Neue kovalent und ionogen aufgebaute Alkinylderivate mit Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

# Marcus Schiefer

aus Hamburg

Göttingen 2002

Referent: Korreferent: Tag der mündlichen Prüfung: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky Prof. Dr. J. Magull 31.10.2002

meinen Eltern und Alexandra

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von September 1999 bis Juli 2002 unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität zu Göttingen angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

#### Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. W. Roesky

danke ich sehr herzlich für die anregenden und offenen Diskussionen, sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit und den vielen gewährten Freiheiten. All das war die Basis für eine stets motivierende Arbeitsatmosphäre.

Bei den Damen und Herren der Spektroskopie- und Serviceabteilungen sowie allen weiteren Institutsangehörigen bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft. Für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen danke ich besonders T. Labahn, D. Vidovic, A.- C. Schlicker, sowie H.- G. Schmidt und Dr. M. Noltemeyer für ihr großes Engagement. Herrn J. Schimkowiak und Herrn M. Schlote danke ich für die Bereitstellung der Chemikalien und des Materials.

Meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts danke ich für das gute Arbeitsklima und die guten Kooperationen. Besonders freundschaftlicher Dank gebührt H. Hatop, C. Cui, D. Nelke, J. Janssen, T. Blunck, A. Stasch, M. Gorol, P. Lobinger und B. Kracke. Für die seelische Unterstützung danke ich Sören und Chrischi.

Mein herzlicher Dank gilt J. Janssen, Chrischi, T. Blunck und Dr. M. Witt und allen anderen Helfern für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie, meinen Eltern sowie Alexandra, für die liebevolle Unterstützung und Zuwendung, die weit über materielle Unterstützung hinausging und die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit erst ermöglichte.

# Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent(e)
ATI	aminotroponiminates
ax	axial
ber.	berechnet
br	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	substituiertes Cyclopentadienyl
d	Tag(e)
δ	chemische Verschiebung
d. h.	das heißt
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Ø	durchschnittlich
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
FAB	Fast-Atom-Bombardement
exc.	Überschuss
gef.	gefunden
°(C)	Grad (Celsius)
h	Stunde(n)
НО	Hybrid- Orbital
HSAB	principle of hard and soft acids and bases
Hz	Hertz
η	Haptizität
<i>i</i> Bu	iso-Butyl
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante (in Hz)

K	Kelvin
Kap.	Kapitel
М	molar
М	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MS	Massenspektrum
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
μ	verbrückt
NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
ру	Pyridin
pz	Pyrazolat
R	$2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)$ (wenn nicht anders definiert)
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
tmp	Tetramethylpyridin
TMS	Tetramethylsilan
TMSCl	Trimethylchlorsilan
Ζ	Zahl der Moleküle in der Elementarzelle des betreffenden Kristalls
Zersp.	Zersetzungspunkt

1.	Einleitung	1
1.1.	Aufgabenstellung	5
2.	Theoretischer Teil	6
2.1.	Darstellung eines Aminoalanats und dessen Umsetzung mit THF	6
2.1.1.	Darstellung von [Li · Et <sub>2</sub> O (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )AlH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (1)	6
2.1.2.	Darstellung von $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlOC_4H_9]_2$ (2)	7
2.2.	Umsetzung von Alkinyl-substituierten Titano- bzw. Zirconocen-	
	Komplexen mit reaktiven Aluminiumverbindungen	9
2.2.1.	Reaktion von reaktiven Aluminiumverbindungen mit $Cp_2Ti(C\equiv CR)_2$	
	(R = Ph, tBu, TMS)	9
2.2.2.	Reaktionen reaktiver Aluminiumverbindungen mit $Cp_2Zr(C=CPh)_2$ und	
	$Cp^*_2Zr(C=CPh)_2$	10
2.3.	Darstellung einer neuen Klasse von Aluminium-Verbindungen des	
	Typs [RAl(C=CR) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> M <sup>+</sup> mit drei terminalen Ethinyl-Gruppen und	
	deren Interaktion mit Alkalimetall-Kationen	11
2.3.1.	Einleitung	11
2.3.2.	Darstellung von $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$ (3)	12
2.3.3.	Darstellung von [K · THF (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Al(C=CPh) <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (4) und	
	von [Na · THF (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Al(C≡CPh) <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	14
2.3.4.	Darstellung von	
	$[\text{Li} \cdot \text{Dioxan} (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CPh})_3)]_2 \cdot 2 \text{ Dioxan} (6)$	19
2.3.5.	Diskussion der Verbindungen 4, 5 und 6.	20
2.4.	Darstellung einer neuen Klasse von Verbindungen der 13. Gruppe	
	des Periodensystems mit drei terminalen Trimethylsilylethinyl-	
	Liganden des Typs [RM(C=CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	21
2.4.1.	Darstellung von (7)	
	$[\text{Li} \cdot 2 \text{ Dioxan} (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_3)] \cdot 0.75 \text{ Dioxan}$	21

Ι

2.4.2.	Versuche zur Darstellung von RAl(C≡CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	$(R = 2, 6 - i Pr_2 C_6 H_3 N(SiMe_3))$	23
2.4.3.	Darstellung von [Li · Et <sub>2</sub> O (2,6- $i$ Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )GaCl <sub>3</sub> )] (8)	25
2.4.4.	Darstellung von $[(Li)_2 \cdot (Dioxan)_7]_{0.5}$	
	$[2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)Ga(C=CSiMe_3)_3] \cdot 1.5 \text{ Dioxan } (9)$	26
2.4.5.	Darstellung von	
	$[(Li)_2 \cdot (Dioxan)_7]_{0.5} [2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)In(C=CSiMe_3)_3] \cdot 1.5 Dioxan$	
	(10)	29
2.4.6.	Darstellung der Verbindung	
	$[\text{Li} \cdot 2 \text{ THF } (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{In}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_3)] (11)$	31
2.5.	Darstellung von Metall-Halogen-Diethinyl-Verbindungen der 13.	
	Gruppe des Periodensystems des Typs X-M(C≡CtBu) <sub>2</sub> · n S (M = Al,	
	Ga, In; X = Cl, Br;	
	S = THF; n = 1, 2)	33
2.5.1.	Einleitung	33
2.5.2.	Darstellung von Br-Al( $C \equiv CtBu$ ) <sub>2</sub> · 2 THF (12)	34
2.5.3.	Darstellung von Cl-Ga(C= $CtBu$ ) <sub>2</sub> · THF (13)	36
2.5.4.	Darstellung von Cl-In(C= $CtBu$ ) <sub>2</sub> · 2 THF (14)	39
2.5.5.	Reaktionsverhalten der Verbindungen 12, 13 und 14	41
2.6.	Darstellung von Metall-Triethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe	
	des Periodensystems des Typs M(C≡CtBu)₃ · S (M = Al, Ga, In; S =	
	Dioxan, NEt <sub>3</sub> )	44
2.6.1.	Einleitung	44
2.6.2.	Darstellung von Al(C=CtBu) <sub>3</sub> · Dioxan (16)	44
2.6.3.	Darstellung von $Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan$ (17)	45
2.6.4.	Darstellung von $In(C=CtBu)_3 \cdot NEt_3$ (18)	47
2.7.	Darstellung von Metall-Tetraethinyl-Verbindungen des Typs	
	$[Li \cdot n \text{ THF } (Al(C \equiv R)_4] (M = Al)$	49
2.7.1	Darstellung von [Li · THF (Al( $C \equiv CtBu$ ) <sub>4</sub> )] (19)	49

2.8.	Umsetzung der Verbindungen 4, 15, 19 und [Li · 2 THF	
	(Al(C≡CtBu) <sub>4</sub> )] mit Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	49
2.8.1.	Umsetzung von ionogenen Aluminium-Ethinyl-Verbindungen mit	
	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	49
2.8.2.	Umsetzung mit neutralen Aluminium-Ethinyl-Verbindungen mit	
	$Cp_2ZrMe_2 zu Cp_2Zr(C \equiv CtBu)_2$ (20)	50
2.9.	Darstellung einer tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung	51
2.9.1.	Darstellung von $[RAII_2]_2$ (21) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ))	51
2.9.2.	Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung	
	$[RA1]_4 \cdot Hexan(22)$ (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ))	53
3.	Zusammenfassung und Ausblick	58
4.	Experimenteller Teil	70
4.1.	Allgemeine Arbeitstechniken und Messmethoden	70
4.2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	71
4.2.1.	Darstellung von 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Li	71
4.3.	Darstellung eines Aminoalans und dessen Umsetzung mit THF	72
4.3.1.	Darstellung von [Li · Et <sub>2</sub> O (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )AlH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (1)	72
4.3.2.	Darstellung von $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlOC_4H_9]_2$ (2)	72
4.4.	Umsetzung von Alkinyl-substituierten Titano- bzw. Zirconocen-	
	Komplexen mit reaktiven Aluminiumverbindungen	73
4.4.1.	Reaktion von reaktiven Aluminiumverbindungen mit $Cp_2Ti(C=CR)_2$	
	(R = Ph, tBu)	73
4.5.	Darstellung einer neuen Klasse von Aluminium-Verbindungen des	
	Typs $[RAl(C=CR)_3]^{-}M^{+}$ mit drei terminalen Ethinyl-Gruppen und	
	deren Interaktion mit Alkalimetall-Kationen	74
4.5.1.	Darstellung von $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$ (3)	74

4.5.2.	Darstellung von [K · THF (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Al(C=CPh) <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (4)	74
4.5.3.	Darstellung von [Na · THF (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Al(C=CPh) <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (5)	75
4.5.4.	Darstellung von [Li · Dioxan (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )Al(C=CPh) <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> · 2	
	Dioxan (6)	76
4.6.	Darstellung einer neuen Klasse von Verbindungen der 13. Gruppe	
	des Periodensystems mit drei terminalen Trimethylsilylethinyl-	
	Liganden des Typs [RM(C=CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	76
4.6.1.	Darstellung von	
	$[\text{Li} \cdot 2 \text{ Dioxan } (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_3)] \cdot 0.75 \text{ Dioxan } (7)$	76
4.6.2.	Versuche zur Darstellung von RAl(C=CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	$(R = 2, 6 - i Pr_2 C_6 H_3 N(Si Me_3))$	77
4.6.3.	Darstellung von [Li · Et <sub>2</sub> O (2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )GaCl <sub>3</sub> )] (8)	78
4.6.4.	Darstellung von	
	$[(\text{Li})_2 \cdot (\text{Dioxan})_7]_{0.5} [2, 6-i \Pr_2 C_6 H_3 N(\text{SiMe}_3) Ga(C \equiv CSiMe_3)_3] \cdot (\text{Dioxan})_{1.5}$	
	(9)	79
4.6.5.	Darstellung von	
	$[(\text{Li})_{2} (\text{Dioxan})_{7}]_{0.5} [2, 6-i\text{Pr}_{2}\text{C}_{6}\text{H}_{3}\text{N}(\text{SiMe}_{3})\text{In}(\text{C}=\text{CSiMe}_{3})_{3}] \cdot (\text{Dioxan})_{1.5}$	
	(10)	79
4.6.6.	Darstellung der Verbindung	
	$[Li \cdot 2 \text{ THF } (2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)In(C \equiv CSiMe_3)_3)] (11)$	80
4.7.	Darstellung von Metall-Halogen-Diethinyl-Verbindungen der 13.	
	Gruppe des Periodensystems des Typs X-M(C≡CtBu) <sub>2</sub> <sup>·</sup> n S (M = Al,	
	Ga, In; X = Cl, Br; S = THF; n = 1, 2)	
4.7.1.	Darstellung von Br-Al(C= $CtBu$ ) <sub>2</sub> · 2 THF (12)	81
4.7.2.	Darstellung von Cl-Ga(C $\equiv$ CtBu) <sub>2</sub> · THF (13)	82
4.7.3.	Darstellung von Cl-In(C=CtBu) <sub>2</sub> · 2 THF (14)	82
4.7.4.	Reaktionsverhalten der Verbindungen 12, 13 und 14	83
4.8.	Darstellung von Metall-Triethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe	
	des Periodensystems des Typs M(C≡CtBu) <sub>3</sub> · S (M = Al, Ga, In; S =	
	Dioxan, NEt <sub>3</sub> )	83
4.8.1.	Darstellung von Al(C= $CtBu$ ) <sub>3</sub> · Dioxan (16)	83

4.8.1. Darstellung von Al( $C \equiv CtBu$ )<sub>3</sub> · Dioxan (16)

4.8.2.	Darstellung von $Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan (17)$	84
4.8.3.	Darstellung von $In(C \equiv CtBu)_3 \cdot NEt_3$ (18)	84
4.9.	Darstellung von Aluminium-Tetraethinyl-Verbindungen des Typs	
	$[\text{Li} (\text{Al}(C=R)_4)] \cdot \text{THF}$	85
4.9.1.	Darstellung von [Li · THF (Al(C= $CtBu$ ) <sub>4</sub> )] (19)	85
4.10.	Umsetzung von Metall-Ethinyl-Verbindungen mit Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	86
4.10.1	Umsetzung von Al(C=CtBu) <sub>3</sub> · Dioxan mit Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub>	86
4.11.	Darstellung einer tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung	86
4.11.1	Darstellung von $[RAII_2]_2$ (21) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ))	86
4.11.1 4.11.2	Darstellung von $[RAII_2]_2$ ( <b>21</b> ) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )) Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung	86
4.11.1.	Darstellung von $[RAII_2]_2$ (21) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )) Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung $[RAI]_4 \cdot Hexan$ (22) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ))	86 87
4.11.1	Darstellung von $[RAII_2]_2$ (21) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> )) Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung $[RAI]_4 \cdot \text{Hexan}$ (22) (R = 2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ))	86 87
4.11.1 4.11.2 4.12.	<ul> <li>Darstellung von [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung</li> <li>[RAI]<sub>4</sub> · Hexan (22) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</li> </ul>	86 87 89
<ul><li>4.11.1.</li><li>4.11.2.</li><li>4.12.</li></ul>	<ul> <li>Darstellung von [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung</li> <li>[RAI]<sub>4</sub> · Hexan (22) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</li> </ul>	86 87 89
<ul><li>4.11.1.</li><li>4.11.2.</li><li>4.12.</li><li>5.</li></ul>	<ul> <li>Darstellung von [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung [RAI]<sub>4</sub> · Hexan (22) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</li> <li>Röntgenographischer Anhang</li> </ul>	86 87 89 90
<ul><li>4.11.1.</li><li>4.11.2.</li><li>4.12.</li><li>5.</li></ul>	<ul> <li>Darstellung von [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung [RAI]<sub>4</sub> · Hexan (22) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</li> <li>Röntgenographischer Anhang</li> </ul>	86 87 89 90
<ul> <li>4.11.1.</li> <li>4.11.2.</li> <li>4.12.</li> <li>5.</li> </ul>	<ul> <li>Darstellung von [RAlI<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung [RAl]<sub>4</sub> · Hexan (22) (R = 2,6-<i>i</i>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))</li> <li>Behandlung und Entsorgung der Abfälle</li> <li>Röntgenographischer Anhang</li> <li>Literaturverzeichnis</li> </ul>	86 87 89 90

#### 1. Einleitung

Carbonylolefinierungen, d. h. die Umwandlung von Aldehyden und Ketonen in Alkene, sind in der Synthese sehr wichtige Prozesse und können mit Hilfe der Wittig-Reaktion bewerkstelligt werden.<sup>[1, 2, 3]</sup>



Schema 1: Wittig- Reaktion.

Carbonsäureester und -amide können mit dieser Methode allerdings nicht olefiniert werden, denn ihre Carbonylreaktivität ist hierfür normalerweise zu gering.<sup>[4]</sup>



Schema 2: Grenzen der Wittig-Reaktion.

Für diese Umsetzung bedarf es also eines reaktiveren Olefinierungsreagenzes, welches in dem "Tebbe-Reagenz" gefunden wurde. Dieses wird aus Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> und AlMe<sub>3</sub> unter Methanabspaltung gewonnen.<sup>[5, 6]</sup>



Schema 3: Bildung des Tebbe- Reagenzes.

Unter Zusatz von Lewis- Basen reagiert das Tebbe- Reagenz unter C-C-Verknüpfung zu dem gewünschten Olefin:<sup>[7]</sup>



Schema 4: Reaktion des Tebbe-Reagenzes.

Der Zusatz von Lewis-Basen beschleunigt die Reaktion sehr stark, da die Generierung des reaktiven Intermediates "Cp<sub>2</sub>Ti=CH<sub>2</sub>" begünstigt wird. Dieses Intermediat wird auch durch das "Grubbs-Reagenz" gebildet.<sup>[8]</sup>



Schema 5: Bildung des reaktiven Intermediates.

Das Tebbe- sowie das Grubbs-Reagenz haben jedoch den Nachteil, dass sie lediglich eine Methylengruppe übertragen können aber keine größeren Reste.

Wenn sich ein reaktives Intermediat der Form "Cp<sub>2</sub>Ti=C=CR<sub>2</sub>" bildet, sollten bei der Reaktion mit Ketonen Allene entstehen. Dies konnte durch die folgende Reaktion gezeigt werden:<sup>[9]</sup>



Schema 6: Bildung des reaktiven Intermediats zur Übertragung von Allen-Gruppen.



Schema 7: Reaktion des reaktiven Intermediats mit einer Carbonyl-Verbindung.

Der große Nachteil dieser Reaktion ist, dass der Darstellung eines substituierten Allens aus einem reaktiven Intermediat der Einsatz eines Allens voraus geht.

Allene sind für die organische Synthese von großer Bedeutung, deren Darstellung ist jedoch aufwändig.<sup>[10]</sup> Würde man ein Vinyliden-Derivat auf der Basis von Titan und Aluminium als

Reaktionspartner eines Ketons bzw. Aldehyds einsetzen, sollte die Bildung des reaktiven Reagenzes die Folge sein, welches mit Ketonen das gewünschte prochirale Allen bildet:



Schema 8: Erwartete Reaktion eines Titan-Aluminium-Vinylidens mit Ketonen.

Um zu dem gewünschten Titan-Aluminium-Vinyliden-Derivat zu gelangen, sollte es zwei verschiedene Wege geben:

<u>1. Weg</u>: Die Reaktion von bekannten Übergangsmetallocen-Diethinyl-Verbindungen mit reaktiven Aluminium-Verbindungen, wie z. B. monomeren Aluminium-Dihydriden.



Schema 9: Weg 1 zur Darstellung eines Vinyliden-Derivates.

**2. Weg:** Die Reaktion von reaktiven Metallocen-Alkyl-Verbindungen mit Triel-Diethinyl-Verbindungen



Schema 10: Weg 2 zur Darstellung eines Vinyliden-Derivates.

Der Vorteil des ersten Weges ist, dass viele Übergangsmetallocen-Diethinyl-Verbindungen bekannt und einfach darzustellen sind. Viele der ebenfalls benötigten reaktiven Aluminium-Verbindungen sind in diesem Arbeitskreis entstanden und leicht zugänglich.

Setzt man entsprechend dem zweiten Weg eine Aluminium-Verbindung mit einer terminalen Ethinyl-Gruppe ein, erhält man einen ethinylverbrückten zweikernigen Aluminium-Zirconocen-Komplex.<sup>[11, 12]</sup>



Schema 11: Darstellung eines ethinylverbrückten zweikernigen Aluminium-Zirconocen-Komplexes.

Der Einsatz eines Triels mit zwei oder mehr terminalen Ethinyl-Gruppen anstelle von Me<sub>2</sub>Al-C≡CPh sollte zu dem gewünschten Titan-Aluminium-Vinyliden-Derivat führen. Die Alkinylchemie der 13. Gruppe des Periodensystems ist jedoch nur sehr schlecht entwickelt. So gibt es im Fall des Aluminiums und Indiums nur sehr wenige, im Fall des Galliums keine Triel-Verbindungen mit zwei oder mehr terminal gebundenen Ethinyl-Liganden.<sup>[13, 14]</sup> Vor der Durchführung des zweiten Weges sind daher grundlegende Vorarbeiten bei der Darstellung dieser Metall-Verbindungen notwendig.

## 1.1. Aufgabenstellung:

Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeiten zur Bildung eines Vinyliden-Derivates aus

- a.) der Reaktion einer Metallocen-Diethinyl-Verbindung mit einer reaktiven Aluminium-Verbindung
- und b.) der Reaktion einer Triel-Verbindung mit zwei oder mehr Ethinyl-Liganden mit einer Metallocen-Verbindung

zu untersuchen.

## 2. Theoretischer Teil

## 2.1. Darstellung eines Aminoalans und dessen Umsetzung mit THF

### 2.1.1. Darstellung von [Li · Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (1)

Aluminium-Dihydride und deren Synthese sind schon seit längerer Zeit bekannt.<sup>[15, 16, 17]</sup> Für die Umsetzung eines solchen Aluminium-Dihydrids mit Titanocen-Komplexen wurde eine einfach herzustellende Verbindung mit einem gut kristallisierenden Ligandensystem hergestellt.

Umsetzung von 2,6- $iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)H$  mit LiAlH<sub>4</sub> in Diethylether bei Raumtemperatur lieferte nach Umkristallisation 1 als einen farblosen Feststoff. Jedoch gelang es nicht, Einkristalle von 1 zu erhalten.



Schema 12: Darstellung von 1.

Das <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum zeigt bei  $\delta$  7.2 - 6.9 die Resonanzen der Aryl-Protonen. Die Resonanzen der CH<sub>3</sub>- und der OCH<sub>2</sub>- Protonen des Diethylethers sind im Spektrum bei  $\delta 0.96$ und 3.19 zu sehen. Das Spektrum zeigt außerdem die Protonen-Resonanzen der Isopropyl-Gruppe bei  $\delta$  3.90 (CH), 1.40 und 1.31 (CH<sub>3</sub>) sowie die Protonen-Resonanzen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe. Im <sup>7</sup>Li-NMR- Spektrum wird die Resonanz bei  $\delta$  -0.46 des Et<sub>2</sub>O-koordinierten IR-Spektrum Lithium-Kations beobachtet. Im ist die Absorptionsbande der Valenzschwingung der AlH<sub>3</sub>-Gruppe bei 1773 cm<sup>-1</sup> zu sehen und liegt damit im bekanten Bereich.<sup>[18]</sup> Das Massenspektrum zeigt das Signal des (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlH)<sup>+</sup>-Ions sowie das des (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))<sup>+</sup>-Ions. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>AlLiNOSi.

## 2.1.2. Darstellung von [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (2)

Aus 1 sollte zunächst das freie Aluminium-Dihydrid (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlH<sub>2</sub>) dargestellt werden. Dafür wurde Verbindung 1 in Diethylether mit einem leichten Überschuss an Methyliodid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem über Celite filtriert wurde, konnten die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Es blieb eine zähflüssige Masse übrig, deren spektroskopische Untersuchung mittels eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums auf das gewünschte Aluminium-Dihydrid hindeutete. Das Ausbleiben von Resonanzen im <sup>7</sup>Li-NMR macht wahrscheinlich, dass es sich bei dem entstandenen Produkt nicht mehr um ein LiH-Addukt handelt.

Das ölige Produkt wurde in THF aufgenommen und zum Kristallisieren bei 12 °C gelagert. Es bildeten sich wenige klare Kristalle, die mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse als das THF-Insertionsprodukt [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> identifiziert werden konnten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt jedoch, dass kein einheitliches Produkt entstanden war, sondern ein Gemisch, welches weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation getrennt werden konnte. Aufgrund der bekannten THF-Öffnungsreaktionen mit starken Lewis-Säuren<sup>[19, 20]</sup> wurde auf weiterführende Untersuchungen verzichtet.



Schema 13: Identifiziertes Nebenprodukt 2.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 2.

Al(1)-N(1)	1.812(2)	N(1)-Al(1)-O(1)	117.65(6)
Al(1)-O(1)A	1.8337(13)	O(1)A-Al(1)-O(1)	80.03(6)
Al(1)-O(1)	1.8356(13)	C(1)-O(1)-Al(1)A	129.16(11)
O(1)-C(1)	1.451(2)	C(1)-O(1)-Al(1)	128.84(11)
N(1)-Al(1)-O(1)A	114.37(7)	Al(1)A-O(1)-Al(1)	99.97(6)



Abb. 1: Struktur von 2 im Kristall.

In Verbindung **2** liegen die Al-O-Bindungslängen des viergliedrigen Ringes (1.834 und 1.836 Å) im Bereich bekannter Bindungslängen<sup>[21, 22, 23, 24, 25]</sup> (vergleiche auch Tab. 1). Die tetraedrische Koordination am Aluminiumatom ist stark verzerrt, so beträgt der O-Al-O-Bindungswinkel nur 80.03°, während der exocyclische N-Al-O-Winkel 117.65° einnimmt. Diese Werte liegen ebenfalls im Bereich der bekannten Verbindungen (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1: Bindungslängen und Winkel einiger vergleichbarer Verbindungen:

	Al-O-Bindungslänge (Å)	O-Al-O-Bindungswinkel
$\{(i\mathrm{Pr}_2-\mathrm{ATI})\mathrm{Al}(\mu-\mathrm{O}i\mathrm{Pr})\}_2^{2^{+}[24]}$	1.809-1.817	80.2°
$[(\mu-\mathrm{O}(\mathrm{CH}_2)_2\mathrm{OPh})\mathrm{Al}(i\mathrm{Bu})_2]_2^{[25]}$	1.828	79.6°
$[(\mu-O(CH_2)_2OPh)Al(Me)_2]_2^{[25]}$	1.821	78.8°

Neu an dieser Verbindung ist, dass ein Aluminiumatom des viergliedrigen Ringes neben einem stickstoffhaltigen Liganden ein Wasserstoffatom gebunden hat.

Aufgrund des Trennungsproblems sowie einer anderen Zielsetzung dieser Arbeit wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

# 2.2. Umsetzung von Alkinyl-substituierten Titano- bzw. Zirconocen-Komplexen mit reaktiven Aluminiumverbindungen

## 2.2.1. Reaktion von reaktiven Aluminiumverbindungen mit $Cp_2Ti(C=CR)_2$ (R = Ph, *t*Bu)

Um ein Titan-Aluminium-Vinyliden-Derivat zu erhalten, wurden zahlreiche Versuche unternommen. Stets wurde der Alkinyl-substituierte Titanocen-Komplex  $Cp_2Ti(C\equiv CPh)_2$  in Diethylether bzw. THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei –78 °C die Lösung mit dem Aluminiumhydrid gegeben und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die erhoffte Reaktion blieb aber aus (vgl. Schema 9).

Statt dessen fiel bei allen Versuchen stets ein grüner, in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, und die Lösung färbte sich rötlich. Es zeigte sich, dass es sich bei dem Niederschlag um die bereits bekannte Titanocen(III)-Verbindung  $[Cp_2Ti(C=CPh)]_2$  handelte.<sup>[26, 27, 28]</sup>



Schema 14: Umsetzung reaktiver Aluminiumverbindungen mit  $Cp_2Ti(C \equiv CPh)_2$ . (R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat blieb eine rötliche, zähflüssige Masse übrig, woraus weder nach Kristallisation noch Sublimation eine einheitliche Substanz isoliert und identifiziert werden konnte.

Die Variation der organischen Reste an der Ethinylgruppe führte zu keinem anderen Ergebnis. Dennoch ist der Syntheseweg für die Titanocen(III)-Ethinyl-Verbindungen neu, wurde doch sonst von Titanocen(III)-Chlorid ausgegangen, das mit einem Ethinyl- Salz versetzt wurde.<sup>[26]</sup>

 $2 \operatorname{Cp}_2 \operatorname{TiCl} + 2 \operatorname{NaC} \equiv \operatorname{CPh} \longrightarrow [\operatorname{Cp}_2 \operatorname{Ti}(\operatorname{C} \equiv \operatorname{CPh})]_2 + 2 \operatorname{NaCl}$ 

Schema 15: Herkömmliche Darstellung von Cp<sub>2</sub>Ti(C=CPh)]<sub>2</sub>

# 2.2.2. Reaktionen reaktiver Aluminiumverbindungen mit $Cp_2Zr(C=CPh)_2$ und $Cp_2^*Zr(C=CPh)_2$

Um die Reduktion des Übergangsmetalls zu verhindern, wurden Organo-Zirconocen-Komplexe gewählt, da dieses Element eine deutlich schwächer ausgeprägte Neigung zur Reduktion (Zr (+IV)  $\rightarrow$  Zr (+III)) hat als Organo-Titan-Komplexe (Ti (+IV)  $\rightarrow$  Ti (+III))<sup>[29, 31]</sup> (z.B. [Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>] + e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  [Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> :  $\Delta E^{\circ}$  für M = Zr: 1.70 V; Ti: 0.75 V).<sup>[30]</sup>

Außerdem sind Zirconium-III-Komplexe kinetisch instabiler als ihre Titananalogen.<sup>[31]</sup> So wurde zunächst der Alkinyl-substituierte Zirconocen-Komplex  $Cp_2Zr(C\equiv CPh)_2$  eingesetzt und in verschiedenen Versuchen mit reaktiven Aluminiumverbindungen versetzt. Es zeigte sich, dass der schlecht lösliche Komplex nicht mit den eingesetzten Reagentien reagierte.



Schema 16: Misslungene Versuche zur Darstellung eines Zirconium-Aluminium-Vinyliden-Derivats.

Um auszuschließen, dass die Reaktion aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von  $Cp_2Zr(C\equiv CPh)_2$  nicht einsetzen konnte, wurde statt dessen das gut lösliche  $Cp^*_2Zr(C\equiv CPh)_2$  verwendet. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass die Farbänderung der Reaktionslösung nicht auf die Zugabe der Aluminiumverbindungen, sondern auf die bekannte Umlagerung der Alkinyl-substituierten Zirconocen-Komplexe zurückzuführen ist.<sup>[31, 32, 33]</sup> Da von dem thermodynamisch stabileren Umlagerungsprodukt keine Reaktion zu einem Zirconocen-Aluminium-Vinyliden zu erwarten ist, wurde dieser Weg nicht weiter beschritten.



Schema 17: Umlagerung von  $Cp^*_2Zr(C \equiv CPh)_2$ .

# 2.3. Darstellung einer neuen Klasse von Aluminium-Verbindungen des Typs M [RAl(C≡CR)<sub>3</sub>] mit drei terminalen Ethinyl-Gruppen und deren Interaktion mit Alkalimetall- Kationen

#### 2.3.1. Einleitung

Da sich die Darstellung der gewünschten Titanocen-Aluminium-Vinyliden-Derivate über Alkinyl-substituierte Metallocene als nicht erfolgreich erwiesen hatte, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Als Reaktionspartner von Dimethyl-Zirconocen sollten Ethinyl-Verbindungen der dreizehnten Gruppe des Periodensystems eingesetzt werden (vgl. Schema 10).

Als Dimethyl-Metallocen wurde das reaktive  $Cp_2ZrMe_2$  eingesetzt, da hiermit bereits die Bildung einer Zr-C<sub>Alkinyl</sub>-Al-Bindung gelungen war (vgl. Schema 11).<sup>[11, 12]</sup> Der Vorteil von  $Cp_2ZrMe_2$  gegenüber  $Cp_2TiMe_2$  ist, dass dieses kinetisch stabil ist (Das Titanocen-Derivat ist instabil, u.a. lichtempfindlich)<sup>[34, 35]</sup> und im Gegensatz zu  $Cp_2TiMe_2$  eine Reduktion zu einer Metallocen(III)-Verbindung nicht zu befürchten ist (vgl. Kapitel 2.2.2.).<sup>[31]</sup>

Um zu den gewünschten Zielprodukten zu kommen, müssen die Zentralatome der dreizehnten Gruppe (Al, Ga, In) jedoch mindestens zwei Ethinylgruppen gebunden haben. In Frage kamen Verbindungen des Typs  $R_nM(C=C-R')_{3-n}$  (n = 0, 1; R = z.B. (Dipp)\_2NacNac; R' = z.B. Ph; M = Al, Ga, In) und neue, in dieser Arbeit vorzustellende Verbindungen des Typs A [RM(C=C-R)\_3] (M = Al, Ga, In; R = Rest; A = Alkalimetall).

Die Zahl der bekannten Verbindungen der o.g. Klasse war entweder sehr gering oder unbekannt. Ziel war es nun, die kaum entwickelte Ethinyl-Chemie der 13. Gruppe des Periodensystems voranzutreiben.

Am meisten wurde bisher auf dem Gebiet der Aluminium-Ethinyl-Verbindungen gearbeitet. So sind aus der Literatur<sup>[36]</sup> fünf verschiedene Wege zur Darstellung von Aluminium-Ethinyl-Verbindungen bekannt:

1.) Durch die Reaktion von (AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Phenylethin<sup>[37]</sup>

 $\frac{1}{2}$  (AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H-C=C-Ph  $\rightarrow$  Me<sub>2</sub>Al-C=C-Ph + CH<sub>4</sub>

- 2.) Durch Umsetzung von Dialkinyl-Quecksilber(II) mit Aluminium<sup>[36]</sup>
  3 Hg-(C≡C-R)<sub>2</sub> + 2 Al → Al-(C≡C-R)<sub>3</sub> (R = org. Rest)
- 3.) Durch Reaktion von Aluminiumhydriden mit Dialkinyl-Quecksilber(II)<sup>[38]</sup> 2 AlH<sub>3</sub> · NEt<sub>3</sub> + 3 Hg-(C=C-R)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2 Al-(C=C-R)<sub>3</sub> · NEt<sub>3</sub> + 3 Hg + 3 H<sub>2</sub>

 $(R = C_3H_7)$ 

- 4.) Die Reaktion eines Aluminiumhydrids mit einem Ethin-Derivat<sup>[39]</sup> R<sub>2</sub>AlH + H-C=C-R  $\rightarrow$  R<sub>2</sub>Al-C=C-R + H<sub>2</sub> (R = org. Rest)
- 5.) Die Reaktion einer Aluminium-Halogenid-Verbindung mit einem Alkali-Organoethinyl-Salz
   R<sub>2</sub>AlX + M-C≡C-R → R<sub>2</sub>Al-C≡C-R + MX (R = org. Rest)

Es gibt nur wenige strukturell charakterisierte Verbindungen mit mehr als einer terminalen Ethinylgruppe am Aluminium.<sup>[11, 12, 13, 14]</sup> Aus einer Veröffentlichung unseres Arbeitskreises<sup>[14]</sup> geht hervor, dass Aluminium-Ethinyl-Verbindungen entweder ölige Produkte ergeben oder dass sie schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Daher wurde ein sterisch anspruchsvoller Ligand benutzt, dessen Derivate normalerweise gut kristallisieren und der einfach zugänglich ist  $(2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3))$ . Für die einfache Darstellung von Aluminium-Ethinyl-Verbindungen mit diesem Liganden boten sich zwei Möglichkeiten an: a.) Aus dem entsprechenden Aluminiumhydrid und b.) aus dem entsprechenden Aluminiumhalogenid.

#### 2.3.2. Darstellung von $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$ (3)

Für die Darstellung neuer Aluminium-Diethinyl-Verbindungen mit  $2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$  als Liganden wurde zunächst die bis dahin unbekannte Aluminiumhalogenid-Verbindung  $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$  (3) synthetisiert:

Zu einer Lösung von  $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlMe_2]_2$  in Toluol wurden bei -78 °C vier Äquivalente Trimethylzinnchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt in Pentan aufgeschlämmt. Nach Filtration blieb **3** als farbloser Feststoff zurück.



Schema 18: Darstellung von  $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$  (3) (R = 2,6-*i*Pr\_2C\_6H\_3N(SiMe\_3)).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Multiplett für die Arylprotonen, ein Septett für die zwei Protonen der beiden *i*-Propylgruppen, zwei Dubletts für die Methylprotonen der *i*-Propylgruppen und ein Singulett der Protonen der TMS-Gruppe. Im Massenspektrum findet man bei 345 den Molpeak (m/e) des Monomers. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen den für **3** berechneten Werten.

Um endgültigen Aufschluss über den molekularen Aufbau von **3** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Hierfür geeignete Kristalle wurden durch langsames Entfernen des Lösungsmittels (Toluol) bei Raumtemperatur erhalten. Die Einkristall-Röntgenkristallstruktur belegt, dass die Verbindung als halogenidverbrücktes, solvatfreies Dimer vorliegt.



Abb. 2: Struktur von 3 im Kristall.

Tabelle 2: Ausgewählte I	Bindungslängen (Å	) und	Winkel (	(°)	für 3	3.
0		/	,			

Al(1')-N(1')	1.777(2)	Al(1)-Cl(1)	2.0844(12)
Al(1')-Cl(1')	2.0667(12)	Al(1)-Cl(2)	2.2729(11)
Al(1')-Cl(2')	2.2813(11)	Al(1)-Cl(2')	2.2773(11)
Al(1')-Cl(2)	2.2855(11)	Cl(1')-Al(1')-Cl(2')	106.48(5)
N(1)-Al(1)	1.774(2)	Cl(1')-Al(1')-Cl(2)	106.58(5)

Cl(2')-Al(1')-Cl(2)	89.38(4)	Al(1)-Cl(2')-Al(1')	90.41(4)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	106.16(5)	N(1')-Al(1')-Cl(1')	121.05(8)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2')	105.77(5)	N(1')-Al(1')-Cl(2')	114.75(8)
Cl(2)-Al(1)-Cl(2')	89.79(4)	Cl(1')-Al(1')-Cl(2')	106.48(5)
Al(1)-Cl(2)-Al(1')	90.42(4)	N(1')-Al(1')-Cl(2)	113.83(8)

Die Bindungslängen, die in dem viergliedrigen  $Al_2Cl_2$ - Ring auftreten, (2.273-2.286 Å) korrespondieren mit denen bekannter Verbindungen (vgl. Tab. 2)

 Tabelle 2: Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen:

	Al-Cl (terminal) (Å)	Al-Cl (verbrückt) (Å)
$[2,6-Mes_2C_6H_3AlCl_2]_2^{[40]}$	2.104-2.118	2.171-2.191
$[\text{AlCl}_2\text{Me}]_2^{[41]}$	2.05	2.24-2.26
$[Cl_2Al-CH(SiMe_3)_2]_2^{[42]}$	2.068	2.278-2.293

Ein Chloratom ist terminal an das Aluminium gebunden. Diese Bindung (2.066-2.084 Å) ist kürzer und liegt ebenfalls im Bereich bekannter Substanzen (vgl. Tab. 2). Die tetraedrische Koordination am Aluminium ist stark verzerrt. So findet man den Cl(2')-Al(1')-Cl(2)-Winkel bei 89.38°, während der N(1')-Al(1')-Cl(1')-Winkel 121.05° beträgt.

# 2.3.3. Darstellung von [K · THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (4) und von [Na · THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (5)

Bei der Umsetzung von Verbindung **3** mit drei Äquivalenten eines Alkalimetall-Ethinyl-Salzes wurden die ersten Aluminium-Verbindungen des Typs M [ $RAl(C=CR)_3$ ] (M = K, Na, Li; R = Ph) erhalten, bei denen drei terminale Ethinyl-Liganden an das Aluminiumzentrum gebunden sind. Ein Alkalimetall-Kation fungiert als Gegenion zu dem Organo-Aluminium-Triethinyl-Anion.



Schema 19: Darstellung von 4, 5 und 6.

Verbindungen 4 und 5 wurden bei der Umsetzung von  $[RAlCl_2]_2$  (3) mit sechs Äquivalenten Kalium- bzw. Natrium-Phenylethinyl in THF bei erhöhter Temperatur (50 °C) erhalten. Die Aryl-Protonen der Verbindung 4 erzeugen im <sup>1</sup>H-NMR ein Multiplett bei  $\delta$  7.3-6.6, während die Aryl-Protonen von 5 ein Multiplett bei  $\delta$  7.5-6.7 ergeben. Die übrigen Resonanzen können dem 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Rest zugeordnet werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sieht man aufgrund des Quadrupol-Effekts das auffällig breite Signal der <sup>13</sup>C<sub>Alkinyl</sub>-Atome, die an das Aluminiumatom gebunden sind, bei  $\delta$  113.5 (4) bzw.  $\delta$  112.5 (5). Im Massenspektrum von 4 wird das Anion (RAl(C=CPh)<sub>3</sub>)<sup>-</sup> bei 578 detektiert.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte THF-Lösung von Verbindung **4** bzw. **5** gewonnen werden.

Der molekulare Aufbau der Verbindungen 4 und 5 konnte per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden und wird in Abb. 3 wiedergegeben.



Abb. 3. : Kugelmodell der isomorphen Verbindungen 4 und 5 (M = K(4); Na(5)).

## Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 4.

K(1)-C(4)	2.969(2)	C(3A)-K(1)-C(30A)	22.68(6)
K(1)-C(3A)	3.035(2)	C(4)-K(1)-C(40)	22.22(6)
K(1)-C(2A)	3.063(2)	C(2A)-K(1)-C(20A)	20.78(6)
K(1)-C(30A)	3.089(2)	C(4)-Al(1)-C(3)	110.45(11)
K(1)-C(2)	3.097(2)	C(4)-Al(1)-C(2)	107.27(10)
K(1)-C(40)	3.191(3)	C(3)-Al(1)-C(2)	104.68(10)
K(1)-C(20A)	3.399(3)	C(20)-C(2)-Al(1)	165.7(2)
K(1)-C(20)	3.473(3)	C(30)-C(3)-Al(1)	175.0(2)
Al(1)-C(4)	1.962(3)	C(40)-C(4)-Al(1)	173.6(2)
Al(1)-C(3)	1.963(3)	N(1)-Al(1)-C(4)	108.62(9)
Al(1)-C(2)	1.984(3)	N(1)-Al(1)-C(3)	114.13(10)
Al(1)-N(1)	1.836(2)		

Na(1)-C(4)	2.651(4)	C(3)A-Na(1)-C(30)A	24.76(10)
Na(1)-C(3)A	2.707(4)	C(4)-Na(1)-C(40)	23.88(10)
Na(1)-C(2)A	2.772(4)	C(2)-Na(1)-C(20)	20.6(1)
Na(1)-C(20)A	3.221(4)	C(4)-Al(1)-C(3)	110.94(16)
Na(1)-C(20)	3.358(4)	C(4)-Al(1)-C(2)	106.13(16)
Na(1)-C(2)	2.876(4)	C(3)-Al(1)-C(2)	103.72(15)
Na(1)-C(30)A	2.888(4)	C(20)-C(2)-Al(1)	164.2(3)
Na(1)-C(40)	2.968(4)	C(30)-C(3)-Al(1)	176.7(3)
Al(1)-C(4)	1.960(4)	C(30)-C(3)-Na(1)A	86.0(2)
Al(1)-C(3)	1.965(4)	N(1)-Al(1)-C(4)	108.93(14)
Al(1)-C(2)	1.988(4)	N(1)-Al(1)-C(3)	113.49(15)
Al(1)-N(1)	1.834(3)		

## Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 5.

Das Besondere an diesen Verbindungen ist die Interaktion des Alkalimetall-Kations mit den Phenylethinyl-Liganden. Diese Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen spielen eine herausragende Rolle unter den vielen nicht kovalenten Bindungen und sind daher Bestandteil einer Vielzahl von Veröffentlichungen.<sup>[43, 44, 45, 46, 47]</sup>

Es sind zwar drei Kalium-Verbindungen dieses Bindungstyps strukturell charakterisiert worden,<sup>[48, 49, 50]</sup> dennoch ist **4** das erste Beispiel einer Verbindung, bei der Kalium ausschließlich zu vier Alkinyl-Liganden und einem THF- Molekül koordiniert ist.

Im Falle von Natrium gibt es drei bekannte Alkinyl-Verbindungen mit dieser Bindungsart, die strukturell charakterisiert worden sind.<sup>[51, 52, 53]</sup> Unseres Wissens sind keine Aluminium-Alkinyl-Verbindungen mit einer Kation- $\pi$ -Wechselwirkung bekannt.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4 und 5 gibt Aufschluss über die räumliche Anordnung der Kalium- bzw. Natrium-Ionen, die jeweils von vier Ethinyl-Einheiten  $\pi$ koordiniert werden. Die fünfte Koordinationsstelle nimmt ein THF- Molekül ein. Verbindungen 4 und 5 besitzen Inversionszentrum. Die ein [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C=CPh)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>Käfige werden durch die zwei dazwischen liegenden Kalium- bzw. Natrium-Ionen zusammengehalten, die mit den  $\pi$ -Elektronen der Ethinylwechselwirken. Bei leicht verzerrter tetraedrischer Koordination gruppen des Aluminiumatoms werden drei Koordinationsstellen von Phenylethinyl-Gruppen und eine mit dem 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Substituenten besetzt. Die Al-C-Bindungslänge zwischen dem Aluminium- und dem Ethinyl-Kohlenstoffatom (1.960-1.988 Å) findet man im Erwartungsbereich.<sup>[13, 14]</sup> Die Winkel zwischen dem Aluminiumatom und den zwei Ethinyl-Kohlenstoffatomen liegen zwischen 164.2° und 176.7°. Die starke Abweichung von der Linearität der M-C=C-Einheit, die von zwei Kalium- bzw. Natrium-Ionen koordiniert wird (Al(1)-C(2)-C(20) 165.7° (4); (Al(1)-C(2)-C(20) 164.2° (5)), ist das fünfte Beispiel für ein Hauptgruppenmetall und das zweite für Aluminium.<sup>[14, 51]</sup> Die Ursache ist hier wohl in der geringen Energiedifferenz zwischen linearen und gewinkelten M-C=C Einheiten zu suchen.

Der Abstand des Kalium- bzw. Natrium-Kations zu den Ethinyl-Kohlenstoffatomen liegt zwischen 2.969 und 3.473 Å (4) und zwischen 2.651 und 3.358 Å (5) und ist damit deutlich größer als der Abstand von bekannten Verbindungen dieses Typus (K-C<sub>alkinyl</sub> 2.868-3.197 Å; Na-C<sub>alkinyl</sub> 2.533-2.891 Å). <sup>[48-53]</sup> Es ist offensichtlich, dass der Unterschied der Bindungsabstände bei 5 größer ist (0.707 Å) als bei dem korrespondierenden in 4 (0.504 Å).

Da es sich bei **4** und **5** jedoch um die ersten Verbindungen mit Aluminium als Zentralatom handelt (bekannt sind nur Komplexe mit Mg,<sup>[51]</sup> Ti,<sup>[52]</sup> Sm<sup>[53]</sup>), fehlen weitere Vergleichsmöglichkeiten. Die Winkel, die am Kalium- bzw. Natriumatom mit den Ethinyl-Kohlenstoffatomen gebildet werden, liegen zwischen 20.23-22.68° (**4**) und 20.6-24.76°. Vergleichbare Werte findet man bei anderen Alkalimetall-Verbindungen.<sup>[48,51,52,53]</sup>



Abb. 4: Struktur von 4 und 5 im Kristall.

# 2.3.4. Darstellung von [Li•Dioxan (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> • 2 Dioxan (6)

Zu Verbindung **3** in Dietylether wurden sechs Äquivalente Lithium-Phenylethinyl (vgl. Schema 19) gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und nachdem der Ether im Vakuum entfernt worden ist, das entstandene ölige Produkt mit Dioxan versetzt. Es fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde mit Hexan gewaschen und man erhielt **6** in guter Ausbeute (60 %).

Das <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum zeigt ein Multiplett für die Aryl-Protonen bei  $\delta$  7.4-6.8. Die übrigen Resonzen können dem 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Substituenten zugeordnet werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist das Signal der in  $\alpha$ -Position zum Aluminium gebundenen Kohlenstoffatome aufgrund des Quadrupol-Effekts sehr breit und liegt bei  $\delta$  109.0. Das <sup>7</sup>Li-NMR zeigt eine Resonanz bei  $\delta$  0.2. Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte bestätigen die Zusammensetzung (C<sub>94</sub>H<sub>114</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>).



Abb. 5: Struktur von 6 im Kristall. Ein weiteres Dioxanmolekül ist nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen (A	Å)	und	Winkel	(°)	für	6.	,
-------------------------------	----	-----	--------	-----	-----	----	---

Al(1)-C(2)	1.943(3)	C(2)-Al(1)-C(3)	113.01(12)
Al(1)-C(4)	1.992(3)	C(4)-Al(1)-C(3)	97.09(12)
Al(1)-C(3)	1.998(3)	C(4)-Li(1)-C(40)	29.21(10)
Li(1)-C(4)	2.287(5)	C(3)-Li(1)-C(30)	27.76(10)
Li(1)-C(3)	2.350(5)	C(20)-C(2)-Al(1)	175.6(2)
Li(1)-C(40)	2.464(6)	C(30)-C(3)-Al(1)	166.6(2)
Li(1)-C(30)	2.594(6)	C(40)-C(4)-Al(1)	173.8(2)
Al(1)-N(1)	1.837(4)	N(1)-Al(1)-C(2)	114.72(15)
C(2)-Al(1)-C(4)	106.61(14)	N(1)-Al(1)-C(4)	114.61(13)

Im Gegensatz zu den Verbindungen **4** und **5** ist hier das Lithium-Ion an nur zwei Phenylethinyl-Liganden und an zwei Lösungsmittel-Moleküle gebunden. Es fungiert nicht als verbrückende Einheit der  $[2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Al(C=CPh)_3]^-$ Gruppen. Diese Funktion übernimmt ein Dioxan-Molekül. Die Al-C-Bindungslängen (1.943-1.998 Å) sind mit denen von **4** und **5** vergleichbar. Auch die Al-C=C-Bindungswinkel (166.6-175.6°) sind denen der Verbindung **4** und **5** ähnlich. Die Koordination der Liganden am Aluminiumatom ist hier erwartungsgemäß tetraedrisch verzerrt. Die Verzerrung nimmt in der Reihenfolge Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> ab. Dies hängt wohl mit den deutlich abnehmenden Bindungslängen (Li<sup>+</sup>-C<sub>Alkinyl</sub> < Na<sup>+</sup>-C<sub>Alkinyl</sub> < K<sup>+</sup>-C<sub>Alkinyl</sub>) vom Alkalimetall-Ion zu den Ethinyl-Kohlenstoffatomen zusammen.

#### 2.3.5. Diskussion der Verbindungen 4, 5 und 6.

Insgesamt wurde das Ergebnis der Strukturuntersuchungen von **4**, **5** und **6** nicht erwartet, denn gemäß dem Pearsonkonzept harter und weicher Säuren (HSAB)<sup>[54]</sup> koordiniert zwar das harte Kalium- bzw. Natrium-Kation mit dem harten Sauerstoff des THF-Moleküls bzw. des Dioxan-Moleküls, aber vier weitere Koordinationen werden zu den weicheren  $\pi$ -Systemen der Alkinyl-Gruppen ausgebildet, so dass sich die Koordinationszahl fünf am Kalium- bzw. Natrium ausbildet. Darüber hinaus kann man sehen, dass auch im Überschuss des Lösungsmittels THF das Kalium- bzw. Natrium-Kation die "Tasche" mit den vier Alkinyl-Gruppen bevorzugt. Die gebildeten Produkte scheinen im Vergleich zu den vollständig solvatisierten Kationen wie [K(THF)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> energetisch bevorzugt zu sein.

2.4. Darstellung einer neuen Klasse von Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems mit drei terminalen Trimethylsilylethinyl-Liganden des Typs [RM(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

#### 2.4.1. Darstellung von

## [Li · 2 Dioxan (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] · 0.75 Dioxan (7)

**3** wurde in THF mit sechs Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> versetzt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde auf 55 °C erwärmt und man erhielt die Verbindung [Li · 2 Dioxan (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C=CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] · 0.75 Dioxan (7) als farblosen Feststoff. Trotz des sterisch anspruchsvollen Substituenten erhielt man eine Aluminium-Ethinyl-Verbindung mit drei terminalen Ethinyl-Liganden, die an das Aluminium gebunden sind, die vierte Koordinationsstelle wird von einem (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Liganden besetzt. Bei der alternativen Darstellung von 7 wurde 1 in Toluol gelöst und ein Überschuss an HC=CSiMe<sub>3</sub> hinzu gegeben. Nach ein paar Tagen bildeten sich farblose Kristalle, welche nach Zugabe von Dioxan als 7 identifiziert werden konnten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt die Resonanz der N-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta$  0.07 und die der drei an Ethinyleinheiten gebundenen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen bei  $\delta$  –0.04 im Intensitätsverhältnis 1:3. Anhand der Intensität der Protonen des Dioxans kann man erkennen, dass nach dem Trocknen im Vakuum nur noch zwei Dioxan-Moleküle koordiniert sind. Die <sup>7</sup>Li-Ionen erzeugen im <sup>7</sup>Li-NMR ein Signal bei  $\delta$  –0.3, während das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die beiden unterschiedlich gebundenen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zeigt ( $\delta$  -3.6; -25.3). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Resonanzen der in  $\alpha$ -Position an das Aluminium gebundenen Kohlenstoffatome bei  $\delta$  109.0 und die der in  $\beta$ -Position liegenden Kohlenstoffatome bei  $\delta$  95.3 zu sehen. Das Erscheinungsbild der Signale der in  $\alpha$ -Position an das Aluminium gebundenen <sup>13</sup>C-Kerne ist breit, da die benachbarten Aluminium-Kerne ein elektrisches Kern-Quadrupolmoment besitzen.<sup>[55]</sup>

Im Massenspektrum ist der molare Massen-Peak des Anions (566) zu beobachten. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung  $C_{38}H_{69}AlLiNO_4Si_4$ .



Abb. 6: Struktur von 7 im Kristall. Die Dioxanmoleküle im Gitter sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 7.

Al(1)-C(5)	1.947(4)	Al(1)-N(1)	1.837(3)
Al(1)-C(1)	1.972(5)	C(5)-Al(1)-C(1)	109.29(18)
Al(1)-C(3)	1.979(4)	C(5)-Al(1)-C(3)	108.90(18)
Li(1)-C(3)	2.333(9)	C(1)-Al(1)-C(3)	103.04(18)
Li(1)-C(1)	2.343(9)	C(1)-Li(1)-C(2)	25.44(15)
Li(1)-C(4)	2.734(9)	C(3)-Li(1)-C(4)	26.26(16)
Li(1)-C(2)	2.786(9)	C(4)-C(3)-Al(1)	176.6(4)
C(3)-C(4)	1.215(6)	C(2)-C(1)-Al(1)	175.0(4)
C(2)-C(1)	1.209(6)	C(6)-C(5)-Al(1)	177.3(4)
C(5)-C(6)	1.205(6)		

Vergleicht man die Verbindungen [Li · 2 Dioxan  $(2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)Al(C\equiv CSiMe_3)_3)]$  · 0.75 Dioxan (7) mit [Li · Dioxan  $(2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)Al(C\equiv CPh)_3)]_2 · 2$  Dioxan (6) so zeigt sich ein fast gleicher Aufbau. Jedoch fungiert bei 6 ein Dioxan-Molekül als verbrückende Einheit, während dies bei 7 nicht der Fall ist. Bei beiden Verbindungen ist das Lithium-Kation von zwei Ethinyl-Liganden sowie von zwei Dioxan-Molekülen koordiniert. Der Abstand der Al-C-Bindung (1.947-1.979 Å) in 7 ist mit denen der Verbindungen 4, 5 und 6 vergleichbar. Auch der Abstand des Lithium-Kations zu den in  $\alpha$ -Position zum Aluminium gebundenen Ethinyl-Kohlenstoffatomen (2.333 und 2.343 Å) kann mit dem Abstand bei Verbindung 6 (2.287 und 2.350 Å) verglichen werden.

Darüber hinaus existieren jedoch auch Unterschiede. Besonders auffällig ist der deutlich verlängerte Bindungsabstand des Lithium-Kations zu den in  $\beta$ -Position zum Aluminiumatom gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatomen (2.734 und 2.768 Å (7) verglichen mit 2.464 und 2.594 Å (6)). Dies kann mit der größeren sterischen Abstoßung der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen erklärt werden.

Die Al-C=C-Bindungswinkel (176.6°, 175.0°, 177.3°) weichen hier nicht so stark von der Linearität ab wie z.B. der Al-C(3)-C(30)-Winkel in 6 mit 166.6°.

Die etwas kleineren C-Li-C-Winkel (25.44° und 26.26°) in 7 als in Verbindung 6 (27.76° und 29.21°) lassen sich durch den größeren Abstand des  $\beta$ -C-Atoms (s.o.) erklären.

#### 2.4.2. Versuche zur Darstellung von RAI(C=CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### (mit $R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3))$

Die Ergebnisse zeigen, dass die Aluminium-Verbindung 7 mit drei terminalen Ethinyl-Liganden des Typs M · Solvens [RAl(C=CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] die thermodynamisch stabilere Verbindung verglichen mit der theoretisch ebenfalls möglichen neutralen Aluminium-Diethinyl-Verbindung mit nur zwei terminalen Ethinyl-Liganden des Typs [RAl(C=CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · THF] ist. Denn auch beim Einsatz eines großen, sterisch anspruchsvollen Restes an der Ethinyl-Gruppe entsteht eine Verbindung mit vierfach koordiniertem Aluminiumatom, die drei Ethinyl-Liganden gebunden hat. Dass es sich um die bevorzugt gebildete Verbindung handelt, zeigt u.a. folgendes Ergebnis: Ein Versuch, [RAlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) mit nur vier Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> umzusetzen, ergab eine Mischung aus mehreren Verbindungen, aus der nur das bekannte dreifach substituierte Produkt isoliert werden konnte.

$$1/2 \quad R-AI \underbrace{(\square - TMS)_{3} \text{ Li} \cdot S}_{CI}$$

$$1/2 \quad R-AI \underbrace{(\square - TMS)_{3} \text{ Li} \cdot S}_{CI}$$

$$X = 3 \quad 7$$

$$X = 2$$

$$R-AI \underbrace{(\square - TMS)_{2} \cdot S}_{2}$$

Schema 20:  $R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$  S = THF, Dioxan.

Ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei 7 um eine sehr stabile Verbindung handelt, zeigen die Versuche, Verbindung 7 mit Methyliodid oder TMSCl umzusetzen.

Li 
$$R-Al$$
  $(= TMS)_3 + MeI \xrightarrow{} R-Al (= TMS)_2 + Me = TMS$   
7

Schema 21: Versuch zur Darstellung einer neutralen Aluminium-Diethinyl-Verbindung des Typs RAl(C≡CR)<sub>2</sub> mit zwei terminalen Ethinyl-Liganden aus 7.

Bei diesen Umsetzungen wurden Rückstände erhalten, die weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation weiter aufgetrennt werden konnten.
#### 2.4.3. Darstellung von [Li $\cdot$ Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)GaCl<sub>3</sub>)] (8)

Zu 2,6- $iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Li$  in Diethylether wurde bei –78 °C eine Lösung von Galliumtrichlorid in Diethylether gegeben und die Mischung vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit warmem Trichlormethan konnte **8** als hellgelber Feststoff erhalten werden.



Schema 22: Darstellung von [Li · Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)GaCl<sub>3</sub>)] (8).

Da die homologe Indiumverbindung schon strukturell charakterisiert wurde,<sup>[56]</sup> konnte auf eine Einkristallstrukturanalyse verzichtet werden. Dass es sich bei dieser Verbindung ebenfalls um ein Lithiumchlorid-Addukt handelt, ist aus dem <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum zu schließen. Es lässt sich eine Resonanz bei  $\delta$  -0.4 beobachten, welche sich dem von Diethylether koordinierten Lithium-Ion zuordnen lässt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei  $\delta$  7.20 - 6.80 für die drei aromatischen Protonen und ein Septett für die beiden Protonen der CH-Gruppe, welche mit den Protonen der benachbarten CH<sub>3</sub>-Gruppen koppeln, die wiederum jeweils als Dublett bei  $\delta$  1.14 und 1.13 zu sehen sind. Dass es sich um ein einfach koordiniertes Diethylether-Addukt handelt, welches an das Lithium-Ion gebunden ist, ist aus der Intensität und Lage der Resonanzen des Diethylethers ( $\delta = 3.38$  für die O-CH<sub>2</sub>-Gruppen und  $\delta$  1.11 für die CH<sub>3</sub>-Gruppen) abzuleiten. Im Massenspektrum ist der molare Massen-Peak (389) der Verbindung ohne das koordinierende Lithiumchlorid und den sehen. Diethylether zu Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>GaLiNOSi.

#### 2.4.4. Darstellung von

# [(Li)<sub>2</sub><sup>·</sup>(Dioxan)<sub>7</sub>]<sub>0.5</sub> [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Ga(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 1.5 Dioxan (9)

**8** wurde mit drei Äquivalenten LiC≡CSiMe<sub>3</sub> in THF bei -78 °C versetzt und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, über Celite filtriert und das Filtrat mit Dioxan versetzt. Nach 24 Stunden wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst. Die Lösung wurde zwei Tage lang bei -32 °C gelagert, bis das Produkt vollständig auskristallisiert war. Nach Filtration und Trocknen des Produkts im Vakuum erhielt man 9, die erste anionische Gallium-Verbindung bei der drei terminale Ethinyl-Liganden an das Galliumzentrum gebunden sind. Ein von Dioxan koordiniertes Lithiumion fungiert als Gegenion.



Schema 23: Darstellung von 9 ( $R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$ ; Diox = Dioxan).

Das <sup>1</sup>H-NMR zeigt bei  $\delta$ -0.03 und 0.07 zwei scharfe Singuletts im Verhältnis 9:27 und lässt sich den Protonen der N-SiMe<sub>3</sub>-Gruppe und den Protonen der C<sub>Alkinyl</sub>-SiMe<sub>3</sub>-Einheiten zuordnen. Die übrigen Resonanzen des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums lassen sich den Protonen des 2,6*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Substituenten sowie dem Dioxan zuordnen. Anhand der Resonanzintensität der Dioxan-Protonen sieht man, dass das im Vakuum getrocknete Produkt nur 2 Dioxan-Moleküle koordiniert hat, während im Kristall fünf Dioxan-Moleküle pro Elementarzelle koordinieren. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist die Resonanz der in  $\beta$ -Position zum Gallium gebundenen Ethinyl-Kohlenstoffatomen bei  $\delta$  95.2 zu sehen sowie ein breites Signal der an das Gallium gebundenen Kohlenstoffatome bei  $\delta$  107.4. Die zu den beiden SiMe<sub>3</sub>-Gruppen gehörenden <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen liegen bei  $\delta$  –4.2 und –25.2. Das <sup>7</sup>Li-NMR zeigt ein Signal bei  $\delta$ –0.5 und lässt sich dem von Dioxan koordinierten Lithium-Kation zuordnen.

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte bestätigen die Zusammensetzung der von zwei Dioxan-Molekülen koordinierten Gallium-Verbindung C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>NSi<sub>4</sub>GaLiO<sub>4</sub>.

Die gut lösliche Verbindung zersetzte sich jedoch nach mehreren Tagen zu Produkten, die nicht identifiziert werden konnten.



Abb. 7: Struktur des Anions von 9 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 9.

Ga(1)-C(1)	1.966(8)	C(1)-Ga(1)-C(5)	107.4(3)
Ga(1)-C(5)	1.970(8)	C(1)-Ga(1)-C(3)	111.8(3)
Ga(1)-C(3)	1.971(8)	C(5)-Ga(1)-C(3)	111.8(3)
C(1)-C(2)	1.227(10)	C(2)-C(1)-Ga(1)	173.7(6)
C(3)-C(4)	1.205(10)	C(4)-C(3)-Ga(1)	169.9(6)
C(5)-C(6)	1.226(10)	C(6)-C(5)-Ga(1)	170.9(6)

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Abstand der Ga-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungen zwischen 1.966 Å und 1.971 Å liegt. Dies entspricht den Erwartungen (vgl. Tab. 3).<sup>[57, 58, 59, 60]</sup>

Die Ga-C≡C-Winkel weichen von 180° ab (169.9°, 170.9°, 173.7°). Diese Abweichung ist bei allen drei Ethinyl-Liganden größer als in der entsprechenden Aluminium-Verbindung (7) (175.0° - 177.3°). Ein weiterer Unterschied zur Aluminiumverbindung 7 ist, dass hier das Lithium-Ion nicht von den Ethinylgruppen, sondern von den Lösungsmittel-Molekülen (Dioxan) koordiniert wird.

Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Gallium-Ethinyl-Verbindungen<sup>[57, 58, 59, 60]</sup> findet man in Verbindung **9** kleine Ga-C≡C-Winkel (169.9°, 170.9°, 173.7°).

Zum Vergleich:

Tabelle 3: Alle strukturell	charakterisierten	Gallium-Ethiny	l-Produkte.
-----------------------------	-------------------	----------------	-------------

	Ga-C <sub>Alkinyl</sub> -	C≡C-	Ga-C≡C-
	Bindungs-	Bindungs-	Bindungs-
	länge (Å)	länge (Å)	winkel
$[(Tetraphenylporphyrin)Ga(C \equiv CnPr)]^{[57]}$	1.949	1.196	178.8°
$trans-[(tBu)Me_3SiC=C)GaPEt_2]_2^{[58]}$	1.936	1.190	168.8°
$[Me_2GaC \equiv CPh]_2^{[59]}$	2.004	1.183	172.8°
[Li(THF) <sub>4</sub> ]			
$[((SiMe_3)_2CH)_2Ga-Ga((SiMe_3)_2CH)_2(C\equiv CPh)]^{[60]}$	2.007	1.200	177.3°

Verbindungen 7 und 9 unterscheiden sich im Aufbau des Anions lediglich im Zentralatom. Das Kation wird jedoch unterschiedlich in den beiden Verbindungen koordiniert. Während es in 7 von den Ethinyl-Liganden koordiniert wird, koordinieren in 9 nur Dioxan-Moleküle an das Lithium-Kation. Entscheidend für die Koordination des Lithiums ist das Zentralatom. Die Beobachtung, dass bei Verbindung 9 nun das "Pearson-harte" Lithium-Ion an die "Pearsonharten" Sauerstoffatome des Dioxans koordiniert, entspricht den Erwartungen.

#### 2.4.5. Darstellung von

# [(Li)<sub>2</sub> · (Dioxan)<sub>7</sub>]<sub>0.5</sub> [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)In(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 1.5 Dioxan (10)

Bei der Umsetzung von [Li · 3 THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)InCl<sub>3</sub>)]<sup>[56]</sup> mit drei Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> in Toluol und anschließender Zugabe von Dioxan erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum die erste anionische Indiumverbindung, bei der drei terminale Ethinyl-Liganden an Indium gebunden sind. Ein von Dioxan koordiniertes Lithium-Kation fungiert als Gegenion. Anhand der spektroskopischen Untersuchung sowie der Farbveränderung des Produktes konnte man erkennen, dass sich die gut lösliche Verbindung selbst bei Lagerung bei -32 °C nach einigen Tagen zu Produkten zersetzte, die nicht identifiziert werden konnten.



Schema 24: Darstellung von 10 ( $R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$ ; Diox = Dioxan)

Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist anhand der Signalintensität der Dioxan-Moleküle zu entnehmen, dass im Unterschied zu dem Aufbau im Kristall nach Anlegen des Vakuums nur noch zwei Dioxan-Moleküle Außer den koordiniert sind. bekannten Resonanzen des 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Liganden sind noch die Resonanzen der an die Alkinyl-Kohlenstoffatome gebundenen SiMe<sub>3</sub>-Protonen zu sehen. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum sieht man die Resonanz dieser Atome bei  $\delta$ -25.2 und ein Signal bei  $\delta$ -4.5, welches den <sup>29</sup>Si-Kernen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe des Liganden zugeordnet werden kann. Die <sup>7</sup>Li-Kerne erzeugen im NMR eine Resonanz bei  $\delta$  -0.2. Im <sup>13</sup>C-NMR ist das Signal, welches die an das Indium gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatome bei  $\delta$  114.1 erzeugen aufgrund ihres breiten Erscheinungsbildes leicht zuzuordnen (breites Erscheinungsbild aufgrund des Quadrupol-Effekts, vgl. Kapitel



4.2.1.) während die in  $\beta$ -Position zum Indium gebundene Ethinyl-Kohlenstoffatome ein Signal bei  $\delta$ 95.2 erzeugen.

Abb. 8: Struktur des Anions von 10 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 10.

In(1)-N(1)	2.113(2)	N(1)-In(1)-C(3)	108.70(7)
In(1)-C(1)	2.148(2)	C(1)-In(1)-C(3)	112.52(7)
In(1)-C(3)	2.154(2)	N(1)-In(1)-C(5)	110.06(6)
In(1)-C(5)	2.169(2)	C(1)-In(1)-C(5)	106.90(7)
C(5)-C(6)	1.210(3)	C(3)-In(1)- $C(5)$	112.49(7)
C(1)-C(2)	1.206(3)	C(6)-C(5)-In(1)	168.10(15)
C(3)-C(4)	1.207(3)	C(2)-C(1)-In(1)	170.92(16)
N(1)-In(1)-C(1)	105.96(7)	C(4)-C(3)-In(1)	168.97(15)

Die Röntgenstrukturanalyse von **10** zeigt, dass der Abstand der In-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungen, der zwischen 2.148 Å und 2.169 Å liegt, sowie der C=C-Abstand (1.21 Å) den Erwartungen entspricht (vgl. Tab. 4), während die In-C=C-Winkel (168.10°; 170.92°; 168.97°) die kleinsten gemessenen sind.<sup>[60, 61, 62, 63, 64]</sup>

Tabelle 4: Alle strukturell charakterisierten Indium-Ethinyl-Verbindungen

	In-C <sub>Alkinyl</sub> -	C≡C-	In-C≡C-
	Bindungs-	Bindungs-	Bindungs-
	länge(n) (Å)	länge(n) (Å)	winkel (°)
[Li(THF) <sub>4</sub> ]			
$[((SiMe_3)_2CH)_2In-In((SiMe_3)_2CH)_2(C\equiv CPh)]^{[60]}$	2.192	1.193	176.2
$[\text{Li}(\text{THF})_4] [\text{In}(\text{C}=\text{C-Ph})_4]^{[61]}$	2.155-2.165	1.194-1.204	171.2-179.0
$In(C=C-CF_3)_3 \cdot 2 \text{ THF}^{[62]}$	2.11-2.13	1.20-1.24	172-180.0
$(\text{Dipp})_2 \text{NacNacIn}(C \equiv C-Ph)_2^{[63]}$	2.117, 2.118	1.200, 1.201	171.2, 171.5
$Me_2In(C \equiv C-Me)^{[64]}$	2.193	1.211	177.1

Die In-C=C-Winkel weichen damit stärker als die Ga-C=C-Winkel von 180° ab (Ga: 169.9°, 170.9°, 173.7°). Die Abweichung ist bei allen drei Ethinyl-Liganden, wie schon bei der Gallium-Verbindung **9**, ähnlich groß und ebenfalls größer als in der entsprechenden Aluminium-Verbindung (**7**) (175.0°-177.3°).

Die Abweichung von dem idealen M-C≡C-Winkel von 180° nimmt damit vom Aluminium über Gallium zum Indium zu.

Wie schon bei **9** und im Unterschied zu **7** ist hier das Lithium-Ion nicht an die Ethinyl-Gruppe gebunden, sondern es wird von Lösungsmittel-Molekülen (Dioxan) koordiniert. Dies entspricht den Erwartungen.<sup>[36]</sup>

# 2.4.6. Darstellung der Verbindung

## $[\text{Li} \cdot 2 \text{ THF} (2, 6 - i \text{Pr}_2 C_6 \text{H}_3 \text{N}(\text{SiMe}_3) \text{In}(\text{C} \equiv \text{CSiMe}_3)_3)] (11)$

Eine Verbindung, bei der die Struktur des Anions identisch mit der von **10** ist, wird bei der Umsetzung von Verbindung [Li · 3 THF  $(2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)InCl_3)]^{[56]}$  mit drei Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> in Toluol/ THF erhalten. Nach Filtration und anschließender Lagerung des Filtrats bei -30 °C bildeten sich nach drei Tagen farblose Kristalle. Nach Entnahme eines

Einkristalls, Filtration und Trocknung des Rückstands wurde 11 als farblose Verbindung erhalten. Wie 10 zersetzt sich 11 bereits nach einigen Tagen zu nicht identifizierbaren Produkten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind neben den Protonen-Signalen der zwei THF-Moleküle und des Liganden auch die Protonen-Signale der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen an den Alkinyl-Kohlenstoffatomen zu beobachten. Das <sup>7</sup>Li-NMR zeigt ein Signal bei  $\delta$  -0.3, welches dem von den Ethinyl-Gruppen koordinierten Lithium-Kation zuzuordnen ist. Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt die Alkinyl-Kohlenstoffatome, welche an das Indium gebunden sind bei  $\delta$  145.6 aufgrund des Quadrupol-Effektes als sehr breites Signal, während die in  $\beta$ -Position zum Indium gebundenen Kohlenstoffatome ein scharfes Signal bei  $\delta$  95.2 erzeugen. Das <sup>29</sup>Si-NMR zeigt ein Signal bei  $\delta$  -6.5, welches den <sup>29</sup>Si-Kernen des Liganden zuzuordnen sind, sowie eine Resonanz bei  $\delta$  -27.0 die den SiMe<sub>3</sub>-Gruppen an den Ethinyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können.



**Abb. 9**: Molekulare Struktur der Verbindung **11** im Kristall mit THF als koordinierendes Lösungsmittel. (Exakte Daten sind aufgrund eines systematischen Messfehlers nicht erhältlich, dennoch ist die Struktur gesichert)

In Verbindung **11** koordiniert das Lithium-Kation (im Gegensatz zu Verbindung **10**) an die Ethinyl-Gruppen, wenn das Lösungsmittel THF eingesetzt wird.

Offensichtlich ist wie in Verbindung 7 die Koordination des Lithium-Kations an die Ethinyl-Gruppen energetisch bevorzugt im Vergleich zu einer Solvatisierung des Lithiums durch die THF-Moleküle.

# 2.5. Darstellung von Metall-Diethinyl-Halogen-Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems

### 2.5.1. Einleitung

Trotz ihres großen synthetischen Nutzens in der organischen Chemie<sup>[14, 65, 66, 67, 68]</sup> sind nur wenige Metall-Ethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems des Typs  $R_nM(C\equiv CR)_{3-n}$  (M = Al, Ga, In; R = Rest) bekannt und meist nicht strukturell untersucht worden. Dies gilt ganz besonders für den Typ  $RM(C\equiv CR)_2$ , bei dem nur sehr wenige Beispiele zu finden sind (Al = 3,<sup>[12, 14]</sup> Ga = 0, In = 1<sup>[63]</sup>).

Die Herstellung von Verbindungen des Typs  $RM(C\equiv CR)_2$  erfolgte aus den entsprechenden Metallchloriden- bzw. im Fall des Aluminiums auch den -hydriden, deren Herstellung wiederum eine Addition von  $MCl_3$  an das entsprechende Lithiumsalz des Liganden voraus ging. Bei den Liganden handelte es sich ausschließlich um chelatisierende Systeme mit Stickstoffbasen.<sup>[12, 14, 63]</sup>



Schema 25: Bekannte Darstellungen von Diethinyl-Aluminium-Verbindungen.<sup>[14, 63]</sup> (R = chelatisierender Ligand; R' = Ph, SiMe<sub>3</sub>)

#### 2.5.2. Darstellung von Br-Al(C=CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (12)

Zu einer Lösung aus AlBr<sub>3</sub> in THF wurden bei –78 °C zwei Äquivalente LiC $\equiv$ CtBu gegeben, über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde mit Hexan extrahiert. Man erhielt die erste beschriebene Aluminium-Halogen-Diethinyl-Verbindung Br-Al(C $\equiv$ CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (12).



Schema 27: Darstellung der ersten Halogen-Aluminium-Diethinyl-Verbindung Br-Al(C=CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (12).

Die Protonen der *t*Bu-Gruppe erzeugen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta$  1.22, während die THF-Protonen als Multipletts bei  $\delta$  1.25 und 3.78 zu sehen sind. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt eine breite Resonanz bei  $\delta$  67.9, die den an das Aluminium gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Die Breite der Resonanz liegt an dem Quadrupol-Effekt des Aluminiums (vgl. Kapitel 4.1.1.). Die in  $\beta$ -Position zum Aluminium gebundenen Kohlenstoffatome erzeugen eine Resonanz bei  $\delta$  92.6. Die übrigen Resonanzen können den <sup>13</sup>C-Atomen des *t*Bu-Restes zugeordnet werden. Aufgrund des niedrigen Zersetzungspunkts (145 °C) und des niedrigen Dampfdruckes konnte eine Massenspektrometrie weder mit der EI- der ESI- noch mit der FAB- Ionisierungsmethode durchgeführt werden. Dieses Problem ist bei neutralen Metall-Ethinyl-Verbindungen bekannt und trat mit einer Ausnahme (Ga(C≡C*t*Bu)<sub>3</sub>) durchgehend auf.<sup>[58]</sup>

Die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte bestätigen die Zusammensetzung  $C_{20}H_{34}AlBrO_2$ .



Abb. 10: Struktur von 12 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 12.

Al(1)-C(1)	1.937(7)	C(1)-Al(1)-O(20)	89.7(3)
Al(1)-C(3)	1.934(7)	C(1)-Al(1)-O(10)	90.7(3)
Al(1)-O(20)	2.018(5)	O(20)-Al(1)-O(10)	179.5(2)
Al(1)-O(10)	2.024(5)	C(1)-Al(1)-Br(1)	118.1(2)
Al(1)-Br(1)	2.353(2)	O(20)-Al(1)-Br(1)	89.47(15)
C(1)-C(2)	1.190(10)	O(10)-Al(1)-Br(1)	90.17(16)
C(3)-C(4)	1.205(10)	C(2)-C(1)-Al(1)	177.1(7)
		C(3)-Al(1)-C(1)	125.9(3)

Die Koordinationszahl fünf am Aluminium bei **12** kann durch den elektronenziehenden Effekt (-I-Effekt) der Liganden erklärt werden, durch den das Aluminium-Zentralatom so "Lewissauer" wird, dass es von zwei starken Lewis-Basen (THF) koordiniert wird.<sup>[25]</sup> Das Molekül hat die Struktur einer trigonalen Bipyramide. In der trigonal-planaren Ebene liegen die zwei an das Aluminiumatom gebundenen *t*BuC=C-Liganden sowie das Bromatom. Der C-Al-C-Winkel beträgt 125.9°, was für eine ähnliche Abstoßung der Ethinyl-Liganden untereinander wie mit dem Bromatom spricht. Senkrecht zu dieser Ebene stehen die beiden THF-Moleküle (89.47° und 90.17°). Der Al-O-Abstand (2.018 und 2.024 Å) ist mit literaturbekannten Al-O<sub>THF</sub>-Abständen (z.B. AlCl<sub>3</sub> · 2 THF = 1.990 Å) vergleichbar.<sup>[69]</sup>

Die Bindungslängen der Al-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindung (1.934-1.937 Å) sowie die Al-C<sub>Alkinyl</sub>-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungswinkel (177.1°) liegen im Bereich der vorgestellten Verbindungen **4**, **5**, **6** und **7** (Al-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungslängen: 1.960-1.999 Å; Al-C<sub>Alkinyl</sub>-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungswinkel: 164.2°-177.3°) sowie anderer literaturbekannten Aluminium-Diethinyl-Verbindungen<sup>[13, 14]</sup> wie z.B.  $[(PhC=C)_2Al(tBu_2pz)_2Al(C=CPh)_2]$  (Al-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungslängen: 1.913-1.929 Å; Al-C<sub>Alkinyl</sub>-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungswinkel: 160.2°-178.3°).

Die Darstellung von Br-Al(C=CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (**12**) zeigt, dass es einen einfachen Weg zur Darstellung von Aluminiumverbindungen mit zwei terminalen Ethinyl-Gruppen gibt. Es eignen sich nicht alle Substituenten gleichermaßen für diese Reaktion. Die Reaktion von Aluminiumtribromid mit zwei Äquivalenten Li-C=C-Ph in THF ergibt einen zähen Rückstand, der erst mit Dioxan versetzt fest wird. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt, dass es sich bei der Reaktion von AlBr<sub>3</sub> mit Li-C=C-Ph nicht um ein einheitliches Produkt handelt sondern um ein Produktgemisch.

# 2.5.3. Darstellung von Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13)

Zu einer Lösung von GaCl<sub>3</sub> in THF wurden bei -78 °C zwei Äquivalente LiC=C*t*Bu hinzugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan extrahiert. Nach Trocknen im Vakuum konnte Cl-Ga(C=C*t*Bu)<sub>2</sub> · THF (**13**) als farblose Verbindung erhalten werden. Es handelt sich hierbei um die erste Verbindung des Galliums mit zwei terminalen Ethinyl-Gruppen.



Schema 28: Darstellung von Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13)

Ähnlich wie in Verbindung **12** zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta$  1.17, während die THF-Protonen Multipletts bei  $\delta$  1.08 und 3.81 erzeugen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sieht man eine im Vergleich mit der entsprechenden Aluminium-Verbindung **12** deutlich Tieffeld verschobene breite Resonanz bei  $\delta$  83.7 der in  $\alpha$ -Position zum Gallium gebundenen Kohlenstoffatome. Das breite Erscheinungsbild der Resonanz liegt auch hier an dem Quadrupol-Effekt des Galliums. Die in  $\beta$ -Position zum Gallium gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatome zeigen eine Resonanz bei  $\delta$  116.4. Die übrigen Signale können dem *t*Bu-Rest zugeordnet werden. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ClGaO.



**Abb. 11:** Struktur von Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13) im Kristall.

Ga(1)-C(3)	1.908(2)	C(3)-Ga(1)-O(1)	100.5(3)
Ga(1)-C(1)	1.911(2)	C(1)-Ga(1)-O(1)	99.2(3)
Ga(1)-O(1)	2.006(10)	C(3)-Ga(1)-Cl(1)	113.08(7)
Ga(1)-Cl(1)	2.1953(10)	C(1)-Ga(1)-Cl(1)	111.42(8)
C(1)-C(2)	1.196(3)	O(1)-Ga(1)-Cl(1)	103.8(3)
C(3)-C(4)	1.198(3)	C(2)-C(1)-Ga(1)	175.5(2)
C(3)-Ga(1)-C(1)	124.61(10)	C(4)-C(3)-Ga(1)	175.3(2)

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13).

Das Galliumatom ist im Gegensatz zu **12** in diesem Fall nur vierfach koordiniert. Dies ist in Galliumorganylen die häufigste Koordinationszahl.<sup>[62]</sup>

Wie bei anderen Produkten in denen das Galliumatom vierfach koordiniert ist, wovon eine Bindungsstelle von einer Lewis-Base besetzt ist, verkleinert sich der Winkel zwischen der Lewis-Base und den kovalent gebundenen Liganden.<sup>[70]</sup> Dies kann mit einer Annäherung an eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung am Galliumatom erklärt werden, bei der das freie Elektronenpaar des THF-Moleküls mit einem Orbital des Galliums mit hohem p-Charakter wechselwirkt.<sup>[71]</sup>

Dem bei einer Gallium sp<sup>2</sup>-Hybridisierung erwarteten Winkel zwischen dem p-Orbital und den sp<sup>2</sup>-Hybridorbitalen von 90° kommen die gefundenen Werte nahe. So beträgt z. B. der C(1)-Ga(1)-O(1)-Winkel 99.2° ((C(3)-Ga(1)-O(1) 100.5°; O(1)-Ga(1)-Cl(1) 103.8°). Da eine kovalentere Bindung immer energetisch niedrigere Orbitale mit einem höheren s-Charakter nutzen wird (so wie ein sp<sup>2</sup>–Hybridorbital) und die schwächeren koordinativen Bindungen notwendigerweise mit den energetisch höher liegenden Orbitalen mit p-Charakter (Bent's Regel) wechselwirken,<sup>[72]</sup> ist der Winkel zwischen den koordinierenden Basen und den kovalent gebundenen Liganden immer kleiner als der zwischen den kovalent gebundenen Liganden. Triebkraft ist die größere sterische Abstoßung der kovalenten Bindungspartner, die dichter am Metall sind.

Dies ist hier der Fall, denn alle Winkel zwischen dem kovalent gebundenen Chlor- und den Ethinyl-Liganden sind größer als der Tetraeder-Winkel von  $109^{\circ}$  (z. B. C(3)-Ga(1)-C(1)  $124.6^{\circ}$  (C(3)-Ga(1)-Cl(1)  $113.1^{\circ}$ ; C(1)-Ga(1)-Cl(1)  $111.4^{\circ}$ ).

Der Ga-C<sub>Alkinyl</sub>-Abstand von im Mittel 1.910 Å ist kurz, verglichen mit den bekannten Bindungslängen (vgl. Tab. 3).<sup>[57, 58, 59, 60]</sup>

## 2.5.4. Darstellung von Cl-In(C=CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (14)

Eine Lösung aus InCl<sub>3</sub> in THF wurde bei -78 °C mit zwei Äquivalenten LiC=C*t*Bu versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan extrahiert. Man erhielt **14** als einen farblosen Feststoff. Dabei handelt es sich um die erste Indium-Halogen-Diethinyl-Verbindung. Es ist die zweite bekannte Verbindung des Indiums<sup>[63]</sup> mit zwei terminalen Ethinyl-Gruppen. Beide Verbindungen stammen aus unserem Arbeitskreis.



Schema 29: Darstellung von 14.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ähnelt den Verbindungen **12** und **13**. Es zeigt ein Singulett bei  $\delta$  1.24, während die THF-Protonen Multipletts bei  $\delta$  1.30 und 3.84 erzeugen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt auch hier eine breite Resonanz bei  $\delta$  88.3, welche dem an das Indium gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Die Verschiebung ist mit der Gallium-Verbindung **13** zu vergleichen, ist aber leicht hochfeldverschoben. Dies kann mit der höheren Elektronendichte am Kohlenstoffatom (in  $\alpha$ -Position zum Indium) erklärt werden, da mehr Basen an das Indium als an das Gallium koordiniert sind. Die Breite des Signals liegt auch hier an dem Quadrupol-Effekt des Indiums. Die in  $\beta$ -Position zum Indium gebundenen Ethinyl-Kohlenstoffatome erzeugen eine Resonanz bei  $\delta$  118.2. Die übrigen Signale können dem *t*Bu-Rest zugeordnet werden. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>ClInO<sub>2</sub>.



Abb. 12: Struktur von 14 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 14.

Cl(1)-In(1)	2.387(1)	C(3)-In(1)-O(2)	88.19(12)
In(1)-C(3)	2.101(4)	C(1)-In(1)-O(2)	89.05(12)
In(1)-C(1)	2.104(4)	O(1)-In(1)-O(2)	178.99(10)
In(1)-O(1)	2.330(3)	C(3)-In(1)-Cl(1)	114.03(12)
In(1)-O(2)	2.351(3)	C(1)-In(1)-Cl(1)	115.27(12)
C(1)-C(2)	1.196(6)	O(1)-In(1)-Cl(1)	90.85(9)
C(3)-C(4)	1.197(5)	O(2)-In(1)-Cl(1)	90.08(8)
C(3)-In(1)-C(1)	130.61(17)	C(2)-C(1)-In(1)	177.6(4)
C(3)-In(1)-O(1)	91.07(12)	C(4)-C(3)-In(1)	175.9(3)
C(1)-In(1)-O(1)	90.90(12)		

Wie die homologe Aluminiumverbindung **12** besitzt auch dieses Molekül die Grundstruktur einer trigonalen Bipyramide. In der trigonal-planaren Ebene liegen die zwei an das Indiumatom gebundenen *t*BuC=C-Liganden sowie das Chloratom und senkrecht dazu sind die zwei THF-Moleküle angeordnet. Der C(3)-In(1)-C(1)-Winkel beträgt 130.6° und ist damit größer als der Idealwinkel von 120°, während die Winkel zwischen den Ethinyl-Liganden und dem Chloratom kleiner als 120° sind (114.0° und 115.3°). Der Winkel der Liganden in der trigonal-planaren Ebene zu den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle weicht nie mehr als 2° vom Idealwinkel von 90° ab.

Die Indium-C<sub>Alkinyl</sub>-Abstände von 2.101 Å und 2.104 Å liegen im Bereich vergleichbarer Verbindungen (vgl. Tab. 4) wie z.B. 2.11-2.13 Å in  $In(C=CCF_3)_3 \cdot 2$  THF.<sup>[62]</sup>

## 2.5.5. Reaktionsverhalten der Verbindungen 12, 13 und 14

Die erfolgreiche Synthese von **12**, **13** und **14** ließ eine einfache Derivatisierung mit Metallalkylen zu Monoalkyl-Diethinyl-Metallanen erwarten.

$$RLi + X-M(C \equiv CR)_2 \rightarrow R-M(C \equiv C-R)_2 + LiX$$
 (M = Al, Ga, In; R = Rest)

Schema 30: Erwartete einfache Darstellung neuer Metall-Diethinyl-Verbindungen aus dem Lithiumsalz von 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>).

Es zeigte zeigt sich jedoch, dass die Reaktion von 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Li mit **12**, **13** oder **14** nicht zu dem erwarteten Produkt führte, sondern zu Produktgemischen. Bei der Reaktion der Galliumverbindung Cl-Ga(C=C*t*Bu)<sub>2</sub> · THF mit 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Li fielen im Tiefkühlschrank neben einem amorphen Feststoff farblose Kristalle aus, die durch eine Röntgenstrukturanalyse als [Li · 2 THF (R-Ga(C=C*t*Bu)<sub>3</sub>)] (**15**) identifiziert werden konnten.

 $2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)Li + 13 \rightarrow 15 + Produktgemisch$ Schema 31: Reaktion von Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13) mit 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Li.



Abb. 13: Struktur von 15 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 15.

N(1)-Ga(1)	1.903(2)	C(1)-Li-C(2)	26.08(8)
Li-C(1)	2.316(5)	C(7)-Li-C(8)	25.29(9)
Li-C(2)	2.720(5)	N(1)-Ga(1)-C(13)	111.41(8)
Li-C(7)	2.321(4)	N(1)-Ga(1)-C(1)	108.36(9)
Li-C(8)	2.780(5)	C(13)-Ga(1)-C(1)	113.42(9)
Ga(1)-C(1)	1.979(2)	N(1)-Ga(1)-C(7)	111.77(9)
Ga(1)-C(7)	1.991(3)	C(13)-Ga(1)-C(7)	109.25(10)
Ga(1)-C(13)	1.956(2)	C(1)-Ga(1)-C(7)	102.33(9)
C(1)-C(2)	1.203(3)	C(2)-C(1)-Ga(1)	174.7(2)
C(7)-C(8)	1.203(3)	C(8)-C(7)-Ga(1)	176.2(2)
C(14)-C(13)	1.198(3)	C(14)-C(13)-Ga(1)	175.4(2)

Im Gegensatz zu der vergleichbaren Verbindung 9, bei der das Lithium-Kation von Dioxan koordiniert ist, wird hier das Lithium-Kation von THF-Molekülen koordiniert.

Wie schon beim Vergleich der Verbindungen 10 und 11 festgestellt wurde, koordiniert das Lithium-Kation beim Einsatz von THF als Lösungsmittel an die zwei Ethinyl-Gruppen und zwei THF-Moleküle

Die Ga-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungslängen (1.956-1.991 Å) liegen im Bereich der bekannten Bindungslängen (vgl. Tab. 3). Im Vergleich mit **9** weichen die Ga-C=C-Bindungswinkel in **15** nicht so stark von 180° ab (**9**: 169.9°-173.7°; **15**: 174.7°-176.2°). Die Abstände des Lithium-Kations in **15** zu den in  $\alpha$ -Position zum Aluminium gebundenen Ethinyl-Kohlenstoffatomen (2.316-2.321 Å) sowie zu den in  $\beta$ -Position zum Aluminiumatom gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatomen (2.720-2.780 Å) können mit den Abständen in **7** (Li-C $\alpha$ : 2.333 und 2.343 Å; Li-C $_{\beta}$ : 2.734 und 2.768 Å) verglichen werden. Da die C=C-Abstände mit 1.198-1.203 Å ähnlich groß wie in **7** sind (1.205-1.215 Å), sind somit auch die C-Li-C-Bindungswinkel vergleichbar (**15**: 25.29° und 26.08°; **7**: 25.44° und 26.26°).

Anhand dieser Reaktionen von  $2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Li$  mit **13** ist zu sehen, dass Verbindungen der Form R-M(C=CtBu)<sub>2</sub> · n THF nicht stabil sind. So bleibt der Schluss, dass eine Metall-Diethinyl-Verbindung des Typs R-M(C=CR)<sub>2</sub>, bei der R einen einzähnigen, sterisch anspruchsvollen Stickstoff-Liganden darstellt, nicht über diesen Weg darstellbar ist. So sollte dieser Weg aber bei chelatisierenden Ligandensystemen möglich sein.

# 2.6. Darstellung von Triethinylmetallanen der 13. Gruppe des Periodensystems

# 2.6.1. Einleitung

Wie in Kapitel 2.5.1 erwähnt, spielen Metall-Triethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems in der organischen Synthese eine große Rolle.<sup>[65, 66, 67, 68]</sup>

Trotzdem sind nur wenige Aluminium-Verbindungen des Typs  $Al(C \equiv CR)_3$  dargestellt worden.<sup>[65, 66, 73]</sup> Es ist lediglich die Synthese von zwei Gallium- und Indiumverbindungen dieses Typs beschrieben.<sup>[68, 73]</sup>

Eine strukturelle Untersuchung dieser Verbindungsklasse ist jedoch nur im Falle des Indiums<sup>[62]</sup> und zeitnah in diesem Arbeitskreis im Falle des Aluminiums<sup>[74, 75]</sup> erfolgt. Der Aufbau und die strukturelle Untersuchung dieser Verbindungsklasse ist in dieser Arbeit am Beispiel neuer Verbindungen erfolgt.

#### 2.6.2. Darstellung von Al( $C \equiv CtBu$ )<sub>3</sub> · Dioxan (16)

Zu einer Lösung aus AlBr<sub>3</sub> in Dioxan wurden bei -78 °C drei Äquivalente LiC=C*t*Bu gegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wurde das Gemisch filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels vom Filtrat wurde Al(C=C*t*Bu)<sub>3</sub> · Dioxan (**16**) in guter Ausbeute (82 %) erhalten.



Schema 32: Darstellung von 16.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts für die Protonen der *t*Bu-Gruppen ( $\delta$  1.14) und für koordinierendes Dioxan ( $\delta$  3.56), die im Intensitätsverhältnis 27 : 8 zueinander stehen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die erwarteten Signale für das Dioxan sowie für die *t*Bu-Kohlenstoffatome und ein breites Signal bei  $\delta$  94.1 zu sehen, das den an das Aluminium gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Es ist aufgrund des Quadrupol-Effekts breit. Eine weitere Resonanz bei  $\delta$  112.6 kann den in  $\beta$ -Position zum Aluminium gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>AlO<sub>2</sub>.

# 2.6.3. Darstellung von Ga(C≡CtBu)<sub>3</sub> · Dioxan (17)

Um 17 zu erhalten, wurden drei Äquivalente LiC=CtBu in Dioxan gelöst, auf -78 °C gekühlt und zu der kalten Lösung ein Äquivalent GaCl<sub>3</sub> in Dioxan gegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat das gewünschte Ga(C=CtBu)<sub>3</sub> · Dioxan (17) in sehr guter Ausbeute (67 %) erhalten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten THF-Lösung bei 12 °C nach 4 Tagen erhalten.

Es handelt sich hierbei um die erste strukturell charakterisierte Galliumverbindung mit drei terminalen Ethinyl-Gruppen.



Schema 33: Darstellung von 17.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singuletts, eins bei  $\delta$  1.15 für die *t*Bu-Gruppen und eins bei  $\delta$  3.54 für das Dioxan, im Intensitätsverhältnis von 27 : 8. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Resonanzen für das Dioxan, für die *t*Bu-Kohlenstoffatome, für die in  $\beta$ -Position zum Gallium gebundenen Alkinyl-Kohlenstoffatome und ein breites Signal bei  $\delta$  86.3, welches den an das Gallium gebundenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden kann. Das Signal hat aufgrund des Quadrupol-Effekts ein breites Erscheinungsbild.

Das Massenspektrum zeigt den Molpeak (312) von 17 ohne das koordinierende Dioxan. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung  $C_{22}H_{35}GaO_{2}$ .



Abb. 14: Struktur von  $Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan$  (17) im Kristall. Es liegt eine kettenförmige Struktur vor, bei der die Dioxan-Moleküle als verbrückende Einheit fungieren. In jeder Elementarzelle wird ein Galliumatom von zwei halben Dioxan-Molekülen koordiniert.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 17.

Ga(1)-C(6)	1.933(1)	C(6)- $Ga(1)$ - $O(1)$	90.81(4)
Ga(1)-C(1)	1.934(2)	C(1)-Ga(1)-O(1)	89.32(6)
Ga(1)-O(1)	2.310(1)	C(6)-Ga(1)-O(2)	88.52(4)
Ga(1)-O(2)	2.312(1)	C(1)-Ga(1)-O(2)	91.99(6)
C(1)-C(2)	1.205(3)	O(1)-Ga(1)-O(2)	178.68(4)
C(7)-C(6)	1.209(2)	C(2)-C(1)-Ga(1)	178.54(17)
C(6)A-Ga(1)-C(6)	118.81(8)	C(7)-C(6)-Ga(1)	177.97(12)
C(6)-Ga(1)-C(1)	120.59(4)		

Im Gegensatz zu **13** liegt in **17** das Galliumatom fünffach koordiniert vor. Dies ist ungewöhnlich, da Gallium in der Regel mit Lewis-Basen die vierfache Koordination anstrebt.<sup>[62]</sup> Entsprechend der Koordinationszahl fünf bildet  $Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan$  (**17**) eine trigonale Bipyramide aus, bei der das Gallium trigonal-planar von den Ethinyl-Gruppen umgeben ist. Die Sauerstoffatome der beiden Dioxan-Liganden besetzen die axiale Position. Kein Winkel mit Gallium als zentrales Element (X-Ga-X) weicht mehr als 1.5° von dem Idealwinkel ab. Der Ga-C<sub>Alkinyl</sub>-C<sub>Alkinyl</sub>-Winkel beträgt 177.97° und weicht damit nur sehr geringfügig vom Idealwert ab. Die Länge der Ga-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungen (1.933 bzw. 1.934 Å) sowie der C=C-Bindungen (1.205 bzw. 1.209 Å) ist mit denen bekannter Gallium-Ethinyl-Verbindungen vergleichbar (vgl. Tab. 3).<sup>[57, 58, 59, 60]</sup>

## 2.6.4. Darstellung von In(C≡CtBu)<sub>3</sub> · NEt<sub>3</sub> (18)

Zu einer Lösung aus InCl<sub>3</sub>-Lösung in NEt<sub>3</sub> wurden bei -78 °C drei Äquivalente Li-C=C*t*Bu gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde zu der Mischung THF gegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan extrahiert. Man erhielt **18** als farblosen Feststoff (83 %).

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Hexanlösung bei 12 °C gewonnen werden.



Schema 34: Darstellung von 18.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Resonanzen der Protonen des koordinierenden NEt<sub>3</sub> ( $\delta$  1.08; 2.66) zu sehen, ebenso das erwartete Singulett der Protonen der *t*Bu-Gruppen bei  $\delta$  1.19 mit einer relativen Intensität von 27. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt das breite Signal (90.3) der an das Indium gebundenen Kohlenstoffatome, das der in  $\beta$ -Position zum Indium gebundenen Ethinyl-Kohlenstoffatome ( $\delta$  119.2) sowie die Resonanzen der Kohlenstoffatome der *t*Bu-und des koordinierenden NEt<sub>3</sub> Liganden. Die Elementaranalyse bestätigt die gefundene Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>InN.



Abb. 15: Struktur von 18 · 0.5 Hexan im Kristall. Das Kristallsolvat (Hexan) ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für  $18 \cdot 0.5$  Hexan.

In(1)-C(1)B	2.116(3)	C(1)A-In(1)-C(1)	116.36(5)
In(1)-N(1)	2.312(4)	C(1)A-In(1)-N(1)	101.14(8)
C(1)-C(2)	1.201(4)	C(2)-C(1)-In(1)	172.3(3)

In **18** ist das Indiumatom vierfach koordiniert. Neben den drei Ethinyl-Liganden ist die Lewis-Base NEt<sub>3</sub> an das Indiumatom koordiniert. Wie u.a. in Verbindung **13** zu beobachten war, verkleinert sich der Winkel zwischen der Lewis-Base und den kovalent gebundenen Liganden (N-In-C-Winkel 101.14°). Dies hängt mit der Annäherung des Elektronenzustandes des Indiums an einen sp<sup>2</sup>-Zustand zusammen. Das System weicht so der sterischen Abstoßung der dichter an das Indium gebundenen Bindungspartner aus (vgl. auch Kap. 2.5.3.).<sup>[71, 72]</sup> Die Lewis-Base tritt mit einem Orbital mit höherem p-Charakter in Wechselwirkung und nimmt

daher einen Winkel <109° ein. Entsprechend sind die C-In-C-Bindungswinkel mit 116.36° größer als der Tetraeder-Winkel.

Der C-In-Abstand von 2.116 Å sowie der In-C=C-Bindungswinkel (172.3°) ist mit den anderen strukturell charakterisierten Indium-Ethinyl-Verbindungen (vgl. Tab. 4) vergleichbar. Der In-N-Abstand (2.312 Å) ist ebenfalls mit den in anderen Verbindungen auftretenden Abständen (z.B. 2.410 Å (Br<sub>2</sub>InN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[76]</sup> oder 2.380 Å (Me<sub>2</sub>In(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NMe<sub>2</sub>))<sup>[77]</sup> vergleichbar.

# 2.7. Darstellung von Metall-Tetraethinyl-Verbindungen des Typs $[Li \cdot n \text{ THF } (M(C=R)_4)] (M = Al)$

# 2.7.2. Darstellung von [Li · THF (Al(C≡CtBu)<sub>4</sub>)] (19)

Die Umsetzung von vier Äquivalenten *t*Butylethin mit LiAlH<sub>4</sub> in THF bei Raumtemperatur lieferte unter Wasserstoff-Freisetzung das Produkt **19**.

Das <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta$  1.16, während die Signale der THF-Protonen als Multiplett bei  $\delta$  1.77 und 3.62 zu sehen sind. Im <sup>13</sup>C-NMR- Spektrum ist eine breite Resonanz bei  $\delta$  96.3 zu sehen, welche den Alkinyl-Kohlenstoffatomen am Aluminium zuzuordnen ist. Das <sup>7</sup>Li-NMR- Spektrum zeigt eine scharfe Resonanz bei  $\delta$  0.04.

# 2.8. Umsetzung der Verbindungen 4, 15, 19 und [Li · 2 THF (Al(C≡CPh)<sub>4</sub>)] mit Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>

## 2.8.2. Umsetzung von ionogenen Aluminium-Ethinyl-Verbindungen mit Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>

Die Reaktion von 4 mit Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> in DME bei Raumtemperatur führt zu keiner Reaktion.

Eine Variation bei den Aluminium-Alkinyl-Verbindungen bringt das gleiche Ergebnis: Die Umsetzung von **19** mit Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> in DME bei Raumtemperatur führte zu keiner Reaktion.

Ebenso wenig reagiert  $LiAl(C \equiv CPh)_4 \cdot 2$  THF mit  $Cp_2ZrMe_2$  in DME bei 80 °C.

# 2.8.3. Umsetzung von neutralen Aluminium-Ethinyl-Verbindungen mit Cp₂ZrMe₂ zu Cp₂Zr(C≡CtBu)₂ (20)

Al(C=CtBu)<sub>3</sub> · Dioxan (15) wurde mit einem Äquivalent Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden ist, wurde der Rückstand mit Toluol versetzt und der resultierende weiße Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF versetzt. Es bildeten sich nach fünf Tagen Kristalle, die als Cp<sub>2</sub>Zr(C=CtBu)<sub>2</sub> (20) identifiziert werden konnten. Das übrige Produktgemisch konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

 $Cp_2ZrMe_2 + Al(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan \rightarrow Cp_2Zr(C \equiv CtBu)_2 + Produktgemisch$ Schema 35: Darstellung von  $Cp_2Zr(C \equiv CtBu)_2$  (20)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts bei  $\delta 6.10$  und 1.25 im Intensitätsverhältnis von 10:18, welche den zwei Cp-Liganden und den zwei *t*Bu-Liganden zugeordnet werden können. Aufgrund der nur geringen Substanzmenge konnten keine weiteren spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden.



Abb. 16 : Struktur von 20 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 20.

Zr(1)-C(1)	2.238(3)	C(1)-Zr(1)-C(1)A	107.95(13)
C(1)-C(2)	1.208(4)	C(2)-C(1)-Zr(1)	170.0(2)

Die gefundenen Zr-C<sub>Alkinyl</sub>-Bindungslängen von 2.238 Å, sowie die C=C-Bindungslängen von 1.208 Å liegen im Bereich anderer Alkinyl-substituierter Zirconocen-Verbindungen<sup>[33, 78, 79]</sup> (z.B. in Cp<sub>2</sub>Zr(C=CMe)<sub>2</sub>: Zr-C<sub>Alkinyl</sub> 2.249 Å; C=C-Bindungslänge 1.206 Å<sup>[79]</sup> oder in Cp<sub>2</sub>Zr(C=C*n*Bu)<sub>2</sub>: Zr-C<sub>Alkinyl</sub> 2.241 Å; C=C-Bindungslänge 1.198 Å).<sup>[78]</sup> Der C(1)-Zr(1)-C(1)A-Winkel (108.0°) ist etwas größer als bei Cp<sub>2</sub>Zr(C=C-Me)<sub>2</sub> (103.6°)<sup>[79]</sup> oder bei Cp<sub>2</sub>Zr(C=C*n*Bu)<sub>2</sub> (105.4°),<sup>[78]</sup> was mit der größeren Abstoßung aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Restes erklärt werden kann.

# 2.9. Darstellung einer tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung

# 2.9.2. Darstellung von $[RAII_2]_2$ (21) $(R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3))$

Im Gegensatz zu den Chloriden und Bromiden sind bisher nur wenige Organo-Aluminium-Iodide untersucht worden (vgl. Tab. 5, Seite 53).<sup>[20, 80, 81, 82]</sup> Bei den bekannten Verbindungen handelt es sich meist um basenstabilisierte, monomere Aluminium-Diiodide. Im Folgenden wird die Darstellung und Struktur des ersten basenfreien, dimeren Organo-Aluminium-Diiodids beschrieben, bei der zwei Iodatome als verbrückende Einheit fungieren:

Zu der basenfreien Aluminium-Dimethyl-Verbindung [RAIMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)) wurden in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel (Toluol) bei –78 °C vier Äquivalente Iod zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und anschließendem Waschen mit Pentan erhielt man die gewünschte Verbindung [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**20**). Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels Toluol konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.



Schema 36: Darstellung der ersten basenfreien, iodidverbrückten Aluminium-Diiodid-Verbindung 21

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei  $\delta$  7.0-7.1, was den Aryl-Protonen zuzuordnen ist. Die CH-Protonen ergeben ein Septett ( $\delta$  3.55), während die Methylprotonen als zwei Dubletts bei  $\delta$  1.35 bzw. 1.22 zu sehen sind. Die SiMe<sub>3</sub>-Protonen sind im Spektrum als Singulett bei  $\delta$  0.34 zu sehen. Das Massenspektrum zeigt den Molpeak des Monomers (529).



Abb. 17: Struktur von 21 im Kristall.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 21.

Al(1)-N(1)	1.784(6)	N(1)-Al(1)-I(1)A	113.34(19)
Al(1)-I(2)	2.464(2)	I(2)-Al(1)-I(1)A	106.81(8)
Al(1)-I(1)A	2.645(2)	N(1)-Al(1)-I(1)	114.7(2)
Al(1)-I(1)	2.687(2)	I(2)-Al(1)-I(1)	103.92(8)
I(1)-Al(1)A	2.645(2)	I(1)A-Al(1)-I(1)	93.83(7)
N(1)-Al(1)-I(2)	120.59(19)		

Die Verbindung [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**21**) liegt in kristalliner Form als Dimer vor. Dies war aufgrund der zuvor dargestellten isostrukturellen Verbindung [RAICl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) zu erwarten. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass die tetraedrische Koordination am Aluminium-Atom verzerrt ist. So beträgt der I(1)A-Al(1)-I(1)-Winkel nur 93.83°, während der N(1)-Al(1)-I(2)-Winkel 120.59° beträgt. Die Al-I-Bindungslängen der verbrückt gebundenen Iodatome sind deutlich länger (2.645-2.687 Å) als die der bekannten Bindungslängen von RAII<sub>2</sub>-Verbindungen, während die Al-I-Bindungslängen zu den terminal gebundenen Iodatomen

(2.464 Å) deutlich kürzer sind (vergleiche Tab. 5). Dies steht im Einklang mit anderen Untersuchungen aus denen hervorgeht, dass die Bindungslängen in verbrückt gebundenen Atomen, von wenigen speziellen Ausnahmen abgesehen, länger sind.<sup>[41]</sup> Wie bei den solvatfreien isostrukturellen Aluminium-Dichloriden<sup>[40, 42, 41]</sup> (vgl. Tab. 2, bzw. vgl. Verbindung **3**) sollte [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**21**) ebenfalls deutlich reaktiver sein als die basenkoordinierten Verbindungen, um eine Vielzahl an Folgereaktionen durchführen zu können. Der größte Vorteil jedoch, neben der höheren Aktivität, ist der Ausschluss an Oxidationsprodukten, die z.B. bei THF-Addukten auftreten können.<sup>[19, 20]</sup>

	Al-I-Bindungslängen (Å)
$(SiMe_3)_3CAll_2 \cdot THF^{[82]}$	2.564
$\operatorname{Cp}^*\operatorname{All}_2 \cdot \operatorname{OEt}_2^{[83]}$	2.535-2.548
tmpAlI <sub>2</sub> · py <sup>[81]</sup>	2.521-2.535
$[Cp^*IAlAlI_3] [(Cp^*Al)_2AlI_2]^{[84]}$	2.538-2.568 <sup>x</sup>
$Et_2O \cdot I_2AlAlI_2 \cdot OEt_2^{[85]}$	2.542-2.543
$(C_{12}H_{19}N_2)AII_2^{[20]}$	2.544-2.559
$[(\mu-NMe_2)All_2]_2^{[80]}$	2.478-2.506
$[(\mu - OSiH(Me)_2)AII_2]_2^{[86]}$	2.469-2.477

**Tabelle 5**: Übersicht über strukturell charakterisierte Aluminiumdiiodid-Verbindungen:

<sup>x</sup> Bindungslängen der AlI<sub>2</sub>-Gruppe im Anion

# 2.9.3. Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung [RAl]<sub>4</sub> · Hexan (22 · Hexan) (mit R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))

Ein Beispiel für eine wichtige Reaktion eines bekannten Aluminium-Diiodids ist die Reduktion mit Na/K- Legierung, bei der neben dem Hauptprodukt einer Al(+I)-Verbindung als Nebenprodukt das THF-Oxidationsprodukt entsteht.<sup>[19]</sup> Dies senkt die maximal mögliche Ausbeute an Hauptprodukt stark ab. Durch die Basenkoordination ist außerdem die Reaktivität der bekannten Diiodide herabgesetzt und erfordert für die Reduktion mit der Na/K-Legierung den Einsatz drastischerer Reaktionsbedingungen.

Da den niedervalenten Aluminium-Verbindungen eine sehr wichtige Rolle bei der Darstellung neuer Koordinations-Verbindungen mit d-Metallen zukommt,<sup>[87]</sup> die wiederum eine wichtige Rolle bei der Metallorganischen Chemischen Dampfabscheidung (MOCVD) spielen, wurde der Versuch unternommen, eine starke, sterisch anspruchsvolle Stickstoffbasen-stabilisierte tetramere Aluminium(+I)-Verbindung darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde (**21**) dargestellt, deren Reduktion mit Na/K-Legierung bei schonenden Bedingungen (Raumtemperatur in Hexan) nach Umkristallisation in Diisopropylether in mäßiger Ausbeute (32 %) zu der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung (RAl)<sub>4</sub> (**22 · Dippe**) (mit R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)) führte.

Der vermessene Einkristall wurde schon vor der Aufarbeitung mit Diisopropylether in einer Hexanlösung erhalten und konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse als Hexan-Addukt (**22** • Hexan) charakterisiert werden. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum geht hervor, dass nach der Umkristallisation in Diisopropylether dieses das Hexan aus der Koordinationssphäre von **22** verdrängt hat und die Verbindung als Diisopropylether-Addukt (**22** • Dippe) vorliegt.

Da keine Variationen bezüglich des Lösungsmittels, der Reaktionsbedingungen oder des Reduktionsmittels durchgeführt wurden, sollte eine deutliche Ausbeute-Steigerung möglich sein.

Nach der Entdeckung der ersten monomeren Stickstoffbasen-stabilisierten Al(+I)-Verbindung in unserem Arbeitskreis<sup>[88]</sup> erhielt man nun die erste, strukturell charakterisierte, nur von Stickstoffbasen stabilisierte tetramere Aluminium(+I)-Verbindung (**22 · Hexan**).



 $R = 2.6 - i Pr_2 C_6 H_3 N(SiMe_3)$ 

Schema 37: Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung (22 · Hexan)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Standardtemperatur (300 K) zeigt sehr breite Signale, was mit der gehinderten Rotation aufgrund der sterischen Hinderung und damit der chemischen Nichtäquivalenz zu erklären ist. Ein Hochtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 343 K mildert diesen Effekt, so dass die Kopplungen der CH-Protonen mit den Methyl-Protonen der *i*Pr-Gruppe bestimmbar waren (J = 6.9 Hz).

Im Standard-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erzeugen die 12 Aryl-Protonen bei  $\delta$  7.05 ein Signal mit einem AB<sub>2</sub>-Kopplungsmuster. Die vier Protonen der CH-Gruppen ergeben bei  $\delta$  3.68 ein breites Signal, während acht Methylgruppen-Protonen bei  $\delta$  1.27, vier Methylgruppen-Protonen bei  $\delta$  1.14 und vier Methylgruppen-Protonen bei  $\delta$  1.06 in Resonanz sind. Dies spricht für eine chemisch unterschiedliche Umgebung der Methylgruppen-Protonen einer *i*Pr-Gruppe (s. o.). Die Protonen der vier SiMe<sub>3</sub>-Gruppen erzeugen ein breites Singulett bei  $\delta$  0.20. Außerdem sind die bekannten Signale der Protonen des Diisopropylethers zu sehen ( $\delta$  = 1.06, 3.45). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen des 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Liganden sowie des Diisopropylethers bei  $\delta$  = 146.2, 138.8, 124.7, 124.1 (aromatische Kohlenstoffatome), 28.1, 27.5 (CH-Gruppe), 23.8, 23.0 (CH<sub>3</sub>-Gruppe), 3.9 (Si(<u>CH<sub>3</sub></u>)<sub>3</sub>-Gruppe).

Das Massenspektrum zeigt den Molpeak (1100) sowie die Fragmente (RAl)<sub>3</sub> (825), (RAl)<sub>2</sub> (550) und RAl (275). Die Elementaranalyse von **22** · **Dippe** bestätigt die gefundene Zusammensetzung  $C_{66}H_{118}Al_4N_4OSi_4$ .

 Tabelle 6: Übersicht über alle strukturell charakterisierten, tetrameren Aluminium(+I) 

 Verbindungen:

	Anzahl der	Al-Al-Bindungs-	Al-N-Bindungslänge(n)
	Al-Atome	länge(n) (Å)	(falls vorhanden)
$[AlCp^*]_4^{[89]}$	4	2.769	-
$[AlC(SiMe_3)_3]_4 \cdot 0.5 \text{ Hexan}^{[90]}$	4	2.739	-
$[(AlCp^*)_3AlN(SiMe_3)_2]^{[91]}$	4	2.632-2.762	1.847
$[AlSi(tBu)_3]_4 \cdot Heptan^{[92]}$	4	2.6004-2.612	-
$[AlSi(SiMe_3)_3]_4 \cdot 0.5 \text{ Hexan}^{[93]}$	4	2.592-2.612	-



Abb. 18: Struktur von 22 im Kristall. Das Kristallsolvat (Hexan) ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) für 22 · Hexan.

Al(1)-N(1)	1.821(2)	Al(4)-N(4)	1.818(2)
Al(1)-Al(2)	2.607(1)	N(1)-Al(1)-Al(2)	142.19(8)
Al(1)-Al(4)	2.617(1)	N(1)-Al(1)-Al(4)	142.24(8)
Al(1)-Al(3)	2.635(1)	Al(2)-Al(1)-Al(4)	60.34(3)
Al(2)-N(2)	1.808(2)	N(1)-Al(1)-Al(3)	149.54(8)
Al(2)-Al(3)	2.601(1)	Al(2)-Al(1)-Al(3)	59.50(3)
Al(2)-Al(4)	2.625(1)	Al(4)-Al(1)-Al(3)	60.01(3)
Al(3)-N(3)	1.814(2)	N(2)-Al(2)-Al(3)	145.61(7)
Al(3)-Al(4)	2.627(1)	N(2)-Al(2)-Al(1)	145.14(7)

Al(3)-Al(2)-Al(1)	60.79(3)	Al(2)-Al(3)-Al(1)	59.71(3)
N(2)-Al(2)-Al(4)	142.64(8)	Al(4)-Al(3)-Al(1)	59.66(3)
Al(3)-Al(2)-Al(4)	60.34(3)	N(4)-Al(4)-Al(1)	142.81(7)
Al(1)-Al(2)-Al(4)	60.03(3)	N(4)-Al(4)-Al(2)	141.99(8)
N(3)-Al(3)-Al(2)	141.79(7)	Al(1)-Al(4)-Al(2)	59.63(3)
N(3)-Al(3)-Al(4)	144.06(8)	N(4)-Al(4)-Al(3)	149.40(8)
Al(2)-Al(3)-Al(4)	60.29(3)	Al(1)-Al(4)-Al(3)	60.33(3)
N(3)-Al(3)-Al(1)	148.36(7)	Al(2)-Al(4)-Al(3)	59.37(3)

Der Röntgenkristallstrukturanalyse zufolge liegt ein nahezu perfektes tetraedrisches Al<sub>4</sub>-Gerüst vor. Kein Al-Al-Al-Winkel weicht um mehr als 1° vom Idealwinkel (60°) ab. Der Al<sub>4</sub>-Cluster weist relativ kurze Al-Al-Bindungen mit im Mittel 2.619 Å auf (vgl. Tab. 6). Die Al-N-Bindung mit im Mittel 1.815 Å ist mit anderen bekannten Al-N-Bindungslängen vergleichbar (vgl. Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6**, **7** (Al-N-Bindungslängen: 1.774-1.837 Å) bzw. vgl. Tab. 6, 7).

Anzahl der	Al-Al-Bindungs-	Al-N-Bindungslänge(n)
Al-Atome	länge(n) (Å)	(falls vorhanden)
1	-	1.957
3	2.623-2.902	-
7	2.540-2.737	1.844
12	2.542-2.788	1.848
12	2.679-2.696	-
14	2.79-2.90	-
14	2.57-2.91	1.86
22	2.53-2.76	-
69	2.543-2.991	keine Angaben
77	2.564-2.999	1.831
	Anzahl der Al-Atome 1 3 7 12 12 14 14 14 22 69 77	Anzahl derAl-Al-Bindungs- länge(n) (Å)1-32.623-2.90272.540-2.737122.542-2.788122.679-2.696142.79-2.90142.57-2.91222.53-2.76692.543-2.991772.564-2.999

**Tabelle 7:** Weitere strukturell untersuchte Verbindungen mit niedervalentem Aluminium:

\* Ar =  $2,6-iPr_2C_6H_3$ 

# 3. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es Wege zur Darstellung von Vinyliden-Derivaten der 13. Gruppe des Periodensystems zu untersuchen. Zunächst wurden die Reaktionen von bekannten Übergangsmetallocen-Diethinyl-Verbindungen mit reaktiven Aluminium-Verbindungen wie z. B. monomeren Aluminium-Dihydriden untersucht.

Hier konnte festgestellt werden, dass bei Einsatz von Titanocen-Diethinyl-Verbindungen eine Reduktion zu bekannten Titan(III)-Verbindungen erfolgte. Die Reaktion von Zirconocen-Diethinyl-Verbindungen mit reaktiven Aluminiumverbindungen lieferte nicht die erwünschten Produkte, sondern es kam zu literaturbekannten Umlagerungsreaktionen.

Eine weitere Möglichkeit, Zugang zu Vinyliden-Derivaten der 13. Gruppe des Periodensystems zu erlangen, wurde in den Umsetzungen von reaktiven Metallocen-Alkyl-Verbindungen mit einer Trielverbindung mit zwei oder mehr terminal gebundenen Ethinylgruppen gesehen (vgl. Schema 10).

Für die Darstellung mehrfach Ethinyl-substituierter Aluminiumverbindungen wurde ein Aminodichlor-Alan mit 2,6- $iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$  als Ligand dargestellt (**3**).



Zunächst konnten durch die Umsetzung von **3** mit drei Äquivalenten eines Alkali-Ethinyl-Salzes die ersten anionischen Aluminiumverbindungen mit drei terminalen Ethinylgruppen dargestellt werden (**4**, **5**, **6**). Bemerkenswerterweise koordinieren die Kationen (K<sup>+</sup> (**4**), Na<sup>+</sup> (**5**), Li<sup>+</sup> (**6**)) an die elektronenreichen Ethinylgruppen.

Die Verbindungen 4 und 5 sind isostrukturell aufgebaut und bilden durch zwei verbrückende Kationen ein Dimer. Damit sind die Kationen von vier Ethinylgruppen und einem THF-Molekül koordiniert.



 $M = K^{+}(4); Na^{+}(5)$ 

Bei Einsatz eines Lithium-Ethinyl-Salzes erhält man einen öligen Rückstand, der mit Dioxan versetzt als Verbindung **6** charakterisiert werden konnte.



In **6** sind die monomeren Einheiten über die Sauerstoffatome des Dioxan-Moleküls verbrückt. Die dreifache Substitution mit terminalen Ethinylgruppen an dem Aluminiumatom findet auch bei Einsatz von sterisch sehr anspruchsvollen SiMe<sub>3</sub>-Gruppen am Ethinyl-Liganden statt. So entsteht bei der Reaktion von **3** mit drei Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> die als Monomer vorliegende Verbindung **7**.



In 7 ist das Lithium-Kation ebenfalls an die Ethinyl-Liganden koordiniert.
Für weitere Untersuchungen des Aufbaus des Verbindungstyps Li  $[RM(C=CSiMe_3)_3]$ (R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>); M = Al, Ga, In) wurde das Zentralatom variiert. Hierfür wurde als Ausgangsverbindung [Li · Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)GaCl<sub>3</sub>)] (**8**) dargestellt.

Es entstand die erste ionogene Galliumverbindung mit drei terminalen Ethinyl-Liganden (9).



Im Unterschied zu 4, 5, 6 und 7 ist in 9 das Lithium-Kation von Dioxan-Molekülen koordiniert und die Ga-C=C-Winkel sind deutlich kleiner als 180°. Für die Darstellung der ersten ionogenen Indiumverbindung mit drei terminalen Ethinyl-Liganden wurde [Li · 3 THF  $(2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)InCl_3)$ ] mit drei Äquivalenten LiC=CSiMe<sub>3</sub> umgesetzt. Kristallisation aus Dioxan lieferte **10** in Form farbloser Kristalle.



Wie in Verbindung 9 ist das Lithium-Kation an Lösungsmittel-Moleküle koordiniert. Wird die Reaktion hingegen in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Toluol durchgeführt, so kann 11 mit einem  $\pi$ -koordinierten Li-Kation isoliert werden.



62

Da die Ethinyl-Chemie der 13. Gruppe des Periodensystems trotz ihrer großen Bedeutung in der organischen Synthese bisher kaum untersucht wurde, wurden umfangreiche Experimente durchgeführt. Dabei konnten mit **12**, **13** und **14** die ersten Diethinyl-Halogen-Metallane der 13. Gruppe des Periodensystems synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. In diesen Verbindungen fungiert *tert*.-Butylethinyl als Ligandensystem.





Bei 13 handelt es sich um die erste Galliumverbindung mit zwei terminalen Ethinyl-Einheiten.

Die Erwartung, mit den Verbindungen 12, 13 oder 14 gezielte Reaktionen durchführen zu können, wurde nicht erfüllt. Bei der Reaktion von 12, 13 und 14 mit einem Organo-Lithiumsalz konnte nur beim Einsatz von 13 die anionische Galliumverbindung 15, bei der das Gallium außer zu dem 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)-Liganden zu drei terminalen Ethinylgruppen gebunden ist, isoliert werden. In 15 ist das Lithium-Kation außer an zwei THF-Moleküle auch an zwei Ethinylgruppen des Anions koordiniert.



15

Bei der Reaktion von Triel-trihalogeniden mit drei Äquivalenten  $LiC \equiv CtBu$  sind die Triethinylmetallane **16** (Al), **17** (Ga) und **18** (In) in guter Ausbeute erhältlich. Bei **17** handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte Triethinylgallan.



17



Die Reaktion von LiAlH<sub>4</sub> mit H-C=C*t*Bu führt zur Bildung von **19** ([Li · THF (Al(C=C*t*Bu)<sub>4</sub>)].

Verbindung	M-C <sub>Alkinyl</sub> -	C≡C-Abstand	M-C=C-	$\delta$ ( <sup>13</sup> C-NMR)	
	Abstand (Å)	(Å)	Bindungswinkel	Cα	$C_{\beta}$
4	1.962-1.984	1.205-1.212	165.7°-175.0°	113.5	106.1
5	1.960-1.988	1.203-1.213	164.2°-176.7°	112.5	105.4
6	1.943-1.998	1.209-1.210	166.6°-175.6°	109.0	108.8
7	1.947-1.979	1.205-1.215	175.0°-177.3°	109.0	95.3
9	1.966-1.971	1.205-1.207	169.9°-173.7°	107.3	95.2
10	2.148-2.217	1.206-1.210	168.1°-170.9°	114.1	95.2
11	-	-	-	111.7	95.2
12	1.934-1.937	1.190-1.205	177.1°	67.9	92.6
13	1.908-1.911	1.196-1.198	175.3°-175.5°	83.7	116.4
14	2.101-2.104	1.196-1.197	175.9°-177.6°	88.3	118.2
15	1.956-1.991	1.198-1.203	174.7-176.2	-	-
16	-	-	-	94.1	112.6
17	1.933-1.934	1.205-1.209	178.0°-178.5°	86.3	116.5
18	2.116	1.201	172.3°	90.3	119.2
19	-	-	-	96.3	113.7

**Tabelle 8**: Übersicht über charakteristische Daten von in dieser Arbeit vorgestellten Metall 

 Ethinyl-Verbindungen:

Im Vergleich aller ionogenen Ethinylverbindungen (4-11) miteinander findet man, dass die chemische Verschiebung im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der in  $\alpha$ -Position zum Metallatom gebundenen Kohlenstoffatome ähnlich groß ist. Im Gegensatz dazu wird die chemische Verschiebung der in  $\beta$ -Position gebundenen Kohlenstoffatome stärker von den Nachbargruppen beeinflusst. Der M-C=C-Bindungswinkel nimmt in vergleichbaren Verbindungen (7, 9, 10) in der Reihenfolge Al>Ga>In ab.

Die Reaktion von  $Cp_2ZrMe_2$  mit **16** (Al(C=C*t*Bu)<sub>3</sub> · Dioxan) führt zur Bildung des Diethinyl-Zirconocens **20**, während bei dem Einsatz von **4**, **19** oder [Li · 2 THF (Al(C=CPh)<sub>4</sub>)] keine Reaktion erfolgt.



Neben der solvatfreien Aluminiumchlorid-Verbindung **3** wurde die erste solvatfreie, über Iodatome verbrückte dimere Aluminiumdiiodid-Verbindung **21** dargestellt.



Die Reduktion von **21** mit Natrium-Kalium-Legierung liefert in guter Ausbeute die erste nur durch Stickstoffbasen-stabilisierte tetramere Aluminium(+I)-Verbindung **22**.



22

## Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine Reihe neuer Verbindungen mit Elementen der 13. Gruppe des Periodensystems zu synthetisieren.

Durch die einfache Transformation der Alkinylgruppen unter milden Bedingungen sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Produkte neue Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese bieten.

Nach Ausbeuteoptimierung bei der Darstellung von **22** sollte diese Verbindung aufgrund ihres hohen synthetischen Potentials eine gute Ausgangsverbindung zur Darstellung neuer Materialien sein.

## 4. Experimenteller Teil

#### 4.1. Allgemeine Arbeitstechniken und Messmethoden

Alle Versuche wurden in ausgeheizten und im Vakuum abgekühlten Glasgeräten unter einer getrockneten und sauerstofffreien Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden<sup>[1]</sup> getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in mit Wachs verschlossenen Glaskapillaren mit dem Gerät Büchi MeltingPoint B 540 bestimmt.

**NMR-Spektren** wurden auf den Geräten Bruker Avance 200 und 500, Bruker AM 250 und Bruker AS 400 bestimmt. Als externe Standards wurden TMS (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR) und LiCl (<sup>7</sup>Li-NMR) verwendet. Heterokern-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Verwendete Lösungsmittel und Betriebsfrequenzen sind bei den Versuchsbeschreibungen aufgeführt. Die Multiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett. Als Multipletts werden auch nicht aufgelöste Gruppen von Signalen geringerer Multiplizität bezeichnet. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm angegeben, wobei negative Vorzeichen einer Verschiebung zu höheren Feldstärken und positive Vorzeichen einer Verschiebung zu tieferen Feldstärken bezogen auf den Standard entsprechen.

**Massenspektren** wurden auf den Geräten Finnigan MAT System 8230, Varian MAT CH5 und Finnigan MAT 95 aufgenommen. Es wurde die Elektronenstoß-Ionisation (EI) bei 70 eV sowie die Methode des Fast-Atom-Bombardement als Ionisierungsmethode verwendet. Es wird der stärkste zu einer Isotopenverteilung gehörende Peak mit seiner relativen prozentualen Intensität angegeben.

**IR-Spektren** wurden auf einem Bio-Rad Digilab FTS-7 Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden mit getrocknetem Nujol verrieben und zwischen KBr-Platten vermessen. Es werden nur mittelstarke (m), starke (s) und sehr starke (ss) sowie charakteristische Banden angegeben.

Elementaranalysen wurden vom analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer oder einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer ausgerüstet mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler an einem schockgekühlten Kristall im Öltropfen<sup>[103]</sup> mit monochromatisierter Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (SHELX-97),<sup>[104]</sup> die Verfeinerung gegen  $F^2$  unter Verwendung aller Daten (SHELX-97).<sup>[105]</sup> Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionierung der Wasserstoffatome erfolgte nach dem Reitermodell.

## 4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindungen waren mit Ausnahme von  $2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Li$  (vgl. 4.2.1) im Handel erhältlich oder wurden nach folgenden Literaturvorschriften hergestellt:

$$[2,6-i\Pr_{2}C_{6}H_{3}N(SiMe_{3})AIMe_{2}]_{2},^{[106]} [Li \cdot 3 THF (2,6-i\Pr_{2}C_{6}H_{3}N(SiMe_{3})InCl_{3})],^{[56]} Cp_{2}Ti(C \equiv CPh)_{2},^{[28, 107, 108]} Cp_{2}Ti(C \equiv CtBu)_{2},^{[108]} Cp_{2}ZrMe_{2}^{[35]} [\{N(SiMe_{3})C(Ph)C(SiMe_{3})_{2}\}AIH(\mu-H)]_{2},^{[17]} Cp_{2}Zr(C \equiv CPh)_{2}^{[79]}, Cp_{2}^{*}ZrCl_{2},^{[109, 110]} Cp_{2}TiCl_{2},^{[35]}$$

## 4.2.1 Darstellung von 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Li

Zu 24.95 g (100 mmol) 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)H in Toluol wurden bei -78 °C 40 mL (100 mmol) einer 2.5 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan langsam zugetropft. Das Gemisch wurde auf RT erwärmt und 4 h gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit Hexan (50 mL) gewaschen. Man erhielt 18.13 g (71 %) eines weißen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  6.80-6.20 (m, 3 H, Ar*H*), 4.06 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.08 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-0.14;

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): *δ* 158.3, 143.8, 122.3, 114.8 (s, arom. C), 27.0 (s, CH), 25.3 (s, CH<sub>3</sub>);

MS(EI): *m*/*z* (%): 248 (*M* - Li, 100), 233 (*M* - Li - CH<sub>3</sub>, 95);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 3059, 3041, 1587, 1419, 1384, 1366, 1307, 1250, 1236, 1190, 1106, 1035, 936, 828, 769, 742, 659, 613, 571, 533, 468, 444 cm<sup>-1</sup>;$ 

EA für C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>LiNSi (255.40): gef.: C 71.30, H 10.15, N 5.36; ber.: C 70.5, H 10.3, N 5.5 %.

## 4.3. Darstellung eines Aminoalans und dessen Umsetzung mit THF 4.3.1. Darstellung von [Li · Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlH<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (1)

Zu einer Lösung von 2.50 g (10 mmol) 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)H in Diethylether (200 mL) wurde bei -20 °C ein Überschuss (3 Äq; 1.14 g; 30 mmol) LiAlH<sub>4</sub> gegeben und 5 Tage lang bei RT gerührt. Nach Filtration über Celite wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose, geleeartige Rückstand wurde mit Hexan versetzt (20 mL) und über Nacht bei -32 °C gelagert. Der entstandene Niederschlag wurde in der Kälte abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Man erhielt 2.27 g (63 % d. Th.) eines farblosen Rückstands.

Zers.: 130 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.20-6.90 (m, 3 H, Ar*H*), 3.90 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.19 (q, *J* = 7.0 Hz, 4 H, O-C*H*<sub>2</sub>), 1.40 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>-C*H*<sub>3</sub>), 0.28 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ -0.46;

MS(EI): m/z: 276 (1/2[ $M^+$  -2 H- Et<sub>2</sub>O- Li<sup>+</sup>]), 249 (1/2[ $M^+$  -AlH<sub>3</sub>- Et<sub>2</sub>O- Li<sup>+</sup>]), 234 [ $M^+$ -AlH<sub>3</sub>- Et<sub>2</sub>O- Li<sup>+</sup>- Me];

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 3048$ , 1773, 1433, 1382, 1361, 1316, 1243, 1188, 1154, 1106, 1063, 1042, 923, 829, 743, 680, 633, 544, 437 cm<sup>-1</sup>;

EA für C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>AlLiONSi (359.53): gef.: C 64.17, H 10.62, N 3.95; ber.: C 63.47, H 10.93, N 3.90 %.

## 4.3.2. Darstellung von [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> (2)

1.70 g (4.73 mmol) der Verbindung 1 wurden in Diethylether (30 mL) gelöst und mit 3 Äq. Methyliodid (2.01 g, 14.19 mmol) versetzt und sechs Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man über Celite filtriert hat, wurden die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es blieb eine zähflüssige Masse übrig, von der ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.20 - 7.05 (m, 3 H, Ar*H*), 3.86 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.41 (q, *J* = 7.0 Hz, 4 H, OC*H*<sub>2</sub>), 1.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.67 (t, *J* = 7.0 Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>-C*H*<sub>3</sub>), 0.36 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Der Rückstand wurde in THF (15 mL) aufgenommen und zum Kristallisieren bei 12 °C gelagert. Es bildeten sich nach einiger Zeit wenige klare Kristalle, von denen eine

Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Anfertigen eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums stellte sich heraus, dass es sich um ein Stoffgemisch handelte (sehr viele Signale, besonders im Bereich von  $\delta$  3-0). Dieses konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

- 4.4. Umsetzung von Alkinyl-substituierten Titano- bzw. Zirconocen-Komplexen mit reaktiven Aluminiumverbindungen
- 4.4.1. Reaktion von reaktiven Aluminiumverbindungen mit  $Cp_2Ti(C=CR)_2$  (R = Ph, *t*Bu)

Eine Lösung von 0.38 g (1.0 mmol)  $Cp_2Ti(C\equiv CPh)_2$  in Et<sub>2</sub>O wurde bei -78 °C mit 1.0 mmol (0.072 g) AlMe<sub>3</sub> versetzt und 5 Tage bei RT lang gerührt. Die Lösung wurde braun. Nach Filtration und Waschen mit THF erhielt man einen grünen Filterrückstand, der so unlöslich war, dass es nicht möglich war, ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anzufertigen. Dieses Verhalten ist bereits von der Titanocen(III)-Verbindung [Cp<sub>2</sub>Ti(C=CPh)]<sub>2</sub> bekannt.<sup>[26, 27, 28]</sup>

Vom rötlichen Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt. Aufgrund vieler Signale unterschiedlicher Intensität, konnte man auf ein Stoffgemisch schließen, welches sich nicht weiter auftrennen ließ.

Anstelle von AlMe<sub>3</sub> wurden auch 1.0 mmol a.) **1** (3.60 g) oder b.) 2,6*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlMe<sub>2</sub> (0.31 g) verwendet. Ebenfalls anstelle von AlMe<sub>3</sub> wurden 1.5 mL einer ca. 0.7 M Lösung AlH<sub>3</sub> · NEt<sub>3</sub> in Toluol sowie 0.5 mmol [RAlH( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> (0.37 g) (R = N(SiMe<sub>3</sub>)C(Ph)C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) verwendet. In allen Fällen entstand das bekannte Produkt [Cp<sub>2</sub>Ti(C=CPh)]<sub>2</sub>.

Der Einsatz von Cp<sub>2</sub>Ti(C=CtBu)<sub>2</sub> führte zu der besser löslichen, bekannten Titanocen(III)-Verbindung [Cp<sub>2</sub>Ti(C=CtBu)]<sub>2</sub>, deren Entstehen anhand ihres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  5.52 (s, 10 H, Cp), 1.21 (s, 9 H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)) nachgewiesen werden konnte.<sup>[26, 27, 28]</sup>

## 4.5. Darstellung einer neuen Klasse von Aluminium-Verbindungen des Typs M [RAl(C≡CR)<sub>3</sub>] mit drei terminalen Ethinyl- Gruppen und deren Interaktion mit Alkalimetall- Kationen

## 4.5.1. Darstellung von [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

 $[2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlMe_2]_2$  (30.6 g, 50 mmol) in Toluol (200 mL) wurde bei -78°C mit Trimethylzinnchlorid (39.9 g, 200 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Kältebades wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit wenig Pentan (40 mL) gewaschen. Nach Filtration wurde Verbindung **3** (24.2 g, 70%) als farbloser Feststoff erhalten.

Smp.: 228 °C (Zersetzung);

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.1-6.8 (m, 3 H, Ar*H*), 3.56 (sept, J = 7.5 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (d, J = 7.5 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, J = 7.5 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.29 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); MS(EI): m/z (%): 345 (1/2(*M*), 50), 249 (1/2(*M* - AlCl<sub>2</sub>), 100); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2120, 2097, 1597, 1241, 1181, 925, 759, 723, 691, 576, 539 cm<sup>-1</sup>;$ 

in (114j01). V 2120, 2097, 1297, 1211, 1101, 923, 739, 723, 091, 370, 33

EA für  $C_{30}H_{52}Al_2Cl_4N_2Si_2$  (692.70): gef.: N, 3.36; ber.: N, 4.04 %.

## 4.5.2. Darstellung von [K · THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (4)

Zu einer Lösung aus **3** in THF (200 mL) (1.73 g, 2.5 mmol) wurden 6 Äq KC=CPh (1.73 g, 2.5 mmol) gegeben und über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu der Suspension wurde etwas Hexan (35 mL) gegeben, 5 Minuten gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wurde mit THF (250 mL) extrahiert. Es wurden 1.48 g (43 %) des gewünschten Produkts erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten nach 18 Tagen durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine THF-Lösung von **4** erhalten werden.

Smp.: >300 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  7.3 - 6.6 (m, 18 H, Ar*H*), 4.12 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.6 (m, 4 H, OC*H*<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.8 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>C*H*<sub>2</sub>), 1.29 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.18 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.18 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 149.38, 147.71, 132.17, 128.51, 127.73, 127.01, 122.85, 121.58 (s, arom. C), 113.5 (br, Al-C), 106.11 (s, C-Ph), 68.24 (s, THF), 28.20 (s, THF), 28.11 (s, CH), 26.46 (s, CH<sub>3</sub>), 3.37 (SiMe<sub>3</sub>);

<sup>29</sup>Si NMR (99 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$ -2.2;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2118, 2099, 1654, 1315, 1263, 1240, 1183, 1158, 1053, 927, 798, 759, 691, 576, 539 \text{ cm}^{-1}$ ;

MS(FAB): *m*/*z* (%): 578 (1/2(*M* - 2 THF - K), 100), 1195 ((*M* - 2 THF - K), 10);

EA für C<sub>86</sub>H<sub>98</sub>Al<sub>2</sub>K<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1380.07): gef.: C 74.08, H 7.33, N 1.87, ber.: C 74.85, H 7.16, N 2.03%.

#### 4.5.3. Darstellung von [Na · THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (5)

Zu **3** (1.73 g, 2.5 mmol) in THF (200 mL) wurden 1.86 g (15 mmol, 6 Äq) NaC≡CPh gegeben und bei 50 °C über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das schwer lösliche Rohprodukt wurde mit Toluol (35 mL) aufgeschlämmt und anschließend abfiltriert. Die erhaltene Mischung aus NaCl und **5** (3.30 g), die leicht gelb gefärbt war, war aufgrund der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht weiter auftrennbar. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden erhalten, indem das Produkt in THF aufschlämmt wurde, die hellgelbe Lösung in ein Gläschen dekantiert wurde und anschließend das Gläschen in einen Kolben gestellt wurde, der Hexan enthielt. Durch das in die THF-Lösung eindiffundierende Hexan fielen nach 20 Tagen klare Kristalle aus.

Smp.: >300 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.50 - 6.70 (m, 18 H, Ar*H*), 4.45 (sept, *J* = 6.9, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.27 (m, 4 H, OC*H*<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (d, *J* = 6.9, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.55 (d, *J* = 6.9, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>C*H*<sub>2</sub>), 0.67 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 149.69, 147.75, 132.22, 128.50, 128.34, 128.26, 122.76, 121.38 (s, arom. C), 112.5 (br, Al-C), 105.40 (s, C-Ph), 68.20 (s, THF), 28.08 (s, THF), 28.04 (s, CH), 26.36 (s, CH<sub>3</sub>), 3.38 (SiMe<sub>3</sub>);

<sup>29</sup>Si NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ0.6;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2120, 2098, 1597, 1572, 1240, 1184, 1156, 1049, 925, 759, 691, 576, 539 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.5.4. Darstellung von [Li · Dioxan (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CPh)<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> · 2 Dioxan (6)

Zu einer Lösung aus HC=CPh (3.06 g, 30 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei -78 °C eine 1-M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (30 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Verbindung **3** (3.46 g, 5 mmol) wurde zu dieser Lösung bei -78 °C gegeben. Anschließend wurde die Mischung langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Nach Filtration wurde vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Zu dem öligen Rückstand wurde dann Dioxan (50 mL) gegeben und die Mischung 4 Stunden lang gerührt. Nachdem das Dioxan im Vakuum entfernt worden ist, wurde das Rohprodukt mit 35 mL Hexan gewaschen und es wurden 4.31 g (60 %) des weißen Feststoffs **6** erhalten.

Smp.: > 300 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.40 - 6.80 (m, 18 H, Ar*H*), 4.40 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.38 (s, 18 H, Dioxan), 1.61 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.66 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ0.2;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  147.41, 147.30, 131.78, 128.60, 128.05 (s, arom. C), 109.0 (br, Al-C), 108.82 (s, C-Ph), 67.17 (s, Dioxan), 28.11 (s, CH), 26.49 (s, CH<sub>3</sub>), 3.36 (SiMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.2;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2123, 2111, 1597, 1572, 1486, 1272, 1239, 1181, 1122, 1109, 1079, 925, 872, 796, 759, 693, 445 \text{ cm}^{-1}$ ;

MS(FAB): *m/z* (%): 592 (1/2(*M* - 4 Dioxan), 100), 585 (1/2(*M* - 4 Dioxan - Li<sup>+</sup>), 25); EA für C<sub>94</sub>H<sub>114</sub>Al<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub> (1523.89): gef.: C 73.86, H 7.85, N 1.88; ber.: C 74.09, H 7.54, N 1.84%.

4.6. Darstellung einer neuen Klasse von Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems mit drei terminalen Trimethylsilylethinyl-Liganden des Typs [RM(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

## 4.6.1. [Li · 2 Dioxan (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Al(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] · 0.75 Dioxan (7)

Zu einer Lösung aus HC=CSiMe<sub>3</sub> (1.50 g, 15.3 mmol) in THF (75 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (15.3 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Verbindung **3** (1.76 g, 2.55 mmol) wurde dann zu dieser Lösung bei

-78 °C gegeben. Anschließend wurde das Gemisch langsam auf RT erwärmt, über Nacht gerührt und abschließend 3 h auf 55 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit Hexan versetzt. Filtration und Entfernen des Hexans vom Filtrat im Vakuum lieferte einen öligen Rückstand, welcher mit Dioxan (15 mL) versetzt wurde. Durch Lagerung der Lösung über Nacht konnten für die Röntgenstrukturanalyse farblose Einkristalle erhalten werden. Ausbeute: 2.83 g, 74 %.

Smp.: > 300 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  6.90 - 6.60 (m, 3 H, Ar*H*), 4.02 (sept, *J* = 6.9 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.36 (s, 8 H, Dioxan), 1.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.07 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.04 (s, 27 H, C<sub>Alkinvl</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-0.3;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ150.5, 147.6, 122.5, 120.9 (arom. C), 109.0 (br, Al-C), 95.3 (C-TMS), 67.9 (Dioxan), 27.7 (CH), 27.1 (CH<sub>3</sub>), 3.4 (NSiMe<sub>3</sub>), 1.0 (CSiMe<sub>3</sub>);

<sup>27</sup>Al-NMR (65 MHZ, THF-D<sub>8</sub>): δ84.3;

<sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-3.6, -25.3;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2089, 2054, 1316, 1262, 1250, 1184, 1106, 1075, 931, 870, 853, 841, 795, 759, 733, 686, 451 \text{ cm}^{-1}$ ;

MS(FAB): *M*(Anion) (%): 566 ((*M*(Anion) – Dioxan - Li), 100);

EA für C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>AlLiNO<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (mit 2 koordinierten Dioxan-Molekülen) (750.23): gef.: C 59.67, H 9.11, N 1.89; ber.: C 60.8, H 9.3, N 1.9 %.

Alternative Darstellung von 7: Zu 1.50 g (4.2 mmol) 1 in Toluol (30 mL) wurden 1.65 g (4 Äq) HC≡CSiMe<sub>3</sub> gegeben. Man ließ das Gemisch vier Tage lang bei RT rühren, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum nahm den Rückstand in THF (20 mL) auf und filtrierte über Celite. Nachdem das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt worden ist, wurden 5 mL Dioxan hinzugegeben. Das Dioxan wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und man erhält 1.63 g (52 %) 7.

#### 4.6.2. Versuche zur Darstellung von RAl(C=CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R = $2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)$ )

0.69 g (1 mmol) der Verbindung **3** wurden mit 0.42 g (4 Äq) LiC≡CSiMe<sub>3</sub> in THF (30 mL) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Gemisch über Celite filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Dioxan (5 mL)

wurde das Gemisch 6 Stunden lang bei RT stehen gelassen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt.

Neben den Signalen von 7 waren viele weitere Signale zu sehen, die nicht zugeordnet werden konnten.

0.82 g (1 mmol) 7 wurden in THF (30 mL) mit a.) 3 Äq (0.43 g) MeI oder b.) 3 Äq (0.20 g) TMSCl bei RT versetzt und 24 Stunden gerührt. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum wiesen die angefertigten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der zurückbleibenden zähflüssigen Masse sehr viele Signale auf, die nicht zugeordnet werden konnten.

## 4.6.3. Darstellung von [Li $\cdot$ Et<sub>2</sub>O (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)GaCl<sub>3</sub>)] (8)

Zu 12.77 g (50 mmol) 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Li in Diethylether (150 mL) wurde unter Rühren bei –78 °C eine Lösung aus 8.80 g (50 mmol) GaCl<sub>3</sub> in Diethylether gegeben. Nach Entfernen des Kältebads erwärmte sich das Gemisch langsam auf RT wurde weitere 4 Stunden gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und wusch den Rückstand mit Pentan. Das Produkt wurde mittels einer Soxhlet-Apparatur mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Man erhielt 6.49 g (26 %) des hellgelben Produktes.

Smp.: 98 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  7.20 - 6.70 (m, 3 H, Ar*H*), 3.87 (sept, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.38 (q, *J* = 6.8 Hz, 4 H, OC*H*<sub>2</sub>), 1.14 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.13 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.11 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H, OCH<sub>2</sub>-C*H*<sub>3</sub>), 0.07 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-0.43;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 148.3, 147.0, 124.2, 123.0 (arom. C), 66.3 (OCH<sub>2</sub>), 27.8 (CH), 26.0 (CH<sub>3</sub>), 15.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.1 (SiMe<sub>3</sub>);

MS(EI): *m*/*z* (%): 389 ((*M* - LiCl - Et<sub>2</sub>O), 30), 354 ((*M* - Cl - LiCl - Et<sub>2</sub>O), 15), 248 ((*M* - GaCl<sub>2</sub> - LiCl - Et<sub>2</sub>O), 100);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 1433$ , 1336, 1317, 1249, 1186, 1105, 1041, 915, 886, 870, 834, 803, 751 cm<sup>-1</sup>; EA für C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>GaLiNOSi (505.61): gef.: C 45.48, H 7.32, N 2.70, ber.: C 45.14, H 7.18, N 2.77 %.

## 4.6.4. Darstellung von

## [(Li)<sub>2</sub> · (Dioxan)<sub>7</sub>]<sub>0.5</sub> [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)Ga(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 1.5 Dioxan (9)

0.51 g (1 mmol) **8** in THF (75 mL) wurden bei -78 °C mit 3 Äq (0.31 g; 3 mmol) LiC=CSiMe<sub>3</sub> versetzt. Man rührte das Gemisch 24 Stunden lang bei RT, entfernte dann das Lösungsmittel im Vakuum, gab Toluol (40 mL) zu und filtrierte über Celite. Das Filtrat wurde mit Dioxan (10 mL) versetzt und 24 Stunden bei RT gelagert. Die Lösungsmittel wurden anschließend im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 4 mL kaltem Pentan gewaschen und in 30 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde vier Tage lang bei -32 °C gelagert bis das Produkt vollständig auskristallisiert war. Nach Entnahme eines Einkristalls wurde das Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.48 g (61 %) der farblosen Verbindung **9** erhalten (mit 2 koordinierten Dioxan-Molekülen).

Smp.: > 300 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  7.00 - 6.50 (m, 3 H, Ar*H*), 4.05 (sept, J = 6.7 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.58 (s, 8 H, Dioxan), 1.21 (d, J = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.12 (d, J = 6.7 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.07 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.03 (s, 27 H, C<sub>Alkinyl</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$ -0.5;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): *δ*151.8, 148.1, 123.4, 120.6, 107.3 (br), 95.2, 27.6, 26.9, 3.6, 1.0;

<sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, THF-D<sub>8</sub>): *δ*-4.2, -25.2;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2074, 2062, 1315, 1261, 1247, 1191, 1105, 1051, 1041, 936, 848, 759, 687$  cm<sup>-1</sup>;

MS(EI): *m*/z (%): 616 ((*M* - 2 Dioxan- H), 15), 511 ((*M* - 2 Dioxan - Li - C≡CSiMe<sub>3</sub>), 100); EA für C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>GaLiNO<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (mit 2 koordinierten Dioxan-Molekülen) (792.98): gef.: C 56.82, H 8.39, N 1.60; ber.: C 57.2, H 8.8, N 1.6 %;

## 4.6.5. Darstellung von

## [(Li)<sub>2</sub> · (Dioxan)<sub>7</sub>]<sub>0.5</sub> [2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)In(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] · 1.5 Dioxan (10)

0.69 g (1 mmol) [Li · 3 THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)InCl<sub>3</sub>)] in Toluol (60 mL) wurden bei -78 °C mit 3 Äq LiC≡CSiMe<sub>3</sub> (0.31 g) versetzt, das Gemisch dann 3 Tage lang bei RT gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nachdem die Mischung im Vakuum bis auf ca. 10 mL eingeengt und dann mit 5 mL Dioxan versetzt wurde, lagerte man das Gemisch 5 Tage lang. Nach Entnahme eines farblosen Einkristalls für eine Röntgenstrukturanalyse wurde das Produkt abfiltriert und mit 3 mL Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 0.82 g (74 %) des gewünschten Produkts **10** (mit zwei koordinierenden Dioxan-Molekülen).

Zers.: 160 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  7.0-6.5 (m, 3 H, Ar*H*), 4.02 (sept, J = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.56 (s, 8 H), 1.18 (d, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.12 (d, J = 7.0 Hz, 6 H), 0.06 (s, 9 H), -0.02 (s, 27 H);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$ -0.2;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): *δ* 152.3, 147.3, 122.4, 120.1, 114.1 (br), 95.2, 27.5, 26.5, 3.6, 1.1;

<sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-4.5, -25.2;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2063, 2051, 1250, 1123, 1080, 1032, 941, 876, 845, 760, 722, 676, 606 \text{ cm}^{-1}$ ; EA für C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>InLiNO<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (mit 2 koordinierenden Dioxan-Molekülen) (792.98): gef.: C 53.85, H 7.71, N 1.14; ber.: C 54.46, H 8.30, N 1.67 %.

## 4.6.6. Darstellung der Verbindung [Li · 2 THF $(2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)In(C=CSiMe_3)_3)$ ] (11)

0.69 g (1.0 mmol) [Li  $\cdot$  3 THF (2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)InCl<sub>3</sub>)] in Toluol (40 mL) wurden bei -78 °C mit 3 Äq LiC=CSiMe<sub>3</sub> (0.31 g) in 20 mL THF versetzt, das Gemisch dann 3 Tage lang bei RT gerührt und anschließend über Celite filtriert. Die Mischung wurde im Vakuum bis auf ca. 10 mL eingeengt und 6 Tage bei – 30 °C gelagert. Nach einigen Stunden bildeten sich farblose Einkristalle, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Anschließend wurde das auskristallisierte Produkt bei -30 °C abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.70 g (81 %) des gewünschten Produkts **11** erhalten.

Zers.: 142 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  7.10 - 6.60 (m, 3 H, Ar*H*), 3.86 (sept, *J* = 7.0 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.64 (m, 8 H, OC*H*<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>-C*H*<sub>2</sub>), 1.14 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, *J* = 7.0 Hz, 6 H, CH(C*H*<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.10 (s, 27 H, C<sub>Alkinyl</sub>-Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.01 (s, 9 H, Si(C*H*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-0.3;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): *δ* 152.3, 145.6, 122.4, 120.1, 111.7 (br), 95.2, 27.5, 26.5, 3.6, 1.1;

<sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ-6.4, -27.0;

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2064, 2038, 1996, 1619, 1586, 1315, 1250, 1179, 1123, 1081, 1046, 937, 876, 846, 760, 676, 606 \text{ cm}^{-1}$ ;

EA für C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>InLiNO<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (806.07): gef.: C 55.87, H 7.81 N 1.38; ber.: C 56.62, H 8.63, N 1.73 %.

4.7. Darstellung von Metall-Halogen-Diethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems des Typs X-M(C≡CtBu)<sub>2</sub> · n S (M = Al, Ga, In; X = Cl, Br; S = THF; n = 1, 2)

## 4.7.1. Darstellung von Br-Al( $C \equiv CtBu$ )<sub>2</sub> · 2 THF (12)

0.53 g (2.00 mmol) AlBr<sub>3</sub> wurden in 2 mL Hexan suspendiert und bei –78 °C mit THF (60 mL) versetzt. Diese Mischung wurde bei –78 °C langsam mit 2 Äq (0.35 g, 4.0 mmol) LiC=C*t*Bu versetzt und 2 Tage lang bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und mit Hexan (150 mL) versetzt. Nach Filtration über Celite wurde das Hexan des Filtrats im Vakuum entfernt. Es wurden 0.55 g (67 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Lagerung in Hexan bei 12 °C nach 5 Tagen erhalten werden.

Zers.: 145 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 3.78 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 18 H, *t*Bu);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  92.6 (<u>C</u>-*t*Bu), 67.9 (br, Al-C), 67.2 (THF), 30.9 (Me), 27.3 (C-Me<sub>3</sub>), 25.8 (THF);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2165, 2129, 1577, 1260, 1251, 1204, 1091, 1023, 923, 861, 803, 757, 632, 551, 484 \text{ cm}^{-1}$ ;

EA für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>AlBrO<sub>2</sub> (413.37): gef.: C 57.30, H 8.07; ber.: C 58.11, H 8.29 %.

## 4.7.2. Darstellung von Cl-Ga(C=CtBu)<sub>2</sub> · THF (13)

0.30 g (1.70 mmol) GaCl<sub>3</sub> wurden in 2 mL Hexan suspendiert und bei –78 °C mit THF (60 mL) versetzt. Diese Mischung wurde bei –78 °C langsam mit 2 Äq (0.30 g, 3.41 mmol) LiC $\equiv$ CtBu versetzt und 2 d lang bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und mit Hexan (150 mL) versetzt. Nach Filtration wurde das Hexan des Filtrats im Vakuum entfernt. Man erhielt 0.38 g (66 %) eines weißen Feststoffs. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach einigen Tagen durch Lagerung in Hexan bei 12 °C erhalten werden.

Zers.: 110 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  3.81 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.17 (s, 18 H, *t*Bu), 1.08 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  116.4 (<u>C</u>-*t*Bu), 83.7 (br, Ga-C), 70.2 (THF), 31.2 (Me), 28.3 (<u>C</u>-Me<sub>3</sub>), 25.0 (THF); IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 2177, 2144, 1378, 1366, 1260, 1253, 1204, 1096, 1017, 919, 861, 802, 749, 723, 630, 592, 488 cm<sup>-1</sup>;$ EA für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ClGaO (339.56): gef.: C 56.29, H 7.73; ber.: C 56.60, H 7.72 %.

## 4.7.3. Darstellung von Cl-In(C=CtBu)<sub>2</sub> · 2 THF (14)

0.45 g (2.04 mmol) InCl<sub>3</sub> wurden mit 2 mL Hexan überschichtet und unter Rühren bei –78 °C mit THF (60 mL) versetzt. Diese Mischung wurde bei –78 °C langsam mit 2 Äq (0.36 g, 4.09 mmol) LiC=CtBu versetzt und 2 d lang bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und und das Produkt mit Hexan (150 mL) extrahiert. Es wurden 0.35 g (38 %) des Produkts als farbloser Feststoffs erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Lagerung in Hexan bei 12 °C nach 4 Tagen erhalten werden.

Zers.: 112 °C; <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  3.84 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 18 H, *t*Bu); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  118.2 (<u>C</u>-*t*Bu), 88.3 (br, In-C), 68.5 (THF), 31.6 (Me), 28.5 (<u>C</u>-Me<sub>3</sub>), 25.3 (THF); IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2133, 1363, 1251, 1204, 1095, 1037, 916, 874, 804, 739, 670, 630, 547, 462$  cm<sup>-1</sup>;

EA für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>ClInO<sub>2</sub> (456.76): gef.: C 52.19, H 7.64; ber.: C 52.59, H 7.50 %.

## 4.7.4. Reaktionsverhalten der Verbindungen 12, 13 und 14

Zu 0.25 g (1 mmol) 2,6- $iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Li$  in THF wurde bei RT ein Äquivalent a.) **12** b.) **13** oder c.) **14** gegeben und die Mischung 24 Stunden lang rühren gelassen. Nach mehreren Stunden fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher durch Filtration über Celite entfernt wurde. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, dass es sich bei dem Einsatz der Ausgangsverbindung **12** und **14** um ein Produktgemisch handelt, welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Setzte man **13** als Ausgangsverbindung ein, bildeten sich in einer gesättigten THF-Lösung neben einem weißen Feststoff auch farblose Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse als **15** identifiziert werden konnten. Für weitere spektroskopische Untersuchungen reichte die Menge an Kristallen aus der Mischung leider nicht mehr aus.

# 4.8. Darstellung von Metall-Triethinyl-Verbindungen der 13. Gruppe des Periodensystems des Typs M(C≡CtBu)<sub>3</sub> · S (M = Al, Ga, In; S = Dioxan, NEt<sub>3</sub>)

### 4.8.1. Darstellung von Al(C≡CtBu)<sub>3</sub> · Dioxan (16)

0.20 g (1.53 mmol) AlCl<sub>3</sub> wurden mit 2 mL Hexan überschichtet und bei –78 °C mit Dioxan (70 mL) versetzt. Diese Mischung wurde mit 3 Äq (0.40 g, 4.6 mmol) LiC=C*t*Bu versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Filtration über Celite wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit 5 mL Hexan gewaschen. Man erhielt 0.451 g (82 %) eines farblosen Feststoffs.

Zers.: 270 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ3.56 (s, 8 H, Dioxan), 1.14 (s, 27 H, *t*Bu);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 112.6 (<u>C</u>-*t*Bu), 94.1(br, Al-C), 67.8 (Dioxan), 32.2 (Me), 28.7 (<u>C</u>-Me<sub>3</sub>);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2168, 2125, 1378, 1362, 1307, 1260, 1250, 1204, 1108, 1069, 919, 892, 860, 751, 606, 537 cm<sup>-1</sup>;$ 

EA für C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>AlO<sub>2</sub> (358.50): gef.: C 72.84, H 9.66; ber.: C 73.71, H 9.84 %.

#### 4.8.2. Darstellung von $Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan (17)$

0.29 g (1.64 mmol) GaCl<sub>3</sub> wurden mit 2 mL Hexan überschichtet und bei –78 °C mit Dioxan (70 mL) versetzt. Diese Mischung wurde mit 3 Äq (0.44 g, 4.9 mmol) LiC=C*t*Bu versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit Hexan (5 mL) gewaschen. Es wurden 0.50 g (67 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Lagerung in THF bei –30 °C nach 10 Tagen erhalten werden.

Zers.: 330 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 3.54 (s, 8 H, Dioxan), 1.15 (s, 27 H, *t*Bu);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  116.5 (<u>C</u>-*t*Bu), 86.3 (br, Ga-C), 67.3 (Dioxan), 31.3 (Me), 28.3 (<u>C</u>-Me<sub>3</sub>);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2171, 2138, 1363, 1304, 1251, 1204, 1112, 1094, 1077, 1043, 1030, 889, 860, 803, 743, 609, 551, 478 \text{ cm}^{-1}$ ;

MS(EI): *m*/z (%): 312 (M – Dioxan, 10), 297 (M – Dioxan – Me, 25), 231 (M – Dioxan – C=C*t*Bu, 100);

EA für C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>GaO<sub>2</sub> (401.24): gef.: C 65.46, H 9.06; ber.: C 65.86, H 8.79 %.

#### 4.8.3. Darstellung von In(C≡CtBu)<sub>3</sub> · NEt<sub>3</sub> (18)

0.22 g (1.0 mmol) InCl<sub>3</sub> wurden in 2 mL Hexan suspendiert und bei −78 °C mit Triethylamin (25 mL) versetzt. Diese Mischung wurde mit 3 Äq (0.26 g, 3.0 mmol) LiC≡C*t*Bu versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Zu dem Gemisch wurden 50 mL THF gegeben und 24 Stunden lang bei RT gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit 70 mL Hexan versetzt. Nach Filtration wurde das Hexan im Vakuum entfernt und es konnten 0.38 g (83 %) eines farblosen Feststoffs **18** erhalten werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagerung in Hexan bei 12 °C nach 3 Tagen erhalten werden. Die Einkristalle enthalten noch ein halbes Hexanmolekül pro Elementarzelle, während das im Vakuum getrocknete Produkt kein Hexan mehr enthält.

Zers.: 220 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  2.66 (q, J = 7.2 Hz, 6 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 27 H, *t*Bu), 1.08 (t, J = 7.2 Hz, 9 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  119.2 (<u>C</u>-*t*Bu), 90.3 (br, In-C), 48.2 (N-<u>C</u>H<sub>2</sub>), 31.6 (Me), 28.5 (<u>C</u>-Me<sub>3</sub>), 10.7 (CH<sub>2</sub>-<u>C</u>H<sub>3</sub>);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2160, 2124, 1400, 1362, 1328, 1261, 1249, 1204, 1171,1101, 1053, 1026, 908, 807, 748, 735, 547, 453 \text{ cm}^{-1}$ ;

EA für C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>InN (459.42): gef.: C 61.93, H 8.75, N 2.31; ber.: C 62.74, H 9.22, N 3.05 %.

## 4.9. Darstellung von Metall-Tetraethinyl- Verbindungen des Typs Li(Al(C≡*t*Bu)<sub>4</sub>) · n THF

## 4.9.1. Darstellung von [Li · THF (Al(C=CtBu)<sub>4</sub>)] (19)

0.24 g (6.32 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden bei –78 °C in THF (40 mL) gelöst und mit 4.5 Äq (28.46 mmol; 2.34 g; 3.5 mL) HC=C*t*Bu versetzt. Das Gemisch wurde 7 Tage lang bei RT gerührt und anschließend über Celite filtriert. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum wurden 0.89 g (33 %) des gewünschten farblosen Produkts erhalten.

Zers.: 153 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ 3.62 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 36 H, *t*Bu);

<sup>7</sup>Li-NMR (97.2 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ0.04;

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, THF-D<sub>8</sub>): δ113.7 (<u>C</u>-*t*Bu), 96.3 (br, Al-C), 68.2 (THF), 32.3 (Me), 28.8 (s, <u>C</u>-Me<sub>3</sub>), 26.4 (THF);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 2158, 2112, 1698, 1621, 1363, 1247, 1204, 1097, 1047, 1031, 970, 910, 833, 788, 744, 678, 632, 586, 534, 514, 406, 387, 354 cm<sup>-1</sup>;$ 

EA für C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>AlLiO (430.58):gef.: C 77.51, H 9.82; ber.: C 78.11, H 10.30

# 4.10. Umsetzung von Metall-Ethinyl-Verbindungen mit Cp₂ZrMe₂ 4.10.1. Umsetzung von Al(C≡CtBu)₃ · Dioxan (15) mit Cp₂ZrMe₂

Man gab zu 0.358 g (1 mmol) Al(C=CtBu)<sub>3</sub> · Dioxan (15) in THF (20 mL) bei RT ein Äquivalent (0.25 g) Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>. Nach 24 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol versetzt und der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert. Das Toluol des Filtrats wurde im Vakuum entfernt, mit THF versetzt und anschließend 2 Tage lang bei 12 °C gelagert. Es bildeten sich nach einigen Tagen farblose Einkristalle, die mittels einer Röntgenstrukturanalyse als Cp<sub>2</sub>Zr(C=CtBu)<sub>2</sub> (20) identifiziert werden konnten. Die überstehende Lösung hatte eine gelbe Farbe. Hiervon wurden 4 mL abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt.

Das Spektrum der überstehenden Lösung zeigte eine Fülle an Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten.

Die wenigen farblosen Kristalle, die nach Entnahme für die Röntgenstrukturanalyse übrig blieben, wurden für eine NMR-Untersuchung verwendet. Für weitere spektroskopische Untersuchungen war keine Substanz mehr vorhanden.

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 6.10 (s, 10 H, Cp), 1.25 (s, 18 H, *t*Bu);

## 4.11. Darstellung einer tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung 4.11.1. Darstellung von [RAII<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (21) mit R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)

(2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)AlMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (12.22 g, 20 mmol) in 30 mL Toluol gelöst, wurde langsam bei –78 °C mit einer Lösung aus 4 Äq Iod (20.30 g, 80 mmol) in Toluol (200 mL) versetzt. Nach 2 h rühren ließ man die Reaktionsmischung unter Lichtausschluß langsam auf RT erwärmen und über Nacht rühren. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit wenig kaltem Pentan (75 mL) aufgeschlämmt. Nach Filtration wurde Verbindung **21** (16.51 g, 78 %) als farbloser Feststoff erhalten. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Entfernen des Toluols nach ca. 2 Wochen erhalten werden.

Zers.: 167 °C;

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.0 - 7.1 (m, 3 H, Ar*H*), 3.55 (sept, J = 6.9 Hz, 2 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35 (d, J = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.34 (s, 9 H, *t*Bu);

MS(EI): *m*/*z* (%): 529 (1/2[*M*], 70), 402 (1/2[*M*-I-H], 100);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = 1614, 1554, 1313, 1250, 1164, 1101, 1041, 925, 888, 869, 801, 746, 540 \text{ cm}^{-1}$ ; EA für C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>Al<sub>2</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (1058.51): gef.: C 33.76, H 4.81, N 2.83, ber.: C 34.04, H 4.95, N 2.65 %.

## 4.11.2. Darstellung der tetrameren Aluminium(+I)-Verbindung [RAl]<sub>4</sub> · Hexan (22 · Hex) (R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>))

Zu 0.53 g (0.50 mmol) **21** wurden 4 Äq einer Na/K-Legierung, hergestellt aus Natrium (24 mg, 1 mmol) und Kalium (41 mg, 1 mmol), gegeben. Das Gemisch wurde 12 Tage lang bei RT gerührt. Nach Filtration über Celite wurde das Hexan im Vakuum entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde mit 4 mL DME versetzt und der weiße Niederschlag über Celite abfiltriert. Dann wurde die gelbe Lösung bis auf ca. 1 mL im Vakuum eingeengt und 30 Tage bei 12 °C im Kühlschrank gelagert. Wenige Einkristalle konnten für eine Röntgenstrukturanalyse entnommen werden. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt, 0.7 mL Diisopropylether zugegeben und drei Tage bei 12 °C gelagert. **22 · Dippe** konnte nachdem es auskristallisiert dann abfiltriert und getrocknet wurde, als gut löslicher, hellgelber Feststoff (96 mg, 32 %) gewonnen werden.

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten geht hervor, dass das Produkt nach dem Zusatz von Diisopropylether nicht mehr wie im Einkristall als Hexan-Addukt, sondern nun als Diisopropylether-Addukt vorliegt.

Smp.: 270 °C (Zers.);

<sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  7.05 (AB<sub>2</sub>, 12 H, Ar*H*), 3.68 (br, 8 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.44 (sept, J = 6.1 Hz, 2 H, OC*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.27 (d, br, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.20 (d, J = 6.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (d, br, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, br, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.20 (s, br, 36 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

Hochtemperatur- <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 70 °C):  $\delta$  7.15 (AB<sub>2</sub>, 12 H, Ar*H*), 3.67 (sept, J = 6.9 Hz, 8 H, C*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (sept, J = 6.1 Hz, 2 H, OC*H*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.24 (d, J = 6.9 Hz,

24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 24 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.06 (d, J = 6.1 Hz, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.21 (s, 27 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>);

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 146.2, 138.8, 124.7, 124.1 (arom. C), 28.1, 27.5 (CH), 23.8, 23.0 (CH<sub>3</sub>), 3.9 (Si(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

MS(EI): *m*/*z* (%): 1100 ([*M*<sup>+</sup>], 16), <sup>3</sup>/<sub>4</sub> (*M*, 8), <sup>1</sup>/<sub>2</sub> (*M*), 100), <sup>1</sup>/<sub>4</sub> (*M*, 15);

IR (Nujol):  $\tilde{v} = .3176, 1587, 1433, 1363, 1314, 1249, 1237, 1176, 1103, 1052, 1041, 884, 836, 796, 749, 680, 539, 435 cm<sup>-1</sup>;$ 

EA für C<sub>66</sub>H<sub>118</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>OSi<sub>4</sub> (1203.96): gef.: C 64.48, H 9.09, N 4.19, ber.: C 65.84, H 9.88, N 4.65 %.

## 4.12. Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden abdestilliert oder im Vakuum in Kühlfallen einkondensiert und zur Entsorgung gesammelt (getrennt nach halogenfreien und halogenhaltigen Lösungsmitteln). Substanzrückstände wurden in Salzsäure gelöst und nach Neutralisation als Abfälle gesammelt.

Nicht wiederverwertbare Natriumreste wurden mit Ethanol hydrolysiert und dem Reinigungsbad für Glasgeräte zugesetzt. Dieses wurde nach Einengen als basischer Abfall entsorgt.

Die NMR-Proben wurden als Lösungsmittel entsorgt. Die bei der Anfertigung dieser Arbeit angefallenen Mengen können wie folgt eingeschätzt werden:

Halogenfreie Lösungsmittel	60 L
Halogenhaltige Lösungsmittel	5 L
Schwermetallabfälle	10 L
Basenabfälle	45 L
Säureabfälle	20 L.

## 5. RÖNTGENOGRAPHISCHER ANHANG

$[2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlOC_4H_9]_2$	(2)
$[2,6-i\Pr_2C_6H_3N(SiMe_3)AlCl_2]_2$	(3)
$[K \cdot THF (2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3)Al(C \equiv CPh)_3)]_2$	(4)
$[\text{Na} \cdot \text{THF} (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CPh})_3)]_2$	(5)
$[\text{Li} \cdot \text{Dioxan} (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CPh})_3)]_2 \cdot 2 \text{ Dioxan}$	(6)
$[\text{Li} \cdot 2 \text{ Dioxan} (2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Al}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_3)] \cdot 0.75 \text{ Dioxan}$	(7)
$[(\text{Li})_2 \cdot (\text{Dioxan})_7]_{0.5} [2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_3] \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$	(9)
$[(\text{Li})_2 \cdot (\text{Dioxan})_7]_{0.5} [2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{In}(\text{C}=\text{CSiMe}_3)_3] \cdot 1.5 \text{ Dioxan}$	(10)
$Br-Al(C \equiv CtBu)_2 \cdot 2 THF$	(12)
$Cl-Ga(C \equiv CtBu)_2 \cdot THF$	(13)
$Cl-In(C \equiv CtBu)_2 \cdot 2$ THF	(14)
$[\text{Li} \cdot 2 \text{ THF } (2,6-iPr_2C_6H_3N(\text{SiMe}_3)\text{Ga}(C \equiv Ct\text{Bu})_3)]$	(15)
$Ga(C \equiv CtBu)_3 \cdot Dioxan$	(17)
$In(C \equiv CtBu)_3 \cdot NEt_3 \cdot 0.5$ Hexan	(18)
$[RAII_2]_2 (R = 2, 6 - i Pr_2 C_6 H_3 N(SiMe_3))$	(21)
$[RA1]_4 Hexan (R = 2,6-iPr_2C_6H_3N(SiMe_3))$	(22)

	2	3
Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> AlNOSi	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> AlCl <sub>2</sub> NSi
М	349.56	346.34
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
Zelldimensionen [Å]	a = 10.0446(15)	<i>a</i> = 13.7686(16)
	b = 20.741(4)	<i>b</i> = 18.803(3)
	c = 10.385(2)	c = 15.258(3)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 97.136(15)^{\circ}$	$\beta = 98.075(14)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2146.7(7)	3911.0(10)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.082	1.176
Ζ	4	8
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.155	0.430
<i>F</i> (000)	768	1472
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.0 x 0.6 x 0.3	0.7 x 0.5 x 0.3
Gemessener $\theta$ Bereich	3.55 bis 25.02°	3.52 bis 25.02°
Anzahl der gemessenen Reflexe	9121	9844
Unabhängige Reflexe	3781 [ <i>R</i> (int) = 0.0316]	6877 [ <i>R</i> (int) = 0.0292]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-
Daten / Restraints / Parameter	on <i>F</i> 3778 / 1 / 220	6877 / 0 / 375
Goodness of Fit an $F^2$	1.029	1.026
Endgültige <i>R</i> -Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0382	R1 = 0.0471
	wR2 = 0.0974	wR2 = 0.1181
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0502	R1 = 0.0659
	wR2 = 0.1091	wR2 = 0.1310
Größtes Maximum und Minimum	0.261 und -0.216	0.380 und -0.536
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	4	5
Summenformel	$C_{86}H_{98}Al_2K_2N_2O_2Si_2$	$C_{86}H_{98}Al_2N_2Na_2O_2Si_2$
М	1380.00	1347.78
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
Zelldimensionen [Å]	a = 12.3241(16)	a = 12.403(3)
	<i>b</i> = 19.548(3)	<i>b</i> = 19.036(4)
	c = 17.333(3)	<i>c</i> = 17.193(3)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 92.084(15)^{\circ}$	$\beta = 91.24(3)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4172.9(12)	4058.4(14)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.098	1.103
Ζ	2	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.208	0.121
<i>F</i> (000)	1472	1440
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.0 x 0.7 x 0.6	1.0 x 0.6 x 0.4
Gemessener $\theta$ Bereich	3.51 bis 25.05°	3.57 bis 25.09°
Anzahl der gemessenen Reflexe	8317	7175
Unabhängige Reflexe	7363 [ $R(int) = 0.1240$ ]	7175 [ <i>R</i> (int) = 0.0000]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least- squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	7363 / 0 / 440	7175 / 4 / 441
Goodness of Fit an $F^2$	1.042	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0518	R1 = 0.0720
	wR2 = 0.1224	wR2 = 0.1704
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0728	R1 = 0.1087
	wR2 = 0.1405	wR2 = 0.2000
Größtes Maximum und Minimum [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.302 und -0.310	0.822 und -0.480

	6	7
Summenformel	$C_{94}H_{114}Al_2Li_2N_2O_8Si_2$	C <sub>41</sub> H <sub>75</sub> AlLiNO <sub>5.5</sub> Si <sub>4</sub>
М	1523.89	816.30
Temperatur [K]	203(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Zelldimensionen [Å]	<i>a</i> = 12.216(14)	a = 12.024(4)
	<i>b</i> = 13.039(18)	<i>b</i> = 19.507(8)
	c = 15.551(14)	<i>c</i> = 23.550(15)
	$\alpha = 106.92(12)^{\circ}$	$\alpha = 96.41(6)^{\circ}$
	$\beta = 106.731(18)^{\circ}$	$\beta = 94.38(3)^{\circ}$
	$\gamma = 95.89(3)^{\circ}$	$\gamma = 107.574(17)^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2220.0	5200.0(1)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.139	1.043
Ζ	1	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.114	0.168
<i>F</i> (000)	816	1776
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.0 x 0.7 x 0.7	0.9 x 0.7 x 0.6
Gemessener $\theta$ Bereich	3.53 bis 25.01°	3.50 bis 22.52°
Anzahl der gemessenen Reflexe	8051	14045
Unabhängige Reflexe	7596 [ <i>R</i> (int) = 0.1647]	13532 [ <i>R</i> (int) =0.1123]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-
Daten / Restraints / Parameter	7596 / 0 / 503	13532 / 1397 / 1013
Goodness of Fit an $F^2$	1.023	1.022
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0603	R1 = 0.0695
	wR2 = 0.1614	wR2 = 0.1795
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0736	R1 = 0.0924
	wR2 = 0.1800	wR2 = 0.2013
Größtes Maximum und Minimum	0.589 und -0.439	0.837 und -0.676
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	9	10
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>93</sub> GaLiNO <sub>10</sub> Si <sub>4</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>93</sub> InLiNO <sub>10</sub> Si <sub>4</sub>
М	1057.27	1102.37
Temperatur [K]	200(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Zelldimensionen [Å]	a = 13.284(17)	a = 13.441(3)
	<i>b</i> = 15.030(14)	<i>b</i> = 15.106(3)
	c = 17.574(17)	c = 17.374(4)
	$\alpha = 65.19(8)^{\circ}$	$\alpha = 65.49(3)$
	$\beta = 84.09(7)^{\circ}$	$\beta = 83.97(3)$
	$\gamma = 79.29(7)^{\circ}$	$\gamma = 78.81(3)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3130.0(1)	3147.6(11)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.122	1.163
Ζ	2	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.564	0.499
<i>F</i> (000)	1140	1176
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.7 x 0.7 x 0.6	0.1 x 0.2 x 0.1
Gemessener $\theta$ Bereich	3.62 bis 20.00°	1.96 bis 24.69°
Anzahl der gemessenen Reflexe	5964	58440
Unabhängige Reflexe	5774 [ <i>R</i> (int) = 0.1077]	10639 [R(int) = 0.0752]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on $F^2$	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	5774 / 830 / 614	10639 / 0 / 604
Goodness of Fit an $F^2$	1.032	1.001
Endgültige <i>R</i> -Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0740	R1 = 0.0256,
	wR2 = 0.1897	wR2 = 0.0654
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0977	R1 = 0.0296
	wR2 = 0.2130	wR2 = 0.0664
Größtes Maximum und Minimum	0.858 und -1.053	0.674 und -0.718
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	12	13
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> AlBrO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> ClGaO
М	413.36	339.54
Temperatur [K]	203(2)	133(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073 A
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/c
Zelldimensionen [Å]	a = 10.278(2)	a = 15.162(3)
	<i>b</i> = 12.082(2)	<i>b</i> = 11.267(2)
	c = 17.997(4)	<i>c</i> = 11.592(2)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 91.59(3)^{\circ}$	$\beta = 111.02(3)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2233.8(8)	1848.5(6)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.229	1.220
Ζ	4	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.888	1.625
<i>F</i> (000)	872	712
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.7 x 0.7 x 0.2	0.4 x 0.4 x 0.3
Gemessener $\theta$ Bereich	3.56 bis 22.53°	2.31 bis 24.40°
Anzahl der gemessenen Reflexe	2920	3029
Unabhängige Reflexe	2902 [ $R(int) = 0.1261$ ]	3029 [R(int) = 0.0000]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-	Full-matrix least
Daten / Restraints / Parameter	2902 / 329 / 223	3029 / 190 / 224
Goodness of Fit an $F^2$	1.040	1.009
Endgültige <i>R</i> -Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0809	R1 = 0.0368
	wR2 = 0.2058	wR2 = 0.0919
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0998	R1 = 0.0401
	wR2 = 0.2277	wR2 = 0.0936
Größtes Maximum und Minimum	1.689 und -1.773	0.602 und -0.796
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	14	15
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> ClInO <sub>2</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>69</sub> GaLiNO <sub>2</sub> Si
М	456.74	712.72
Temperatur [K]	293(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/n
Zelldimensionen [Å]	a = 10.281(2)	<i>a</i> = 11.339(2)
	<i>b</i> = 12.472(3)	<i>b</i> = 19.957(4)
	c = 17.881(4)	c = 19.763(4)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 90.66(3)^{\circ}$	$\beta = 99.28(3)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2292.5(8)	4413.7(15)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.323	1.073
Ζ	4	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.156	0.681
<i>F</i> (000)	944	1544
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.2 x 0.2 x 0.2	0.3 x 0.2 x 0.2
Gemessener $\theta$ Bereich	1.98 bis 24.77°	1.95 bis 24.85°
Anzahl der gemessenen Reflexe	20942	44187
Unabhängige Reflexe	3883 [ <i>R</i> (int)=0.1133]	7609 [ <i>R</i> (int) = 0.0786]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- $r^2$	Full-matrix least squares $\Gamma^2$
Daten / Restraints / Parameter	3883 / 9 / 238	7609 / 0 / 424
Goodness of Fit an $F^2$	1.056	0.840
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0392	R1 = 0.0333
	wR2 = 0.0953	wR2 = 0.0709
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0466	R1 = 0.0518
	wR2 = 0.0977	wR2 = 0.0737
Größtes Maximum und Minimum	1.582 und -1.309	0.503 und -0.387
[e·Å <sup>-3</sup> ]		
	17	18 · 0.5 Hexan
---	------------------------------------	-------------------------------------
Summenformel	$C_{22}H_{35}GaO_2$	C <sub>27</sub> H <sub>49</sub> InN
М	401.22	502.49
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	trigonal
Raumgruppe	Pnma	<i>P</i> -3 <i>c</i> 1
Zelldimensionen [Å]	<i>a</i> = 18.910(4)	a = 15.659(2)
	<i>b</i> = 17.713(4)	<i>b</i> = 15.659(2)
	c = 6.8213(14)	c = 14.032(3)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 90^{\circ}$	$\beta = 90^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 120^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2284.8(8)	2979.7(8)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.166	1.120
Ζ	4	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.215	0.804
<i>F</i> (000)	856	1068
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 x 0.3 x 0.2	0.3 x 0.3 x 0.2
Gemessener $\theta$ Bereich	2.44 bis 24.79°	2.60 bis 24.82°
Anzahl der gemessenen Reflexe	10285	16974
Unabhängige Reflexe	2012 [R(int) = 0.0729]	1712 [ $R(int) = 0.0583$ ]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on $F^2$	Full-matrix least-
Daten / Restraints / Parameter	2012 / 0 / 159	1712 / 239 / 153
Goodness of Fit an $F^2$	1.052	0.965
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0233	R1 = 0.0263
	wR2 = 0.0687	wR2 = 0.0687
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0261	<i>R</i> 1 = 0.0416
	wR2 = 0.0699	wR2 = 0.0735
Größtes Maximum und Minimum	0.369 und -0.464	0.486 und -0.287
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	20	21
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Zr	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> All <sub>2</sub> NSi
М	383.66	529.24
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	P2(1)/c
Zelldimensionen [Å]	a = 24.860(5)	a = 12.957(5)
	b = 6.1662(12)	<i>b</i> = 9.282(2)
	c = 16.553(3)	c = 17.541(14)
	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$
	$\beta = 127.11(3)^{\circ}$	$\beta = 96.21(5)^{\circ}$
	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2023.5(7)	2100.0(1)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.259	1.676
Ζ	4	4
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.542	3.091
<i>F</i> (000)	800	1024
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	1.0 x 0.5 x 0.3	1.00 x 0.70 x 0.20
Gemessener $\theta$ Bereich	3.53 bis 24.99°	3.69 bis 22.51°
Anzahl der gemessenen Reflexe	1845	2784
Unabhängige Reflexe	1782 [ $R(int) = 0.0681$ ]	2734 [ $R(int) = 0.0350$ ]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-	Full-matrix least-
Daten / Restraints / Parameter	squares on F <sup>2</sup> 1782 / 0 / 105	squares on <i>F</i> <sup>2</sup> 2734 / 0 / 188
Goodness of Fit an $F^2$	1.071	1.113
Endgültige <i>R</i> -Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0368	R1 = 0.0539
	wR2 = 0.0969	wR2 = 0.1385
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0396	R1 = 0.0602
	wR2 = 0.1010	wR2 = 0.1463
Größtes Maximum und Minimum	0.623 und -1.633	1.456 und -2.245
[e·Å <sup>-3</sup> ]		

	22
Summenformel	$C_{66}H_{118}Al_4N_4Si_4$
М	1187.92
Temperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen [Å]	<i>a</i> = 13.0801(9)
	<i>b</i> = 13.7352(10)
	c = 20.8205(15)
	$\alpha = 83.173(6)^{\circ}$
	$\beta = 85.513(6)^{\circ}$
	$\gamma = 81.883(6)^{\circ}$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3669.6(5)
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.075
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.167
<i>F</i> (000)	1300
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3 x 0.2 x 0.3
Gemessener $\theta$ Bereich	1.58 bis 24.83°
Anzahl der gemessenen Reflexe	36000
Unabhängige Reflexe	12430 [ <i>R</i> (int) = 0.0833]
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on $F^2$
Daten / Restraints / Parameter	12430 / 0 / 731
Goodness of Fit an $F^2$	1.039
Endgültige <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0492
	wR2 = 0.1153
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0714
	wR2 = 0.1209
Größtes Maximum und Minimum	0.926 und -0.522
[e·Å <sup>-3</sup> ]	

# 6. Literaturverzeichnis

- Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, V.E.B. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**.
- [2] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley- VCH, Weinheim, 2000.
- [3] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, 1. Auflage, Wiley- VCH, Weinheim, 1995.
- [4] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 6392.
- [5] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 3611.
- [6] C. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1990.
- [7] S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3270.
- [8] L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, J. Org. Chem. 1985, 50, 2316.
- [9] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 5490.
- [10] Autorenkollektiv, *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Hrsg.: S. Patai, Wiley-Interscience, New York, **1980**.
- [11] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *Organometallics* 1993, 12, 4979.
- [12] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, Organometallics 1991, 10, 3791.
- [13] G. D. Stucky, A. M. McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch, J. L. Considine, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 1941.
- [14] W. Zheng, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Hewitt, F. Cimpoesu, T. R. Schneider, A. Stasch, J. Prust, *Angew. Chem.* 2000, *112*, 3229; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 3099.
- [15] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, Inorg. Chem. 1994, 33, 5611.
- [16] R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Polyhedron* 2000, 19, 1649.
- [17] C. Cui, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, Inorg. Chem. 2000, 39, 3678.
- [18] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen, Bd. I, 1. Auflage, G-Thieme, Stuttgart, 1981.
- [19] C. Schnitter, Dissertation, Universität Göttingen 1998.
- [20] C. Böker, M. Noltemeyer, H. Gornitzka, B. O. Kneisel, M. Teichert, R. Herbst-Irmer, A. Meller, *Main Group Met. Chem.* 1998, 21, 565.
- [21] B.-T. Ko, C.-C. Wu, C.-C. Lin, Organometallics 2000, 19, 1864.

- [22] J. A. Francis, C. N. McMahon, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* 1999, 18, 4399.
- [23] M. L. Sierra, V. S. J. de Mel, J. P. Oliver, Organometallics 1989, 8, 2486.
- [24] A. V. Korolev, I. A. Guzei, R. F. Jordan, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11605.
- [25] C.-H. Lin, B.-T. Ko, F.-C. Wang, C.-C. Lin, C.-Y. Kuo, J. Organomet. Chem. 1999, 575, 67.
- [26] G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 382.
- [27] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 1376.
- [28] J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, J. Organomet. Chem. 1969, 17, 87.
- [29] M. F. Lappert, C. L. Raston, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1980, 1284.
- [30] M. F. Lappert, C. J. Pickett, P. I. Riley, P. I. W. Yarrow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 805.
- [31] Autorenkollektiv, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (Hrsg. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), *Bd.* 7, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [32] B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, M. Grehl, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1480.
- [33] P.-M. Pellney, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8313.
- [34] K. Clauss, H. Bestian, Justus Liebigs Ann. Chem. 1962, 656, 8.
- [35] E. Samuel, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 6263.
- [36] Autorenkollektiv, *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart,
  4. Aufl., 13/4, 1970 (und darin angegebene Literaturstellen).
- [37] T. Mole, J. R. Surtees, Aust. J. Chem. 1964, 17, 1229.
- [38] J. K. Ruff, J. Am. Chem. Soc. 1961, 83, 1798.
- [39] P. Binger, Angew. Chem. 1963, 75, 918.
- [40] R. J. Wehmschulte, W. J. Grigsby, B. Schiemenz, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6694.
- [41] G. Allegra, G. Perego, A. Immirzi, *Makromol. Chem.* 1963, 61, 69.
- [42] W. Uhl, A. Vester, W. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem. 1990, 589, 175.
- [43] J. C. Ma, D. A. Dougherty, Chem. Rev. 1997, 97, 1303.
- [44] G. W. Gokel, S. L. De Wall, E. S. Meadows, Eur. J. Org. Chem. 2000, 2967.
- [45] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, Chem. Eur. J. 2001, 7, 1322.
- [46] J. D. Smith, Adv. Organomet. Chem. 1998, 43, 267.

- [47] C. Lambert, P. v. Ragué Schleyer, Angew. Chem. 1994, 106, 1187; Angew. Chem. Int.
   Ed. Engl. 1994, 33, 1129.
- [48] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, Organometallics 1993, 12, 2618.
- [49] V. Varga, J. Hiller, M. Polášek, U. Thewalt, K. Mach, J. Organomet. Chem. 1996, 515, 57.
- [50] V. Varga, J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, K. Mach, J. Organomet. Chem. 1998, 553, 15.
- [51] M. Geissler, J. Kopf, E. Weiss, Chem. Ber. 1989, 122, 1395.
- [52] J. Hiller, V. Varga, U. Thewalt, K. Mach, Coll. Czech. Chem. Commun. 1997, 62, 1446.
- [53] M. Karl, G. Seybert, W. Massa, K. Harms, S. Agarwal, R. Maleika, W. Stelter, A. Greiner, W. Heitz, B. Neumüller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1999, 625, 1301.
- [54] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995, 248.
- [55] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,4. Aufl., G- Thieme, Stuttgart, **1991**, 70.
- [56] J. Prust, P. Müller, C. Rennekamp, H. W. Roesky, I. Usón, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 2265.
- [57] A. L. Balch, L. Latos-Grażyński, B. C. Noll, S. L. Phillips, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1124.
- [58] K. E. Lee, K. T. Higa, R. A. Nissan, R. J. Butcher, Organometallics 1992, 11, 2817.
- [59] B. Tecle, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2335.
- [60] W. Uhl, T. Spies, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1059.
- [61] A. J. Edwards, A. Fallaize, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 133.
- [62] H. Schumann, T. D. Seuß, O. Just, R. Weimann, H. Hemling, F. H. Görlitz, J. Organomet. Chem. 1994, 479, 171.
- [63] J. Prust, *Dissertation*, Universität Göttingen 2001.
- [64] W. Fries, W. Schwarz, H. D. Hausen, J. Weidlein, J. Organomet. Chem. 1978, 159, 373.
- [65] J. Fujiwara, H. Sano, K. Maruoka, H. Yamamoto, Tetrahedron Lett. 1984, 25, 2367.
- [66] G. B. Reddy, T. Hanamoto, T. Hiyama, Tetrahedron Lett. 1991, 32, 521.
- [67] I. Pérez, J. P. Sestelo, M. A. Maestro, A. Mouriño, L. A. Sarandeses, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 10074.
- [68] I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, Org. Lett. 1999, 1, 1267.
- [69] A. H. Cowley, M. C. Cushner, R. E. Davis, P. E. Riley, Inorg. Chem. 1981, 20, 1179.

- [70] N. L. Pickett, O. Just, X. Li, D. G. Vanderveer, W. S. Rees, Jr., J. Organomet. Chem. 1999, 582, 119.
- [71] J. Vanderhooft, R. D. Ernst, F. W. Cagle, Jr., R. J. Neustadt, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1876.
- [72] H. A. Bent, Chem. Rev. 1968, 68, 587.
- [73] H. Demarne, P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 1, 211.
- [74] N. D. Reddy, H. W. Roesky (unveröffentlicht)
- [75] W. Zheng, H. W. Roesky, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 2787.
- [76] H. Sussek, O. Stark, A. Devi, H. Pritzkow, R. A. Fischer, J. Organomet. Chem. 2000, 602, 29.
- [77] H. Schumann, U. Hartmann, W. Wassermann, A. Dietrich, F. H. Görlitz, L. Pohl, M. Hostalek, *Chem. Ber.* 1990, 123, 2093.
- [78] W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, T. Fox, J. Organomet. Chem. 1997, 527, 191.
- [79] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, Organometallics 1989, 8, 911.
- [80] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, Z. Naturforsch. 1978, 33b, 43.
- [81] I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 927.
- [82] C. Schnitter, K. Klimek, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, Organometallics 1998, 17, 2249.
- [83] A. Ecker, R. Köppe, C. Üffing, H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 817.
- [84] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, Angew. Chem. 1998, 110, 2488; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 2397.
- [85] A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 513.
- [86] P. Bissinger, P. Mikulcik, J. Riede, A. Schier, H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. 1993, 446, 37.
- [87] R. A. Fischer, J. Weiß, Angew. Chem. 1999, 111, 3003; Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2830.
- [88] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, Angew. Chem. 2000, 112, 4444; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 4274.
- [89] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, Angew. Chem. 1991, 103, 594; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 564.

- [90] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, Angew. Chem. 1998, 110, 2059; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 1952.
- [91] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, J. Organomet. Chem. 1998, 561, 203.
- [92] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, Organometallics 1998, 17, 1894.
- [93] A. Purath, H. Schnöckel, J. Organomet. Chem. 1999, 579, 373.
- [94] N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 1475.
- [95] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, Angew. Chem. 1999, 111, 3114; Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2926.
- [96] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, Chem. Commun. 1999, 1933.
- [97] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, Angew. Chem. 1991, 103, 182; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 179.
- [98] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6955.
- [99] H. Köhnlein, G. Stößer, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, Angew. Chem. 2000, 112, 828; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 799.
- [100] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, Angew. Chem. 1999, 111, 1852; Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1740.
- [101] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stösser, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4830.
- [102] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, Nature 1997, 387, 379.
- [103] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. 1993, 26, 615.
- [104] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1997.
- [105] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, 1997.
- [106] S. D. Waezsada, F.-Q. Liu, E. F. Murphy, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, H.-G. Schmidt, T. Albers, E. Parisini, M. Noltemeyer, *Organometallics* 1997, 16, 1260.
- [107] H. Köpf, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 1967, 10, 383.
- [108] H. Lang, D. Seyferth, Z. Naturforsch. 1990, 45b, 212.
- [109] J. M. Manriquez, D. R. McAlister, E. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 3078.

[110] J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 6229.

### LEBENSLAUF

## **Marcus Schiefer**

geboren am 22.01.1973 in Hamburg

Eltern	:	Dr. med. Carsten Schiefer
		Veronika Schiefer, geb. Hamann
Familienstand	:	ledig
Staatsangehörigkeit	:	deutsch

#### **SCHULISCHE AUSBILDUNG:**

1979 - 1983	Grundschule am Bahnhof in Bad Bramstedt
1983 - 1993	Jürgen-Fuhlendorf-Schule Bad Bramstedt
05.93	Abitur

#### **UNIVERSITÄRE AUSBILDUNG:**

10.93	Immatrikulation an der Georg-August-Universität Göttingen
06.96	Diplomvorprüfung in Chemie
10.98 - 07.99	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. W. Roesky bei
	der Bayer AG in Leverkusen
07.99	Diplomhauptprüfung Chemie
09.99 - 10.02	Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Dr.
	h.c. mult. H. W. Roesky am Institut für Anorganische Chemie der Georg-
	August-Universität Göttingen