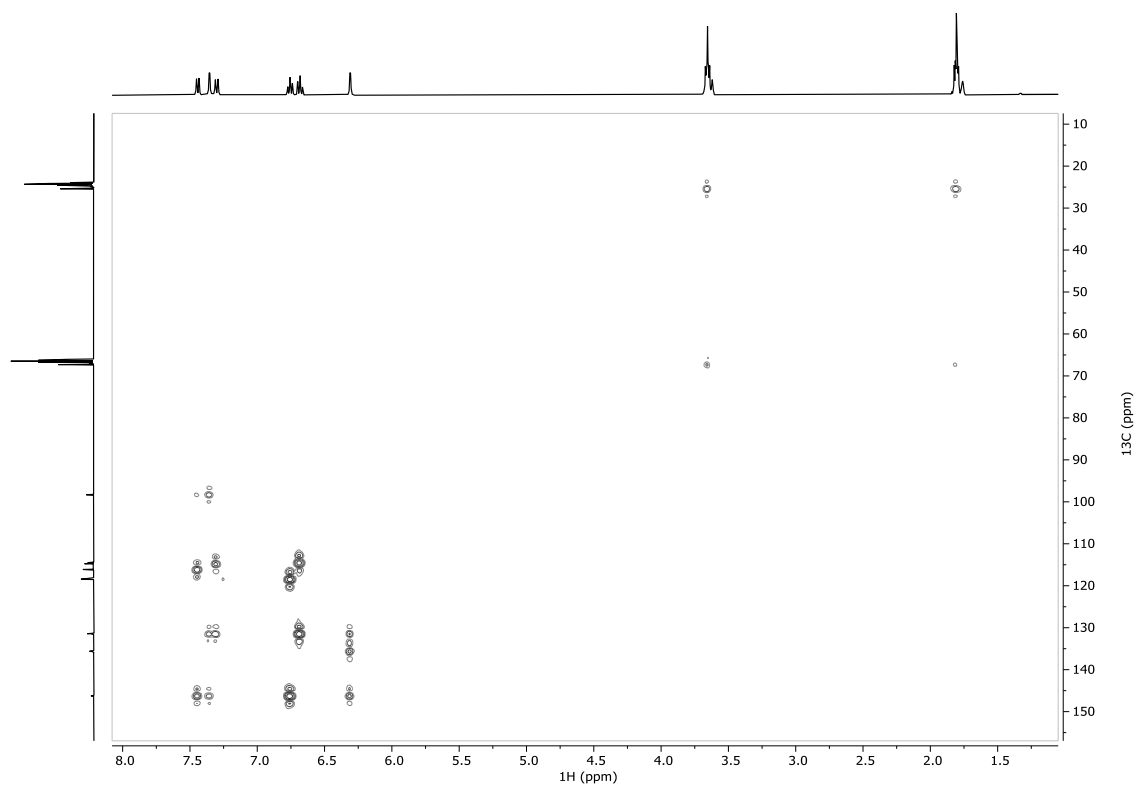


Abbildung 102: HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**.

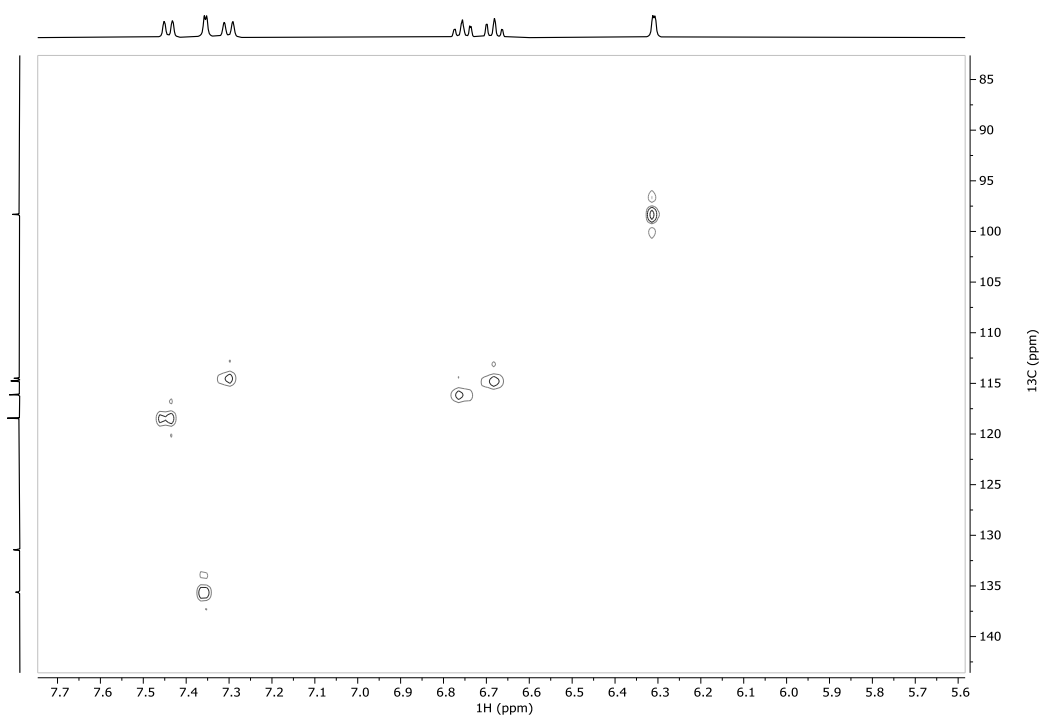


Abbildung 103: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{Ind})_2]$ **6**.

10 Anhang

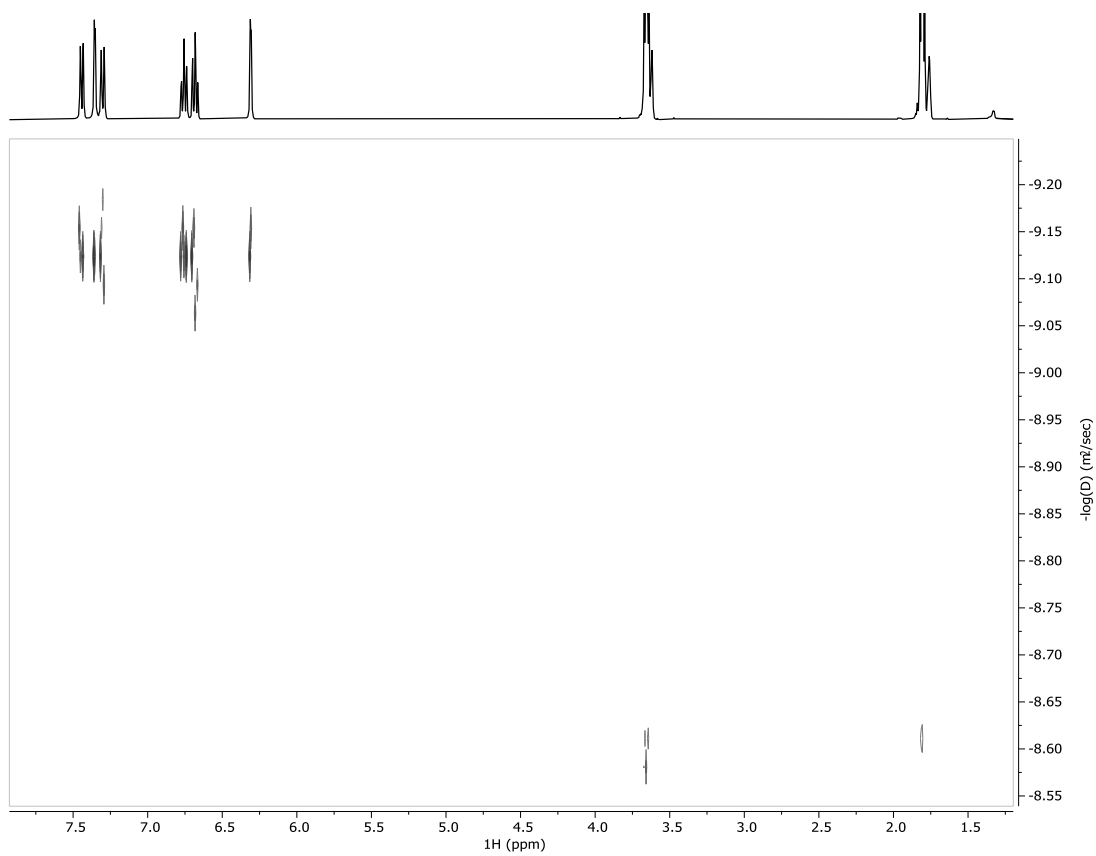


Abbildung 104: ¹H-DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D₈]THF) von [(thf)₂Ca(Ind)₂] **6**.

10 Anhang

10.1.20 $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{\text{2tBuCarb}})_2]$ 7

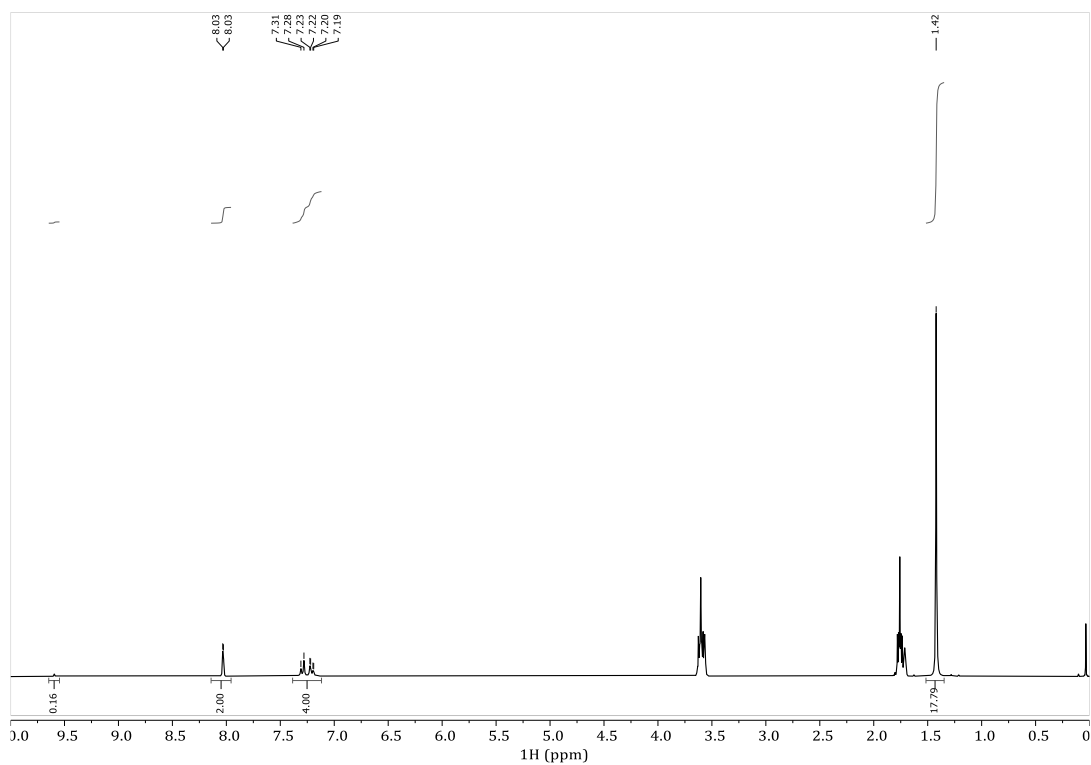


Abbildung 105: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{\text{2tBuCarb}})_2]$ 7.

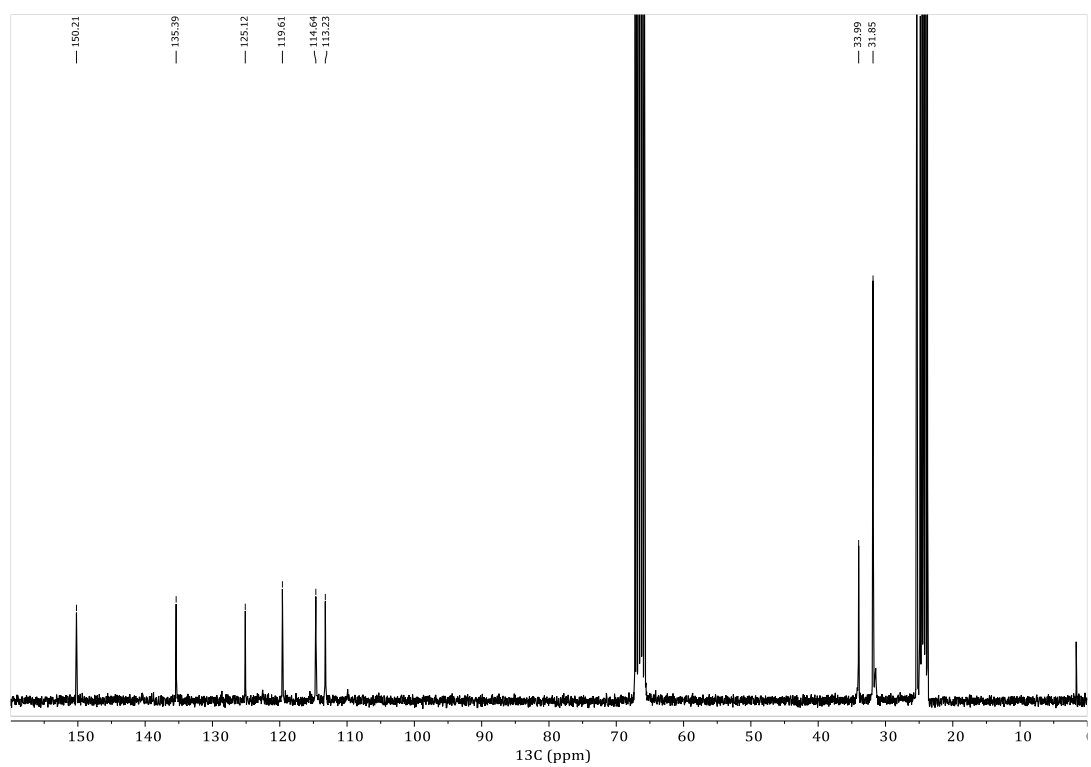


Abbildung 106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{}^{\text{2tBuCarb}})_2]$ 7.

10 Anhang

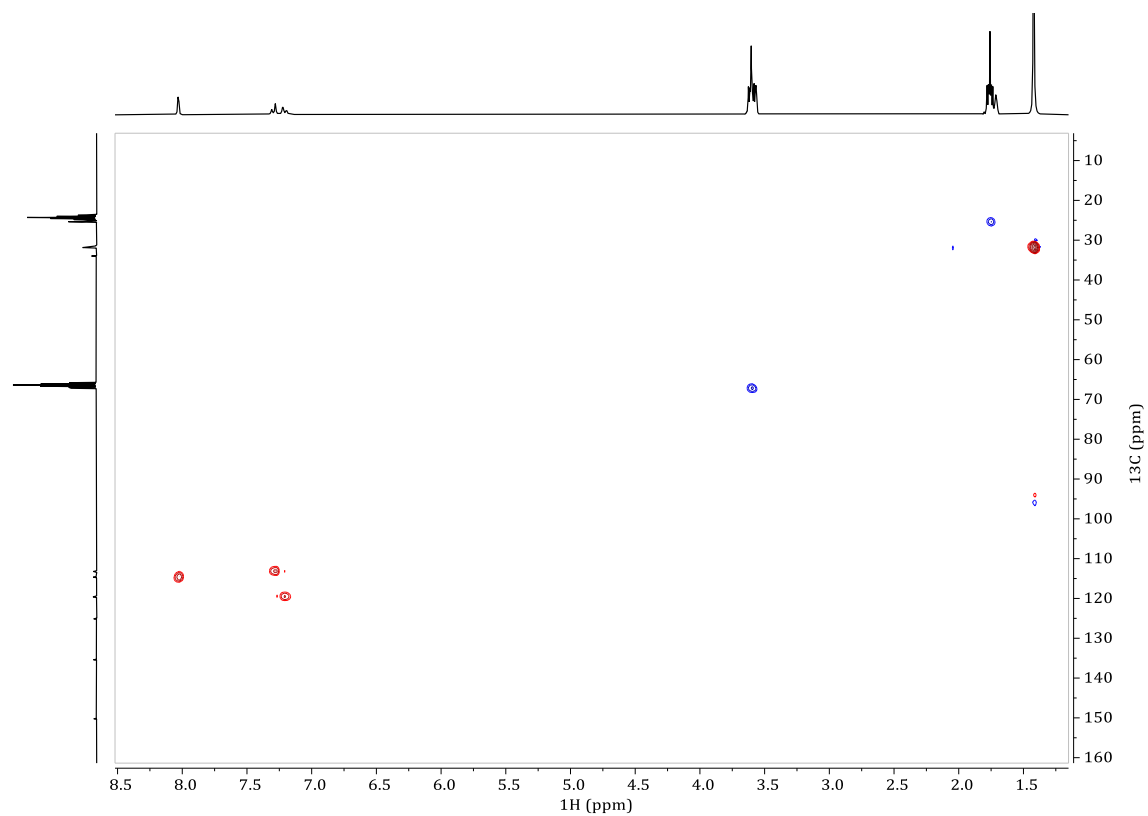


Abbildung 107: HSQC-DEPT-NMR-Spektrum (300 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}^{(2\text{tBuCarb})_2} \mathbf{7}..$

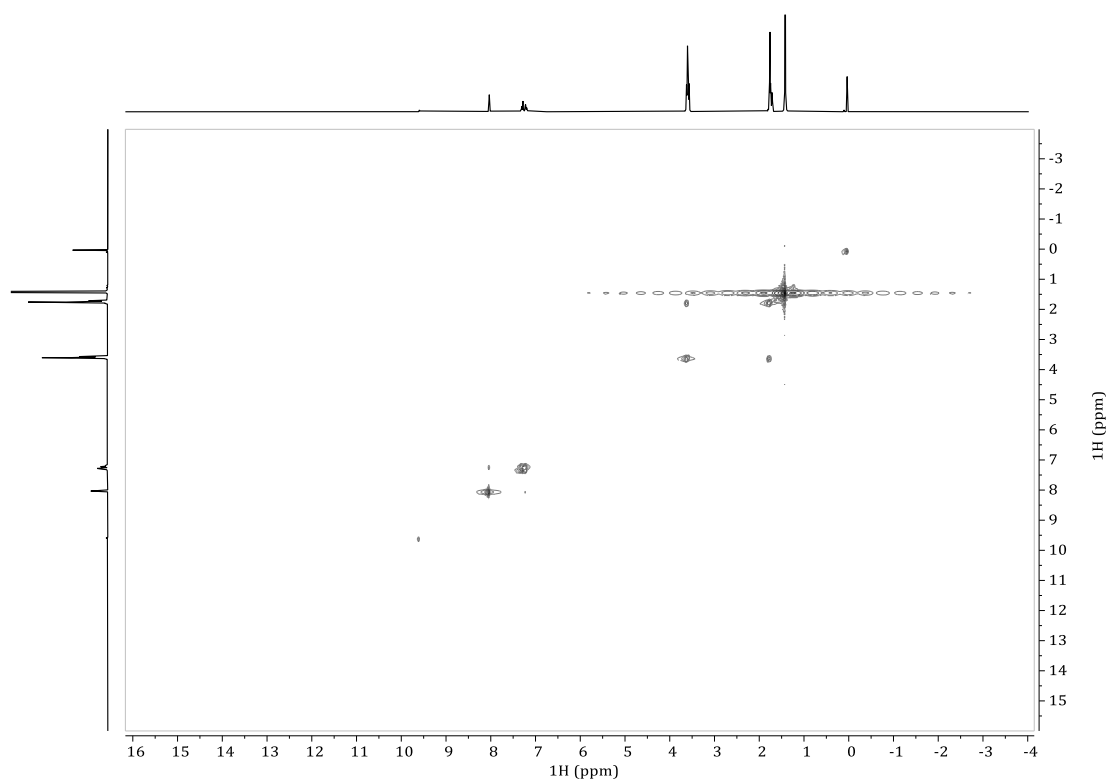


Abbildung 108: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum (300 MHz, 297 K, $[\text{D}_8]$ THF) von $[(\text{thf})_2\text{Ca}^{(2\text{tBuCarb})_2} \mathbf{7}..$

10 Anhang

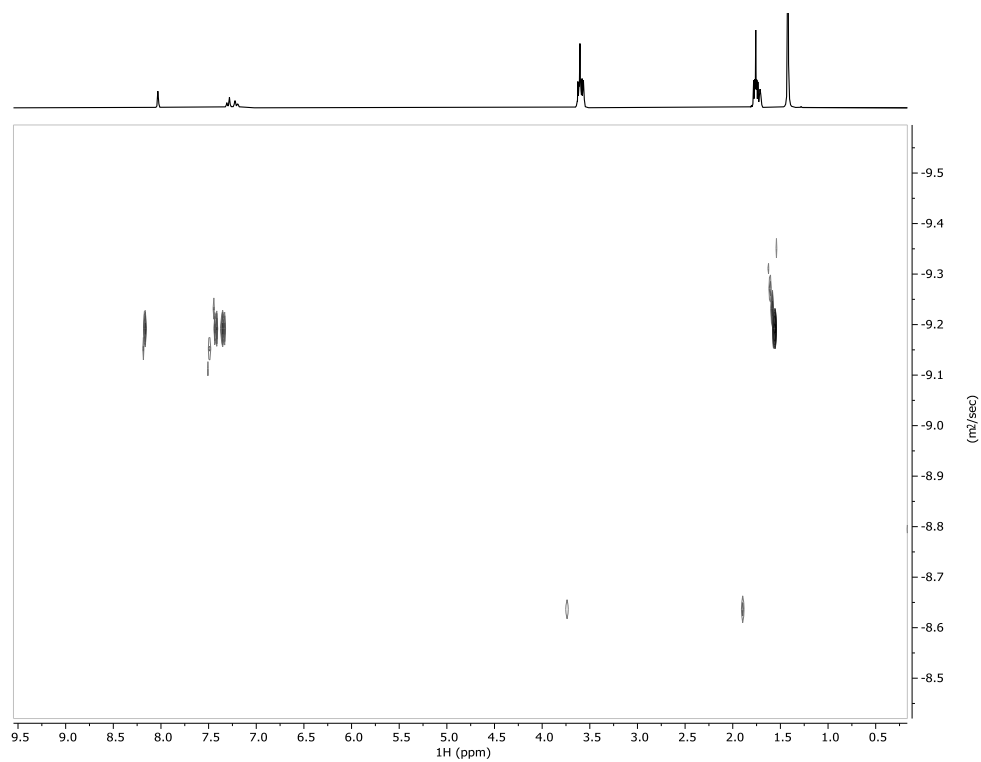


Abbildung 109: ¹H-DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D₈]THF) von [(thf)₂Ca(²tBuCarb)₂] **7**.

10 Anhang

10.1.21 $(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})$ **4**

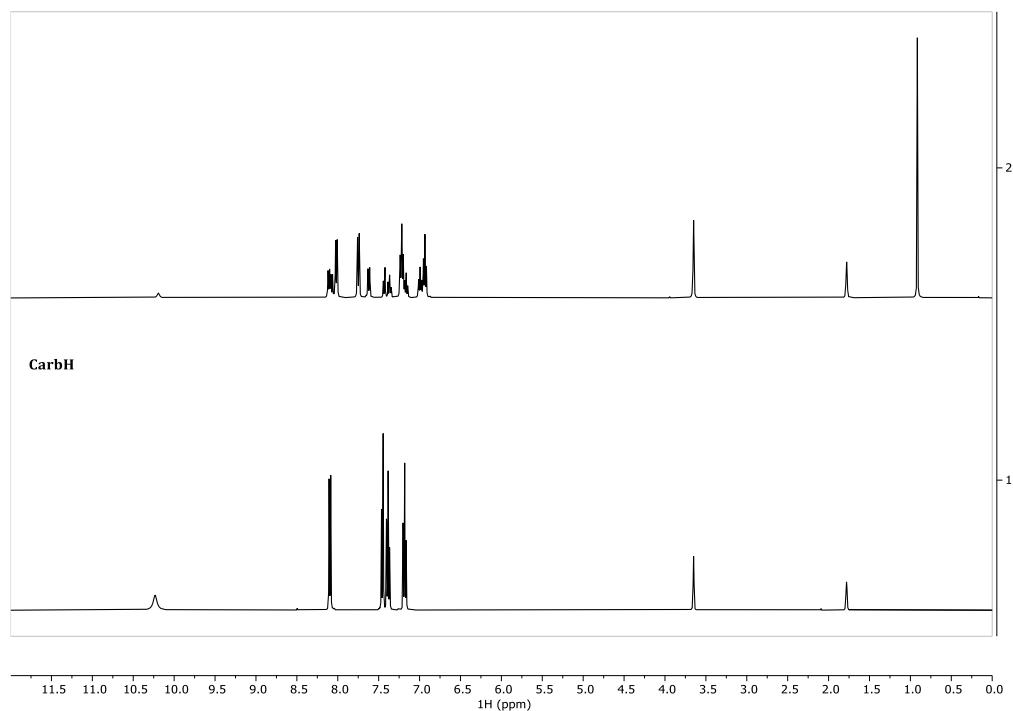


Abbildung 110: Überlagerung von ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4** (oben) und Carbazol (unten).

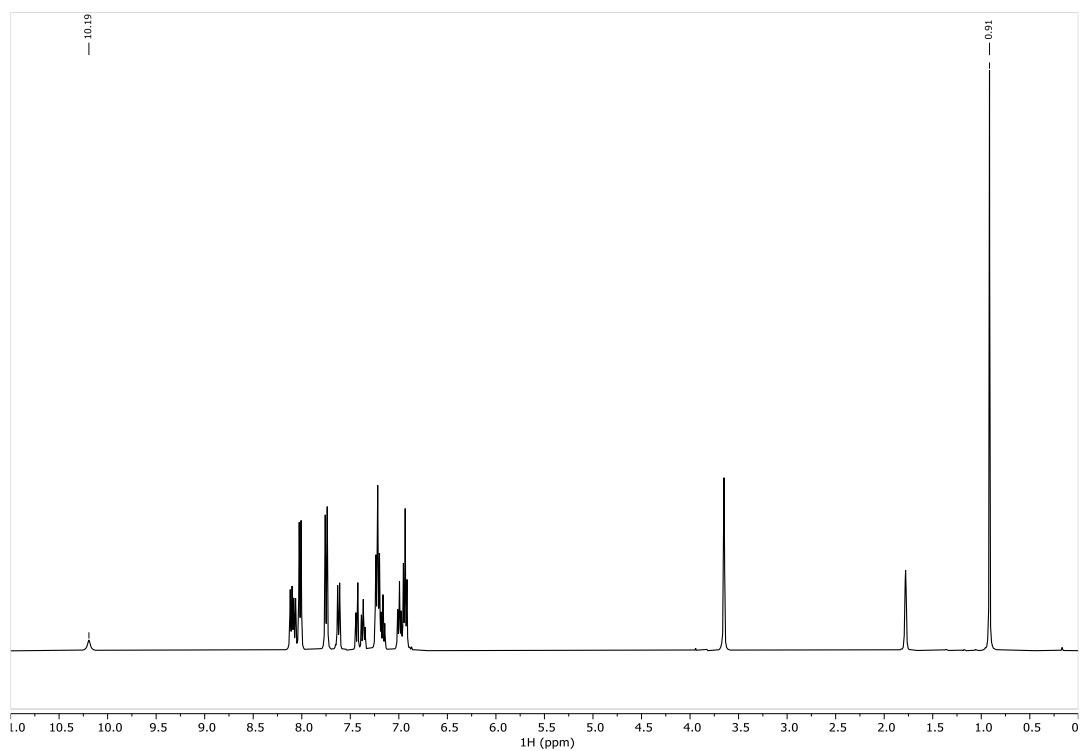


Abbildung 111: ¹H-NMR-Spektrum von (400 MHz, [D₈]THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**.

10 Anhang

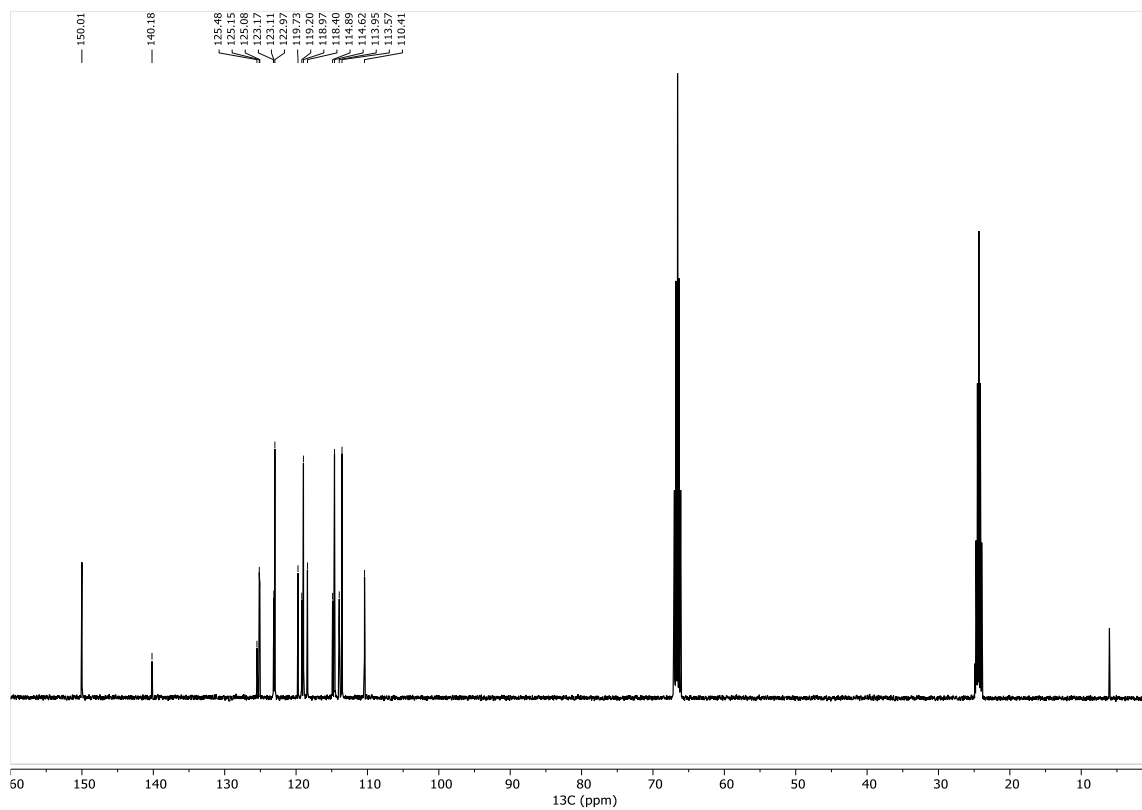


Abbildung 112: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (101 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**.

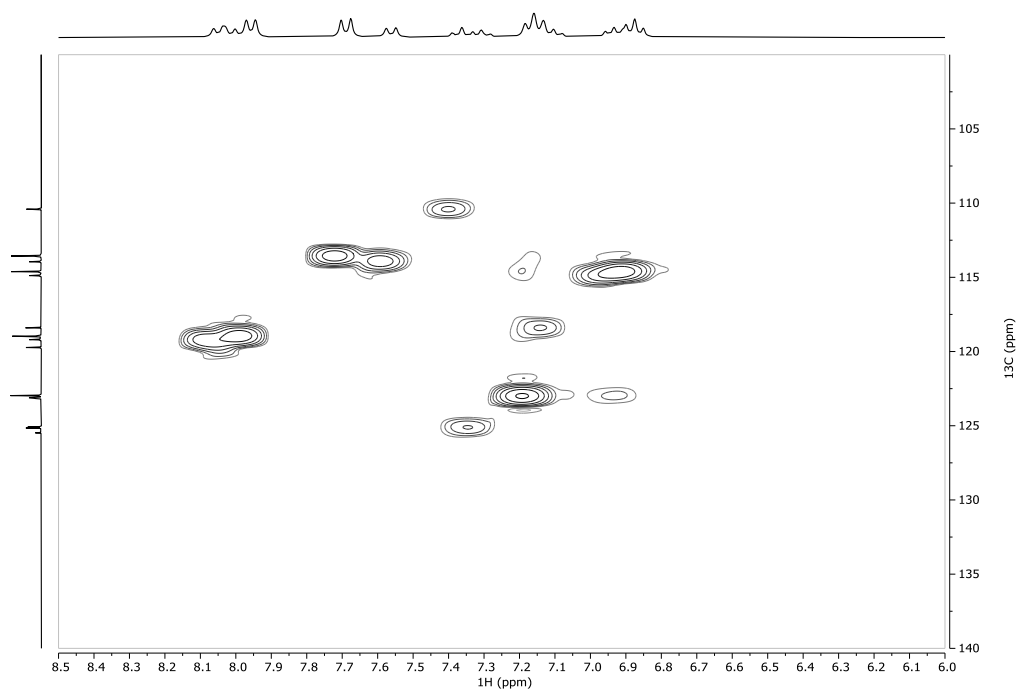


Abbildung 113: HSQC-NMR-Spektrum von (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**.

10 Anhang

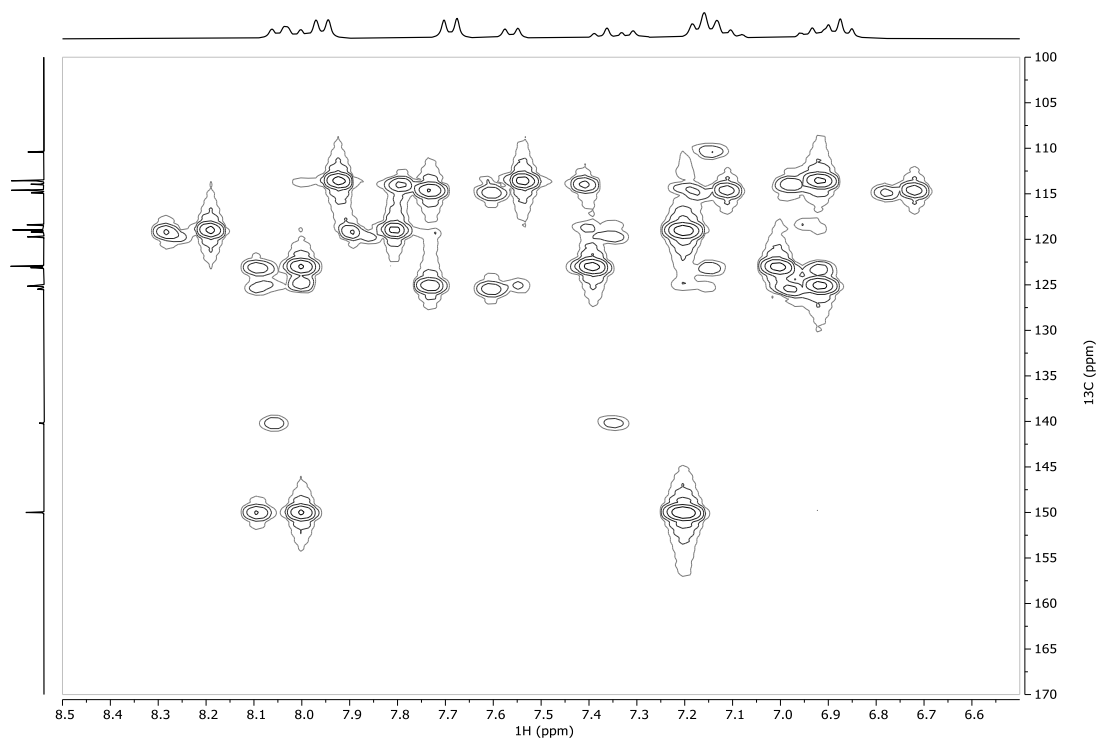


Abbildung 114: HMBC-NMR-Spektrum von (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**.

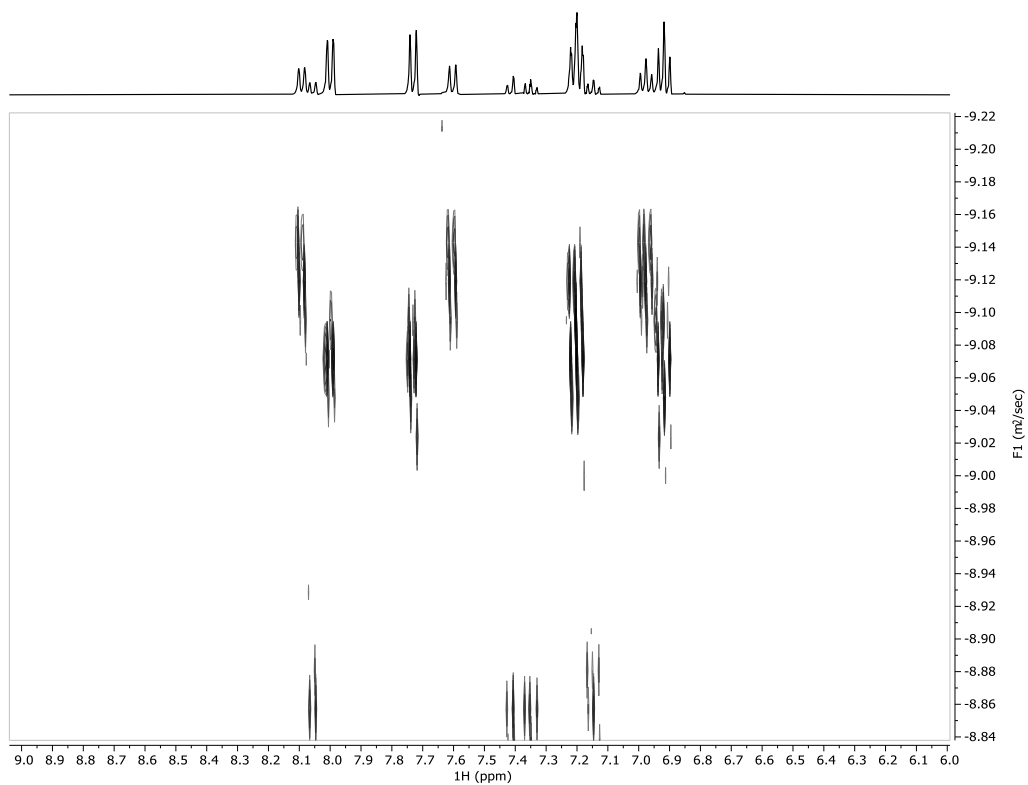


Abbildung 115: DOSY-NMR-Spektrum von (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}(\text{Br})(\text{Carb})]$ **4**.

10 Anhang

10.1.22 $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17**

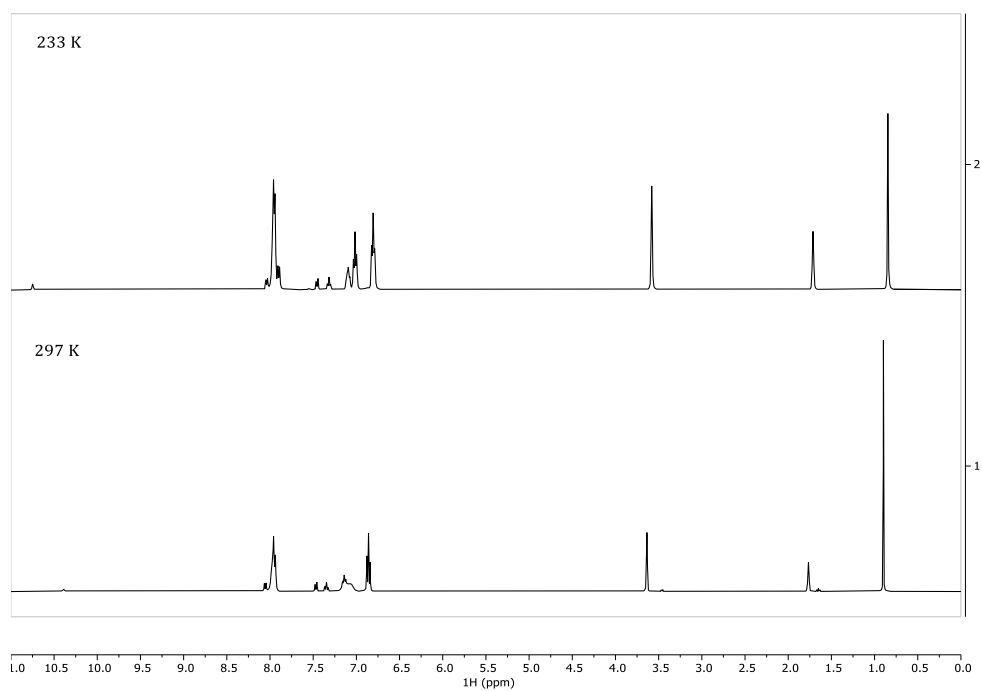


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17** bei 297 K (unten) und bei 233 K (oben).

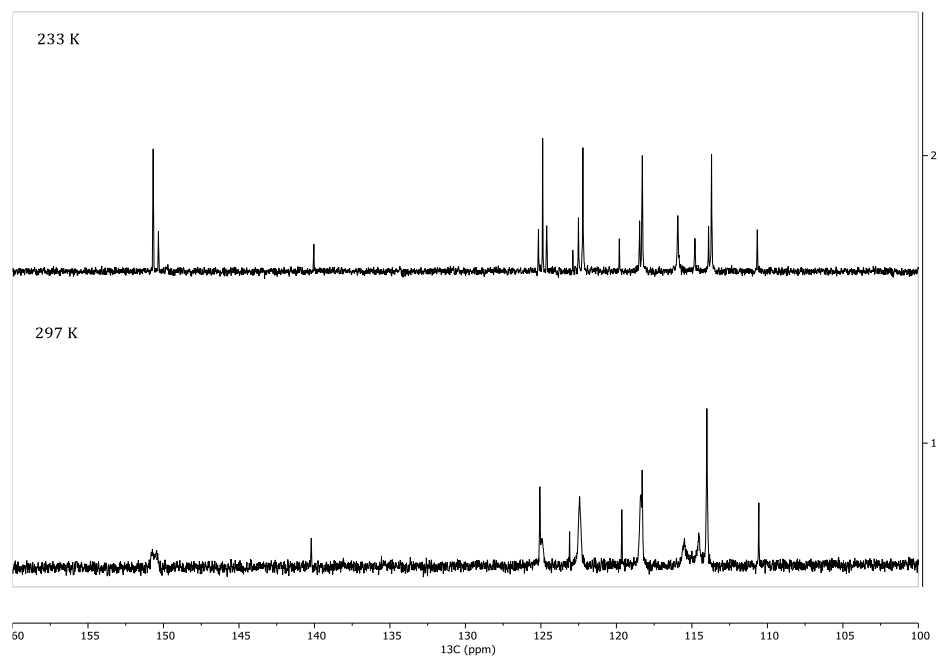


Abbildung 117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17** bei 297 K (unten) und bei 233 K (oben).

10 Anhang

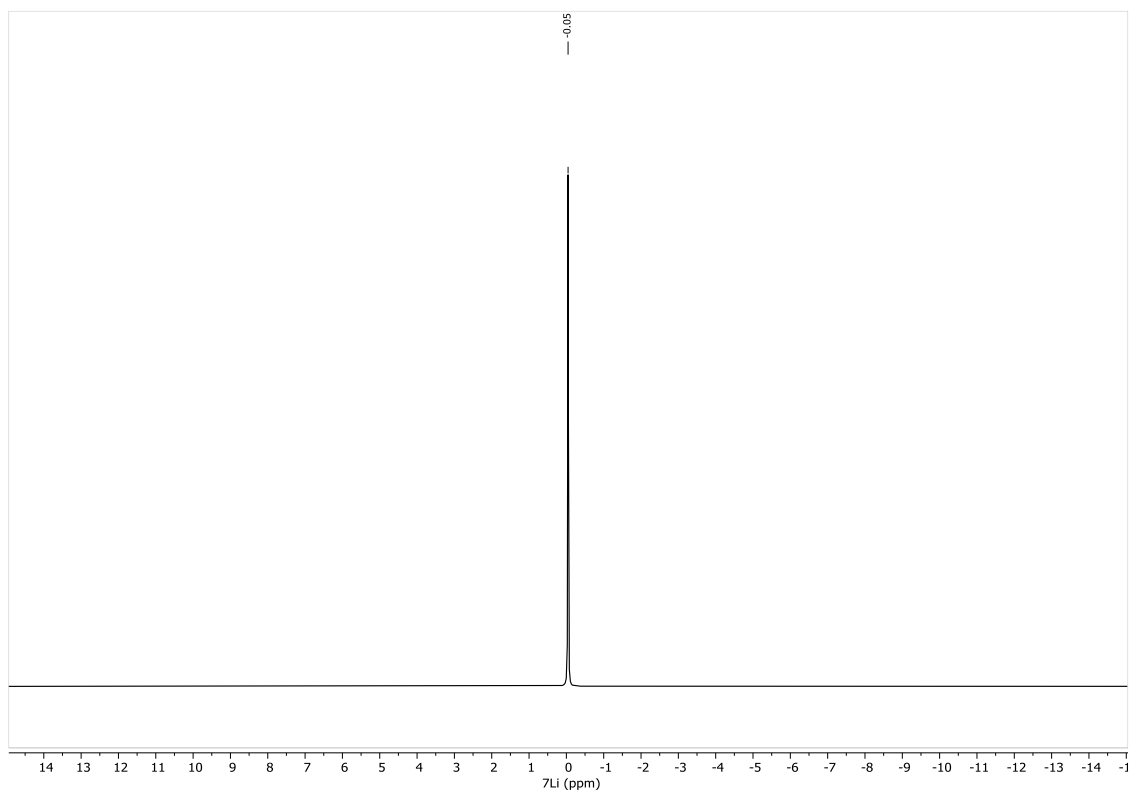


Abbildung 118: ^7Li -NMR-Spektrum (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17**.

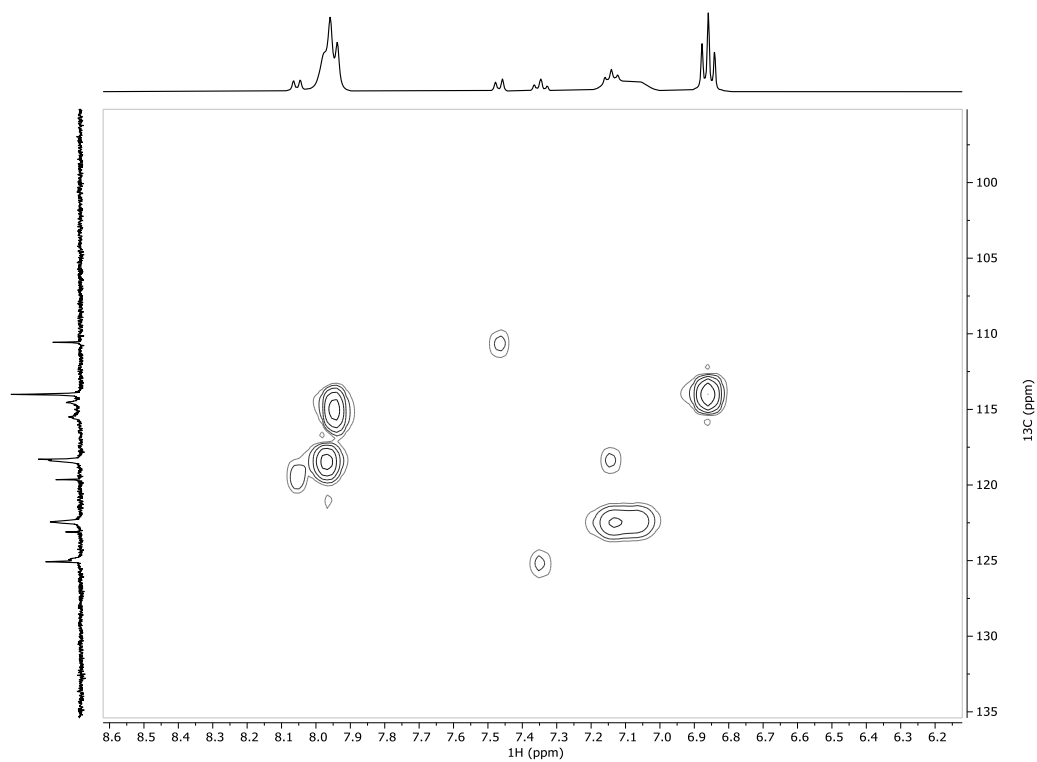


Abbildung 119: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17**.

10 Anhang

10.1.23 $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2\text{tBu}}\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**

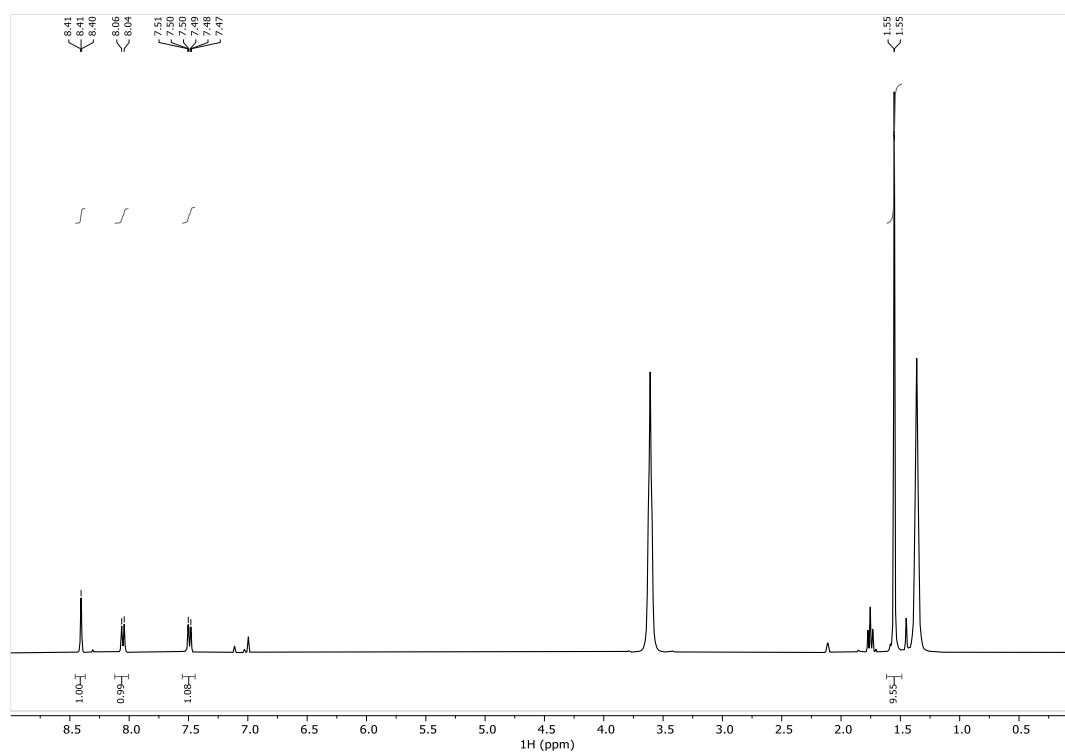


Abbildung 120: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2\text{tBu}}\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**.

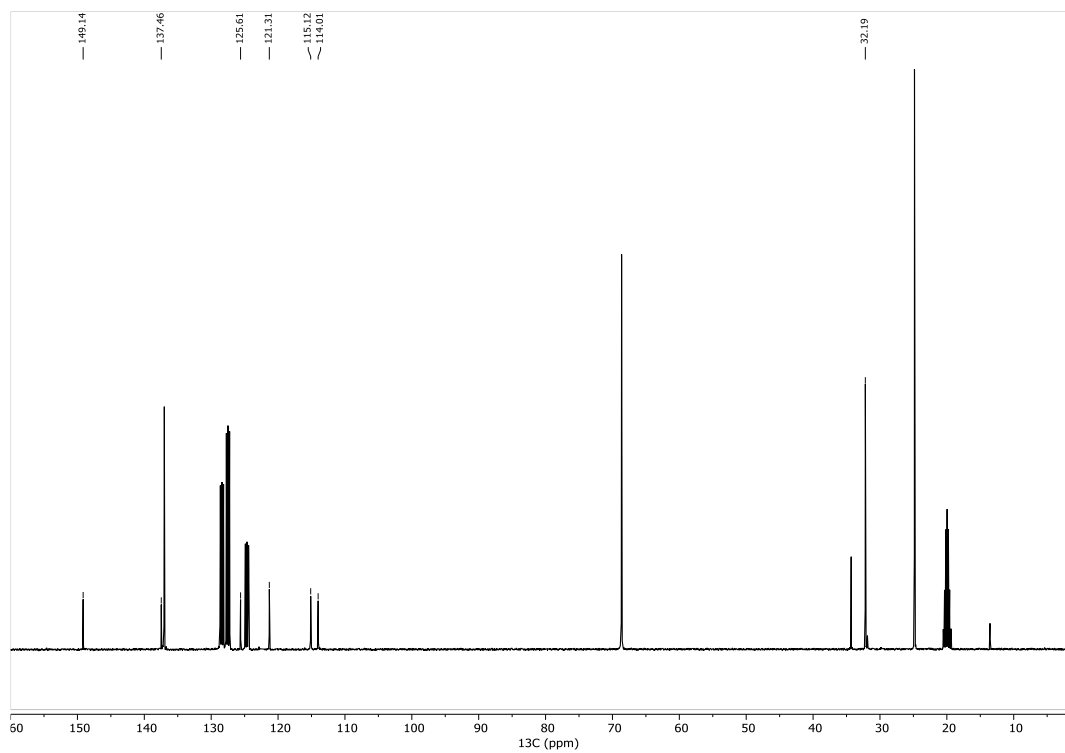


Abbildung 121: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2\text{tBu}}\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**.

10 Anhang

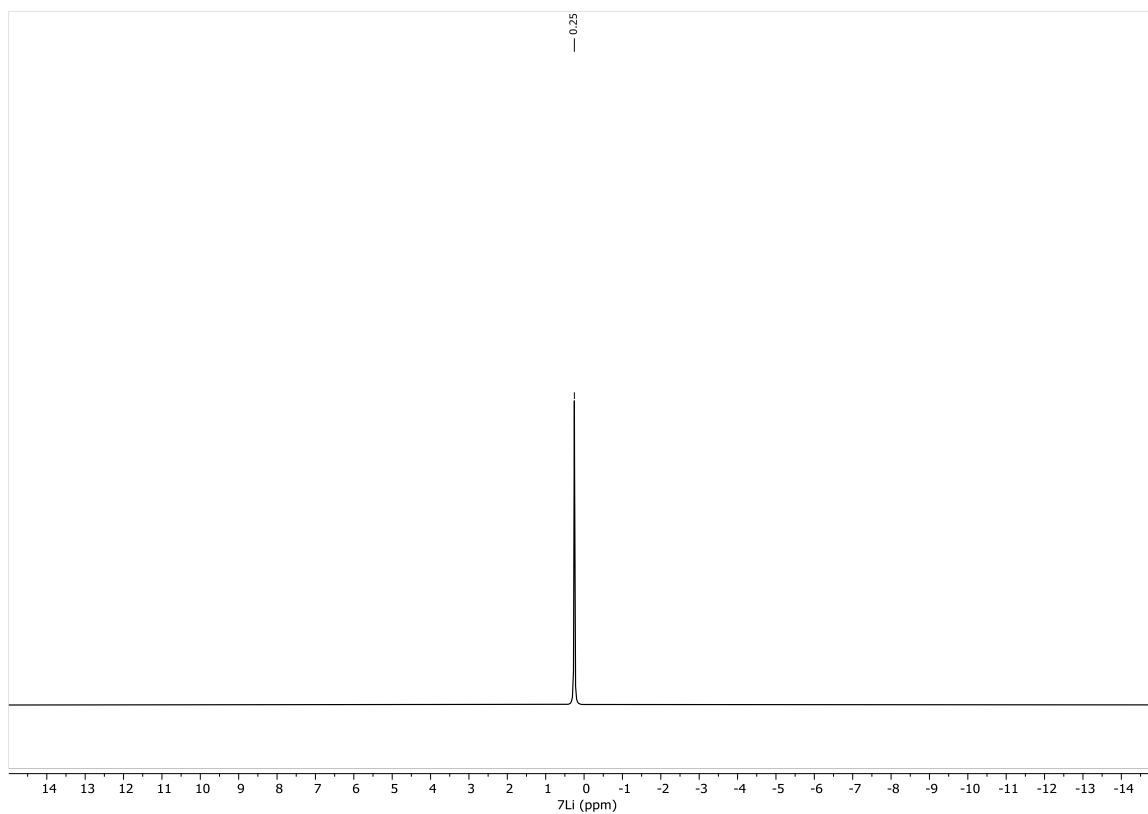


Abbildung 122: ^7Li -NMR-Spektrum (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t\text{Bu}}\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**.

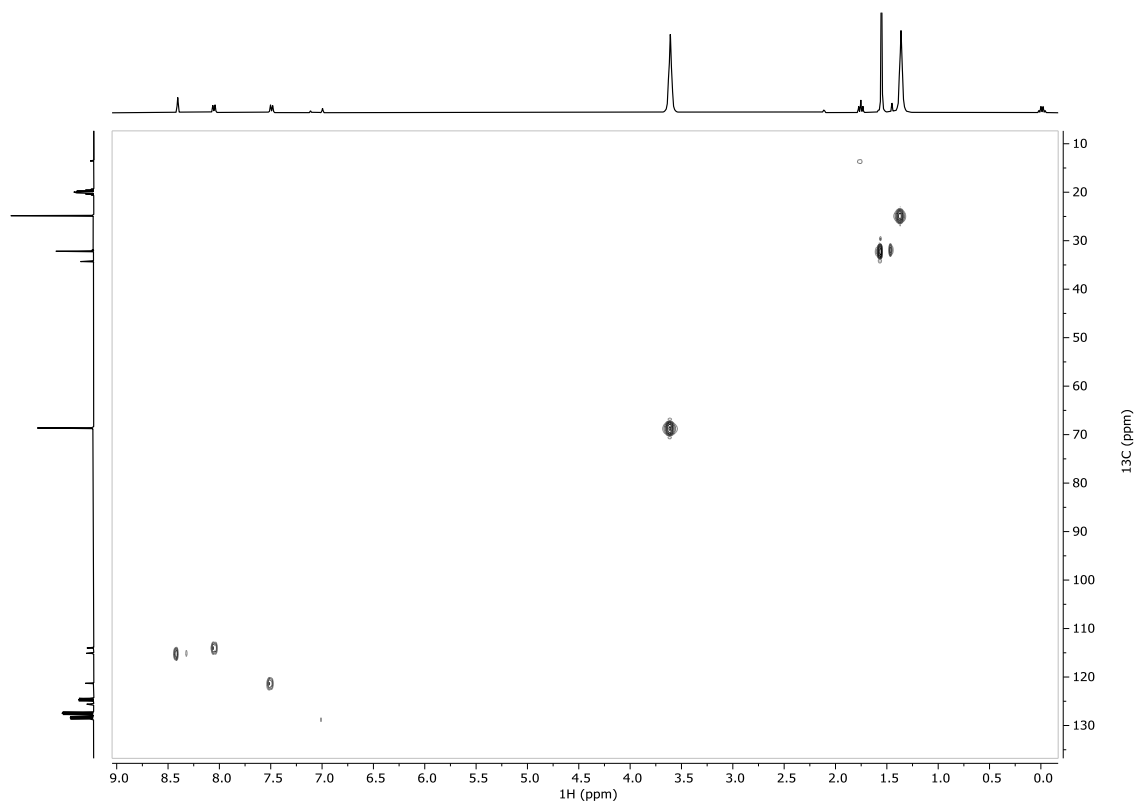


Abbildung 123: HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}(\text{}^{2t\text{Bu}}\text{Carb})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**.

10 Anhang

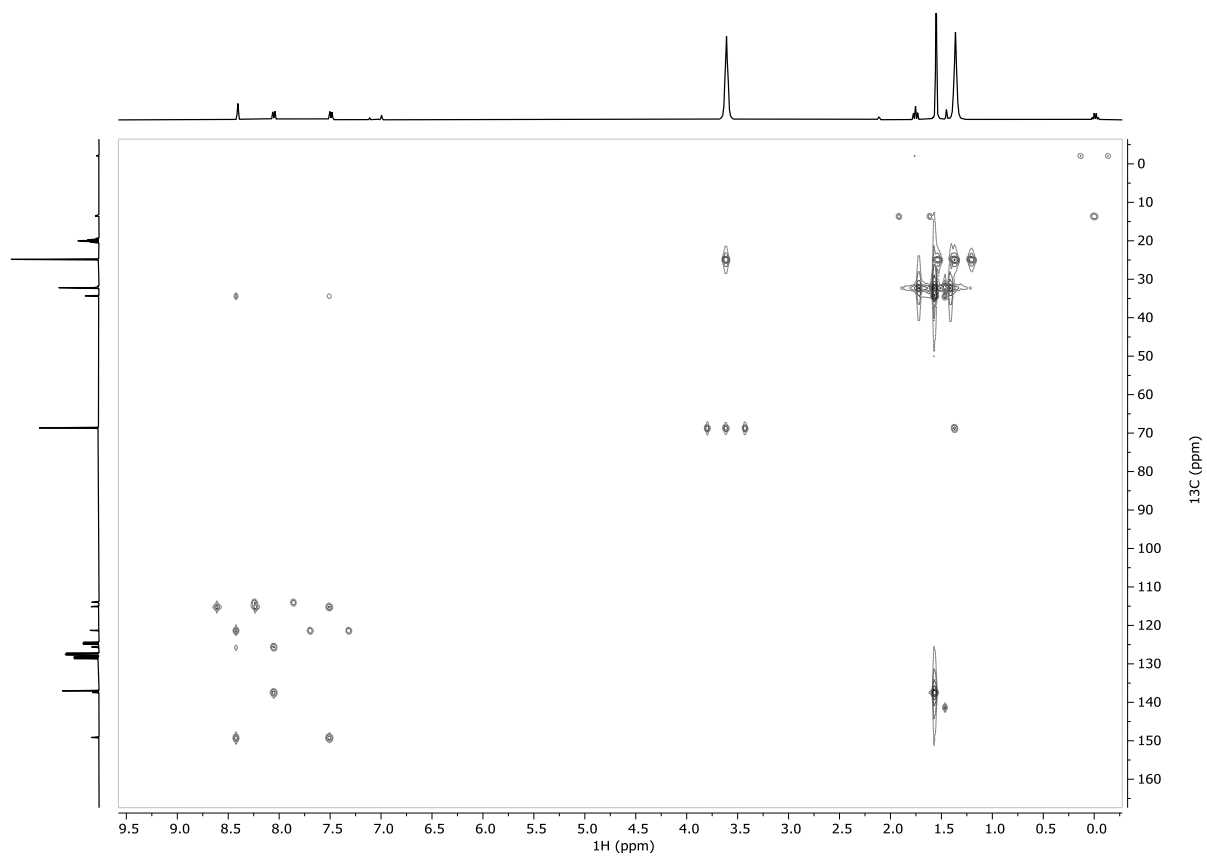


Abbildung 124: HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$) von $[(\text{thf})\text{Mg}^{(2\text{tBuCarb})}-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **49**.

10 Anhang

10.1.24 [(thf)Mg(Ind)- μ -(Cl,Br)-Li(thf)₂] **17a**

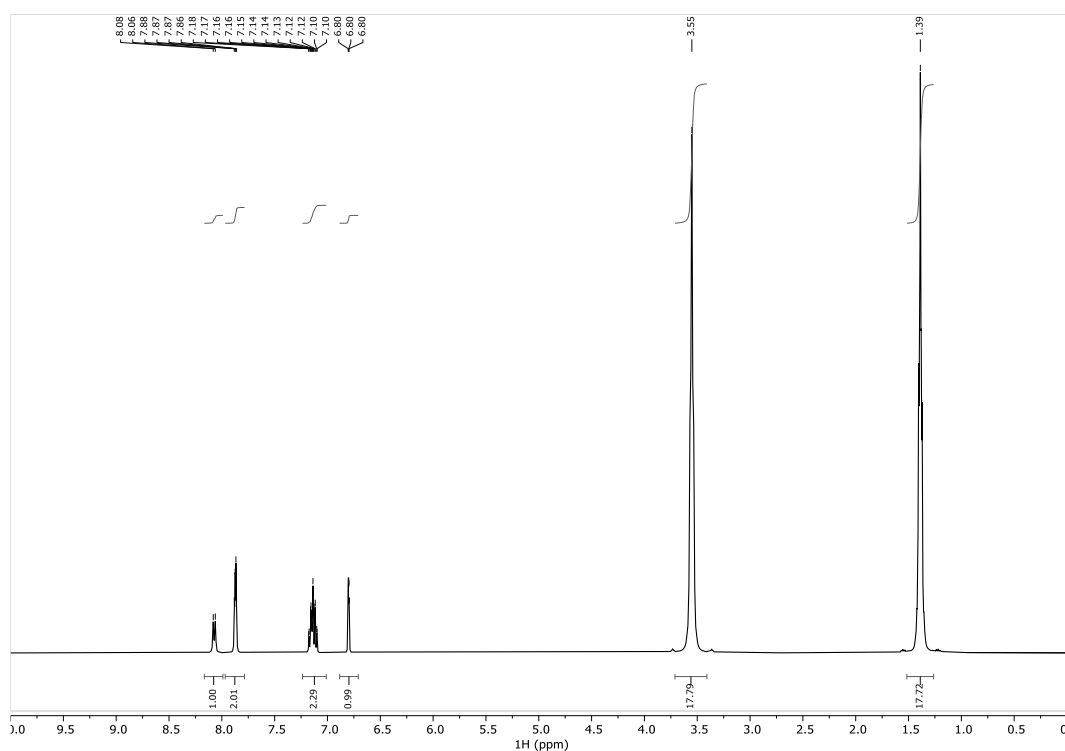


Abbildung 125: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₆D₆) von [(thf)₂Mg(Ind)- μ -(Cl,Br)-Li(thf)₂] **17a**.

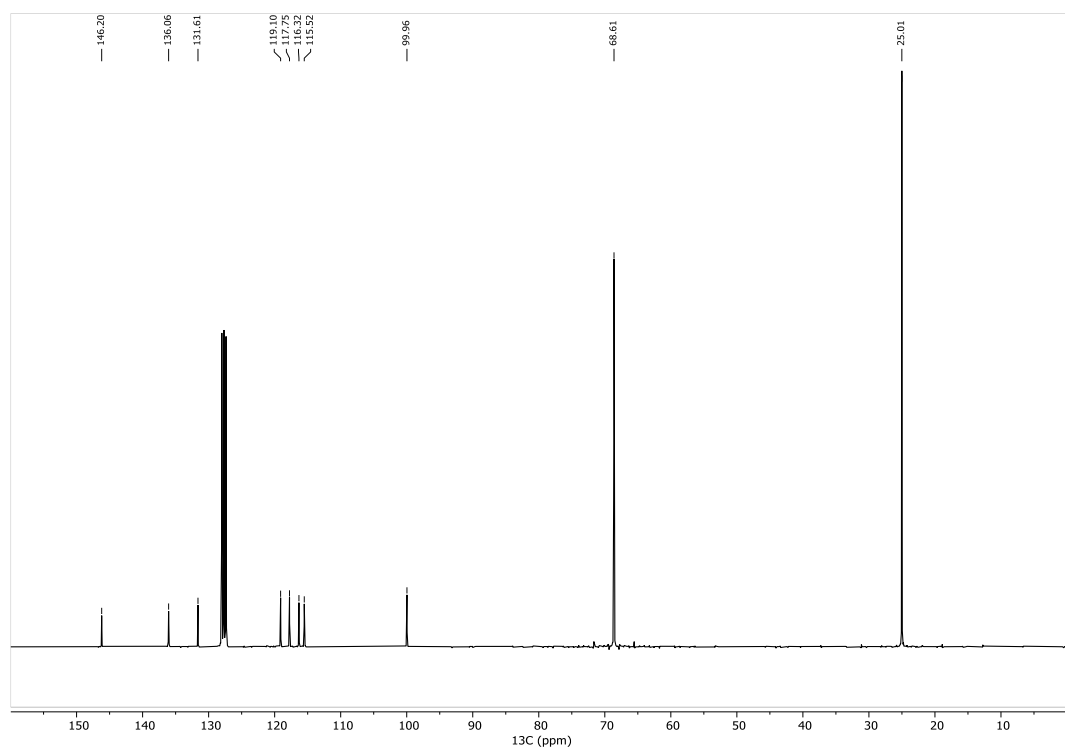


Abbildung 126: ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75 MHz, C₆D₆) von [(thf)₂Mg(Ind)- μ -(Cl,Br)-Li(thf)₂] **17a**.

10 Anhang

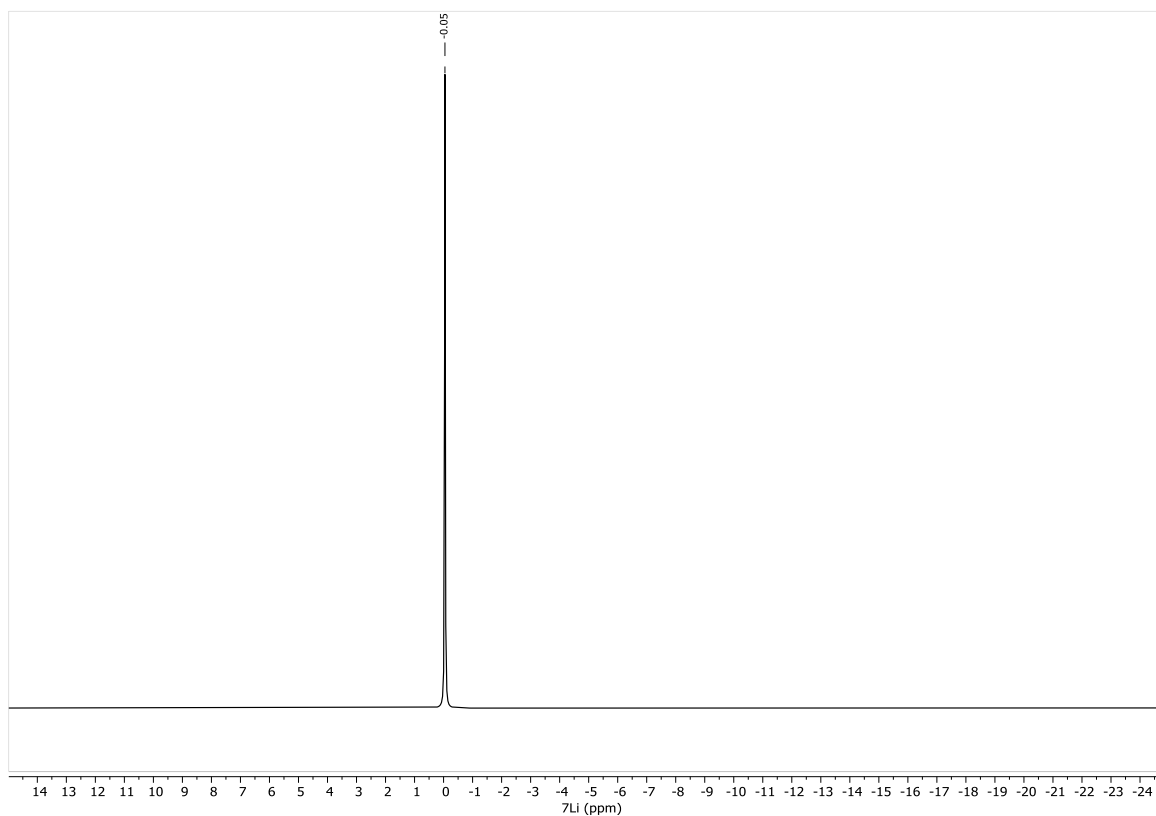


Abbildung 127: ^7Li -NMR-Spektrum (155.5 MHz, C_6D_6) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17a**.

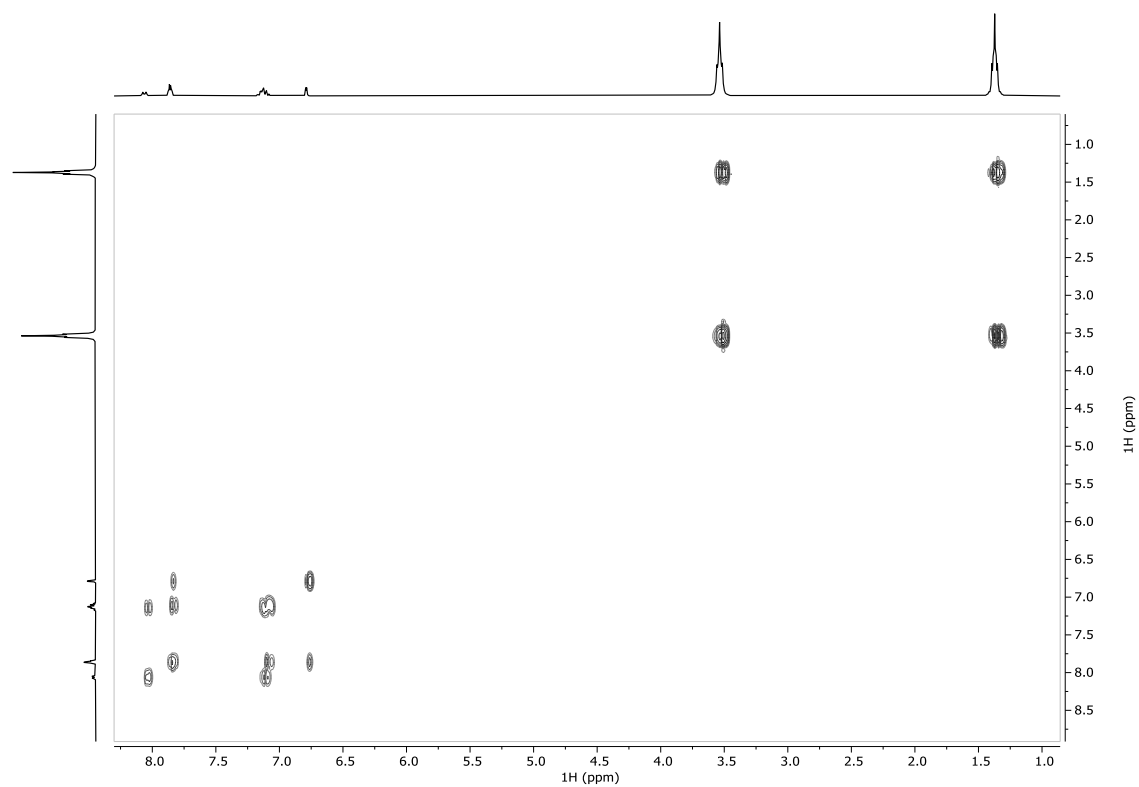


Abbildung 128: COSY-NMR-Spektrum (300 MHz, C_6D_6) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17a**.

10 Anhang

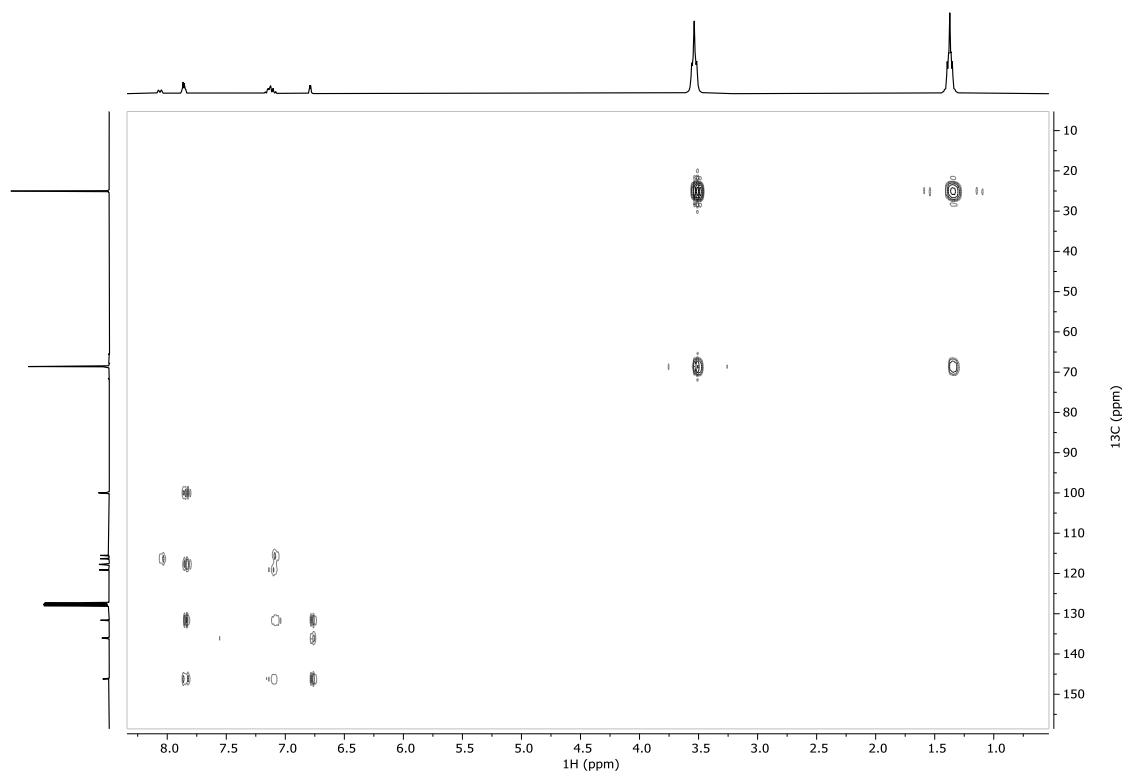


Abbildung 129: HMBC-NMR-Spektrum (300 MHz, C_6D_6) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17a**.

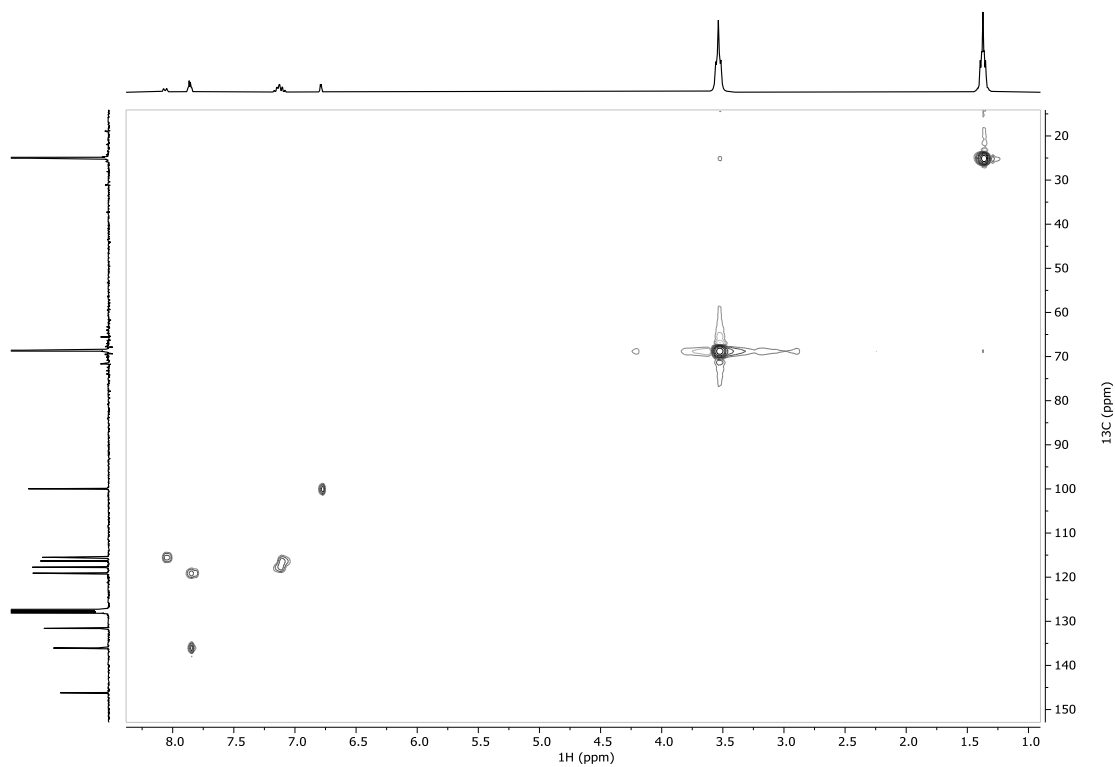


Abbildung 130: HSQC-NMR-Spektrum (300 MHz, C_6D_6) von $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{Ind})-\mu-(\text{Cl},\text{Br})-\text{Li}(\text{thf})_2]$ **17a**.

10 Anhang

10.1.25 $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ **14**

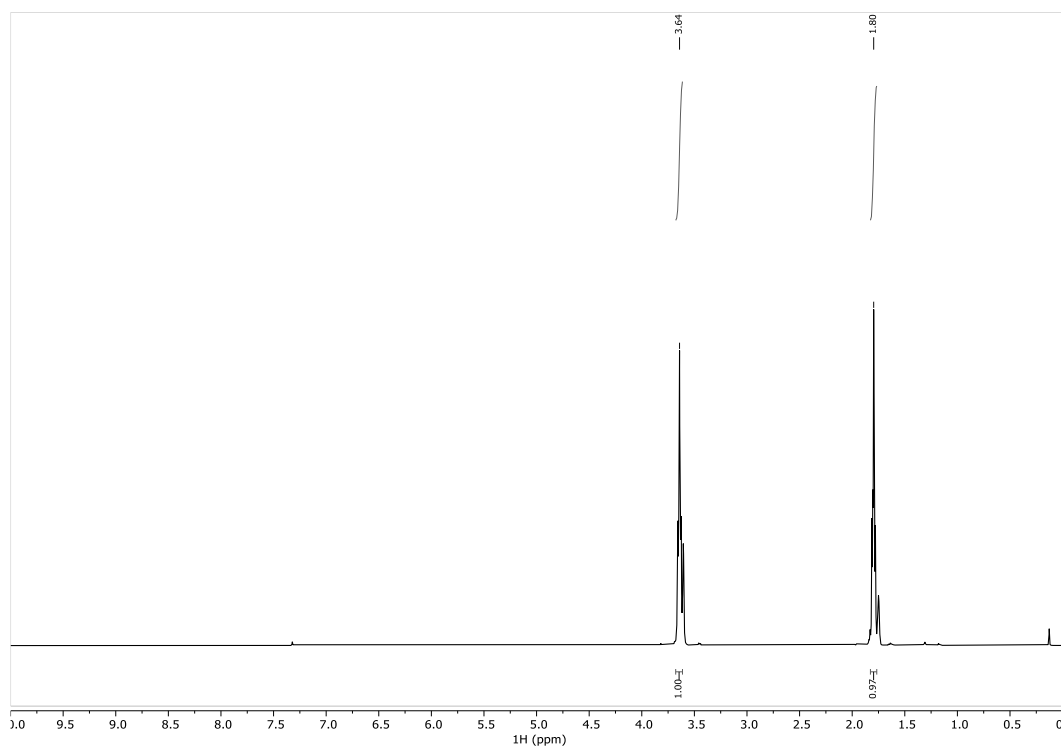


Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ **14**.

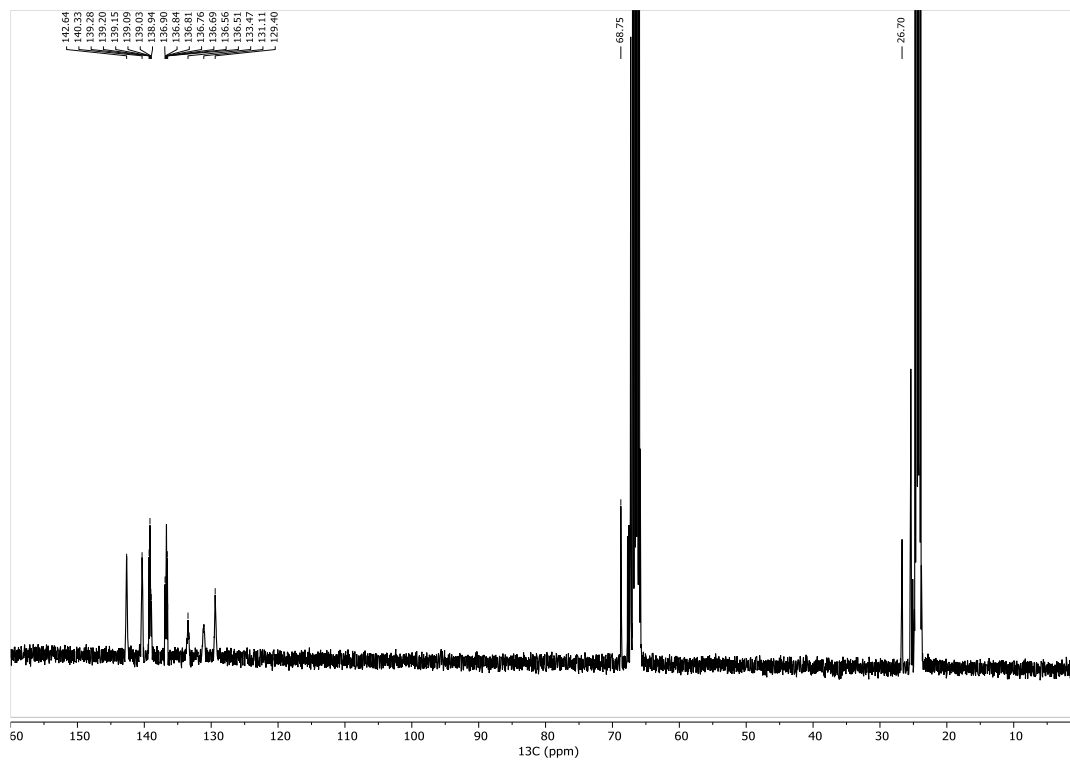


Abbildung 132: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, $[\text{D}_8]$ THF, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ **14**.

10 Anhang

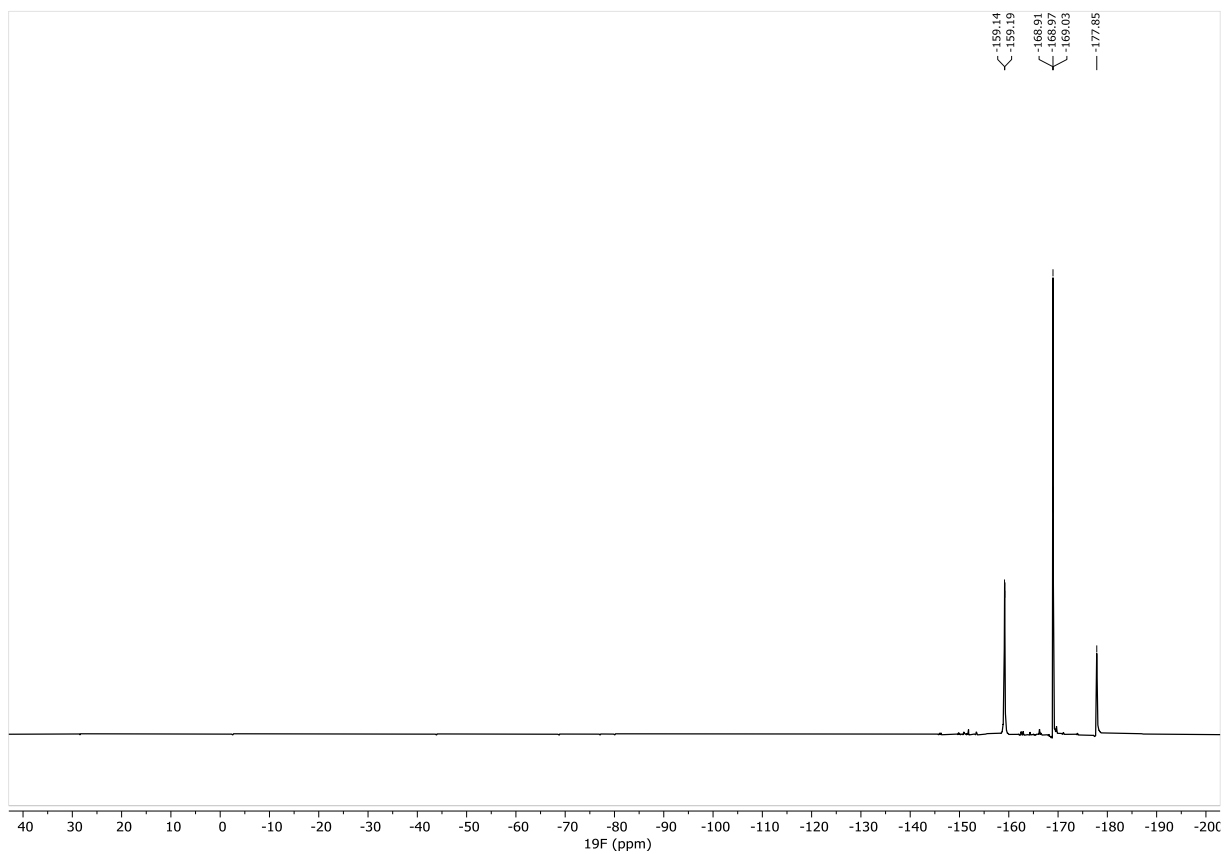


Abbildung 133: ^{19}F -NMR-Spektrum (376.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K) von $[(\text{thf})_3\text{Mg}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\text{Br})]$ **14**.

10.2 Kristallographische Daten

10 Anhang

| Substanz | (thf)₃Mg{N(C₆F₅)₂}(Br) 14 | [(Et₂O)₆Mg₆(NTol)₄Br₄] 18 | [(thf)₆Ca]2[Al(hmds)Me₃] |
|---|---|---|--|
| interne Identifikations-Nr. | F06870 | F07407 | F06821 |
| Formel | C ₂₄ H ₂₄ BrF ₁₀ MgNO ₃ | C ₅₂ H ₈₈ Br ₄ Mg ₆ N ₄ O ₆ | C ₄₂ H ₁₀₂ Al ₂ CaN ₂ O ₆ Si ₄ |
| Molare Masse [g/mol] | 668.66 | 1330.76 | 937.65 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Tetragonal | Monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | I -4(Nr, 82)) | P2/c |
| Dimensionen Einheitszelle | a= 18.5196(5) b = 7.7899 (2) c = 20.3082(5) α = 90 β = 115.022(1) γ = 90 | a=b=15.4479(3) c=14.3441(3) α = 90 β = 90 γ = 90 | a=26.9674(5) b=12.3269(2) c=19.4542(4) α = 90 β = 102.8690(10) γ = 90 |
| Volumen [Å ³] | 2654.81(12) | 3423.04(15) | 6304.6(2) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.673 | 1.291 | 0.988 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.671 | 2.449 | 0.239 |
| F(000) | 1344 | 1376 | 2072 |
| Kristallgröße | 0.102x0.088x0.052 | 0.092x0.088x0.072 | 0.104x0.102x0.082 |
| θ-Bereich Messung | 2.50 – 27.45 | 1.937 – 27.475 | 1.675 – 27.478 |
| Begrenzende Indizes | -24 ≤ h ≤ 24 -9 ≤ k ≤ 10 -26 ≤ l ≤ 26 | -20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 20 -18 ≤ l ≤ 18 | -34 ≤ h ≤ 34 -15 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 25 |
| Anz. det. Reflekt. | 20613 | 21918 | 41790 |
| Unabhängige Refl. | 6034 (R _{int} = 0.0357) | 3883 (R _{int} = 0.0404) | 14261 (R _{int} = 0.0383) |
| Vollständigkeit zu θ=27.45° | 99.7 | 99.9 | 98.8 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.745/0.6304 | 0.7456/0.5731 | 0.7456/0.6644 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 6034/0/367 | 3883/0/169 | 14261/0/548 |
| GOF von F ² | 1.084 | 1.076 | 1.206 |
| R-Indizes (I>2σ(I)) | R1 = 0.0352, wR2 = 0.0770 | R1 = 0.0245 wR2 = 0.0501 | R1=0.0929 wR2=0.2084 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1 = 0.0454, wR2 = 0.0815 | R1 = 0.0273 wR2 = 0.0511 | R1=0.0968 wR2 = 0.2100 |
| Größte Diff. Loch und Signal [eÅ ³] | 0.357/-0.369 | 0.308/-0.224 | 1.226/-0.390 |

10 Anhang

| Substanz | [(thf)₄Ca(2^tBuCarb)₂] 7 | [(thf)₄Ca(Ind)₂] 6 | [(thf)₃Ca(2^{CF}3Form)₂] 10 |
|---|---|---|---|
| interne Identifikations-Nr. | FO6987 | FO6989 | FO7162 |
| Formel | C ₆₃ H ₉₄ CaN ₂ O ₆ | C ₃₄ H ₄₄ CaN ₂ O ₄ | C ₄₆ H ₃₈ CaF ₂₄ N ₄ O ₃ |
| Molare Masse [g/mol]] | 1015.08 | 596.82 | 1190.88 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P-1 | P-1 | P21/n |
| Dimensionen Einheitszelle | a= 14.2657(4) | a=11.2467(4) | a=12.8784(2) |
| | b = 15.5677(5) | b=12.8673(5) | b=19.7786(3) |
| | c = 16.1221(5) | c=14.4785(6) | c=20.9244(3) |
| | α = 92.120(1) | α = 100.595(2) | α = 90 |
| | β = 109.861(1) | β = 105.702(2) | β = 94.060(1) |
| | γ = 114.811(2) | γ = 110.683(2) | γ = 90 |
| Volumen [Å ³] | 2988.29(16) | 1793.92(12) | 5316.42(14) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.128 | 1.105 | 1.488 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.154 | 0.211 | 0.245 |
| F(000) | 1108 | 644 | 2408 |
| Kristallgröße | 0.102x0.098x0.088 | 0.104x0.100x0.094 | 0.102x0.088x0.082 |
| θ-Bereich Messung | 2.216 – 27.484 | 1.537 – 27.484 | 1.802 – 27.483 |
| Begrenzende Indizes | -18 ≤ h ≤ 18 | -14 ≤ h ≤ 14 | -16 ≤ h ≤ 16 |
| | -19 ≤ k ≤ 20 | -16 ≤ k ≤ 16 | -24 ≤ k ≤ 25 |
| | -20 ≤ l ≤ 20 | -18 ≤ l ≤ 18 | -27 ≤ l ≤ 27 |
| Anz. det. Reflekt. | 37364 | 16927 | 51182 |
| Unabhängige Refl. | 13577 (R _{int} = 0.0370) | 8068 (R _{int} = 0.0429) | 12165 (R _{int} = 0.0471) |
| Vollständigkeit zu θ=27.45° | 99.3 | 98.3 | 99.9 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7456/0.6705 | 0.7456/0.6595 | 0.7456/0.6912 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 13577/10/671 | 8068/77/399 | 12165/78/786 |
| GOF von F ² | 1.074 | 1.362 | 1.059 |
| R-Indizes (I>2σ(I)) | R1 = 0.0671 | R1 = 0.1214 | R1 = 0.0725 |
| | wR2 = 0.1644 | wR2 = 0.3329 | wR2 = 0.1432 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1=0.0834 | R1 = 0.1633 | R1 = 0.0921 |
| | wR2 = 0.1769 | wR2 = 0.3745 | wR2 = 0.1541 |
| Größte Diff. Loch und Signal [eÅ ³] | 2.295/-0.413 | 0.967/-0.568 | 0.914/-0.622 |

10 Anhang

| Substanz | [(thf)₃Ca(2^FForm)₂] 9 | [(thf)₂Ca(DippForm)₂] 11 | [(thf)₂Ca(TIPSCp)₂] 47 |
|---|--|---|--|
| interne Identifikations-Nr. | FO6988 | FO7209 | FO6789 |
| Formel | C ₃₈ H ₃₈ CaF ₈ N ₄ O ₃ | C ₅₈ H ₈₆ CaN ₄ O ₂ | C ₃₆ H ₆₆ CaO ₂ Si ₂ |
| Molare Masse [g/mol]] | 790.80 | 911.38 | 627.15 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P-1 | C 2/c | P2 ₁ /n |
| Dimensionen Einheitszelle | a=11.0379(4) | a=23.8702(7) | a=13.5098(2) |
| | b=13.2198(4) | b=15.3873(4) | b=25.3948(5) |
| | c=13.9718(5) | c=19.0444(5) | c=11.8379(2) |
| | α=90.971(2) | α=90 | a=90 |
| | β=109.824(2) | β=115.295(1) | b=113.942(1) |
| Volumen [Å ³] | γ=103.209(2) | γ=90 | c=90 |
| | 1857.23(11) | 6324.3(3) | 3711.88(11) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.414 | 0.957 | 1.122 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.252 | 0.136 | 0.262 |
| F(000) | 820 | 1992 | 1384 |
| Kristallgröße | 0.108x0.102x0.078 | 0.092x0.088x0.082 | 0.102x0.100x0.068 |
| θ-Bereich Messung | 2.075-27.485 | 1.625 – 27.485 | 2.05 – 27.46 |
| Begrenzende Indizes | -14 ≤ h ≤ 14 | -30 ≤ h ≤ 30 | -17 ≤ h ≤ 17 |
| | -15 ≤ k ≤ 17 | -19 ≤ k ≤ 19 | -32 ≤ k ≤ 32 |
| | -18 ≤ l ≤ 18 | -24 ≤ l ≤ 24 | -15 ≤ l ≤ 15 |
| Anz. det. Reflekt. | 20425 | 43883 | 29218 |
| Unabhängige Refl. | 8395 (R _{int} = 0.0344) | 7239 (R _{int} = 0.0329) | 8477 (R _{int} = 0.0363) |
| Vollständigkeit zu θ=27.45° | 99.1 | 99.7 | 99.8 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7456 / 0.6396 | 0.7456 / 0.6714 | 0.7456 / 0.6928 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 8395/0/495 | 7239/3/298 | 8477/0/382 |
| GOF von F ² | 1.048 | 1.059 | 1.108 |
| R-Indizes (I>2σ(I)) | R1 = 0.0489 | R1 = 0.0682 | R1=0.0378 |
| | wR2 = 0.1047 | wR2 = 0.1974 | wR2 = 0.0800 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1 = 0.0638 | R1 = 0.0828 | R1=0.0459 |
| | wR2 = 0.1133 | wR2 = 0.2113 | wR2 = 0.0837 |
| Größte Diff. Loch und Signal [eÅ ³] | 0.433/-0.319 | 0.47 / -0.365 | 0.394 / -0.296 |

10 Anhang

| Substanz | $[(\text{thf})_2\text{Ba}(\text{}^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})_2]$ 48 | $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}(\text{}^{2\text{TBDMS}}\text{Cp})(\text{Br})]_2$ 45 | $[(\text{thf})_2\text{Mg}(\text{HNAr}^*)(\text{Bu})]$ 33 |
|---|--|--|--|
| interne Identifikations-Nr. | F07031 | F07533 | F07475 |
| Formel | $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{BaO}_2\text{Si}_4$ | $\text{C}_{42}\text{H}_{86}\text{Br}_2\text{Mg}_2\text{O}_2\text{Si}_4$ | $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{MgNO}_2$ |
| Molare Masse [g/mol] | 868.77 | 943.90 | 664.19 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P -1 | P -1 | C2/c |
| Dimensionen Einheitszelle | a=11.2405(4) | a=11.8667(5) | a=27.9665(5) |
| | b=11.7249(4) | b=13.4794(4) | b=17.3376(4) |
| | c=19.7033(8) | c=17.1351(7) | c=18.9540(5) |
| | $\alpha=104.793(2)$ | $\alpha=93.008(1)$ | a=90 |
| | $\beta=96.578(2)$ | $\beta=100.656(1)$ | b=124.620(1) |
| Volumen [\AA^3] | $\gamma=91.535(2)$ | $\gamma=96.250(2)$ | c=90 |
| | 2489.92(16) | 2670.18(18) | 7563.0(3) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.159 | 1.174 | 1.167 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.923 | 1.661 | 0.085 |
| F(000) | 924 | 1008 | 2864 |
| Kristallgröße | 0.064x0.062x0.058 | 0.094x0.092x0.074 | 0.102 x 0.082 x 0.078 |
| θ -Bereich Messung | 1.799 – 27.484 | 1.876 – 27.483 | 1.470 – 25.678 |
| Begrenzende Indizes | -14 ≤ h ≤ 14 | -15 ≤ h ≤ 15 | -34 ≤ h ≤ 33 |
| | -15 ≤ k ≤ 14 | -17 ≤ k ≤ 17 | -21 ≤ k ≤ 21 |
| | -25 ≤ l ≤ 25 | -22 ≤ l ≤ 22 | -23 ≤ l ≤ 23 |
| Anz. det. Reflekt. | 25154 | 31098 | 36144 |
| Unabhängige Refl. | 11058 ($R_{\text{int}} = 0.0348$) | 12063 ($R_{\text{int}} = 0.0446$) | 7165 ($R_{\text{int}} = 0.0464$) |
| Vollständigkeit zu $\theta=27.45^\circ$ | 98.8 | 99.0 | 99.9 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7455 / 0.6594 | 0.7456 / 0.6313 | 0.7456 / 0.6796 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 11058/0/472 | 12063/0/493 | 7165/96/492 |
| GOF von F ² | 1.069 | 1.087 | 1.050 |
| R-Indizes ($l > 2\sigma(I)$) | R1 = 0.0524 | R1 = 0.0548 | R1 = 0.0880 |
| | wR2 = 0.0996 | wR2 = 0.0968 | wR2 = 0.2198 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1 = 0.0682 | R1 = 0.0852 | R1=0.1133 |
| | wR2 = 0.1076 | wR2 = 0.1096 | wR2=0.2406 |
| Größte Diff. Loch und Signal [$\text{e}\text{\AA}^3$] | 2.278 / -1.019 | 0.541 / -0.468 | 1.770/-0.635 |

10 Anhang

| Substanz | [(thf) ₂ Mg(HNAr*)(Ph)] 32 | [(thf) ₂ Mg(HNAr*) ₂] 31 | [(thf) ₃ Ca(HNAr*) ₂] 28 |
|---|---|---|--|
| interne Identifikations-Nr. | F07505 | F07392 | F07268 |
| Formel | C ₄₇ H ₄₉ MgNO ₂ | C ₇₄ H ₇₂ MgN ₂ O ₂ x C ₄ H ₈ O | C ₇₈ H ₈₀ CaN ₂ O ₃ x 2C ₄ H ₈ O |
| Molare Masse [g/mol]] | 684.18 | 1117.75 | 1277.72 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Orthorhomisch |
| Raumgruppe | C2/c | P -1 | Fdd2 |
| Dimensionen Einheitszelle | a=28.1647(5) | a=11.6149(2) | a=30.1857(5) |
| | b=17.8406(4) | b=11.8127(3) | b=34.5680(5) |
| | c=18.1355(3) | c=23.2496(5) | c=13.7013(2) |
| | α=90 | α=103.213(1) | a=90 |
| | β=124.063(1) | β=95.942(1) | b=90 |
| | γ=90 | γ=93.433(1) | c=90 |
| Volumen [Å ³] | 7549.1(3) | 3077.27(12) | 14296.7(4) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.204 | 1.206 | 1.187 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.087 | 0.081 | 0.142 |
| F(000) | 2928 | 1196 | 5488 |
| Kristallgröße | 0.102x0.092x0.088 | 0.102x0.092x0.088 | 0.092x0.090x0.082 |
| θ-Bereich Messung | 2.283 – 27.484 | 1.769-26.372 | 1.735-27.483 |
| Begrenzende Indizes | -36 ≤ h ≤ 29 | -14 ≤ h ≤ 14 | -39 ≤ h ≤ 39 |
| | -23 ≤ k ≤ 22 | -14 ≤ k ≤ 14 | -44 ≤ k ≤ 44 |
| | -23 ≤ l ≤ 23 | -29 ≤ l ≤ 29 | -17 ≤ l ≤ 17 |
| Anz. det. Reflekt. | 21851 | 33576 | 45739 |
| Unabhängige Refl. | 8616 (R _{int} = 0.0480) | 12477 (R _{int} = 0.0484) | 8180(R _{int} = 0.0473) |
| Vollständigkeit zu θ=27.45° | 99.6 | 99.1 | 100 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7456/0.6895 | 0.7456/0.6305 | 0.7391/0.6954 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 8616/0/465 | 12477/0/767 | 8180/1/430 |
| GOF von F ² | 1.089 | 1.087 | 1.078 |
| R-Indizes (I>2σ(I)) | R1=0.0651 wR2=0.1264 | R1 = 0.0956 wR2 = 0.2448 | R1=0.0454 wR2=0.0859 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1=0.0917 wR2=0.1400 | R1 = 0.1171 wR2 = 0.2582 | R1=0.0532 wR2=0.0897 |
| Größte Diff. Loch und Signal [eÅ ³] | 0.658/-0.333 | 0.703/-0.432 | 0.223/-0.218 |

10 Anhang

| Substanz | $[(\text{thf})_3\text{Ca}(\text{HNAr}^{**})_2]_2$ 34 | $[(\text{thf})_3\text{Sr}(\text{HNAr}^*)]_2$ 29 | $[(\text{thf})_3\text{Ba}(\text{HNAr}^*)]_2$ 30 |
|---|--|---|--|
| interne Identifikations-Nr. | F07406 | F07542 | F07374 |
| Formel | $\text{C}_{102}\text{H}_{96}\text{CaN}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sr}_2$ | $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{Ba}_2\text{N}_2\text{O}_4 \times 2\text{C}_7\text{H}_8$ |
| Molare Masse [g/mol]] | 1437.88 | 1338.76 | 1622.47 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | Triklin | Triklin |
| Raumgruppe | C 2/c | P -1 | P -1 |
| Dimensionen Einheitszelle | a=24.2366(4) | a=11.4529(4) | a=11.4133(3) |
| | b=13.5334(2) | b=12.3964(3) | b=12.6652(3) |
| | c=26.1403(4) | c=14.2573(4) | c=14.4790(3) |
| | $\alpha=90$ | $\alpha=76.074(2)$ | a=73.278(1) |
| | $\beta=90.428(1)$ | $\beta=83.267(1)$ | b=82.423(1) |
| | $\gamma=90$ | $\gamma=82.325(2)$ | c=81.815(1) |
| Volumen [\AA^3] | 8573.9(2) | 1939.45(10) | 1974.90(8) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.114 | 1.146 | 1.364 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.124 | 1.421 | 1.045 |
| F(000) | 3064 | 700 | 836 |
| Kristallgröße | 0.102x0.088x0.082 | 0.102x0.092x0.080 | 0.082x0.068x0.060 |
| θ -Bereich Messung | 1.723-27.483 | 1.703-27.485 | 1.475-27.478 |
| Begrenzende Indizes | $-31 \leq h \leq 31$ | $-14 \leq h \leq 14$ | $-14 \leq h \leq 12$ |
| | $-17 \leq k \leq 17$ | $-15 \leq k \leq 16$ | $-16 \leq k \leq 14$ |
| | $-33 \leq l \leq 33$ | $-18 \leq l \leq 18$ | $-18 \leq l \leq 18$ |
| Anz. det. Reflekt. | 52098 | 23046 | 10609 |
| Unabhängige Refl. | 9817 ($R_{\text{int}} = 0.0375$) | 8773 ($R_{\text{int}}=0.04492$) | 8414 ($R_{\text{int}} = 0.0252$) |
| Vollständigkeit zu $\theta=27.45^\circ$ | 99.8 | 99.1 | 96.5 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7456/0.7122 | 0.7456/0.6625 | 0.7456/0.6719 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 9817/0/492 | 8773/0/425 | 8414/13/468 |
| GOF von F ² | 1.072 | 1.033 | 1.083 |
| R-Indizes ($I > 2\sigma(I)$) | R1 = 0.0653 wR2 = 0.1694 | R1=0.0696 wR2 = 0.1287 | R1=0.0454 wR2=0.0966 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1 = 0.0821 wR2 = 0.1832 | R1 = 0.0955 wR2 = 0.1410 | R1=0.0497 wR2=0.1005 |
| Größte Diff. Loch und Signal [$\text{e}\text{\AA}^3$] | 0.693/-0.375 | 1.770/-0.447 | 1.208/-0.674 |

10 Anhang

| Substanz | [(thf)₂Mg(HNC₆H₂(Ph)₃)₂] 35 | [(thf)₂Ca(HNC₆H₂(Ph)₃)₂] 36 | [(thf)₂Sr(HNC₆H₂(Ph)₃)₂] 37 |
|---|---|---|---|
| interne Identifikations-Nr. | F07373 | F07160 | F07375 |
| Formel | C ₅₆ H ₅₂ MgN ₂ O ₂ x C ₄ H ₈ O | C ₅₆ H ₅₂ CaN ₂ O ₂ | C ₆₀ H ₆₀ N ₂ O ₃ Sr |
| Molare Masse [g/mol] | 881.41 | 825.07 | 944.72 |
| Temperatur [K] | 133(2) | 133(2) | 133(2) |
| Wellenlänge | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Triklin |
| Raumgruppe | P 21/c | P -a | P -1 |
| Dimensionen Einheitszelle | a=21.285(5) | a=9.7673(3) | a=11.8826(2) |
| | b=10.8549(2) | b=11.2864(4) | b=20.3808(4) |
| | c=21.1559(4) | c=11.3300(3) | c=23.1208(4) |
| | α=90 | α=62.604(2) | α=66.247(1) |
| | β=103.708(1) | β=82.371(2) | β=78.218(1) |
| | γ=90 | γ=86.915(1) | χ=84.243(1) |
| Volumen [Å ³] | 4825.40(17) | 1099.06(6) | 5016.01(16) |
| Dichte [g/cm ³] | 1.213 | 1.247 | 1.251 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.085 | 0.188 | 1.122 |
| F(000) | 1880 | 438 | 1984 |
| Kristallgröße | 0.102x0.088x0.080 | 0.104x0.100x0.088 | 0.092x0.084x0.078 |
| θ-Bereich Messung | 1.982-27.484 | 2.032-27.484 | 1.751-27.484 |
| Begrenzende Indizes | -27 ≤ h ≤ 28 | -12 ≤ h ≤ 12 | -15 ≤ h ≤ 14 |
| | -13 ≤ k ≤ 14 | -14 ≤ k ≤ 14 | -16 ≤ k ≤ 26 |
| | -23 ≤ l ≤ 27 | -14 ≤ l ≤ 14 | -27 ≤ l ≤ 30 |
| Anz. det. Reflekt. | 28122 | 13616 | 59383 |
| Unabhängige Refl. | 10982 (R _{int} = 0.0562) | 4987 (R _{int} = 0.0448) | 22603 (R _{int} = 0.0441) |
| Vollständigkeit zu θ=27.45° | 99.6 | 99.5 | 99.0 |
| Absorptionskorrektur | semi-empirisch | semi-empirisch | semi-empirisch |
| Max. & min. Transmission | 0.7456/0.6592 | 0.7456/0.6891 | 0.7456/0.6564 |
| Daten/Beschränkungen/Parameter | 10982/0/613 | 4987/0/291 | 22603/24/1233 |
| GOF von F ² | 1.075 | 1.055 | 1.087 |
| R-Indizes (I>2σ(I)) | R1 = 0.0667 | R1=0.0698 | R1=0.09002 |
| | wR2 = 0.1350 | wR2=0.1487 | wR2=0.2093 |
| R-Indizes (alle Daten) | R1 = 0.0967 | R1=0.0892 | R1=0.1330 |
| | wR2 = 0.1505 | wR2=0.1617 | wR2=0.2358 |
| Größte Diff. Loch und Signal [eÅ ³] | 0.366/-0.336 | 0.381/-0.589 | 2.276/-1.086 |

10.3 Auswertung EXSY-NMR

Tabelle 19: EXSY-Auswertung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2] \mathbf{3}/[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2] \mathbf{47}$ 2:1.

| Temperatur | Mischzeit ms | I(AA) | I(BB) | I(AB) | I(BA) | X(A) | X(B) | r | k | Mittelwert | Abw |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------------|------|
| 293 | 0,3 | 1 | 0,34 | 0,03 | 0,06 | 0,65 | 0,35 | 13,45 | 0,50 | | |
| 293 | 0,5 | 1 | 0,33 | 0,09 | 0,08 | 0,65 | 0,35 | 6,85 | 0,59 | 0,55 | 0,03 |
| 293 | 0,7 | 1 | 0,31 | 0,10 | 0,12 | 0,65 | 0,35 | 5,22 | 0,55 | | |
| 298 | 0,5 | 1 | 0,30 | 0,14 | 0,11 | 0,65 | 0,35 | 4,68 | 0,87 | | |
| 298 | 0,7 | 1 | 0,28 | 0,18 | 0,16 | 0,65 | 0,35 | 3,33 | 0,88 | 0,87 | 0,01 |
| 298 | 0,3 | 1 | 0,32 | 0,09 | 0,06 | 0,65 | 0,35 | 7,73 | 0,87 | | |
| 303 | 0,3 | 1 | 0,30 | 0,13 | 0,12 | 0,65 | 0,35 | 4,60 | 1,47 | | |
| 303 | 0,5 | 1 | 0,26 | 0,16 | 0,20 | 0,65 | 0,35 | 3,12 | 1,33 | 1,39 | 0,06 |
| 303 | 0,7 | 1 | 0,24 | 0,23 | 0,25 | 0,65 | 0,35 | 2,26 | 1,36 | | |
| 308 | 0,3 | 1 | 0,27 | 0,19 | 0,16 | 0,65 | 0,35 | 3,19 | 2,16 | | |
| 308 | 0,5 | 1 | 0,22 | 0,26 | 0,24 | 0,65 | 0,35 | 2,12 | 2,05 | 2,04 | 0,09 |
| 308 | 0,7 | 1 | 0,19 | 0,31 | 0,29 | 0,65 | 0,35 | 1,72 | 1,89 | | |
| 313 | 0,3 | 1 | 0,23 | 0,25 | 0,24 | 0,65 | 0,35 | 2,17 | 3,33 | | |
| 313 | 0,5 | 1 | 0,19 | 0,33 | 0,29 | 0,65 | 0,35 | 1,65 | 2,80 | 2,86 | 0,31 |
| 313 | 0,7 | 1 | 0,16 | 0,36 | 0,33 | 0,65 | 0,35 | 1,44 | 2,45 | | |
| 318 | 0,3 | 1 | 0,18 | 0,32 | 0,30 | 0,65 | 0,35 | 1,64 | 4,73 | | |
| 318 | 0,5 | 1 | 0,15 | 0,35 | 0,33 | 0,65 | 0,35 | 1,43 | 3,46 | 3,68 | 0,70 |
| 318 | 0,7 | 1 | 0,14 | 0,38 | 0,35 | 0,65 | 0,35 | 1,31 | 2,85 | | |

10 Anhang

Tabelle 20: EXSY-Auswertung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2] \mathbf{3}/[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPS}\text{Cp})_2] \mathbf{47}$ (1:1).

| Temperatur | Mischzeit ms | I(AA) | I(BB) | I(AB) | I(BA) | X(A) | X(B) | r | k | Mittelwert | Abw |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------------|------|
| 303 | 0,5 | 1 | 0,68 | 0,03 | 0,01 | 0,58 | 0,34 | 33,64 | 0,12 | | |
| 303 | 0,7 | 1 | 0,64 | 0,02 | 0,02 | 0,58 | 0,34 | 32,83 | 0,09 | 0,10 | 0,01 |
| 303 | 0,9 | 1 | 0,65 | 0,03 | 0,03 | 0,58 | 0,34 | 24,01 | 0,09 | | |
| 308 | 0,5 | 1 | 0,7 | 0,04 | 0,01 | 0,60 | 0,40 | 32,73 | 0,12 | | |
| 308 | 0,7 | 1 | 0,65 | 0,05 | 0,04 | 0,60 | 0,40 | 17,63 | 0,16 | 0,13 | 0,02 |
| 308 | 0,9 | 1 | 0,64 | 0,04 | 0,03 | 0,60 | 0,40 | 22,54 | 0,10 | | |
| 313 | 0,5 | 1 | 0,67 | 0,05 | 0,04 | 0,60 | 0,40 | 17,85 | 0,22 | | |
| 313 | 0,7 | 1 | 0,64 | 0,07 | 0,07 | 0,60 | 0,40 | 11,25 | 0,25 | 0,22 | 0,03 |
| 313 | 0,9 | 1 | 0,64 | 0,06 | 0,06 | 0,60 | 0,40 | 13,14 | 0,17 | | |
| 318 | 0,5 | 1 | 0,67 | 0,08 | 0,06 | 0,60 | 0,40 | 11,46 | 0,35 | | |
| 318 | 0,4 | 1 | 0,67 | 0,07 | 0,05 | 0,60 | 0,40 | 13,38 | 0,37 | 0,38 | 0,02 |
| 318 | 0,7 | 1 | 0,63 | 0,11 | 0,11 | 0,60 | 0,40 | 7,10 | 0,40 | | |
| 323 | 0,5 | 1 | 0,66 | 0,12 | 0,10 | 0,60 | 0,40 | 7,24 | 0,56 | | |
| 323 | 0,4 | 1 | 0,66 | 0,09 | 0,08 | 0,60 | 0,40 | 9,37 | 0,54 | 0,56 | 0,01 |
| 323 | 0,3 | 1 | 0,67 | 0,08 | 0,06 | 0,60 | 0,40 | 11,46 | 0,58 | | |
| 323 | 0,7 | 1 | 0,62 | 0,15 | 0,15 | 0,60 | 0,40 | 5,17 | 0,56 | | |

10 Anhang

Tabelle 21: EXSY-Auswertung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2] \mathbf{3}/[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPS-Cp})_2] \mathbf{47}$ (1:2).

| Temperatur | Mischzeit ms | I(AA) | I(BB) | I(AB) | I(BA) | X(A) | X(B) | r | k | Mittelwert | Abw |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------------|------|
| 303 | 0,5 | 1 | 0,42 | 0,03 | 0,01 | 0,69 | 0,31 | 30,10 | 0,13 | | |
| 303 | 0,7 | 1 | 0,38 | 0,03 | 0,03 | 0,69 | 0,31 | 19,45 | 0,15 | 0,14 | 0,01 |
| 303 | 0,9 | 1 | 0,38 | 0,04 | 0,04 | 0,69 | 0,31 | 14,55 | 0,15 | | |
| 308 | 0,5 | 1 | 0,41 | 0,05 | 0,02 | 0,69 | 0,31 | 17,02 | 0,24 | | |
| 308 | 0,7 | 1 | 0,37 | 0,06 | 0,05 | 0,69 | 0,31 | 10,46 | 0,27 | 0,22 | 0,04 |
| 308 | 0,9 | 1 | 0,37 | 0,04 | 0,04 | 0,69 | 0,31 | 14,44 | 0,15 | | |
| 313 | 0,5 | 1 | 0,4 | 0,07 | 0,04 | 0,71 | 0,29 | 10,40 | 0,39 | | |
| 313 | 0,7 | 1 | 0,36 | 0,08 | 0,08 | 0,71 | 0,29 | 6,89 | 0,42 | 0,39 | 0,02 |
| 313 | 0,9 | 1 | 0,34 | 0,09 | 0,09 | 0,71 | 0,29 | 6,01 | 0,37 | | |
| 318 | 0,5 | 1 | 0,39 | 0,1 | 0,07 | 0,69 | 0,31 | 6,81 | 0,59 | | |
| 318 | 0,4 | 1 | 0,39 | 0,08 | 0,05 | 0,69 | 0,31 | 8,95 | 0,56 | 0,60 | 0,03 |
| 318 | 0,7 | 1 | 0,35 | 0,12 | 0,13 | 0,69 | 0,31 | 4,44 | 0,65 | | |
| 323 | 0,5 | 1 | 0,36 | 0,14 | 0,12 | 0,69 | 0,31 | 4,30 | 0,95 | | |
| 323 | 0,4 | 1 | 0,38 | 0,12 | 0,09 | 0,69 | 0,31 | 5,44 | 0,93 | 0,93 | 0,03 |
| 323 | 0,3 | 1 | 0,38 | 0,09 | 0,06 | 0,69 | 0,31 | 7,68 | 0,87 | | |
| 323 | 0,7 | 1 | 0,33 | 0,17 | 0,18 | 0,69 | 0,31 | 3,08 | 0,96 | | |

10 Anhang

Tabelle 22: EXSY-Auswertung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2] \mathbf{3}/[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPS}\text{Cp})_2] \mathbf{47}$ 1:1 in Tol.

| Temperatur | Mischzeit ms | I(AA) | I(BB) | I(AB) | I(BA) | X(A) | X(B) | r | k | Mittelwert | Abw |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|------------|------|
| 303 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,02 | 0,01 | 0,78 | 0,22 | 28,04 | 0,14 | | |
| 303 | 0,7 | 1 | 0,25 | 0,018 | 0,016 | 0,78 | 0,22 | 24,70 | 0,12 | 0,12 | 0,01 |
| 303 | 0,9 | 1 | 0,25 | 0,02 | 0,02 | 0,78 | 0,22 | 20,95 | 0,11 | | |
| 308 | 0,5 | 1 | 0,24 | 0,03 | 0,02 | 0,79 | 0,21 | 16,02 | 0,25 | | |
| 308 | 0,7 | 1 | 0,23 | 0,032 | 0,028 | 0,79 | 0,21 | 13,18 | 0,22 | 0,20 | 0,04 |
| 308 | 0,9 | 1 | 0,24 | 0,025 | 0,023 | 0,79 | 0,21 | 16,70 | 0,13 | | |
| 313 | 0,5 | 1 | 0,22 | 0,04 | 0,03 | 0,80 | 0,20 | 10,79 | 0,37 | | |
| 313 | 0,7 | 1 | 0,22 | 0,043 | 0,044 | 0,80 | 0,20 | 8,61 | 0,33 | 0,30 | 0,06 |
| 313 | 0,9 | 1 | 0,22 | 0,04 | 0,03 | 0,80 | 0,20 | 10,79 | 0,21 | | |
| 318 | 0,5 | 1 | 0,2 | 0,06 | 0,04 | 0,80 | 0,20 | 7,32 | 0,55 | | |
| 318 | 0,7 | 1 | 0,2 | 0,06 | 0,06 | 0,80 | 0,20 | 6,04 | 0,48 | 0,44 | 0,09 |
| 318 | 0,9 | 1 | 0,21 | 0,05 | 0,05 | 0,80 | 0,20 | 7,38 | 0,30 | | |
| 323 | 0,5 | 1 | 0,19 | 0,07 | 0,05 | 0,81 | 0,19 | 5,78 | 0,70 | | |
| 323 | 0,4 | 1 | 0,2 | 0,06 | 0,05 | 0,81 | 0,19 | 6,40 | 0,79 | 0,73 | 0,03 |
| 323 | 0,3 | 1 | 0,21 | 0,05 | 0,03 | 0,81 | 0,19 | 9,02 | 0,74 | | |
| 323 | 0,7 | 1 | 0,17 | 0,08 | 0,08 | 0,81 | 0,19 | 4,16 | 0,70 | | |

10 Anhang

Tabelle 23: EXSY-Auswertung $[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{hmds})_2] \mathbf{3}/[(\text{thf})_2\text{Ca}(\text{TIPSCp})_2] \mathbf{47}$ 1:1 in Cyclohexan.

| Temperatur | Mischzeit ms | I(AA) | I(BB) | I(AB) | I(BA) | X(A) | X(B) | r | k | Mittelwert | Abw |
|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 303 | 0,5 | 1 | 0,3 | 0,03 | 0,027 | 0,76247031 | 0,23752969 | 16,2466927 | 0,24651558 | | |
| 303 | 0,7 | 1 | 0,3 | 0,043 | 0,04 | 0,76247031 | 0,23752969 | 11,0710464 | 0,25877873 | 0,24631182 | 0,00844712 |
| 303 | 0,9 | 1 | 0,288 | 0,055 | 0,04 | 0,76247031 | 0,23752969 | 9,54628266 | 0,23364115 | | |
| 308 | 0,5 | 1 | 0,27 | 0,043 | 0,043 | 0,76247031 | 0,23752969 | 10,4225238 | 0,38496841 | | |
| 308 | 0,7 | 1 | 0,26 | 0,076 | 0,076 | 0,76247031 | 0,23752969 | 5,72964168 | 0,50381779 | 0,39709691 | 0,07114726 |
| 308 | 0,9 | 1 | 0,27 | 0,06 | 0,06 | 0,76247031 | 0,23752969 | 7,39139928 | 0,30250451 | | |
| 313 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,06 | 0,06 | 0,76905312 | 0,23094688 | 7,11087584 | 0,5662715 | | |
| 313 | 0,7 | 1 | 0,23 | 0,1 | 0,1 | 0,76905312 | 0,23094688 | 4,07965801 | 0,71489341 | 0,57473666 | 0,09343783 |
| 313 | 0,9 | 1 | 0,24 | 0,08 | 0,084 | 0,76905312 | 0,23094688 | 5,08207389 | 0,44304508 | | |
| 318 | 0,5 | 1 | 0,22 | 0,08 | 0,08 | 0,77777778 | 0,22222222 | 4,96296296 | 0,81715106 | | |
| 318 | 0,7 | 1 | 0,199 | 0,13 | 0,13 | 0,77777778 | 0,22222222 | 2,87958215 | 1,03525423 | 0,83557442 | 0,13311988 |
| 318 | 0,9 | 1 | 0,21 | 0,11 | 0,11 | 0,77777778 | 0,22222222 | 3,49382716 | 0,65431797 | | |

11 Liste wissenschaftlicher Veröffentlichungen

- 1) S. Krieck, P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12562-12569.
- 2) M. Al-Shabatat, P. Schüler, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *ZAAC*, **2018**, *644* (21), 1274-1279.
- 3) S. Krieck, P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57* (21), 13937-13943.
- 4) S. Krieck, P. Schüler, J. Peschel, H. Görls, Matthias Westerhausen, *Synthesis*, **2019**, *51* (05), 115-1122.
- 5) P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, S. Krieck, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 8966-8975.
- 6) B. E. Fener, P. Schüler, N. Überschaar, P. Bellstedt, H. Görls, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (32), 7235-7243.
- 7) Y. Zi, M. Lange, P. Schüler, S. Krieck, M. Westerhausen, I. Vilotijevic, *Synthesis* **2020**, *31*, 575-580.
- 8) S. Dongmo, S. Zaubitzer, P. Schüler, S. Krieck, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Westerhausen, M. Marinaro *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3530-3538.
- 9) A. Rösch, S. Schreiner, P. Schüler, H. Görls, R. Kretschmer, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13072-13082.
- 10) P. Schüler, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15508.
- 11) S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. Van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, *Energy Techn.* **2022**, accepted.
- 12) F. Gruschwitz, F. Hausig, P. Schüler, J. Kimmig, D. Pretzel, U. S. Schubert, S. Catrouillet, J. Brendel, *Chem. Mat.* **2022**, *34*, 5, 2206-2217.
- 13) P. Schüler, S. Sengupta, S. Zaubitzer, F. Fiesinger, S. Dongmo, H. Görls, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. v. d. Borg, D. Gaissmaier, S. Krieck, M. Marinaro, T. Jacob, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *17*, e202200149.
- 14) P. Schüler, S. Krieck, H. Görls, P. Liebing, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 8461-8471.

12 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen für die gewährte wissenschaftliche Freiheit, die fortwährende Förderung, die zahlreichen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Robert Kretschmer danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Herr Prof. Dr. Carsten Strohmann danke ich für die Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Dr. Helmar Görls danke ich für die Anfertigung zahlreicher Einkristallröntgenstrukturanalysen, ohne sein Engagement und Geschick wären viele Studien dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Dr. Peter Bellstedt, Herrn Leon Lange, Frau Bärbel Rambach, Frau Rica Patschke und Frau Friederike Pielenz möchte ich für die Messung zahlreicher NMR-Spektren danken.

M. Sc. Benjamin E. Fener und M. Sc. Simon Sengupta bin ich für die mentale Unterstützung, die anregenden Gespräche, die Unterstützung im Laboralltag sowie für die familiäre Arbeitsatmosphäre zu großem Dank verpflichtet. Meinen Forschungspraktikanten Jan Peschel, Simon Sengupta, Florian Walter, Lennart Skodda und Timo Schütt danke ich für die produktive Zusammenarbeit und die Zuarbeit.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Westerhausen gilt mein großer Dank für die stets gute Arbeitsatmosphäre. Herr Dr. Sven Kriek danke ich für die fortwährende Unterstützung.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt danke ich für die finanzielle und ideelle Unterstützung, ohne die das Promotionsprojekt nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die fortwährende Unterstützung in allen Lebensbereichen.

13 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt und durch meine Unterschrift, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt worden ist. Inhalte und Passagen, die aus fremden Quellen stammen und direkt oder indirekt übernommen worden sind, wurden als solche kenntlich gemacht.

Ferner versichere ich, dass ich keine andere, außer der im Literaturverzeichnis angegebenen Literatur verwendet habe. Diese Versicherung bezieht sich sowohl auf Textinhalte sowie alle enthaltenden Abbildungen und Schemata.

Jena, den 14.07.2022