

**Pentafluorphenylamid-Liganden
als Designkonzept für
funktionale Metall-Lewis-Säuren
der Elemente des *p*- und *d*-Blocks**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Denis A. Sorokin
aus Petropavlovsk

Marburg/Lahn 2006

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit vom Oktober 2001 bis zum Januar 2006 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 30.01.2006 als Dissertation angenommen.

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
2. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Stephanie Dehnen

Tag der Disputation

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Meiner Familie und Julia gewidmet

Danksagung

An dieser Stelle sage ich Herrn Professor Jörg Sundermeyer meinen herzlichen Dank für die interessante Themenstellung, die ideenreiche Unterstützung und die zeitliche Aufopferung, die mir die Durchführung meiner Promotion an der Philipps-Universität Marburg erleichtert haben.

Herrn Dr. Klaus Harms danke ich herzlich für die Durchführung der arbeitsintensiven Kristallstrukturanalysen, ohne welche diese Arbeit nicht verwirklicht hätte werden können.

Dr. Alexander Khvorost danke ich sehr für die zuverlässige Unterstützung.

Herrn Dr. Ingo Krossing danke ich für die DFT-Berechnungen, die sehr hilfreich waren.

Ich danke weiterhin Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Dr. Xiulian Xie, Herrn Gert Häde und Herrn Alfonso Mbonimana danke ich für die Durchführung der aufwendigen NMR-Experimente.

Herrn Klaus Lennick danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Weiterhin danke ich Frau Irene Barth, Jan Döring, Udo Garrelts, Alexei Merkoulov, Katja Gautschenova, Daniel Gäss und alle Mitglieder AK Sundermeyer für die großartige Hilfsbereitschaft und die Schaffung der guten Atmosphäre im Arbeitskreis.

INHALTSVERZEICHNIS

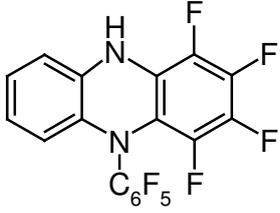
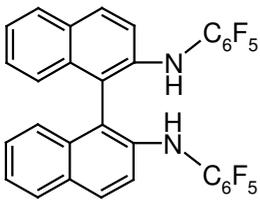
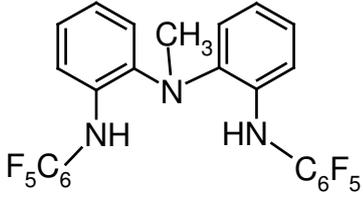
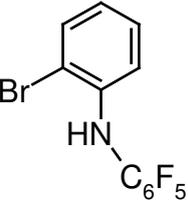
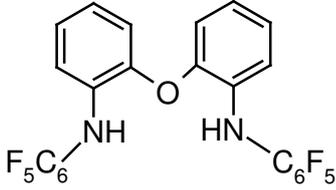
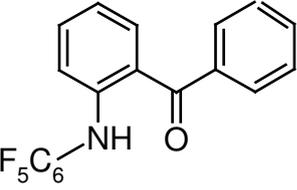
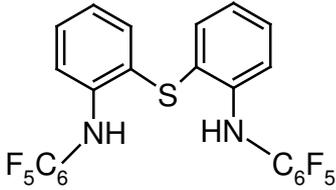
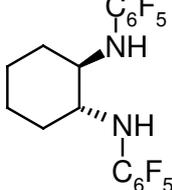
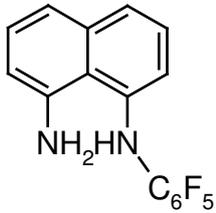
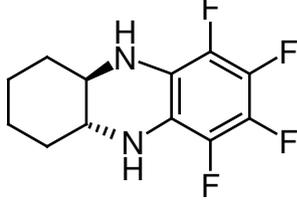
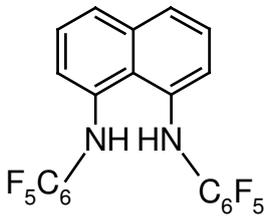
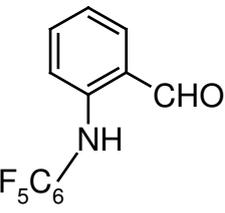
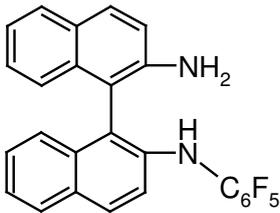
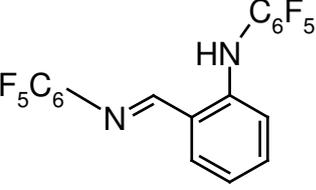
Einleitung	1
Zielsetzung	8
Allgemeiner Teil	9
1 Pentafluorphenylsubstituierte Amine	9
1.1 Kenntnisstand und Zielsetzung	9
1.1.1 Synthese der pentafluorphenylsubstituierten Amine	9
1.2 Diskussion der Ergebnisse	12
1.2.1 Synthese der Pseudosalicylaldiminato-Liganden	20
2 Chelate Pentafluorophenylamide	24
2.1 Kenntnisstand und Zielsetzung	24
2.1.1 Chelate Amidokomplexe des Titans und Zirkoniums und ihre Anwendung in der Olefinpolymerisation	24
2.1.2 Pentafluorphenylsubstituierte Amide des Titans und Zirkoniums in der Olefinpolymerisation	28
2.2 Diskussion der Ergebnisse	31
2.2.1 Chelate Pentafluorophenylamide der Hauptgruppenelemente	31
2.2.2 Anionische N-Pentafluorophenylsubstituierte Chelatamide	34
2.2.3 Chelatkomplexe des Titans und Zirkoniums mit Pentafluorphenylamid-Liganden	41
2.2.3.1 Dimethylamidokomplexe des Titans und Zirkoniums	41
2.2.3.2 Dichlorokomplexe des Titans und Zirkoniums	51
2.2.3.3 Dimethyl- und Dibenzylkomplexe des Titans und Zirkoniums	55
2.2.3.4 Aktivierung von Dimethyltitan und Dibenzylzirkoniumkomplexen mit BCF	63
3 Decafluordiphenylamide	65
3.1 Kenntnisstand und Zielsetzung	65
3.2 Diskussion der Ergebnisse	66
3.2.1 π - π -Wechselwirkungen zwischen C ₆ F ₅ -Ringen	77
3.2.2 Superacide Lewis-Säuren	80
3.2.3 Aluminium- <i>tris</i> (perfluorodiphenylamid) APDA	80
3.2.4 Nicht-koordinierende Anionen auf Basis von APDA	95
4 Polymerisationskatalyse von α-Olefinen	100
4.1 Kenntnisstand und Zielsetzung	100
4.1.1 Heterogene Ziegler-Natta Polymerisation	100
4.1.2 Homogene Olefinpolymerisation	101

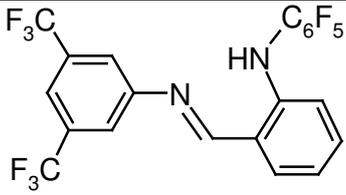
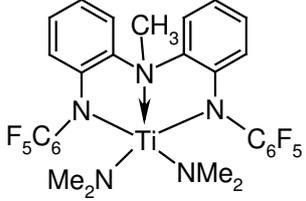
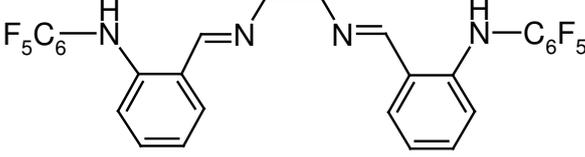
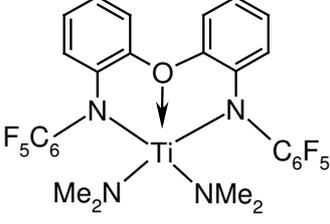
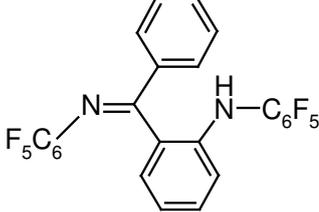
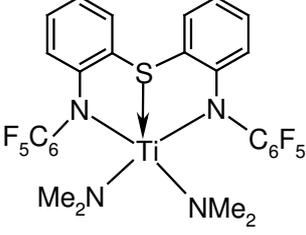
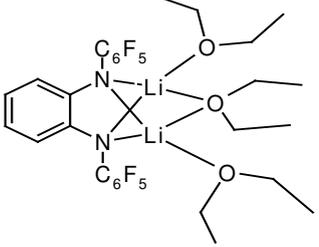
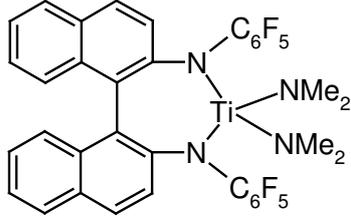
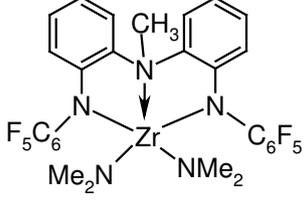
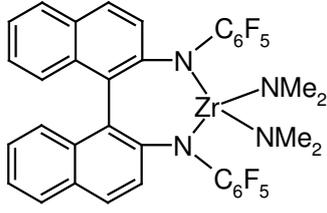
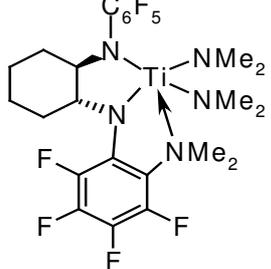
4.2	Diskussion der Ergebnisse	105
4.2.1	Pentafluorophenylsubstituierte Amide des Titans und Zirkoniums in der Olefinpolymerisation	105
	Zusammenfassung	110
	Experimenteller Teil	126
1	Allgemeine Arbeitstechniken und Versuchsdurchführung	126
2	Spektroskopische und Analytische Methoden	126
2.1	Kernresonanzspektroskopie	126
2.2	Infrarotspektroskopie	127
2.3	EI-Massenspektrometrie	127
2.4	Analytische Methoden	128
3	Kristallstrukturanalysen	128
4	Ausgangsverbindungen	128
5	Modifizierte Literaturvorschriften	129
5.1	Darstellung von 2-Pentafluorphenylaminopyridin PFAP-H	129
5.2	Darstellung von DFDAB-2H	130
5.3	Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	131
6	Beschreibung der Versuche	131
6.1	Darstellung von (1)	131
6.2	Darstellung von (2)	132
6.3	Darstellung von (3)	134
6.4	Darstellung von (4)	135
6.5	Darstellung von (5) und (6)	136
6.6	Darstellung von (7)	139
6.7	Darstellung von (8)	141
6.8	Darstellung von (9)	142
6.9	Darstellung von (10)	143
6.10	Darstellung von (11) und (12)	146
6.11	Darstellung von (13)	147
6.12	Darstellung von (14)	148
6.13	Darstellung von (15)	149
6.14	Darstellung von (16)	149
6.15	Darstellung von (17)	150
6.16	Darstellung von (18)	151
6.17	Darstellung von (19)	151
6.18	Darstellung von (20)	152
6.19	Umsetzung von (8) mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	152
6.20	Darstellung von (21)	152
6.21	Umsetzung von (21) mit Ph_3CCl	152
6.22	Umsetzung von 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit NaBH_4	153
6.23	Umsetzung von 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	153
6.24	Darstellung von (22)	153
6.25	Darstellung von (23)	154
6.26	Darstellung von (24)	155
6.27	Darstellung von (25)	156
6.28	Darstellung von (26)	157

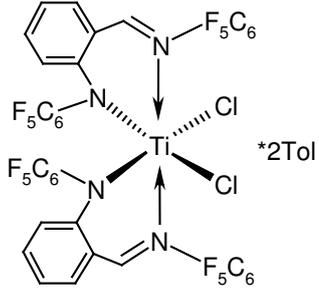
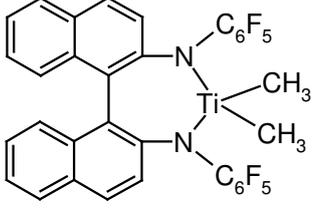
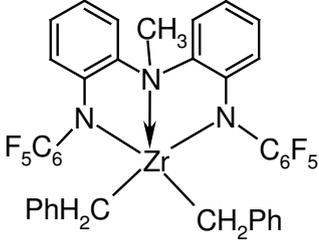
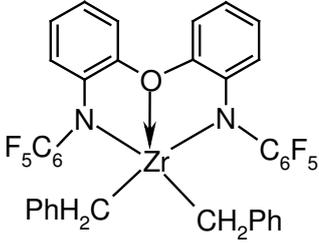
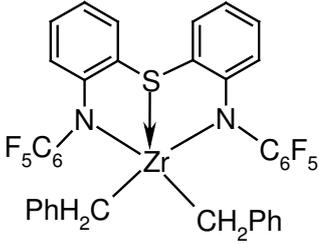
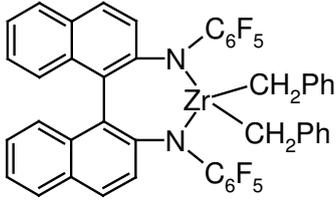
6.29 Darstellung von (27)	158
6.30 Darstellung von (28)	159
6.31 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ NMe]TiCl ₂ aus (22) und BCl ₃	160
6.32 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ S]TiCl ₂ aus [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ S]Ti(NMe ₂) ₂ und BCl ₃	160
6.33 Versuch zur Darstellung von [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]TiCl ₂ aus (25) und BCl ₃	160
6.34 Versuch zur Darstellung von [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]TiCl ₂ aus (25) und Me ₃ SiCl	161
6.35 Versuch zur Darstellung von [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]TiCl ₂ aus [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]Li ₂ und TiCl ₄	161
6.36 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ O]TiCl ₂ aus [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ O]Li ₂ und TiCl ₄	161
6.37 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ NMe]ZrCl ₂ aus (26) und BCl ₃	162
6.38 Darstellung von (29)	162
6.39 Darstellung von (30)	163
6.40 Umsetzung von [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]TiMe ₂ mit AlMe ₃	164
6.41 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ O]TiMe ₂	164
6.42 Versuch zur Darstellung von [1,1'-(C ₁₀ H ₆ -N-C ₆ F ₅) ₂]ZrMe ₂	165
6.43 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄ -CH=N-C ₆ F ₅) ₂]TiMe ₂ aus (43) und MeMgCl	165
6.44 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄ -CH=N-C ₆ F ₅) ₂]TiMe ₂ aus PFPMB-Li und TiCl ₄	166
6.45 Darstellung von (31)	166
6.46 Darstellung von (32)	167
6.47 Darstellung von (33)	168
6.48 Darstellung von (34)	169
6.49 Versuch zur Darstellung von [(F ₅ C ₆ -N-C ₆ H ₄) ₂ O]Ti(CH ₂ Ph) ₂ aus (3) und Ti(CH ₂ Ph) ₄	170
6.50 Umsetzung von Komplexe (31) – (34) mit B(C ₆ F ₅) ₃	170
6.51 Umsetzung von Komplex (30) mit B(C ₆ F ₅) ₃	171
6.52 Darstellung von (35)	171
6.53 Darstellung von (36) und (37)	172
6.54 Versuch zur Darstellung von [Pb(DFDPA) ₂ *C ₆ Me ₆]	173
6.55 Darstellung von (38)	173
6.56 Darstellung von (39)	174
6.57 Versuch zur Darstellung von Pb[N(C ₆ F ₅) ₂][N(SiMe ₃) ₂]	175
6.58 Versuch zur Darstellung von Sn[N(C ₆ F ₅) ₂][N(SiMe ₃) ₂]	175
6.59 Versuch zur Darstellung von Zn[N(C ₆ F ₅) ₂][N(SiMe ₃) ₂]	175
6.60 Umsetzung von LiAlH ₄ mit DFDPA-H	176
6.61 Darstellung von Aluminium <i>tris</i> -(decafluordiphenylamid), Al(DFDPA) ₃ APDA	176
6.62 Versuch zur Darstellung von APDA aus Al[N(SiMe ₃) ₂] ₃ und DFDPA-H	178
6.63 Versuch zur Darstellung von APDA aus AlBr ₃ und Li-DFDPA	178
6.64 Umsetzung von APDA mit CF ₂ Cl-CCl ₂ F	178
6.65 Umsetzung von APDA mit C ₆ F ₆	178
6.66 Umsetzung von APDA mit H ₂ O	179
6.67 Darstellung von (40)	179
6.68 Umsetzung von APDA mit Ph ₃ CF	179

6.69 Umsetzung von APDA mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SbF}_6]^-$	180
6.70 Umsetzung von APDA mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	180
6.71 Darstellung von (41)	181
6.72 Darstellung von (42)	181
6.73 Umsetzung von APDA mit LiF	182
6.74 Darstellung von (43)	182
6.75 Darstellung von (44)	183
6.76 Umsetzung von APDA mit Cp_2ZrMe_2	184
6.77 Versuch zur Darstellung von $\text{B}(\text{DFDPA})_3$ aus $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und DFDPA-H	184
6.78 Darstellung von (45)	184
6.79 Umsetzung von $\text{Li}^+[\text{MeAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ mit Ph_3CCl	185
6.80 Darstellung von (46)	186
7 Ethenpolymerisation	186
7.1 Reaktionsbedingungen der Ethenpolymerisation	186
7.1.1 Methode A (Katalysator – Cokatalysator 1:1)	186
7.1.2 Methode B (Katalysator – MAO System)	187
Kristallographischer Anhang	188
1 Kristallstrukturanalyse von (18)	188
2 Kristallstrukturanalyse von (19)	189
3 Kristallstrukturanalyse von (20)	190
4 Kristallstrukturanalyse von (21)	191
5 Kristallstrukturanalyse von (23)	192
6 Kristallstrukturanalyse von (25)	193
7 Kristallstrukturanalyse von (26)	194
8 Kristallstrukturanalyse von (28)	195
9 Kristallstrukturanalyse von (29)	196
10 Kristallstrukturanalyse von (31)	197
11 Kristallstrukturanalyse von (35)	198
12 Kristallstrukturanalyse von (36)	199
13 Kristallstrukturanalyse von (37)	200
14 Kristallstrukturanalyse von (38)	201
15 Kristallstrukturanalyse von (39)	202
16 Kristallstrukturanalyse von (41)	203
17 Kristallstrukturanalyse von (42)	204
18 Kristallstrukturanalyse von (43)	205
19 Kristallstrukturanalyse von (44)	206
20 Kristallstrukturanalyse von (46)	207
Literaturverzeichnis	208

VERZEICHNIS DER VERBINDUNGEN

<p>(1) </p>	<p>(8) </p>
<p>(2) </p>	<p>(9) </p>
<p>(3) </p>	<p>(10) </p>
<p>(4) </p>	<p>(11) </p>
<p>(5) </p>	<p>(12) </p>
<p>(6) </p>	<p>(13) </p>
<p>(7) </p>	<p>(14) </p>

<p>(15) </p>	<p>(22) </p>
<p>(16) </p>	<p>(23) </p>
<p>(17) </p>	<p>(24) </p>
<p>(18) </p>	<p>(25) </p>
<p>(19) $[\{1,2-(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Sn}(\text{THF})]$</p>	<p>(26) </p>
<p>(20) $[\{\text{Zn}-1,2-(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\{\text{Zn}\{\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2\}\}]$</p>	<p>(27) </p>
<p>(21) $[\text{Li}(\text{THF})_4\text{Al}\{1,2-(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})]$</p>	<p>(28) </p>

<p>(29)</p> 	<p>(36) [Pb(DFDPA)₂(Tol)]</p>
	<p>(37) [Pb(DFDPA)₂(Tol)₂]</p>
<p>(30)</p> 	<p>(38) [Sn(DFDPA)₂]</p>
	<p>(39) [Zn(DFDPA)₂·HN(SiMe₃)₂]</p>
<p>(31)</p> 	<p>(40) [Ph₃C]⁺[FAI(DFDPA)₃]⁻</p>
	<p>(41) [Ph₃C]⁺[(DFDPA)₃AlF-Li-FAI(DFDPA)₃]⁻</p>
<p>(32)</p> 	<p>(42) [Cs(Tol)₃]⁺[FAI(DFDPA)₃]⁻</p>
	<p>(43) [Al(DFDPA)₃-CN-Bu^t]</p>
<p>(33)</p> 	<p>(44) [Al(DFDPA)₃-NC-CH₃]</p>
<p>(34)</p> 	<p>(45) Li⁺[MeAl(DFDPA)₃]⁻</p>
<p>(35) Bu₄N⁺ N(C₆F₅)₂⁻</p>	<p>(46) [Cp₂ZrMe]⁺[FAI(DFDPA)₃]⁻</p>

ERLÄUTERUNGEN

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

APDA	Al[N(C ₆ F ₅) ₂] ₃
Ar	Arylrest
BCF	B(C ₆ F ₅) ₃
Bz	CH ₂ (C ₆ H ₅) (Benzyl)
<i>n</i> -Bu	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (<i>n</i> -Butyl)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllitium
<i>t</i> -Bu	C(CH ₃) ₃ (<i>tert</i> -Butyl)
Cp	η ⁵ -Cyclopentadienyl
Cy	C ₆ H ₁₁ (Cyclohexyl)
DC	Dünnschichtchromatographie
DFDAB-2H	N,N'-Pentafluorophenyl-1,2-diaminobenzol
DFDPA	Decafluordiphenylamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
flu	η ⁵ -Fluorenyl
L	neutraler 2-Elektronen-Ligand
M	Metall (allg. falls nicht weiter spezifiziert)
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ (Mesityl)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Polyethylen
PFAP	2-Pentafluorphenylamido-pyridin
Ph	C ₆ H ₅ (Phenyl)
<i>i</i> -Pr	CH(CH ₃) ₂ (<i>iso</i> -Propyl)
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Al(<i>i</i> -Bu) ₃
X	monoanionischer 2-Elektronen-Ligand

Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern ^[1] gekennzeichnet.

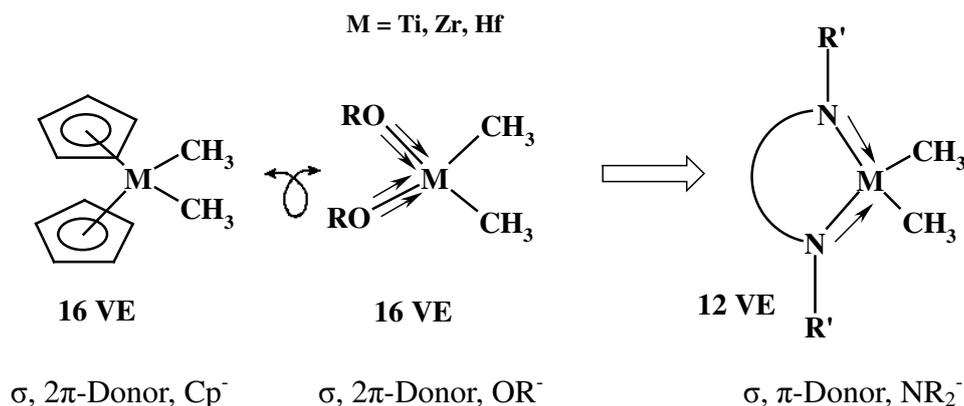
Verbindungen sind durch fettgedruckte Zahlen in Klammern (**1**) symbolisiert.

EINLEITUNG

Zur Stabilisierung höhervalenter d-elektronenarmer Übergangsmetall-Kationen eignen sich neben Cyclopentadienyl- auch Alkoxy- oder Amidoliganden^[1]. Von den zwei letzten Alternativen ist der Amidoligand besonders interessant. Im Gegensatz zu Alkoxoliganden tragen Amidogruppen zwei Substituenten, was mehr Möglichkeiten zum sterischen und stereochemischen Design dieser Liganden bietet.

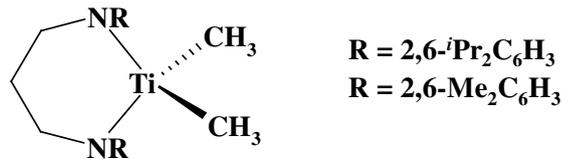
Die Grundlagen der Amidometallchemie wurden von *Lappert*, *Wannagat* oder *Bradley* in den sechziger und siebziger Jahren gelegt. Gegenstand der Untersuchungen war vorwiegend das Erkunden der Reaktivität der Metall-Stickstoff im Vergleich zur Metall-Kohlenstoff-Bindung^[2]. Ab Mitte der siebziger bis Ende der achtziger Jahre stagnierte das Interesse an Amidometallkomplexen aufgrund der rasanten Entwicklung der Metallocenenchemie.

Die Renaissance der Amidometallchemie in den neunziger Jahren ist vornehmlich durch die Suche nach Alternativen zu den wohl etablierten Metallocen-Katalysatoren und nach vergleichbaren Reaktivitätsmustern Amid-substituierter Lewis-Säuren gekennzeichnet^[3]. Amidoliganden generieren im Vergleich zu Alkoxo- und Cyclopentadienylresten Komplexe von geringerer Valenzelektronenzahl (VE), da das Amid-Anion nur vier Elektronen pro Stickstoffatom an das Metallzentrum donieren kann:



Beides, der elektronisch ungesättigte Charakter und die hohe sterische Abschirmung des Metallzentrums machen Komplexe mit Amidochelatligen (sog. Spectatorliganden) zu sehr

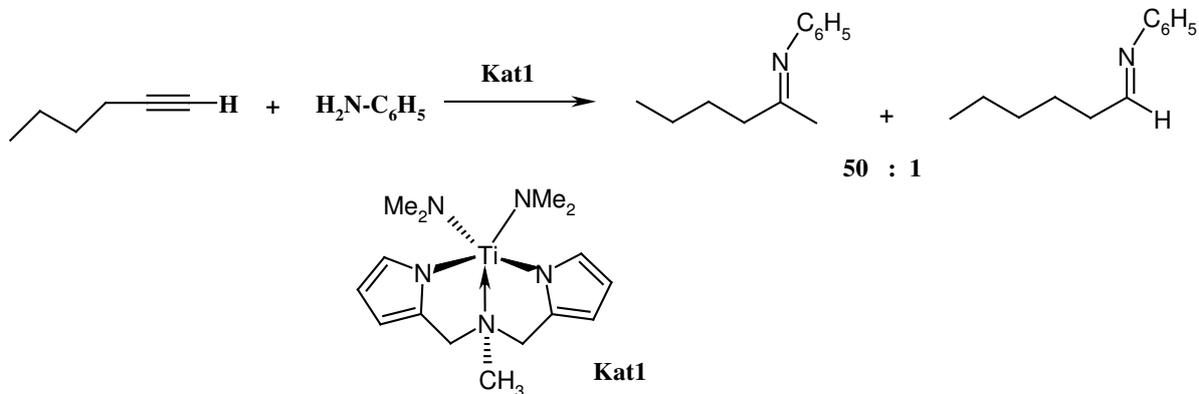
effizienten Katalysatoren für „lebende“ Olefinpolymerisation^[4]:



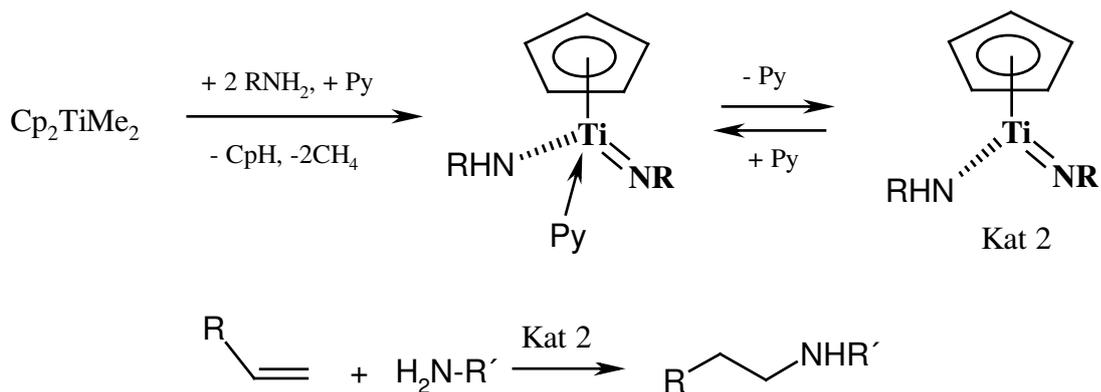
McConville, 1996

Der „lebende“ Charakter derartiger Katalysatoren führt zu ultrahochmolekularem Polyethylen mit einer engen Molmassenverteilung sowie zu neuen Copolymeren mit einzigartigen Eigenschaften^[3].

Eine weitere Anwendung finden Amidokomplexe in der katalytischen Hydroaminierung von Alkinen^[5]:



Die Katalytische Hydroaminierung von Alkenen verläuft ebenfalls über die Bildung von Amido-Imidokomplexen^[5]:

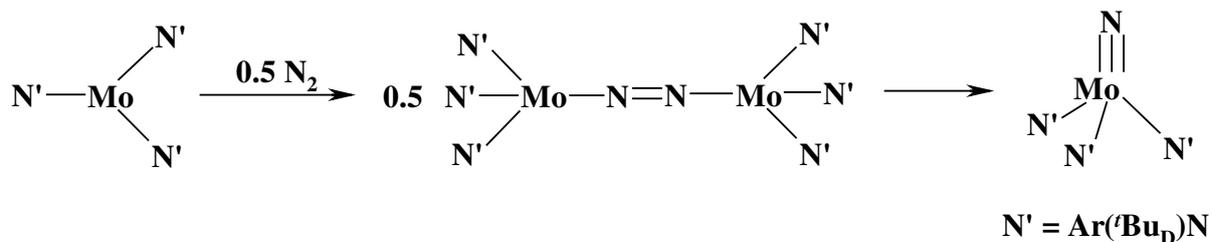


Metallamide haben aber auch in den Materialwissenschaften einen festen Platz erobert. Flüchtige Metallamide werden für die Abscheidung von Metallnitriden aus der Gasphase in dem MOCVD-Verfahren verwendet^[6]:



Die entstehenden Nitrid-Schichten werden als elektrokeramische Barrierematerialien in der Produktion von Halbleiter-Chips eingesetzt^[7].

Amidokomplexe spielen außerdem eine wichtige Rolle in der bioanorganischen Chemie zur Modellierung des Reaktionszentrums mancher Enzyme, z. B. für die Stickstoff-Fixierung und -Reduktion^[8]:



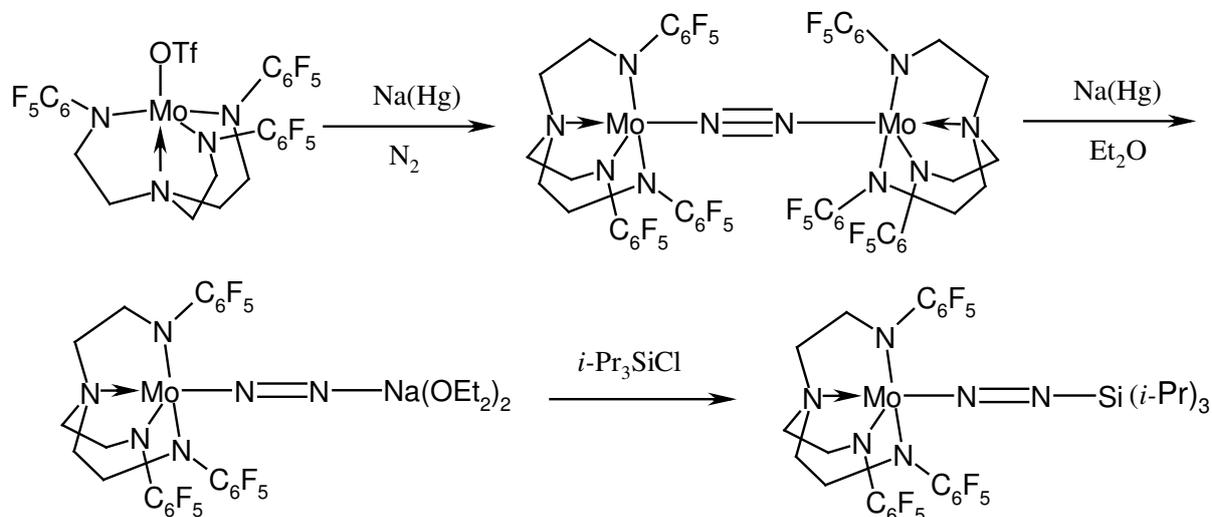
Besonders einflussreiche Beiträge in der modernen Amidometallchemie wurden u. a. von *R. R. Schrock*, *D. H. McConville*, *K. Cummins* und *M. F. Lappert* geleistet. Der heutige Stand der Amidometallchemie ist in dem aktuellen Review von *R. Kempe* zusammengefasst^[3].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Synthese, der Strukturchemie sowie mit Reaktivitätsuntersuchungen und mit dem Anwendungspotenzial von Metallkomplexen mit besonders elektronenarmen Amidoliganden. Als Substituent am Stickstoffatom wird hier die stark elektronenziehende Gruppe $-\text{C}_6\text{F}_5$ eingesetzt, so dass die daraus resultierenden Komplexe eine gesteigerte Lewis-Acidität im Vergleich zu N-Alkyl- oder N-Silylamiden besitzen. Die Lewisacidität des Metallzentrums eines Amids korreliert in erster Näherung mit der N-H-Acidität des entsprechenden Amins. So reduziert sich der pK_a -Wert von Pentafluoranilin ($\text{pK}_{\text{a1}} \text{H}_2\text{NC}_6\text{F}_5$ 23.1 in $\text{DMSO}^{[9]}$) bei der Einführung einer weiteren Pentafluorophenylgruppe ($\text{pK}_a \text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 12.6 in $\text{DMSO}^{[9]}$) um zehn Einheiten.

Um den Charakter der M-N Bindung etwas präziser zu beschreiben, wären Berechnungen der Gruppenelektro negativität von Pentafluorophenylamiden von Vorteil, hierzu liegen jedoch noch keine Erkenntnisse vor. Es sind acht empirische, semiempirische und theoretische Methoden zur Definition des Begriffes „Gruppenelektro negativität“ bekannt, wobei die Werte der konkreten Gruppenelektro negativitäten für eine Baugruppe nicht miteinander übereinstimmen^[10].

Pentafluorophenylsubstituierte Amidoliganden wurden bereits von *R. R. Schrock* für die Erzeugung lewisacider Molybdänkomplexe als Modellverbindungen in der Distickstoff-

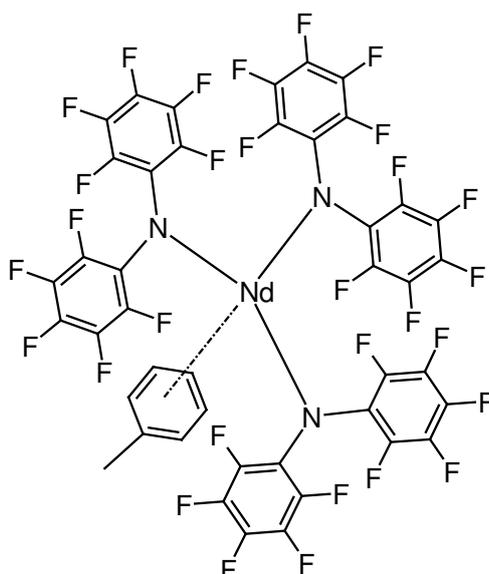
Aktivierung eingesetzt. Bemerkenswert ist hierbei, dass man N_2 schrittweise aktivieren und anschließend teilweise reduzieren kann^[11]:



Eine Spaltung der $N\equiv N$ -Bindung gelingt in diesem konkretem Fall nicht, wohingegen sie im elektronenreichen $Mo(III)$ -*tris*-Arylamid (s. o.) spontan abläuft^[8]. Interessant ist hier ein Vergleich mit dem Nitrogenasezentrum von *Azotobacter vinelandii*, in dem das Mo-Zentrum eine ähnliche Umgebung besitzt wie in dem $[(C_6F_5N_3N')Mo]$ -Fragment^[12, 3].

Pentafluorphenylsubstituierte Amide des Titans und Zirkoniums wurden bereits in der Olefinpolymerisation eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung des Kenntnisstandes findet sich in Kapitel 2.

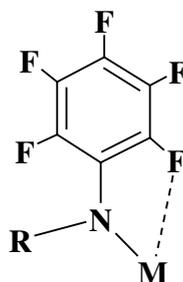
Über die Generierung von Lewisäuren mit dem $-N(C_6F_5)_2$ -Ligand wurde erstmalig 1999 von *J. G. Watkin* berichtet^[13]. Der synthetisierte homoleptische Neodym-Komplex koordiniert ein Toluolmolekül als Charge-Transfer-Addukt, was für eine hohe Lewisacidität des Metallzentrums in dem Amid spricht:



Die Idee, N-C₆F₅-substituierte Amidoliganden für das Design von Lewisäuren zu verwenden, wurde auch im eigenen Arbeitskreis umgesetzt. Unser einfaches, dafür aber sehr wirkungsvolles Konzept sieht den Ersatz eines O-Atoms in einem Alkoxid durch eine [N-C₆F₅]-Baueinheit vor. Diese Transformation liefert Alkoxid-ähnliche Perfluorarylamid-Liganden mit einem sehr hohen sterischen Anspruch. Eine extrem niedrige Stickstoff-Basizität wegen der elektronenziehenden C₆F₅-Substituenten und eine effiziente sterische Abschirmung des Stickstoffatoms sorgen für den monomeren Charakter der entsprechenden Lewisäuren.

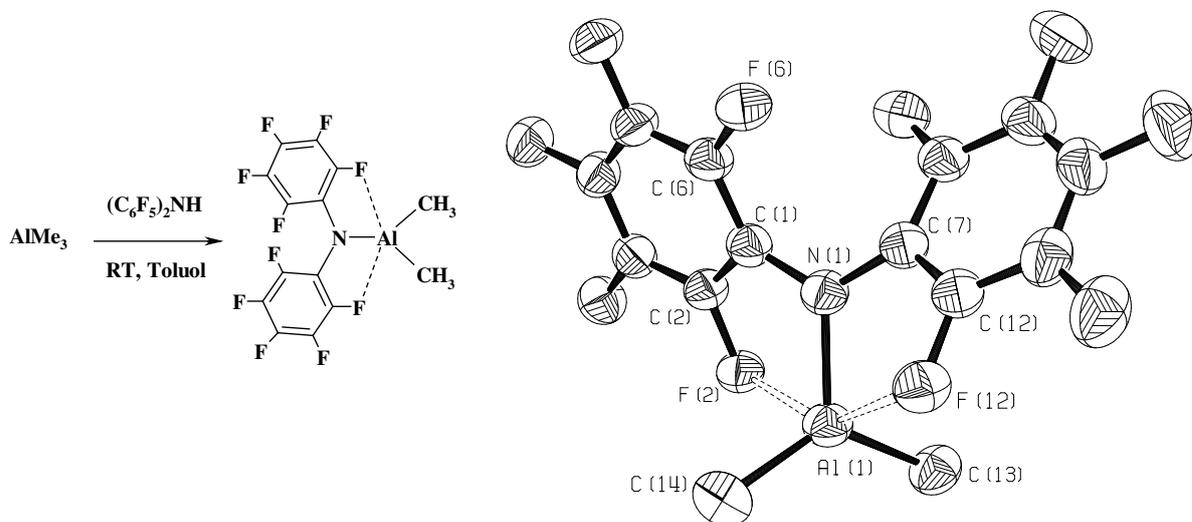
Wie am Beispiel der Lithium^[14]- und Kalium^[15]-Salze des -N(C₆F₅)₂-Liganden gezeigt wurde, ist die anionische Ladung am N-Haftatom auf die *o*- und *p*-Fluoratome der C₆F₅-Gruppen delokalisiert. Das ist eine gute Voraussetzung für die Synthese von Lewis-Supersäuren und davon abgeleiteter nicht-kordinierender Anionen^[16]. Interessant ist, dass das Kaliumsalz KN(C₆F₅)₂*DME eines der wenigen Beispiele eines monomeren Kaliumamides ist^[15].

Das Metallzentrum in Komplexen mit Perfluorophenylamido-Liganden kann durch die dativen Koordinationskontakte mit *ortho*-Fluoratomen des Perfluorphenylrings zusätzlich stabilisiert werden^[17]:



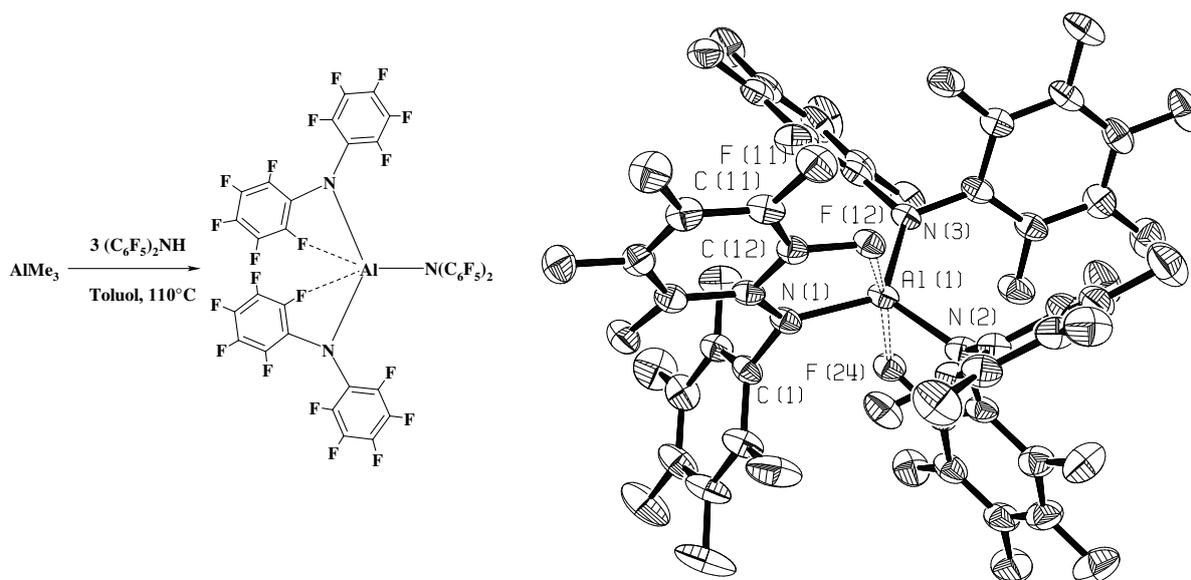
Da aber solche Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sehr schwach sind, sollten sie leicht aufzubrechen sein, so dass die Lewis-Acidität des Metallzentrums gegenüber stärkeren Lewis-

Basen als Ar-F erhalten bleibt. Wie im eigenen Arbeitskreis am Beispiel des monomeren Aluminiumamids $\text{Me}_2\text{Al}(\text{DFDPA})$ gezeigt wurde, besitzen die M-F-C(Ar) Koordinationskontakte in DFDPA-Amiden einen hemilabilen Charakter^[15]:



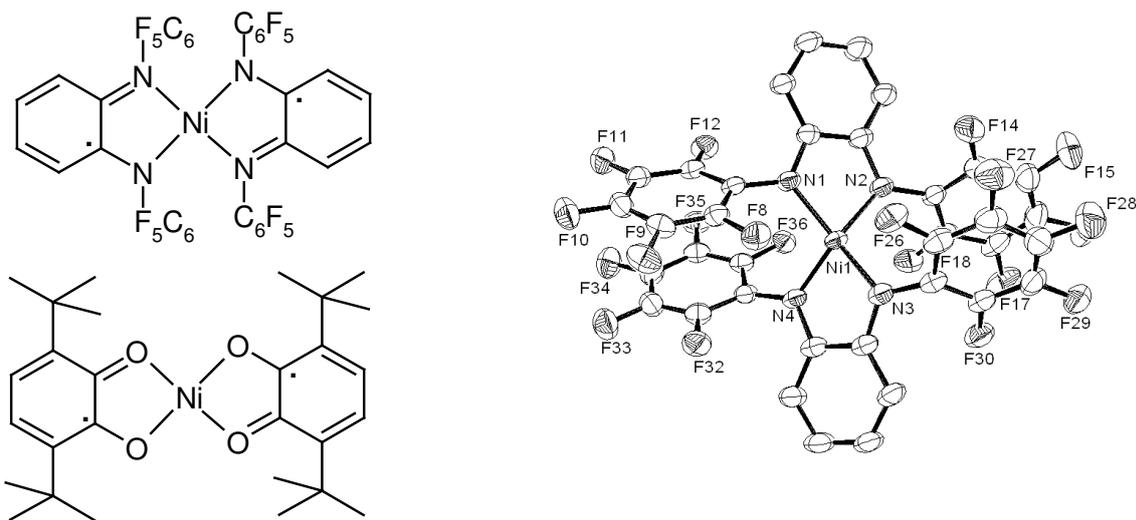
Aufgrund des sterischen Anspruchs der DFDPA-Einheit und einer niedrigen Lewis-Basizität des N-Atoms offenbart $\text{Me}_2\text{Al}(\text{DFDPA})$ den $\kappa^3\text{-N,F}_2$ -Koordinationsmodus.

Wie auch im eigenen Arbeitskreis gezeigt wurde, weisen Lewissäuren mit Perfluorophenylamido-Liganden eine ausreichende thermische Stabilität im Hinblick auf die intramolekulare F-Abstraktion auf. So, ist $\text{Al}(\text{DFDPA})_3$ bei 110°C in der Toluol-Lösung stabil^[15]:



Eine Kristallstrukturanalyse des $\text{Al}(\text{DFDPA})_3$ offenbart ein trigonal-bipyramidales N_3F_2 -Koordinationspolyeder mit axialen hemilabilen Al-FC Kontakten. Zwei DFDPA-Liganden sind $\kappa^2\text{-N,F}$ -, der dritte $\kappa^1\text{-N}$ -gebunden. Die Chemie der Decafluorodiphenylamide der Hauptgruppenelemente wird in Kapitel 3 zusammengefasst.

Wie im eigenen Arbeitskreis gezeigt wurde, weisen manche pentafluorphenylsubstituierte *o*-Phenylendiamide von Ni und Co redox-aktives Verhalten auf^[18]. Sie lassen sich als Pseudo-Catechol-Äquivalente auffassen^[19]:



Gute Löslichkeit, hohes Kristallisationsvermögen und geringe Neigung zu Fehlordnungen im Kristall machen die Pentafluorophenylamide zu interessanten Lewisäuren und Studienobjekten.

ZIELSETZUNG

Aus der Aufgabestellung dieser Arbeit leiten sich vier Kapitel 1-4 ab:

1. Ausarbeitung eines reproduzierbaren Syntheseweges zur Herstellung von neuen Pentafluoranilido-Liganden, unter anderen auch von chiralen Ligandsystemen (**Kapitel 1**).
2. Die bislang nicht eingehend untersuchte Chemie neuer Pentafluoranilido-Chelatliganden sollte systematisch erarbeitet werden. In **Kapitel 2** liegt der Schwerpunkt auf der Strukturchemie der Komplexe dieser Liganden mit Hauptgruppenelementen und elektronenarmen Übergangsmetallen.
3. Die Chemie der Decafluordiphenylamide $M(\text{DFDPA})_n$ der Hauptgruppenelemente wird in **Kapitel 3** systematisch behandelt. Der Fokus liegt auf der Erzeugung neuer superacider Lewissäuren und nicht-koordinierender Anionen.
4. Eine erste sondierende Reaktivitätsuntersuchung der neu synthetisierten Dimethyl- und Dibenzyl-Amidokomplexe des Ti und Zr in der Ethenpolymerisation. Ein weiteres Ziel war Einsatz der synthetisierten Aktivatoren auf Basis von $\text{Al}(\text{DFDPA})_3$ in der Ethenpolymerisation.

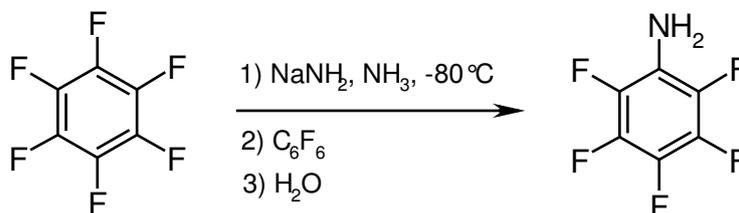
ALLGEMEINER TEIL

1 Pentafluorphenylsubstituierte Amine

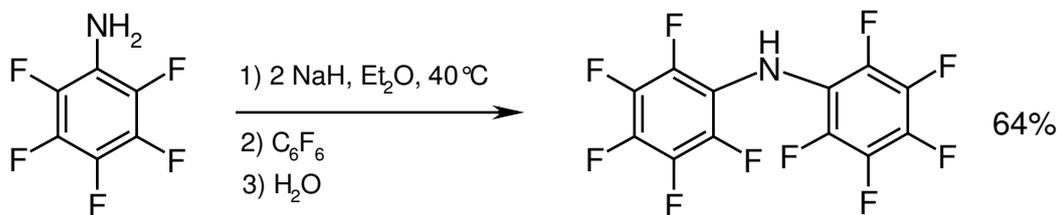
1.1 Kenntnisstand und Zielsetzung

1.1.1 Synthese der pentafluorphenylsubstituierten Amine

Nukleophile Substitution eines Fluoratoms in Hexafluorobenzol ist der kürzeste bekannte Syntheseweg zu den pentafluorphenylsubstituierten Aminen. Die Substitution mittels eines Amids wurde zum ersten Mal 1958 von *J. C. Tatlow* beschrieben^[20]. Die Umsetzung des Natriumamids mit Hexafluorobenzol im flüssigen Ammoniak führte nach der Hydrolyse zum Pentafluoranilin, welches das erste synthetisierte pentafluorphenylsubstituierte Amin war:



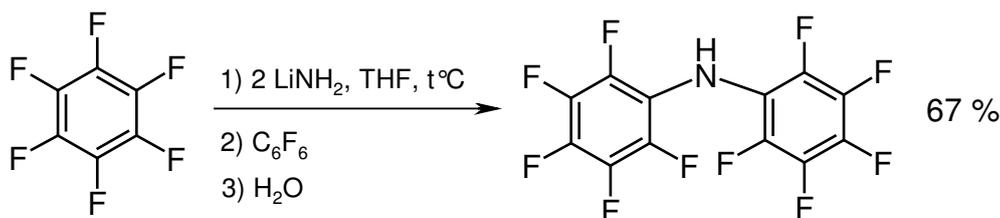
Im Jahre 1960 haben *G. M. Brooke* und Mitarbeiter^[21] bei der oben angegebenen Reaktion ein Nebenprodukt mit einer Ausbeute von ca. 4% isoliert. Es zeigte sich, dass dieses Produkt Dekafluordiphenylamin (DFDPA-H) war. Vier Jahre später wurde ein gezielter Syntheseweg für die Herstellung von DFDPA-H aus Pentafluoranilin und Natriumhydrid entwickelt^[22]:



Wie gezeigt wurde, war ein zusätzliches Äquivalent des Natriumhydrids für die Bildung von DFDPA-H mit höherer Ausbeute notwendig.

Eine viel praktischere Methode für die Herstellung von DFDPA-H wurde von *R. Koppang*^[23]

1971 vorgeschlagen. In der Methode wird LiNH_2 als Base eingesetzt.:

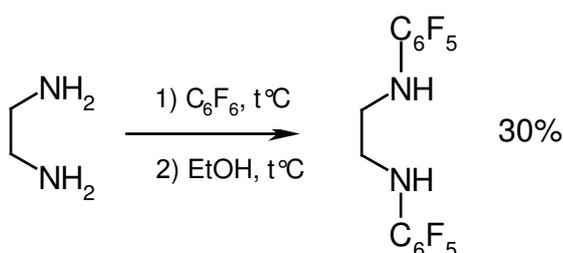


Bemerkenswert ist, dass der Einsatz von NaNH_2 zu einer heftigen, unkontrollierbaren Reaktion mit C_6F_6 führt^[24]. Die Reaktion von Hexafluorbenzol mit LiNH_2 in THF führt zum Produkt mit 67% Ausbeute bezogen auf C_6F_6 . In der Reaktion werden ebenfalls zwei Äquivalente der Base LiNH_2 eingesetzt. Aufgrund der höheren Acidität des Endproduktes DFDPA-H im Vergleich zum Zwischenprodukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{NHLi}$ wäre mit folgender Umsetzung zu rechnen:



Überschuss an LiNH_2 führt allerdings zu besseren, bis zu 82% Ausbeuten bezogen auf C_6F_6 ^[15]. Die nukleophile Substitution im Hexafluorbenzol-Molekül mit Lithiumanilid und Lithium-N-methylanilid in Gegenwart von LiNH_2 wurde später von *R. Koppang* systematisch untersucht^[25].

Nach den Berichten über die Synthese von Pentafluoranilin und DFDPA-H wurde 1968 ein neuer Amidoligand mit Pentafluorphenyl-Substituenten beschrieben^[26]. Die nukleophile Substitution mit Hexafluorbenzol wurde in diesem Fall direkt am freien 1,2-Diaminoethan durchgeführt:

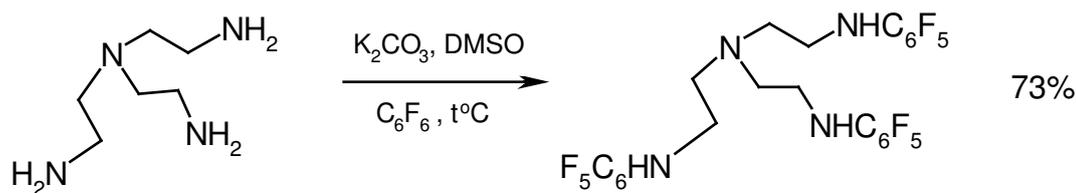


Bei der Reaktion entstehendes HF reagiert mit dem primären Amin unter Bildung von Ammoniumfluoriden, was die Produktausbeute senkt.

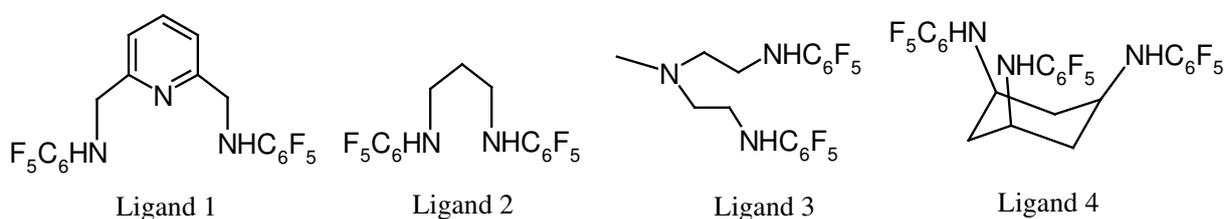
Eine solche direkte nukleophile Substitution eines Fluoratoms in Hexafluorbenzol mit einem freien Amin ist auch für Aziridin^[27] und andere sekundäre und primäre Amine^[28] bekannt.

Anfang 1990er sorgte *R. Schrock* mit einer ganzen Serie von Arbeiten für die Renaissance der Amidochemie und entdeckte die pentafluorphenylsubstituierten Amine als Liganden für Übergangsmetallkomplexe^[29, 30]. In einer seiner ersten Arbeit^[11] wurde die oben besprochene direkte Methode von *M. Bellas*^[28] modifiziert. Ein primäres Amin wurde dabei mit C_6F_6 und

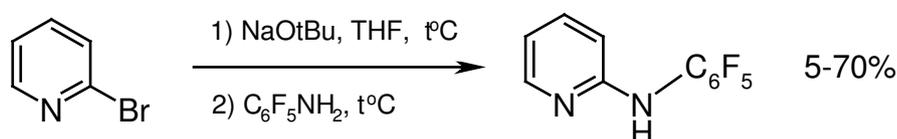
K_2CO_3 in DMSO bei höheren Temperaturen umgesetzt:



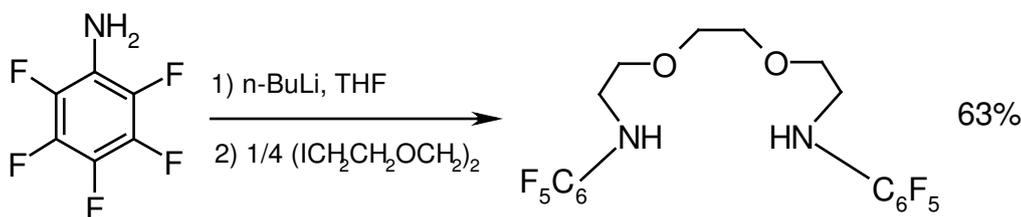
K_2CO_3 dient dabei als „Scavenger“ und neutralisiert Spuren von HF, das während der Reaktion abgespalten wird. Diese Methode hat sich inzwischen sehr gut etabliert und wird relativ häufig für die Herstellung von primären Pentafluorphenylalkylaminen verwendet. So wurden Liganden 1, 2^[31], 3^[32] und 4^[33] (siehe unten) bei der Umsetzung der entsprechenden Alkylamine mit C_6F_6 und K_2CO_3 in DMSO mit guten Ausbeuten hergestellt.



Eine originelle Methode zur Synthese der arylsubstituierten Pentafluorphenylaminen wurde 1997 von *J. L. Bear* vorgeschlagen^[34]. Das *in situ* generierte Natriumpentafluoranilid reagiert mit dem entsprechenden Arylbromid unter Bildung von 2-(2,3,4,5,6-Pentafluoranilino)-pyridin, wobei die Produktausbeute sehr stark variiert:



Später berichtete *D. J. Berg* von einem ähnlichem Syntheseweg, bei dem *n*-BuLi als Base eingesetzt wurde^[35]:



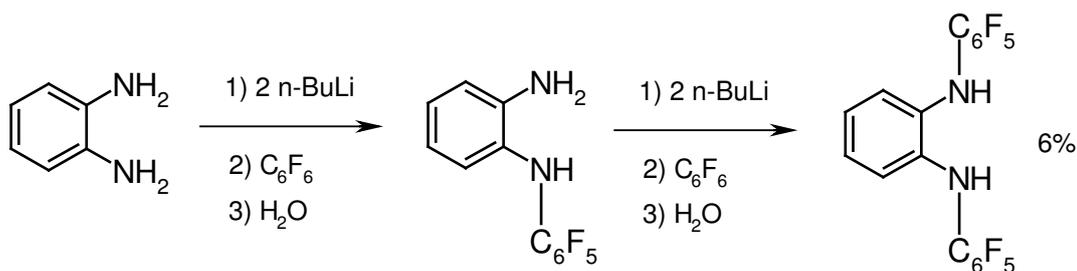
Nach unserem Kenntnisstand sind DFDPA-H^[22,23], (N-Phenyl)-pentafluoranilin^[25] und 2-(2,3,4,5,6-Pentafluoranilino)pyridin^[34] die einzigen pentafluorphenylsubstituierten Arylamine, die als Amidoliganden eingesetzt wurden. Außerdem sind uns keine chelatierenden pentafluorphenylhaltigen Liganden auf Aryldiamin-Basis bekannt.

Deshalb war eines der Ziele der vorliegenden Arbeit die Synthese und Charakterisierung solcher neuartigen Liganden sowie deren Einsatz in der metallorganischen Chemie und Amidometallchemie.

1.2 Diskussion der Ergebnisse

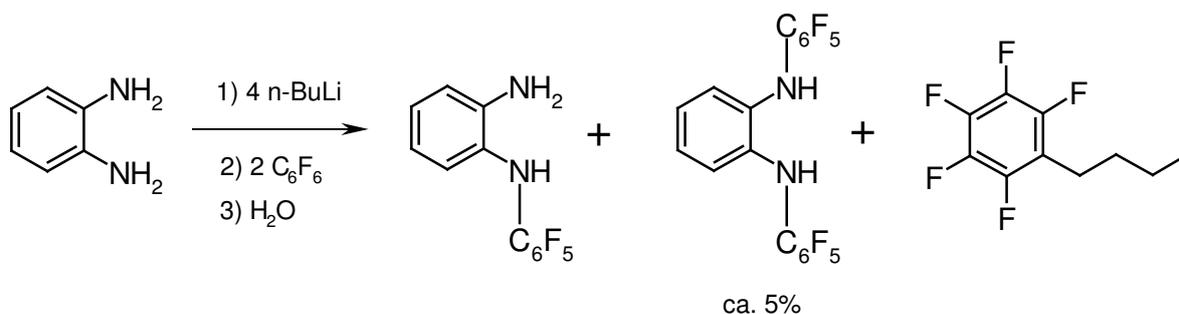
Die im eigenen Arbeitskreis unternommenen Versuche zur Synthese von *N,N'*-disubstituierten Pentafluorophenylderivaten der Aryldiamine nach der Methode von *R. Schrock* ^[11] waren erfolglos. Der Grund liegt an einer niedrigeren Nucleophilie von primären Arylaminen im Vergleich zu den primären Alkylaminen.

Später wurde in unserem Arbeitskreis gezeigt, dass die Substitution der beiden Aminogruppen mit den entsprechenden Lithiumderivaten möglich ist. Dabei wird das monosubstituierte Zwischenprodukt isoliert. Die Ausbeute des Endproduktes bezogen auf 1,2-Diaminobenzol beträgt dabei ca. 6% ^[15]:



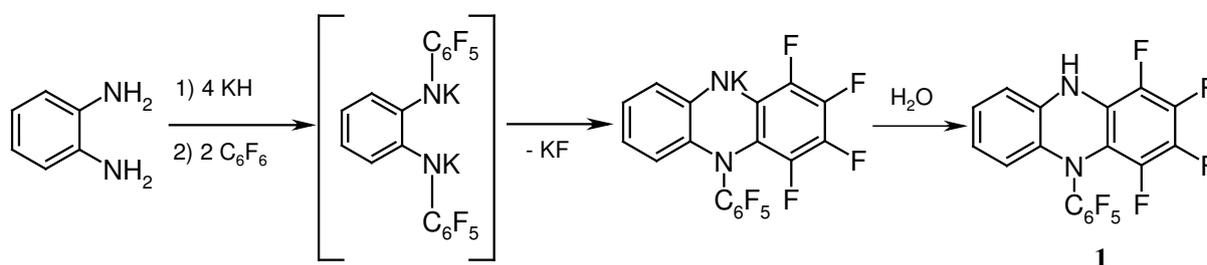
Das Dilithiumsalz von 1,2-Diaminobenzol wurde mit *n*-BuLi in THF generiert. Nucleophile Substitution mit C_6F_6 und anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches führen zum monosubstituierten Produkt, welches durch wiederholte Behandlung mit *n*-BuLi und C_6F_6 in das disubstituierte Produkt überführt werden kann.

Die einstufige Synthese von *N,N'*-disubstituierten Pentafluorophenylaryldiamin wäre allerdings viel praktischer, da keine Zwischenprodukte isoliert werden müssen. Systematische Untersuchungen der einstufigen Synthese mit vier Äquivalenten *n*-BuLi haben ergeben, dass das gewünschte disubstituierte Produkt mit der Ausbeute von nur 5% hergestellt werden kann. Außerdem wurde es festgestellt, dass dabei *n*-Butylpentafluorobenzol als Nebenprodukt entsteht:



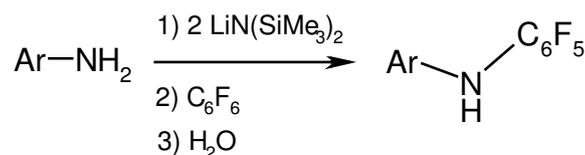
Daraus kann man schließen, dass die Lithiierung von 1,2-Diaminobenzol nicht vollständig stattfindet und *n*-BuLi in der Lösung als freie Base verbleibt. Der Überschuss an *n*-BuLi kann weiter mit Hexafluorobenzol unter Bildung von *n*-BuC₆F₅ reagieren. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich die Produktausbeute nicht verbessern.

Eine optimale Base für die Lithiierung wäre eine starke aber nicht-nukleophile Base die nicht mit C₆F₆ in THF bei RT reagieren würde. Solche Eigenschaften sind bei KH und LiN(SiMe₃)₂ bekannt. Die Umsetzung von 1,2-Diaminobenzol mit einem Überschuss an KH bei anschließender Zugabe von C₆F₆ führt allerdings zu einem Produkt der intramolekularen Substitution. Das entstehende Dikaliumsalz des disubstituierten Produktes reagiert intramolekular zum tricyclischen Produkt mit der Eliminierung von KF. Anschließende Hydrolyse des Reaktionsgemisches führt zur Verbindung (**1**):



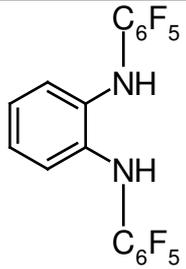
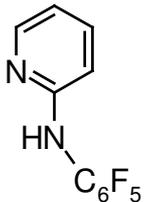
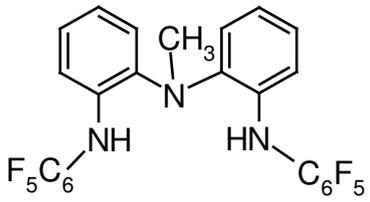
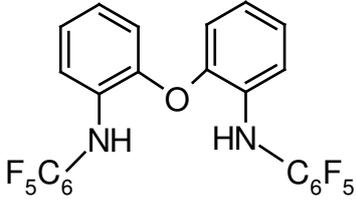
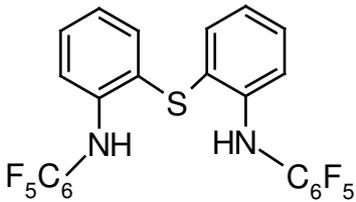
Die Bildung des Produktes (**1**) wurde bei der Reaktion mit *n*-BuLi nicht beobachtet, was als Folge der niedrigeren Nukleophilie des entstehenden Lithiumamides im Vergleich zum Kalium-Derivat erklärt werden kann.

Weitere Experimente führten für unsere Zwecke zu einer perfekten Base. Die Umsetzung von LiN(SiMe₃)₂ in der oben beschriebenen Reaktion führt zu neuen C₆F₅-substituierten Arylaminen mit guten bis sehr guten Ausbeuten:



Die hergestellte Pentafluorophenylamine, die über diesen Syntheseweg erhalten wurden, sind in Tab. 1 dargestellt.

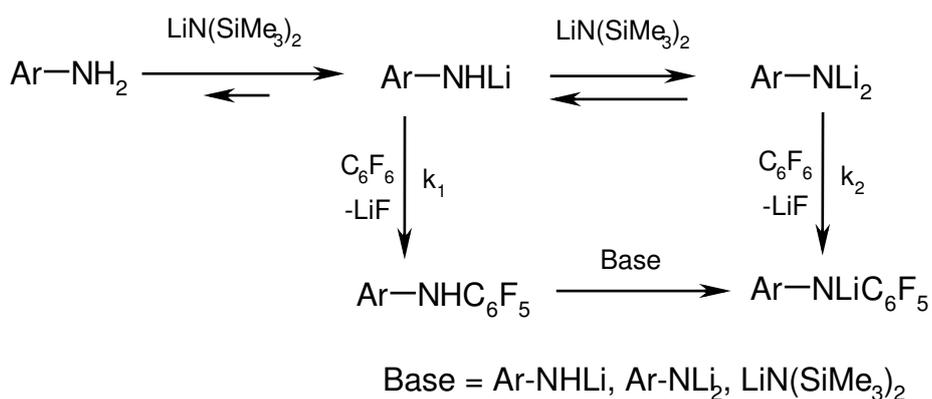
Tabelle 1: Synthetisierte Pentafluorophenylamine und entsprechende Ausbeuten

Verbindung	Bezeichnung	Ausbeute
	<p>DFDAB-2H N,N'-Bis-(pentafluorophenyl)-1,2-diaminobenzol</p>	71%
	<p>PFAP-H 2-Pentafluorophenylamino-pyridin</p>	80%
	(2)	60%
	(3)	63%
	(4)	78%
	(5)	21%

	(6)	5%
	(7)	49%
	(8)	84%
	(9)	93%
	(10)	60%

Lithium Hexamethyldisilazylamid wird entweder *in situ* aus *n*-BuLi und Hexamethyldisilazan generiert oder in isolierter Form eingesetzt. Die Verwendung des isolierten Salzes führt zu besseren Ausbeuten.

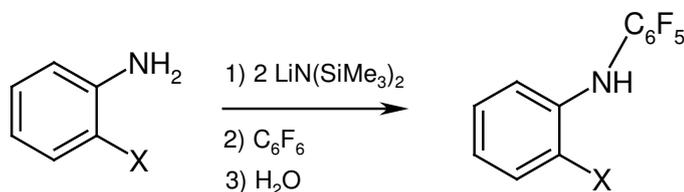
Pro Aminogruppe des Arylamins sind zwei Basenäquivalente für den vollständigen Umsatz notwendig. Die Notwendigkeit des zweiten Äquivalentes von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ kann anhand folgendes Schemas erklärt werden:



Die Acidität des entstehenden Pentafluorophenylamins Ar-NHC₆F₅ ist viel höher als die Säurestärke aller anderen N-H Verbindungen im Reaktionsgemisch. Der Grund ist der stark elektronenziehende Charakter der C₆F₅-Gruppe. Das entstandene Produkt Ar-NHC₆F₅ ist eine Säure, die protoniert das Nukleophil Ar-NHLi, das zur Bildung des Produktes benötigt wird. Falls nur ein Äquivalent von LiN(SiMe₃)₂ verwendet wird, reagiert ein Teil von Ar-NHLi mit Ar-NHC₆F₅ zum Edukt Ar-NH₂. Das führt zu einer drastischen Verringerung der Produktausbeute. In unserem Fall gilt der Mechanismus auch für Arylamine, die mehrere Aminogruppen enthalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass, wenn nur ein Äquivalent LiN(SiMe₃)₂ pro eine Aminogruppe in 1,2-Diaminobenzol eingesetzt wird, die Ausbeute von DFDAB-2H bis auf ca. 20% sinkt. Wenn der Basenüberschuss in Reaktionen mit Aryldiaminen weniger als zwei Äquivalente pro eine NH₂-Gruppe ist, entstehen immer Gemische aus N-mono- und N,N'-disubstituierten Pentafluorophenylaminen.

Die in der Arbeit entwickelte allgemeine Methode ermöglicht eine direkte Synthese von Pentafluorophenylaminen mit einigen zusätzlichen funktionellen Gruppierungen, wie z.B. Br in **(9)** und Carbonyl in **(10)** nach folgender Reaktionsgleichung:

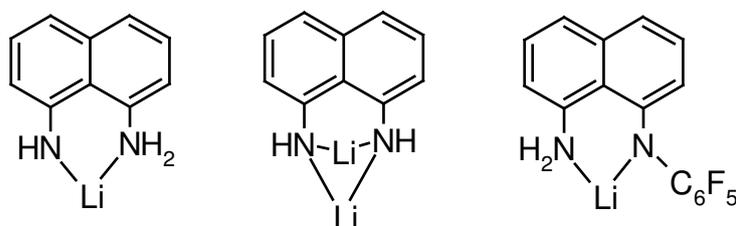


X = Br **(9)**, -CO-Ph **(10)**

Der sonst übliche Einsatz der Schutzgruppen ist nicht mehr notwendig. Die synthetisierten Amine **(2)** – **(10)** wurden mit Hilfe präparativer chromatographischer Verfahren isoliert. Der Reaktionsverlauf wurde mit Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Die elektronenziehenden und sterischen Eigenschaften der C₆F₅-Gruppe haben einen dramatischen

Einfluss auf die Absorptionskräfte zwischen den Aminogruppen in C₆F₅-substituierten Aminen und der Kieselgeloberfläche: die R_f-Werte der N,N'-bis(pentafluorophenyl)-disubstituierten Aryldiamine sind um 0.2-0.4 höher als die R_f-Werte der N-(pentafluorophenyl)-monosubstituierten Aryldiamine, während die nicht-substituierte Aryldiamine (Edukte) an der Startlinie bleiben.

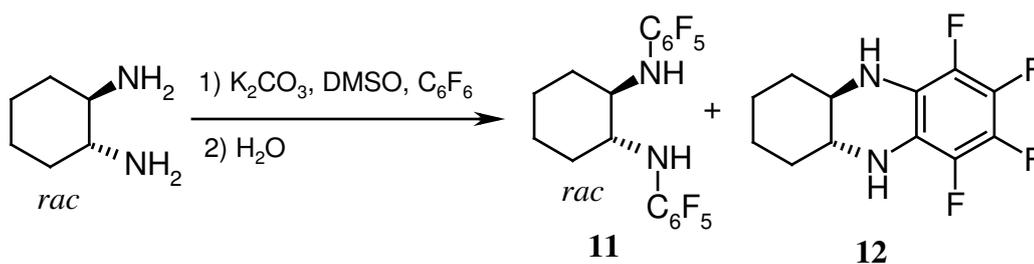
Verbindungen (2)-(8) und (10) werden mit Hilfe der Säulechromatographie präparativ isoliert. Verbindung (9) wird zu Reinigungszwecken im Hochvakuum (10⁻³ bar) sublimiert. Interessant ist, dass im Falle der Verbindungen (5) und (6) die Ausbeuten im Vergleich zu den anderen hier synthetisierten N-mono- und N,N'-disubstituierten Pentafluorophenylaminen viel niedriger sind. Die Ausbeuten lassen sich auch durch die Temperaturerhöhung und/oder längere Reaktionszeiten nicht verbessern. Niedrigere Ausbeuten der Verbindungen (5) und (6) können auf die Bildung stabiler, sterisch abgeschirmter 1,8-Diaminonaphthalin-Lithiumsalze zurückgeführt werden:



Die höhere thermodynamische Stabilität solcher Lithiumsalze wird vermutlich durch die Bildung energetisch günstigerer sechsgliedriger Ringe erreicht, was bei den anderen hier beschriebenen Aminen nicht möglich ist. Die höhere Stabilität solcher Strukturen kann zur niedrigeren Nukleophilie der Lithiumsalze und als Folge zu niedrigeren Ausbeuten der Produkte führen.

Verbindung (8) wurde auch als S-Enantiomer aus dem entsprechenden S-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl synthetisiert.

Als anderes Beispiel eines potentiell chiralen Liganden dient N,N'-Bis(pentafluorophenyl)-*trans*-1,2-cyclohexandiamin. Die Synthese wurde ausgehend vom Racemat des *trans*-1,2-Diaminocyclohexans nach literaturbekannter Methode für die N-Funktionalisierung der Alkylamine mit der C₆F₅-Gruppe durchgeführt^[11]:



Bei der Reaktion entstehen zwei Produkte. Der gewünschte neue Ligand **(11)** wird mit Ausbeute von 17% erhalten. Das tricyclische Diamin **(12)** wird mit 53% Ausbeute isoliert. Die Ausbeute von **(11)** lässt sich auch durch die Änderung der Temperatur und/oder Reaktionszeiten nicht verbessern. Alle Versuche Verbindung **(11)** nach der neuen oben beschriebenen Methode zu synthetisieren waren erfolglos. Als Rohprodukt wurde ein brauner Feststoff isoliert, der laut DC größtenteils aus Verbindung **(12)** bestand.

Die N-gebundenen Wasserstoffatome der NH(C₆F₅)-Gruppen in ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **(2)**-**(12)** weisen sehr unterschiedliche chemische Verschiebungen auf (Tab. 2). Interessant ist, dass die chemische Verschiebung der N-H-Protonen im ¹H-NMR Spektrum von DFDPA-H^[9] nur 4.10 ppm beträgt, obwohl das Amin zwei Pentafluorophenylsubstituenten trägt. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die chemischen Verschiebungen der N-H Signale in Pentafluorophenylaminen nicht nur von der Elektronegativität der Substituenten abhängig sind. Wichtig sind auch die magnetischen Eigenschaften der Umgebung, die die chemische Verschiebung der N-H Protonen stark beeinflussen können. Besonders stark ist die Verschiebung des Signals der NH(C₆F₅)-Gruppe in **(10)** (10.05 ppm). Diese Tieffeld-Verschiebung kann durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffatoms erklärt werden. Ungewöhnlich große chemische Verschiebungen von (C₆F₅)N-H Protonen werden auch in ¹H-NMR Spektren von **(5)** und **(6)** beobachtet. Dies kann durch den Einfluss der benachbarten N-Atome auf die N-H-Gruppe erklärt werden.

Tabelle 2: ¹H-NMR chemische Verschiebungen der N(C₆F₅)H-Gruppen in synthetisierten Pentafluorophenylaminen (in C₆D₆ gemessen)

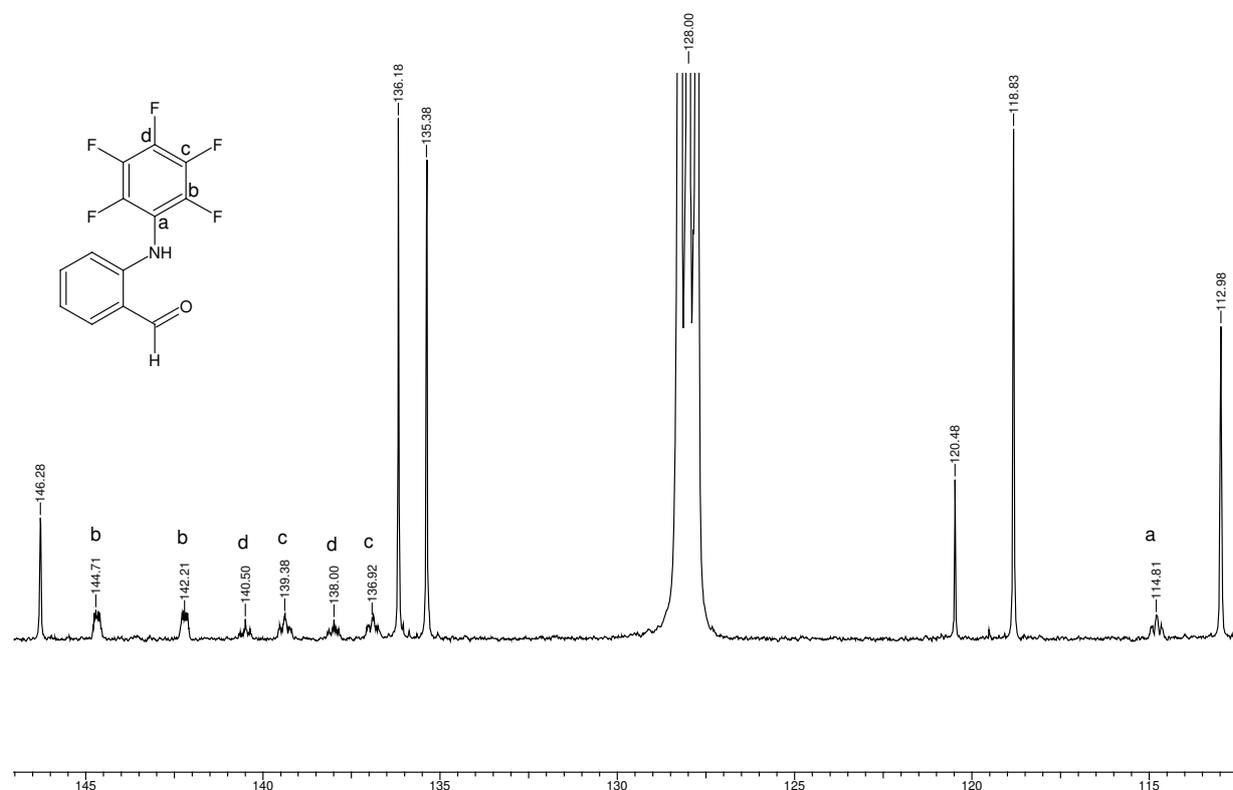
Verbindung	δ, ppm
DFDPA-H	4.10 ^[9]
DFDAB-2H	4.73 ^[15]
PFAP-H	7.02
(2)	5.45
(3)	5.36
(4)	5.74
(5)	7.47
(6)	6.81
(7)	5.14
(8)	4.86

(9)	5.35
(10)	10.05
(11)	3.01
(12)	3.05

In ^{19}F -NMR-Spektren von (1)-(12) werden drei Signale im Verhältnis 2:1:2 beobachtet, die den *meta*- (ca. -163 ppm, Triplett), *para*- (ca. -162 ppm, Triplett) und *ortho*-Fluoratomen (ca. -150 ppm, Dublett) in C_6F_5 -Ringen zuzuordnen sind. Die Anzahl der Signale spricht für die freie Rotation der Perfluorphenylringe um die C-N-Achse.

Interessant ist auch die Feinstruktur der ^{13}C -NMR-Spektren der C_6F_5 -Ringe in den synthetisierten Verbindungen, die die $^1\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungen widerspiegelt. Ein typisches Spektrum ist auf Abb. 1 dargestellt. Wichtige Voraussetzungen für die Beobachtung solcher C-F Signale in ^{13}C -NMR Spektren sind eine hohe Substanzkonzentration in der Probe und längere Aufnahmezeiten (bis zu 12 h).

Abbildung 1: Typische ^{13}C -NMR-Feinstruktur eines Pentafluorphenylamins am Beispiel von $\text{C}_6\text{F}_5\text{-NH-}o(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHO})$, (100.6 MHz, C_6D_6 , 30 mg, 12 h)



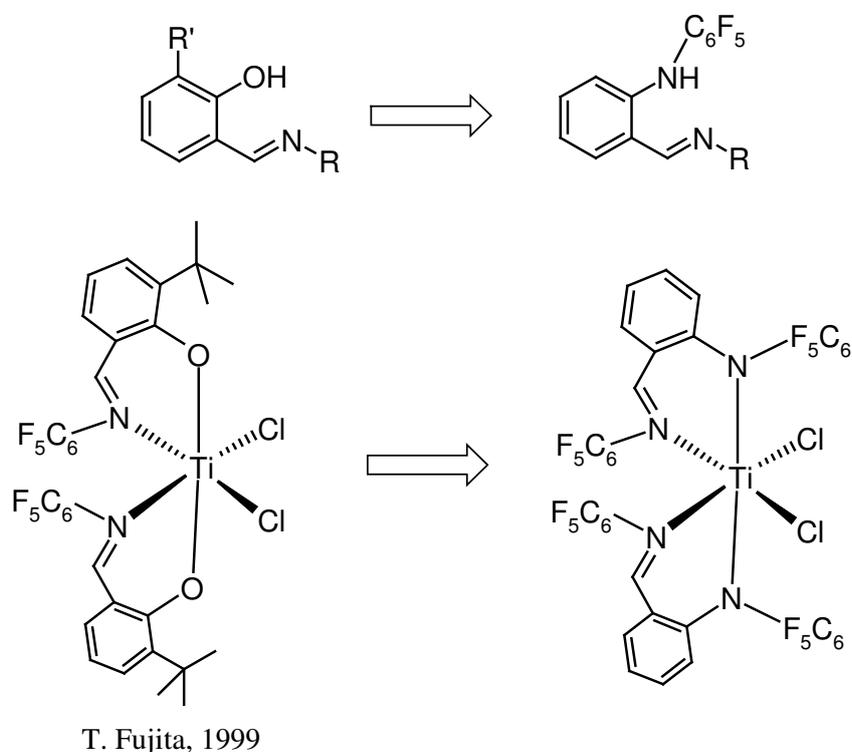
1.2.1 Synthese der Pseudosalicylaldiminato-Liganden

Die hohe Gruppenelektronegativität des C_6F_5 -Substituenten^[9, 36] macht die $[-N(C_6F_5)-]$ -Gruppierung zu einem Pseudo-Sauerstoffatom $[-O-]$, obwohl sterische Eigenschaften der $[-O-]$ und $[-N(C_6F_5)-]$ -Reste sehr unterschiedlich sind. Diese Unterschiede öffnen neue Möglichkeiten beim Design neuer Amidokomplexe mit neuen sterischen und elektronischen Eigenschaften.

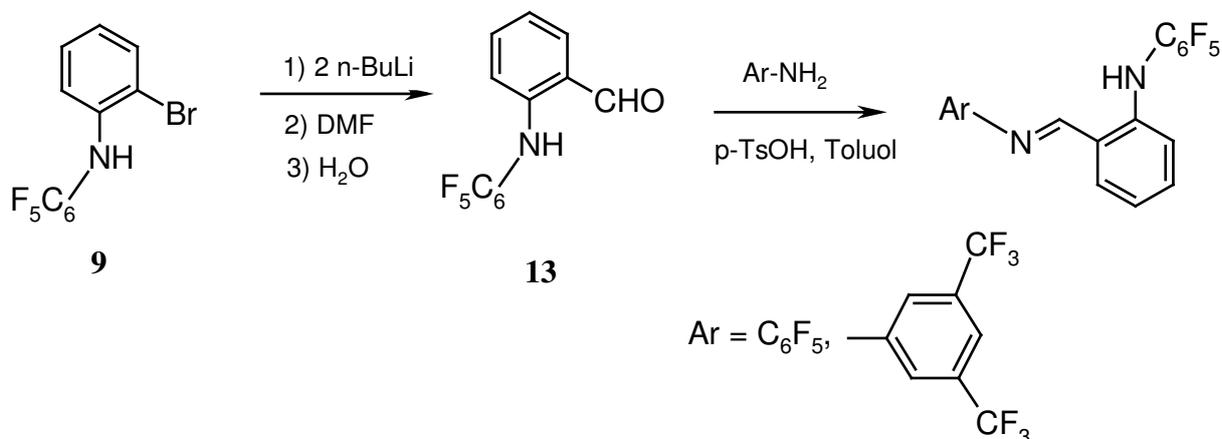
Es ist bekannt, dass sterische und elektronische Eigenschaften von Liganden in *Fujita*-Typ Katalysatoren^[37] für „lebende“ Olefinpolymerisation einen dramatischen Einfluss auf Polymercharakteristika haben. Dementsprechend führt die Erhöhung der sterischen Abschirmung des Metallzentrums in diesen Systemen zur Steigerung der molmittleren Masse des erhaltenen Polyethylens^[38]. Auf der anderen Seite führen elektronenziehende Liganden zur Erhöhung der Aktivität derart Katalysatoren in der Olefinpolymerisation^[39].

Einer der denkbaren Ansätze ist der Ersatz des Sauerstoffatoms durch die sterisch anspruchsvollere $[-N(C_6F_5)-]$ -Gruppierung in *Fujita*-Katalysatoren (Abb. 2).

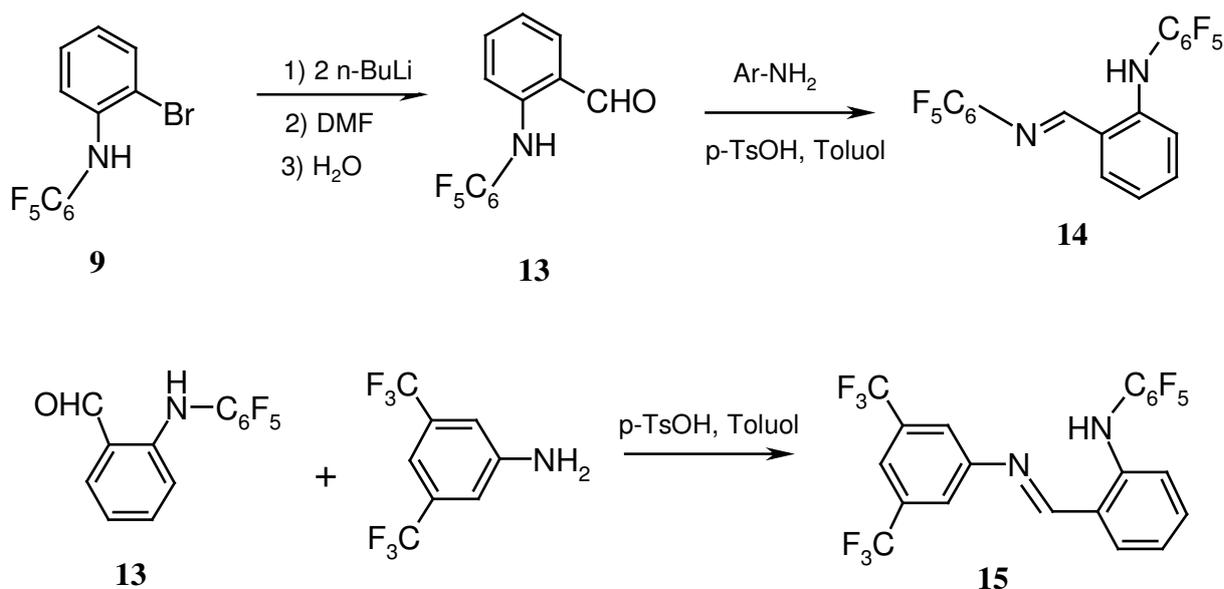
Abbildung 2: Design neuer Liganden und Komplexe auf „Pseudosauerstoff“-Basis



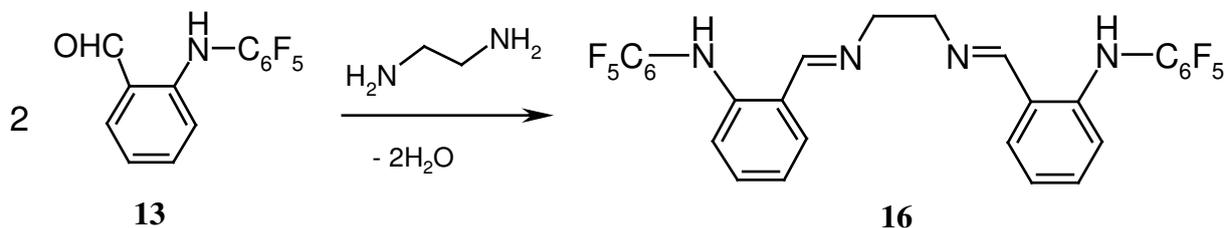
Für die Herstellung neuer Liganden werden in dieser Arbeit die Synthesestrategien ausgehend von N-Pentafluorophenyl-o-bromanilin (**9**) und o-(N-Pentafluorophenylamino)benzophenon (**10**) vorgeschlagen:



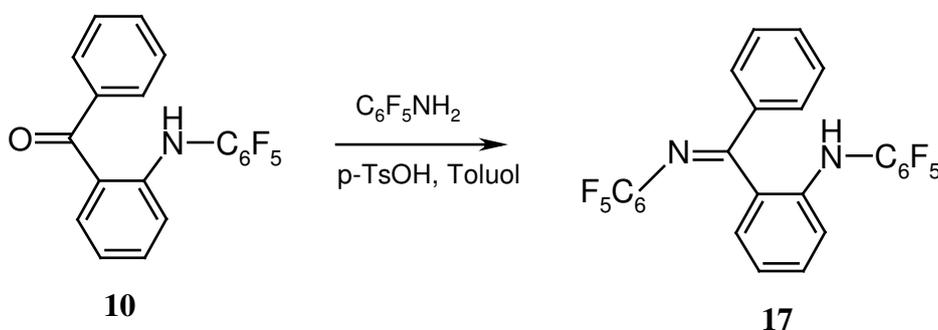
Die Zugabe zweier *n*-BuLi Äquivalente zu (**9**) ist wegen der hohen N-H Acidität des Amins (**9**) notwendig. Das erste Äquivalent des *n*-BuLi reagiert mit (**9**) unter Deprotonierung und bildet das Lithium N-Pentafluorophenyl-o-bromanilid. Das Salz reagiert anschließend mit dem zweiten Äquivalent von *n*-BuLi unter Br-Li Austausch. Das entstandene Aryllithium reagiert nukleophil mit einem DMF-Molekül. Nach der Zugabe von Wasser wird (**13**) mit 73% Ausbeute isoliert. Weitere Synthesen Schiffscher Basen von (**13**) mit entsprechenden Anilinen öffnen ein breites Feld für das Design neuer Liganden. Die Aniline wie Pentafluoranilin und 3,5-Bis(trifluoromethyl)anilin bilden unter milden Bedingungen die Schiffschen Basen (**14**) und (**15**) in guten Ausbeuten:



Die beschriebene Reaktion ist auch für Amine mit mehreren Aminogruppen möglich. So wurde ein Analog des bekannten Liganden „salen“ bei der Umsetzung von **(13)** mit 1,2-Diaminoethan synthetisiert. Es ist folgerichtig den neuen Ligand **(16)** als „Pseudosalen“ zu bezeichnen:



Für die Synthese eines sterisch sehr anspruchsvollen Liganden wurde ein Versuch zur Herstellung von **(17)** aus *o*-(*N*-Pentafluorophenylamino)benzophenon **(10)** und Pentafluoranilin unternommen:



Das Gleichgewicht bei der Reaktion kann nur mit Hilfe TiCl_4 als Wasserakzeptor in die gewünschte Richtung verschoben werden. Trotzdem konnte **(17)** nicht in reiner Form sondern nur als Edukt-Produkt Gemisch in Verhältnis 1:7 isoliert werden.

Die N-H Signale der $\text{NH}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Gruppen in $^1\text{H-NMR}$ Spektren von **(13)**-**(17)** sind stark zu schwächerem Feld verschoben (Tab. 3). Diese Tatsache kann auch wie im Falle von **(5)**, **(6)** und **(10)** durch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren der Imino-Stickstoffatome in **(14)**-**(17)** bzw. des Aldehyd-Sauerstoffatoms in **(13)** mit dem H-Atom aus $\text{NH}(\text{C}_6\text{F}_5)$ - erklärt werden. Im Falle von **(16)** beträgt der δ -Wert sogar 11.17 ppm.

Tabelle 3: $^1\text{H-NMR}$ Chemische Verschiebungen von $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{H}$ -Gruppen in synthetisierten Verbindungen **(13)**-**(17)** (in C_6D_6)

Verbindung	δ , ppm
(13)	9.73
(14)	8.20
(15)	7.62

(16)	11.17
(17)	7.89

Die ^{13}C - und ^{19}F -NMR Spektren der synthetisierten Verbindungen **(13)**-**(16)** sehen sehr ähnlich den Spektren von **(1)**-**(12)** aus. Die gleichen Muster in ^{13}C - und ^{19}F -NMR Spektren werden für jeden C_6F_5 -Ring in **(13)**, **(15)** und **(16)** beobachtet. Aufgrund einer mäßigen Löslichkeit von **(14)** in C_6D_6 wurden keine C-F Signale in ^{13}C -NMR Spektrum beobachtet.

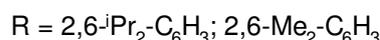
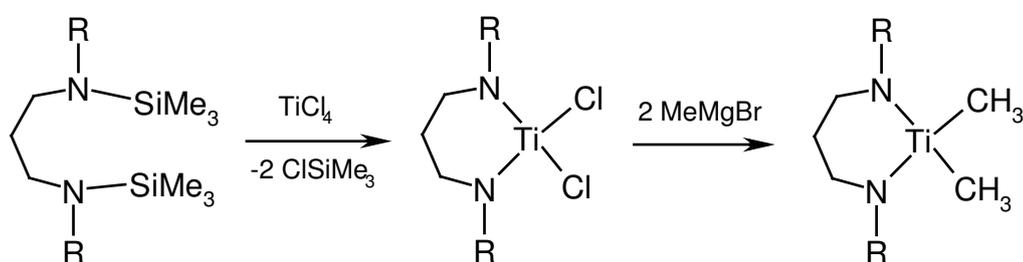
2 Chelate Pentafluorophenylamide

2.1 Kenntnisstand und Zielsetzung

2.1.1 Chelate Amidokomplexe des Titans und Zirkoniums und ihre Anwendung in der Olefinpolymerisation

Mitte der neunziger Jahre gab es eingeleitet durch Arbeiten von *McConville*^[4] eine Renaissance der Amidometallchemie. Wie im Artikel gezeigt wurde, weisen Dimethyltitan-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen *Bis*(amido)-Chelatliganden sehr hohe Aktivitäten in der Olefinpolymerisation auf, wenn sie durch Lewis-saure Cokatalysatoren wie MAO oder BCF aktiviert werden.

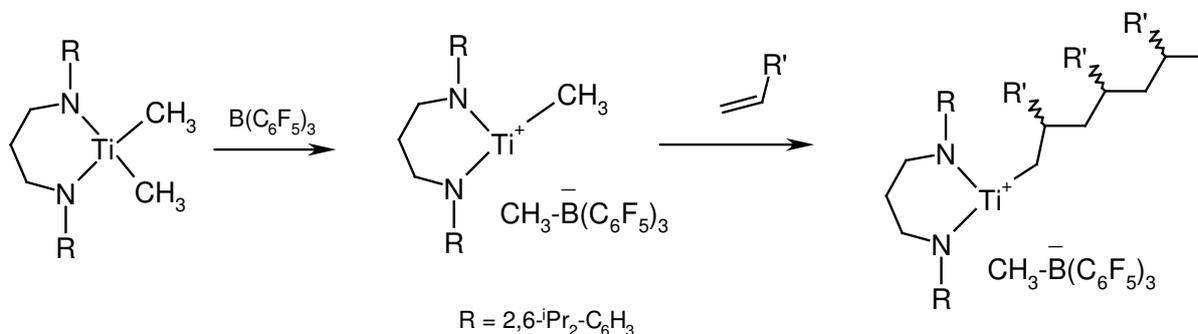
Die von *McConville* beschriebenen Dimethyltitan-Komplexe wurden durch Kondensation von TiCl_4 mit *Bis*(trimethylsilyl)aminen und anschließende Methylierung der Dichlortitan-Komplexe synthetisiert^[4]:



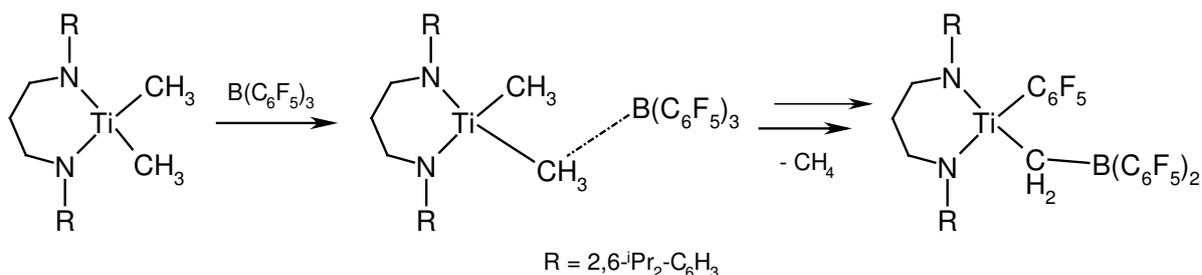
Die Kondensation von TiCl_4 mit *Bis*(trimethylsilyl)aminen erwies sich jedoch als problematisch, da die Produktausbeuten unbefriedigend waren. Außerdem wurde über Reinigungsschwierigkeiten bei der Isolierung der Dichlortitanderivate berichtet^[40].

Aktivierung der Dimethylkomplexe mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führt zu katalytisch aktiven Spezies, die in der Polymerisation von α -Olefinen getestet wurden. Die Aktivität des BCF-Komplexes in der Olefinpolymerisation war allerdings viel geringer als die Aktivität des MAO-Komplexes mit Dimethyltitandiamiden^[4]. Später wurde festgestellt, dass die Polymerisation von 1-Hexen nach dem 1,2-Insertionsmechanismus verläuft.^[40] Eine enge Molekulargewichtsverteilung des

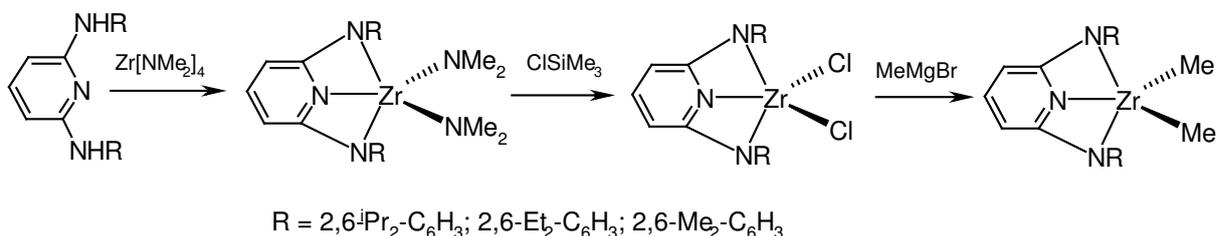
erhaltenen Polymers bei der BCF-Aktivierung deutete darauf hin, dass die Aktivspezies im Polymerisationsmedium einheitlich sind. In NMR-Spektren von Poly-(1-Hexen) wurden keine Signale von Olefinprotonen detektiert^[4]. Dies bedeutet, dass der Kettenabbruch nicht durch die β -Wasserstoffeliminierung stattfindet. Die Polymerisation mit BCF als Co-Katalysator hat im Gegensatz zur Polymerisation mit MAO einen „lebenden“ Charakter^[3,4]:



Später wurde allerdings gezeigt, dass dieses „lebende“ System über einen längeren Zeitraum betrachtet instabil ist. Die Deaktivierung findet durch eine Methaneliminierung und anschließende Bildung von katalytisch inaktiven Arylkomplexe statt^[41]:



Eine nachfolgende Arbeit von *McConville* befasste sich mit Zirkoniumdimethylkomplexen von strukturell robusten Pyridin-diamidoliganden^[42]. Die Dimethylzirkoniumderivate wurden durch Aminolyse im $Zr(NMe_2)_4$, gefolgt von einem NMe_2/Cl -Austausch und anschließende Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid synthetisiert^[40]:

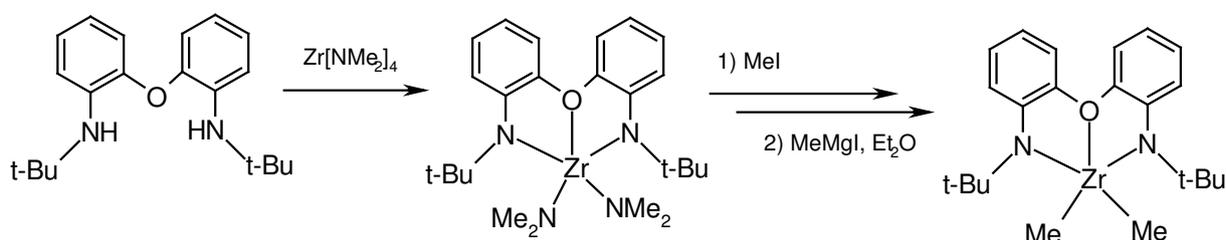


Die erhaltenen Produkte weisen allerdings eine geringere Aktivität mit MAO Co-Katalysator in der Ethenpolymerisation auf als Dimethyltitanamidokomplexe^[4].

Nach der Entdeckung von *McConville* stieg das Interesse an Titan- und Zirkoniumamiden mit chelatierenden Liganden. Die „lebende“ Polymerisation eröffnete einen Weg zu neuen

Materialien, wie z. B. Block-Copolymeren oder Polyolefinen mit einer engen Molmassenverteilung^[3].

1997 zeigen *R. R. Schrock* und Mitarbeiter, dass Metallkomplexe mit dreizähligen Amidoliganden höhere Olefine sowie auch Ethen „lebend“ polymerisieren. Die Precursorsynthese wurde auch über Amido- und Halogenderivate durchgeführt^[43]:



Später wurde mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Experimenten an ^{13}C -markierten Monomeren festgestellt, dass „lebende“ Polymerisation im Falle der Dimethylzirkoniumkomplexe ebenso nach 1,2-Insertionsmechanismus verläuft^[44]. Die wachsende Polymerkette bei der „lebenden“ Polymerisation kann allerdings über 40°C durch β -Wasserstoffeliminierung abgespalten werden^[44]. Durch Austausch der *tert*-Butylsubstituenten gegen SiMe_3 -Gruppen am Stickstoffatom lässt sich die Aktivität des Komplexes in der Olefinpolymerisation nicht verbessern. Das nach der Aktivierung entstehende Kation ist bei den Polymerisationsbedingungen instabil^[45]. Die Tendenz, dass N-Trimethylsilyl-substituierte Dialkylamidokomplexe nach der Aktivierung mit BCF, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder MAO schnell deaktiviert werden, scheint charakteristisch für die Komplexe dieses Typs zu sein^[46]. *R. Schrock* hat gezeigt, dass die Zersetzung von solchen Spezies durch C-H Aktivierung verläuft^[45].

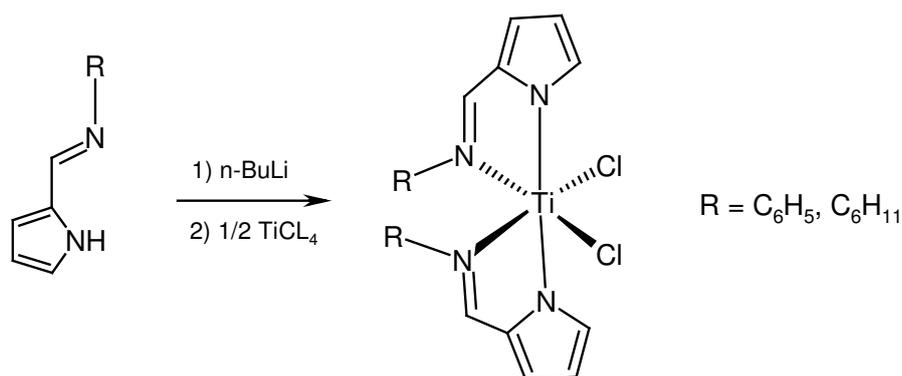
In einer späteren Arbeit berichtete *R. Schrock*, dass die Komplexe des Typs $[(\text{Mes-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{O}]\text{ZrR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{Ph}$) ebenso nur eine geringe Aktivität in der 1-Hexenoligomerisation aufweisen^[47]. Die weitere Modifizierung des Systems $[(\text{R-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{O}]\text{ZrMe}_2$ zu $[(\text{R-N-}o\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S}]\text{ZrMe}_2$ ($\text{R} = t\text{-Bu}, i\text{-Pr}$) ergibt Verbindungen, die überhaupt keine katalytische Aktivität in der 1-Hexenoligomerisation besitzen^[48].

1999 berichteten *McConville* und *Schrock* in einer gemeinsamen Arbeit von der Synthese weiterer Katalysatoren für die 1-Hexenpolymerisation^[49]. Dimethylkomplexe wurden ausgehend vom entsprechenden Ligand, MCl_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) und MeMgI in Et_2O synthetisiert:



Interessant ist, dass das Dialkylamino-Proton auch bei der Zugabe des MeMgI-Überschusses nicht abgespalten wird. Die dreifache Deprotonierung ist nur mit MeLi möglich. Die oben beschriebenen Komplexe erzeugen nach der Aktivierung mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bei RT Kationen, die 1-Hexen mit einer hohen Aktivität polymerisieren. Das katalytische System wird allerdings bei Temperaturen über 65°C infolge der β -Wasserstoffeliminierung inaktiv^[47].

2000 berichteten *T. Fujita* und Mitarbeiter von neuen *Bis*(pyrrolyl-2-aldiminato)-dichlorokomplexen des Titans^[50]. Die Komplexe wurden aus Lithiumsalz des entsprechenden Liganden und TiCl_4 synthetisiert:



Die Aktivitäten von Dimethyltitankomplexen erreichen in der Ethenpolymerisation nach der Aktivierung mit MAO bis $14100 \text{ g PE mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ (!)^[50] (vgl. mit der Aktivität von $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ bei gleichen Bedingungen - $16700 \text{ g PE mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$). Die Verwendung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ als Aktivator führt zur Aktivitätserhöhung bis zu $20000 \text{ g PE mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, was sogar die Aktivität des Cp_2TiCl_2 übertrifft. Die neuen Komplexe wurden nach der Abkürzung von *Bis*(pyrrolid-imin) Titankomplexe als PI-Katalysatoren genannt^[51].

Wie bei der Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde, sind zwei Chloratome des Produktes in *cis*-Positionen zueinander eingeordnet, was möglicherweise eine wichtige Voraussetzung für die Erzeugung aktiver Spezies ist^[50]. Interessant ist, dass die Anordnung der Imido- und Imino-Gruppen in der oktaedrischen Koordinationssphäre des Titanatoms bei den unterschiedlichen *Bis*(pyrrolid-imin) Titankomplexen^[51] gleich bleibt. Die beiden Pyrrolid-Einheiten befinden sich interessanterweise in *trans*- und zwei Imino-Gruppen in *cis*-Positionen.

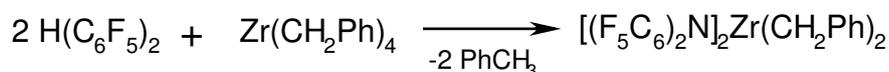
DFT-Berechnungen an Aktivspezies von PI-Katalysatoren haben als Energieminimum die gleiche Anordnung an Substituenten ergeben. Ein koordiniertes Ethylenmolekül und wachsende Polymerkette sind ebenso in *cis*-Positionen einander zugeordnet^[51].

Die neuen PI-Katalysatoren ermöglichen die „lebende“ Ethenpolymerisation sowie „lebende“ Ethen-Norbornen Co-Polymerisation mit sehr hohen Aktivitäten. Eine aktuelle Zusammenfassung von PI-artigen Katalysatoren wurde von *T. Fujita* 2005 publiziert^[51].

Die rasante Entwicklung der Chemie der Nicht-Metallocen-Katalysatoren für Olefinpolymerisation wurde in einem Übersichtartikel von *V. G. Gibson* und *S. K. Spitzmesser* systematisch dargestellt^[46].

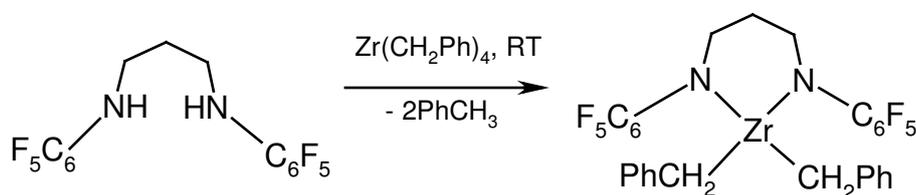
2.1.2 Pentafluorphenylsubstituierte Amide des Titans und Zirkoniums in der Olefinpolymerisation

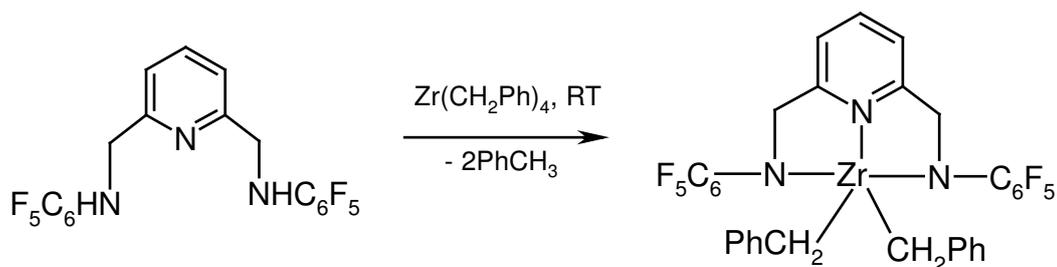
Pentafluorphenylsubstituierte Amide wurden 1998 von *J. G. Watkin* als Liganden für Zirkoniumkomplexe vorgeschlagen^[52]. Als pentafluorphenylhaltiger Ligand wurde Decafluorodiphenylamid (DFDPA) eingesetzt. Der entsprechende Zirkoniumkomplex wurde aus Tetrabenzylzirkonium und DFDPA-H synthetisiert:



In diesem Patent wurden allerdings keine Polymerisationsexperimente mit dem hergestellten Komplex als Beispiel beschrieben.

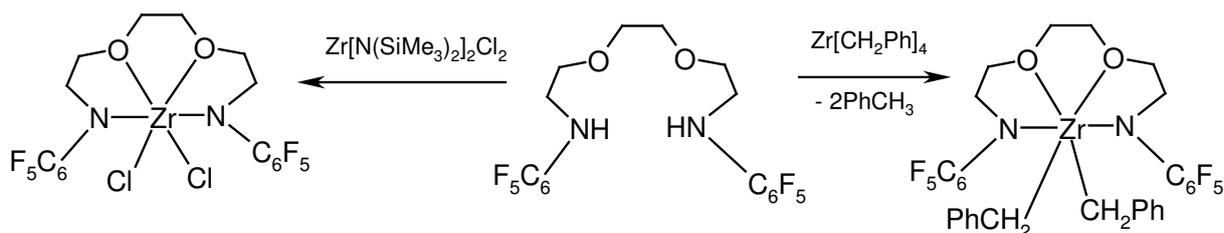
1999 erschien eine weitere Arbeit, die sich mit der Synthese weiterer pentafluorphenylhaltigen Zirkoniumamidokomplexe befasste^[31]. Die neuen Komplexe wurden ebenfalls protolytisch aus Aminen und Tetrabenzylzirkonium hergestellt:





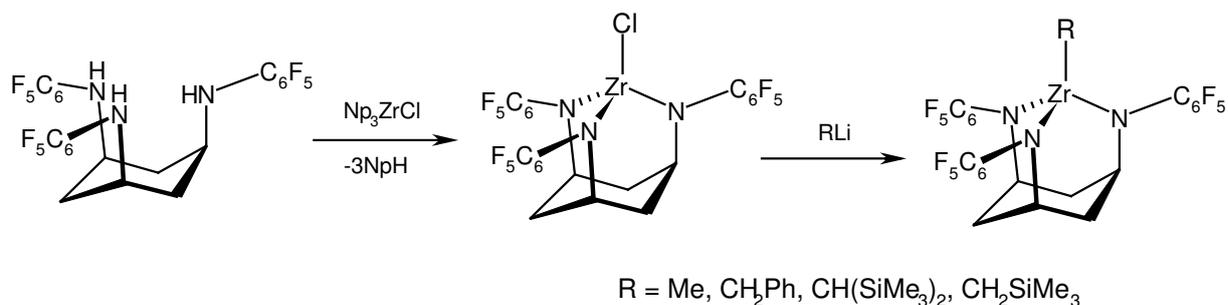
Die MAO-Aktivierung der Komplexe für die Ethenpolymerisation bei 60-80°C und einem Bar ergab nur sehr geringe Aktivitäten (2-7 g PE mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹). Niedrige Aktivitäten wurden durch *ortho*-Koordination der Fluoratome zum Metallzentrum erklärt. Die Fluoratom-Koordination zum Zirkoniumkation ist möglicherweise in diesem Falle stark genug, um die nötige Koordination des Ethenmoleküls zu verhindern^[31].

2001 berichtete *D. J. Berg* über die Synthese neuer pentafluorophenylhaltigen Amidozirkonium-Komplexe^[35]. Dibenzylderivat wurde aus Tetrabenzylzirkonium und einem freien Amin synthetisiert. Der entsprechende Dichlorokomplex wurde mit Hilfe der Umaminierungsreaktion mit Zr[N(SiMe₃)₂]₂Cl₂ hergestellt:



Die erhaltenen Komplexe wurden in der Ethenpolymerisation getestet. Das entsprechende Dichloroderivat besitzt nach der MAO-Aktivierung bei 50°C und einem Bar eine Aktivität von 3.2 g PE mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹. Das Dibenzylderivat war nach der Aktivierung mit einem BCF-Äquivalent in der Ethen- sowie der 1-Hexenpolymerisation inaktiv. Diese Tatsache wurde durch die η^2 -Koordinat ion restlicher Benzylgruppen in der Aktivspezies am Metallzentrum erklärt. Interessant ist, dass der Dichlorokomplex ein guter Katalysator für die Polymerisation von Vinylethylether ist^[35]. Dies bestätigt eine hohe Lewisacidität des Metallzentrums in Pentafluorophenylamiden. Wie später von *D. J. Berg* gezeigt wurde, zersetzt sich der oben beschriebene Dibenzylzirkoniumkomplex photolytisch. Die dabei entstehende instabile Zr(II)-Spezies aktiviert C-F Bindung des C₆F₅-Rings^[53].

Eine Reihe von Alkylzirkoniumkomplexen mit einem tripodalen perfluoranilinsubstituierten Cyclohexan-Derivat wurde von *T.D. Tilley* beschrieben^[33].



Das Metallzentrum besitzt hier eine sehr hohe Lewis-Acidität, was im Falle des Benzylderivats durch die η^2 -Koordination der Benzylgruppe und Zr-FC Wechselwirkungen bestätigt wurde. Die synthetisierten Alkyl- und Benzylzirkoniumderivate weisen aber trotzdem eine sehr geringe Aktivität in der Ethenpolymerisation auf.

Bis heute wurden keine anderen pentafluorosubstituierten Amidokomplexe des Titans und Zirkoniums in der Literatur beschrieben.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuer N-Pentafluorophenyl-N-arylamido-Chelatkomplexe des Titans und Zirkoniums sowie die Untersuchung ihrer möglichen Anwendung in der Olefinpolymerisation. Die neuen Chelatliganden sollten auch interessant im Zusammenhang mit dem Design neuer Lewissäuren und nicht-kordinierender Anionen auf Basis von Metallaten der Hauptgruppenelemente sein.

2.2 Diskussion der Ergebnisse

2.2.1 Chelate Pentafluorophenylamide der Hauptgruppenelemente

Pentafluorphenylsubstituierte Amide der Hauptgruppenelemente sind vielversprechende Kandidaten für das Design neuer Lewis-Säuren. Der elektronenziehende und sterisch anspruchsvolle Charakter der Pentafluorophenylamidofunktion erzeugt zum einen ein elektronenarmes Koordinationszentrum und sorgt außerdem für die ausreichende Abschirmung des Zentralatoms.

Ein Vertreter dieser Klasse ist das Dilithium-Salz von DFDAB-2H, das durch Lithiierung des Liganden mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi synthetisiert wurde. Die Reaktion wurde in Diethylether bei -78°C durchgeführt. Das entstandene Produkt $[1,2-(\text{LiNC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Et}_2\text{O})_3]$ (**18**) wurde aus einem Pentan-Diethylether Gemisch umkristallisiert. (**18**) wird in Form gelber Kristalle erhalten und weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber O_2 auf, wobei sich das Produkt grün verfärbt.

Die ^1H -NMR-Daten von (**18**) mit Signalen bei 0.81 und 3.04 ppm im Verhältnis 3:2 weisen auf die Bildung des Adduktes mit Diethylether hin. Integrierung aller Signale führt zur Erkenntnis, dass es sich um das 1:3-Addukt handelt. Aufgrund extremer Empfindlichkeit von (**18**) gegenüber Sauerstoff wurde eine schlechte Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Werte bei der Elementaranalyse beobachtet. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 1:2:2, die den *para*- (-176.3 ppm, Triplett), *meta*- (-166.4 ppm, Triplett) und *ortho*-Fluoratomen (-155.3 ppm, breites Singulett) des C_6F_5 -Rings zuzuordnen sind. Diese Signatur weist auf die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse hin. Die Tatsache, dass die *ortho*-Fluoratome als breites Singulett erscheinen, lässt auf die Wechselwirkung dieser Atome mit dem Li-Zentrum von (**18**) schließen.

Um die Festkörperstruktur von (**18**) genauer zu untersuchen wurden Einkristalle des Li-Salzes aus Pentan-Diethylether bei -30° gezüchtet. Sie wurden in Form gelber Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von (**18**) ist in Abb. 3 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Abbildung 3: Molekülstruktur von $[1,2-(\text{LiNC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{Et}_2\text{O})_3]$ (**18**) (H- und C-Atome der koordinierten Et_2O -Moleküle sind nicht dargestellt)

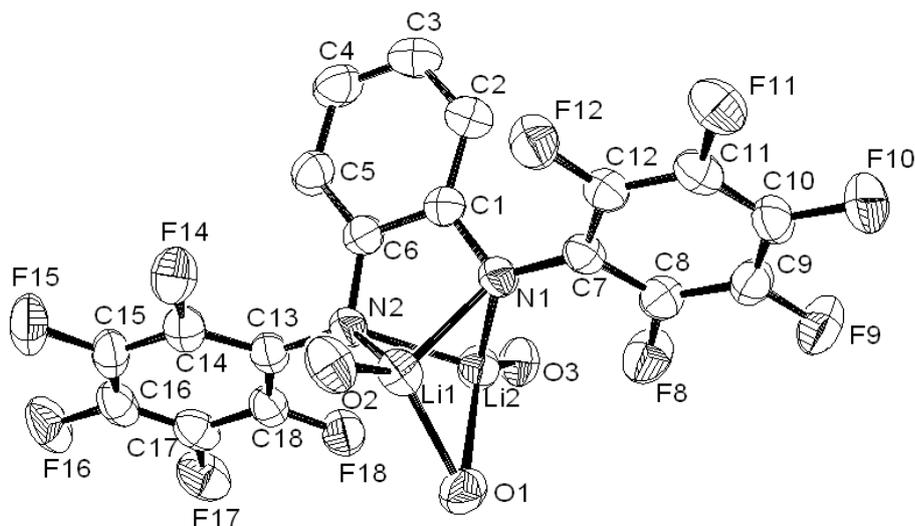


Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in (**18**)

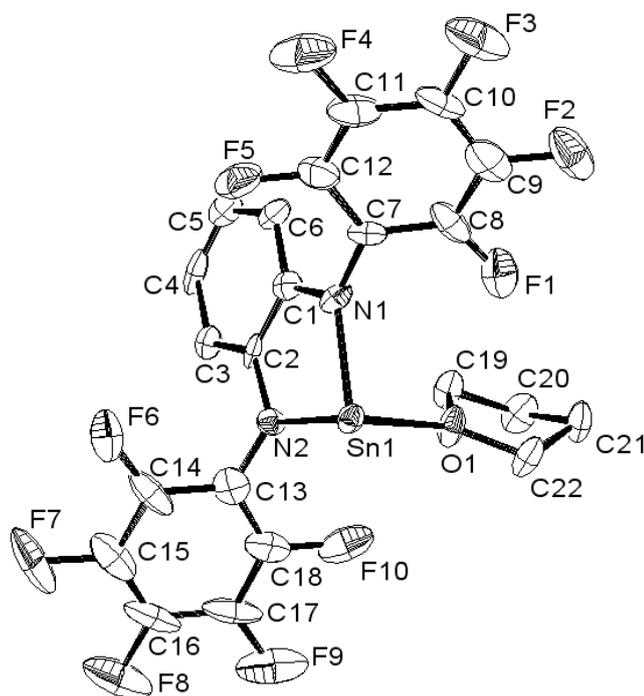
Bindungslängen / Å			
Li(1)-N(1)	2.088(4)	Li(2)-O(1)	2.332(4)
Li(2)-N(1)	2.063(4)	Li(2)-O(3)	1.930(4)
Li(1)-N(2)	2.055(4)	Li(2)-F(8)	2.605(4)
Li(2)-N(2)	2.093(4)	Li(1)-C(6)	2.743(4)
Li(1)-Li(2)	2.429(5)	Li(2)-C(6)	2.692(4)
Li(1)-O(2)	1.928(4)	Li(1)-C(1)	2.773(4)
Li(1)-O(1)	2.091(4)	Li(2)-C(1)	2.677(4)
Winkel / °			
O(2)-Li(1)-Li(2)	175.1(2)	N(2)-Li(1)-O(1)	99.51(16)
O(3)-Li(2)-Li(1)	171.8(2)	N(2)-Li(1)-N(1)	78.73(14)
Li(1)-O(1)-Li(2)	66.35(13)	N(2)-Li(2)-O(1)	91.12(15)
Li(1)-N(2)-Li(2)	71.67(15)	N(1)-Li(2)-O(1)	93.21(15)
Li(2)-N(1)-Li(1)	71.62(15)	N(1)-Li(2)-N(2)	78.44(13)
N(1)-Li(1)-O(1)	99.89(16)		

Jedes Lithiumatom in (**18**) besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordination, wobei das Dreieck N(1), N(2) und O(1) als gemeinsame Fläche für beide Tetraeder dient. Die Abstände N(1)-Li(1), N(2)-Li(1), N(1)-Li(2) und N(2)-Li(2) liegen zwischen 2.055(4) Å und 2.093(4) Å, was etwas länger als im ähnlich aufgebauten $[1,2-(\text{LiNSiMe}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{THF})_3]$ ^[54] und etwas kürzer als in $[\text{Li}_2(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(\text{OEt}_2)_2]$ ^[15] ist. Das Sauerstoffatom O(1) des verbrückenden Dimethylethermoleküls ist nicht symmetrisch koordiniert: der Abstand O(1)-Li(1) mit

2.091(4) Å ist vergleichbar mit den Li-N Abständen. Erwartungsgemäß ist O(1)-Li(2) mit 2.332(4) Å im verbrückenden Etherligand viel länger. Der kürzeste Li-F Abstand in **(18)** ist Li(2)-F(8) mit 2.605(4) Å und somit länger als alle aus der Literatur bekannten Li-FC Kontakte, z. B. 2.386(10) Å^[55].

Ein weiteres Beispiel eines Hauptgruppenelementen-Pentafluorphenylamid ist [{1,2-(NC₆F₅)₂C₆H₄}Sn(THF)] (**19**). Es wurde analog zu [Sn{1,2-(NCH₂*t*-Bu)₂C₆H₄}]^[56] aus Sn[N(SiMe₃)₂]₂ und DFDAB-2H synthetisiert. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus Toluol aus. Nach der Zugabe von wenigen Tropfen THF löst sich der Niederschlag schnell auf, da sich das 1:1 THF-Addukt bildet. Die Kristallisation aus Pentan-THF Gemisch bei -5°C führt zu Kristallen, die durch Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Verbindung **(19)** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁ mit Z=2. Die Molekülstruktur von **(19)** ist in Abb. 4 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Abbildung 4: Molekülstruktur von [{1,2-(NC₆F₅)₂C₆H₄}Sn(THF)] (**19**)



Zinnatom Sn(1) sowie beide Stickstoffatome N(1) und N(2) liegen in **(19)** in der Ebene des C₆H₄-Rings. Beide Stickstoffatome besitzen eine fast planare Koordination, da die Summen aller Winkel um jedes Stickstoffatom nah zu 360° sind. Das Atom Sn(1) bildet zusammen mit den N(1)-, N(2)-, und O(1)-Atomen ein Tetraeder. Die Winkel N(1)-Sn(1)-O(1) und N(2)-

Sn(1)-O(1) sind nah zu 90°, während der Winkel N(1)-Sn(1)-N(2) nur 76.75(19)° beträgt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(19)**

Bindungslängen /Å			
Sn(1)-N(1)	2.129(8)	Sn(1)-O(1)	2.335(4)
Sn(1)-N(2)	2.140(8)		
Winkel/°			
N(1)-Sn(1)-N(2)	76.75(19)	C(22)-O(1)-Sn(1)	123.6(3)
N(1)-Sn(1)-O(1)	89.0(3)	C(19)-O(1)-Sn(1)	124.6(3)
N(2)-Sn(1)-O(1)	87.8(3)	Σ N(1) =359.8(21)	
C(22)-O(1)-C(19)	110.9(4)	Σ N(2) =359.1(21)	

Die für **(19)** beschriebene Geometrie der Sn-Umgebung ist typisch für Sn(II)-Amide, die zusätzliche Lewisbasen koordinieren^[56]. Die Sn-N Abstände sind in **(19)** etwas länger als in Amiden, die elektronenreiche Substituenten an Stickstoffatomen tragen. So betragen in $[\{1,2-(\text{NCH}_2t\text{-Bu})_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Sn}]^{[56]}$ die Sn-N Abstände 2.051(5) Å und 2.067(5) Å, wobei die Sn-N Abstände in **(19)** mit 2.129(8) Å und 2.140(8) Å länger sind. Alle Sn-F Abstände in **(19)** sind länger als alle aus der Literatur bekannten Sn-FC Kontakte, z. B. 3.287(5) Å^[55].

2.2.2 Anionische N-Pentafluorphenylsubstituierte Chelatamide

Bei der Umsetzung von DFDAB-2H mit einem Äquivalent $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in Toluol fällt ein weißer Niederschlag **(20)** aus. Im ¹H-NMR Spektrum des Niederschlags (in THF-d₈ gemessen) wurde ein sehr breites Signal im aromatischen Bereich beobachtet, was einer dynamischen Struktur in Lösung entsprechen kann. Ein Singulett bei 0.09 ppm deutet darauf hin, dass die Verbindung SiMe₃-Gruppen enthält. Das ¹⁹F-NMR Spektrum vom Niederschlag (in THF-d₈) enthält keine Signale. Im ¹³C-NMR Spektrum der Substanz (in THF-d₈) wurden keine Signale aromatischer C-Atome beobachtet, ein Signal bei 2.66 ppm bestätigt die Anwesenheit der SiMe₃-Substituenten. Interessant ist, dass die Erhöhung der Relaxationszeiten auf 1 s das NMR-Bild nicht verändert.

Um die Struktur von **(20)** zu verstehen, wurden die Einkristalle aus heißem Toluol bei langsamer Abkühlung gezüchtet. Die Röntgenstrukturanalyse offenbart, dass die Struktur wie folgt interpretiert werden kann:

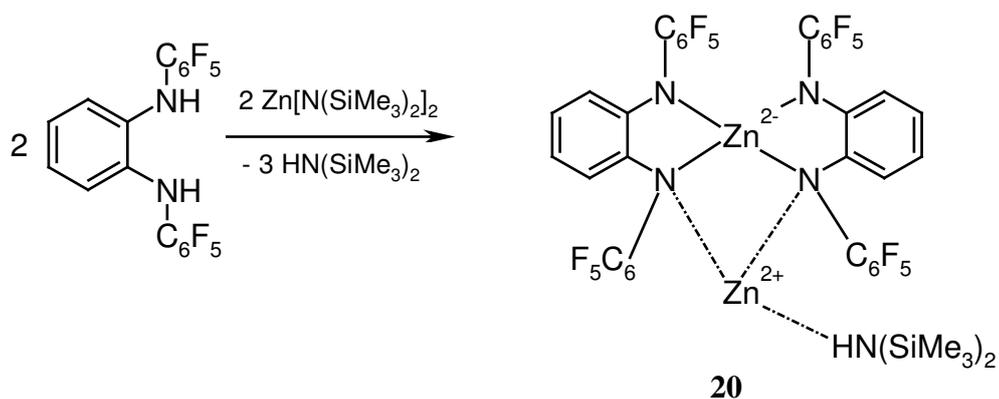
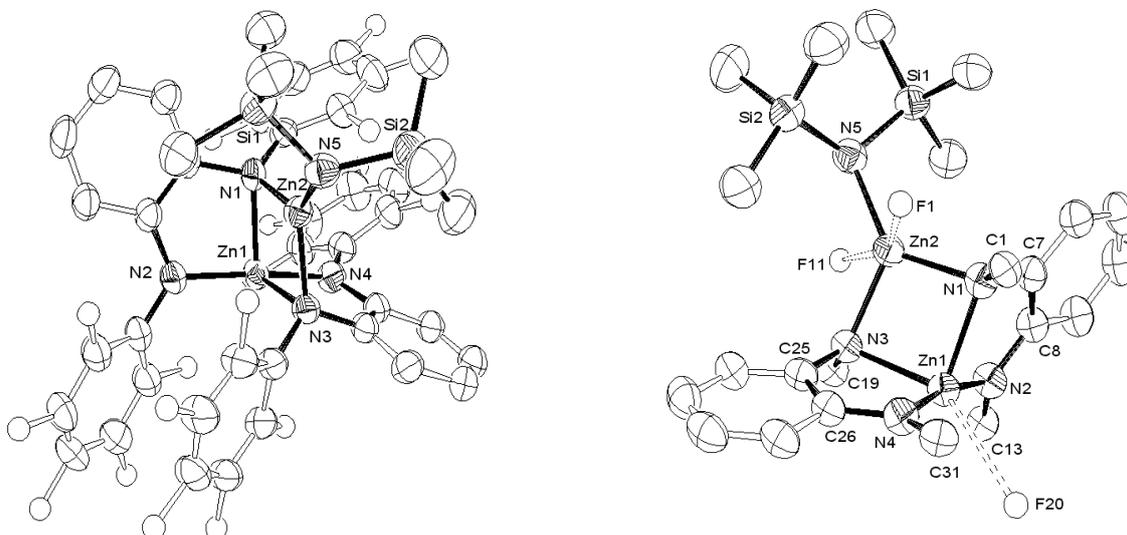


Abbildung 5: Molekülstruktur von $[\{Zn-1,2-(NC_6F_5)_2C_6H_4\}_2\{Zn(HN(SiMe_3)_2)\}]$ (**20**)

links: H-Atome und zwei fehlgeordnete Toluol-Moleküle sind nicht dargestellt

rechts: H-Atome, C_6F_5 -Gruppen und zwei fehlgeordnete Toluol-Moleküle sind nicht dargestellt



Die CHN-Analyse von (**20**) bestätigt die Substanzzusammensetzung. Die Verbindung (**20**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1$ mit $Z=2$. Die Molekülstruktur von (**20**) ist in Abb. 5 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$) in (**20**)

Bindungslängen / Å			
Zn(1)-N(1)	2.172(2)	Zn(2)-N(1)	2.011(3)
Zn(1)-N(2)	1.913(2)	Zn(2)-N(3)	2.018(2)
Zn(1)-N(3)	2.177(3)	Zn(2)-N(5)	2.015(3)
Zn(1)-N(4)	1.915(3)	Zn(2)-F(11)	2.785(3)
Zn(1)-Zn(2)	2.8170(5)	Zn(2)-F(1)	2.461(2)
Zn(1)-F(20)	2.859(2)		
Winkel/ $^\circ$			

N(2)-Zn(1)-N(4)	169.3(1)	C(7)-N(1)-Zn(2)	117.2(2)
N(2)-Zn(1)-N(1)	84.6(1)	C(1)-N(1)-Zn(1)	111.7(2)
N(4)-Zn(1)-N(1)	102.5(1)	C(7)-N(1)-Zn(1)	103.5(2)
N(2)-Zn(1)-N(3)	104.0(1)	Zn(2)-N(1)-Zn(1)	84.6(1)
N(4)-Zn(1)-N(3)	84.2(1)	C(1)-N(1)-C(7)	114.6(3)
N(1)-Zn(1)-N(3)	90.7(1)	C(19)-N(3)-C(25)	113.7(2)
N(1)-Zn(2)-N(5)	132.6(1)	C(19)-N(3)-Zn(2)	123.1(2)
N(1)-Zn(2)-N(3)	100.4(1)	C(25)-N(3)-Zn(2)	116.4(2)
N(5)-Zn(2)-N(3)	126.4(1)	C(19)-N(3)-Zn(1)	108.5(2)
Si(1)-N(5)-Si(2)	119.6(2)	C(25)-N(3)-Zn(1)	103.7(2)
Si(1)-N(5)-Zn(2)	109.9(1)	Zn(2)-N(3)-Zn(1)	84.26(9)
Si(2)-N(5)-Zn(2)	117.5(1)	$\Sigma N(2) = 360.0(6)$	
C(1)-N(1)-Zn(2)	119.4(2)	$\Sigma N(4) = 359.7(7)$	

Beide Zn-Atome in **(20)** haben eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Dabei besetzen drei Stickstoffatome N(1), N(2) und N(4) äquatoriale Positionen. Der Abstand Zn(1)-N(1) mit 2.172(2) Å ist etwas länger als die beiden Zn(1)-N(2)- und Zn(1)-N(4)-Abstände mit 1.913(2) Å und 1.915(3) Å. Das Stickstoffatom N(3) und das Fluoratom F(20) des C₆F₅-Ringes nehmen axiale Positionen in der Zn(1)-Umgebung ein. Der Zn(1)-F(20)-Abstand ist mit 2.859(2) Å etwas länger als literaturbekannte Zn-F-C Kontakte (2.532(6)-2.733(6) Å)^[55]. Der Abstand Zn(1)-N(3) mit 2.177(3) Å ist vergleichbar zum Abstand Zn(1)-N(1) mit 2.172(2) Å. Äquatoriale Positionen der trigonalen Bipyramide um das Atom Zn(2) sind von drei Stickstoffatomen N(1), N(3) und N(5) besetzt. Die Abstände Zn(2)-N(1), Zn(2)-N(3) und Zn(2)-N(5) sind mit 2.011(3) Å, 2.018(2) Å und 2.015(3) Å sehr ähnlich. Somit ist das Koordinationspolyeder um Zn(2) weniger verzerrt als das um das Zn(1)-Atom. Axial zu Zn(2) liegende Atome F(1) und F(11) sind nicht symmetrisch orientiert. Der Zn(2)-F(1)-Abstand mit 2.461(2) Å ist viel kürzer als Zn(2)-F(11) mit 2.785(3) Å. Der Zn(2)-F(1)-Kontakt ist der kürzeste uns bekannte Zn-F-C Koordinationsabstand^[55]. Der Abstand Zn(2)-N(5) ist mit 2.015(3) Å kürzer als der Abstand Zn...NH(SiMe₃)₂ in Zn(SeR_f)₂·HN(SiMe₃)₂ (R_f=2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl, d(Zn-N)= 2.074(4) Å)^[57]. Dies spricht dafür, dass das Zn(2)-Atom in **(20)** eine sehr starke Lewis-Säure ist.

Die Stickstoffatome N(2) und N(4) in **(20)** sind planar, da die Summen aller Winkel für die Stickstoffatome nahezu 360° sind (Tab. 6). Stickstoffatome N(1) und N(3) besitzen dagegen eine verzerrte tetraedrische Koordination, was nicht typisch für pentafluorphenylsubstituierte Amide ist.

Wie dieses Beispiel zeigt, stellen die Chelatliganden wie *N,N'*-Bis(pentafluorophenyl)-1,2-aryldiamine sehr interessante Bausteine für das Design neuer nicht-kordinierender Anionen dar. Als ein weiteres Beispiel solcher Anionen wurde $[\text{Al}(\text{DFDAB})_2]$ über die Umsetzung von LiAlH_4 mit DFDAB-2H synthetisiert. Die Reaktion findet in heißem Toluol statt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird. Anschließende Umkristallisation des Rohproduktes aus Pentan-THF Gemisch führt zu farblosen Kristallen von **(21)**:

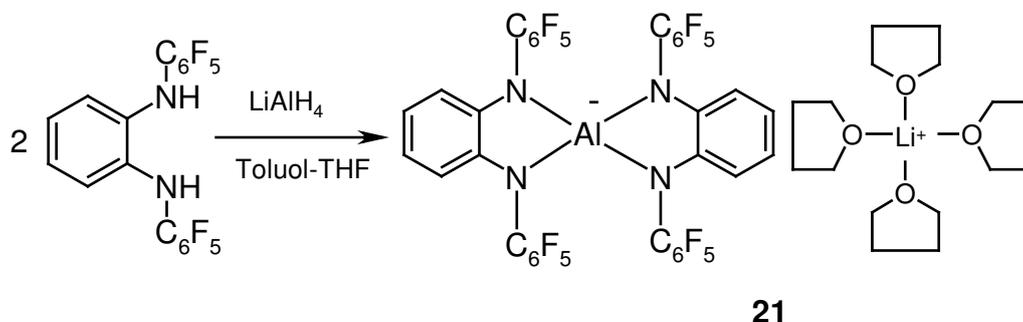
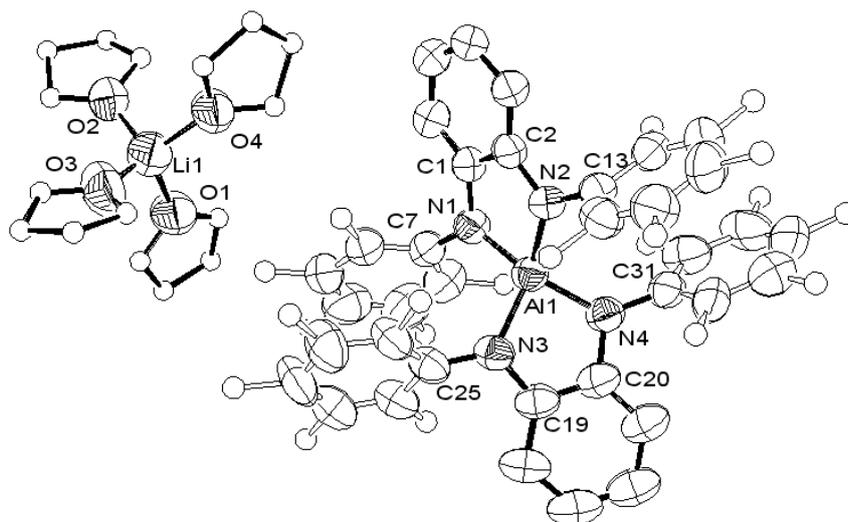


Abbildung 6: Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{THF})_4\text{Al}\{1,2-(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})]$ (**21**) (H-Atome und ein solvatiertes THF-Molekül sind nicht dargestellt)



Elementaranalytische und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Kristalle zeigen, dass **(21)** fünf THF-Moleküle enthält. Wie anhand der Elementaranalyse festgestellt wurde, verliert der Kristall ein nicht koordiniertes THF-Molekül bei längerer Trocknung im Vakuum (länger als 20 min). Im ^{13}C -NMR Spektrum von **(21)** wurden neben den aromatischen Signalen der C_6H_4 -Reste und THF-Signale auch C-F Multipletts der C_6F_5 -Ringe beobachtet. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist eine Serie aus drei Signalen zu sehen, die für C_2 -symmetrische, frei rotierende C_6F_5 -Ringe charakteristisch ist. Die *ortho*-Fluoratome sind stärker als die anderen F-Atome entschirmt.

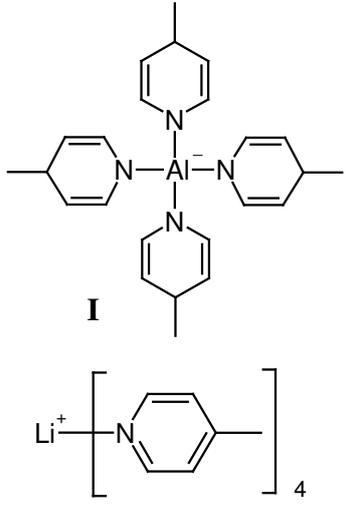
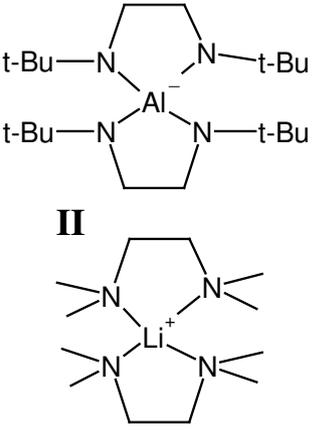
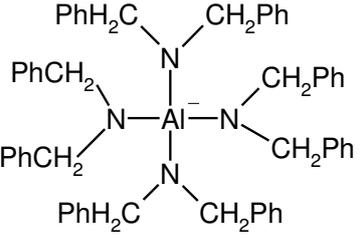
Die Kristallisation des Produktes aus der gesättigten Lösung in Pentan-THF bei 5°C führt zu Einkristallen von **(21)** in Form farbloser Prismen. Die Verbindung **(21)** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pn a 2_1$ mit $Z=4$. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abb. 6 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(21)**

Bindungslängen /Å			
Al(1)-N(1)	1.856(3)	Li(1)-O(1)	1.907(11)
Al(1)-N(2)	1.843(3)	Li(1)-O(2)	1.956(14)
Al(1)-N(3)	1.848(3)	Li(1)-O(3)	1.881(15)
Al(1)-N(4)	1.847(3)	Li(1)-O(4)	1.913(12)
Winkel/°			
N(2)-Al(1)-N(4)	108.24(15)	N(3)-Al(1)-N(1)	105.84(15)
N(2)-Al(1)-N(3)	139.32(15)	$\Sigma N(1) = 358.6(7)$	
N(4)-Al(1)-N(3)	86.94(15)	$\Sigma N(2) = 359.3(7)$	
N(2)-Al(1)-N(1)	87.11(14)	$\Sigma N(3) = 359.1(9)$	
N(4)-Al(1)-N(1)	139.37(14)	$\Sigma N(4) = 358.9(8)$	

(21) besitzt im Kristall eine monomere Struktur, wobei sich eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre für das Aluminiumatom ergibt. Alle Al-F Abstände sind länger als 3Å und können somit nicht als Koordinationskontakte betrachtet werden. Vier ungefähr gleiche Al-N Bindungen sind mit dem Durchschnittswert 1.848(12) Å etwas länger als Al-N Bindungen in literaturbekannten homoleptischen Al-Amiden (vgl. mit dem trigonal-planaren $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $d(\text{Al-N})=1.78(2)$ Å)^[58].

Tabelle 8: Literaturbeispiele für anionische Al-Amide

Anion	Al-N Bindungslängen, Å	N-Al-N' Winkel, °	Referenz
 <p>I</p>	1.849(4) 1.838(4) 1.853(6) 1.848(5)	108.4(3) 109.2(4) 105.5(3) 112.7(3) 109.7(3) 111.2(3)	[59]
 <p>II</p>	1.856(6) 1.851(7) 1.861(6) 1.837(7)	89.9(3) 121.1(3) 117.9(3) 117.7(3) 122.3(3) 91.0(3)	[60]
 <p>III [Li(THF)₄]⁺</p>	1.847(3) 1.849(3) 1.853(3) 1.854(3)	109.5(7) 109.1(3) 110.4(2) 109.7(2) 108.6(3) 109.5(2)	[61]

In anionischen Al-Amiden (Tab. 8) sind die Al-N Bindungslängen vergleichbar mit denen von (21). Al-Atome in den Anionen **I** und **III** (Tab. 8) besitzen nahezu ideale tetraedrische Koordination, wobei die Umgebung des Al-Atoms im Anion **II** relativ stark verzerrt ist. Das kann durch die Abstoßung sterisch anspruchsvoller *t*-Bu Gruppen erklärt werden. Die

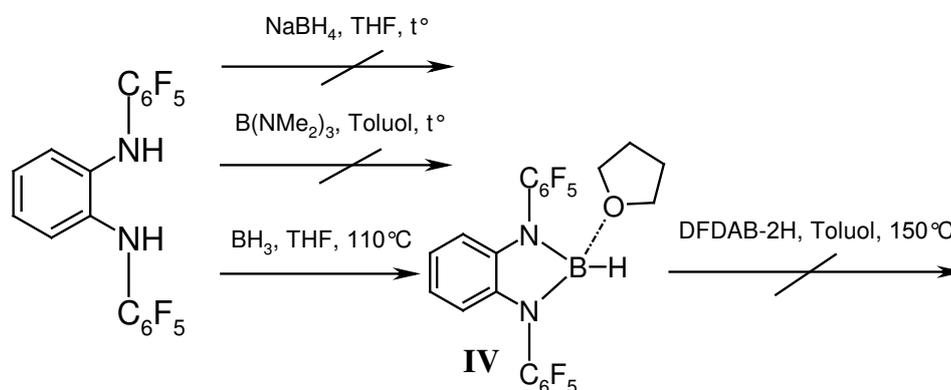
tetraedrische Umgebung des Al-Atoms in **(21)** ist ebenso stark verzerrt, da der Winkel zwischen zwei Ebenen E1: N(1), Al(1), N(2) und E2: N(3), Al(1), N(4) nahezu 60° ist.

Wie in Abb.6 ersichtlich ist, sind die C₆F₅-Ringe in **(21)** paarweise coplanar orientiert, was als Folge der π - π -Wechselwirkung zwischen den C₆F₅-Gruppen erklärt werden kann. Diese Wechselwirkung kommt regelmäßig in Molekülstrukturen der C₆F₅-enthaltenden Verbindungen vor und hat einen attraktiven Charakter¹. Die Anziehungskräfte zwischen C₆F₅-Ringen in **(21)** könnten die Verzerrung der Koordinationsgeometrie von Al verursachen.

Das Lithiumion in **(21)** ist von vier THF-Molekülen umgeben und besitzt eine nahezu ideale tetraedrische Koordination. Die Li-O Bindungen besitzen gewöhnliche, für [Li(THF)₄]⁺-Spezies typische Werte (vgl. mit [Li(THF)₄]⁺[Al{N(CH₂Ph)₂]₄]⁻^[61]).

Wie schon früher im eigenen Arbeitskreis gezeigt wurde^[62], führt die Reaktion von Li₂-DFDAB mit BCl₃ in Toluol zu zahlreichen unidentifizierbaren Produkten. Bei der Umsetzung von NaBH₄ mit zwei Äquivalenten von DFDAB-2H in THF findet laut ¹⁹F-NMR-Reaktionskontrolle keine Reaktion statt. Auch bei der Umaminierung von B(NMe₂)₃ mit DFDAB-2H in Toluol bei 110°C wurden keine Reaktionsprodukte beobachtet (Abb. 7).

Abbildung 7: Umsetzungen von DFDAB-2H mit NaBH₄, B(NMe₂)₃ und BH₃·THF



BH₃·THF reagiert langsam mit einem Äquivalent DFDAB-2H in THF bei 110°C. Das entstehende Produkt zeigt im ¹⁹F-NMR Spektrum die übliche Serie aus drei Signalen, die einem symmetrisch substituierten DFDAB-Derivat entspricht. Die Tatsache, dass BH₃·THF mit DFDAB-2H im Verhältnis 1:1 reagiert weist auf die Bildung des Amids **IV** (Abb. 7) hin. Weitere Erwärmung des Reaktionsgemisches in Toluol führt nicht zum H-N-Austausch am B-Atom in **IV**, da die ¹⁹F-NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch keine Veränderungen aufweisen.

¹ Weitere literaturbekannte und neue Beispiele solcher Wechselwirkungen werden unten beschrieben.

2.2.3 Chelatkomplexe des Titans und Zirkoniums mit Pentafluorphenylamid-Liganden

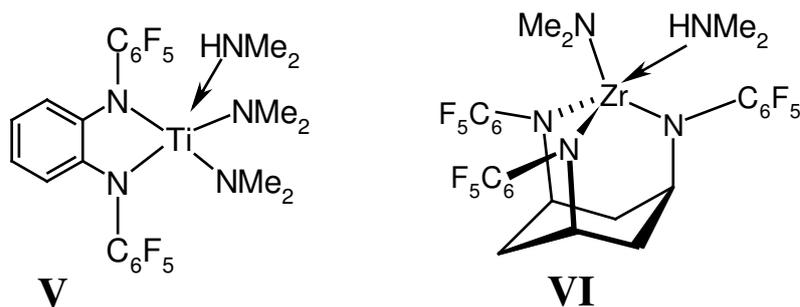
2.2.3.1 Dimethylamidokomplexe des Titans und Zirkoniums

Dimethylamidokomplexe des Titans und Zirkoniums werden oft als Ausgangsverbindungen für die Herstellung entsprechender Dichlor- und Dialkylkomplexe verwendet. Der Austausch der NMe_2 -Gruppen gegen ein chelatierendes Diamin verläuft unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten^[63].

Im eigenen Arbeitskreis wurde bereits gezeigt, dass $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ mit DFDAB-2H unter Abspaltung eines Dimethylaminmoleküls reagiert^[15]. Das als Beiprodukt entstehende Dimethylamin wird am Ti-Zentrum koordiniert (Abb. 8, Komplex V). Die Versuche, den NMe_2/Cl -Ligandenaustausch in V mittels BCl_3 durchzuführen, waren erfolglos. Es wurde vermutet, dass das koordinierte Dimethylamin bei der Reaktion mit BCl_3 Chlorwasserstoff liefert, was zumindest zur partiellen Zersetzung metallorganischer Spezies führen könnte^[15].

Ein weiteres Beispiel solcher Koordination des Dimethylamins an einem elektronarmen Zirkoniumzentrum wurde 2002 von *T. D. Tilley* publiziert^[33] (Abb. 8, Komplex VI). Auch hier führen die Versuche, den $\text{NMe}_2/\text{Halogen}$ -Ligandenaustausch in VI mit TMS-Cl bzw. CH_3I durchzuführen, nicht zum Erfolg.

Abbildung 8: Beispiele der HNMe_2 -Koordination in Ti- und Zr- Amidochelatkomplexen



Offensichtlich ist die HNMe_2 -Koordination in Amidochelatkomplexen nicht erwünscht, da dadurch die weitere Funktionalisierung der Verbindungen erschwert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von Dimethylamidokomplexen des Titans und Zirkoniums durch die literaturbekannte Aminolyse^[33, 63] mit guten Ausbeuten synthetisiert.

Es wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch festgestellt, dass die Komplexe **(22)**-**(27)** (Tab. 9) kein koordiniertes Dimethylamin enthalten. Mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass **(22)**, **(24)** und **(26)** unterschiedliche Dimethylaminogruppen besitzen, was darauf hindeutet, dass eine die äquatoriale, die andere die axiale Position einer trigonalen Bipyramide einnehmen. Im ^1H -NMR Spektrum von **(23)** erscheint dagegen nur ein Signal für beide NMe_2 -Gruppen. Hier ist die energetische Barriere zwischen zwei Isomeren offenbar geringer, so dass der Übergang zwischen ihnen nicht behindert ist.

Tabelle 9: Neue Dimethylamidokomplexe des Titans und Zirkoniums

Verbindung	Bezeichnung	Farbe	Ausbeute	Anzahl der NMe_2 -Signale in ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren bei RT
	(22)	gelb	84 %	2
	(23)	gelb	78 %	1
	(24)	rot	79 %	2
	(25)	gelb	88 %	1

	(26)	farblos	70 %	2
	(27)	gelb	87 %	1

In ^{19}F -NMR Spektren der synthetisierten Komplexe **(22)**-**(27)** wurden jeweils drei Signale beobachtet. Diese Tatsache kann durch die ungehinderte Rotation der C_6F_5 -Ringe erklärt werden. Das Signal der *ortho*-Fluoratome der C_6F_5 -Gruppen (-147.1 ppm) in **(22)** ist wegen der fluktuierenden M-F Koordination zum Metallzentrum viel breiter und stärker entschirmt als im Vergleich zu anderen Signalen (F_{meta} -164.5, F_{para} -162.5 ppm).

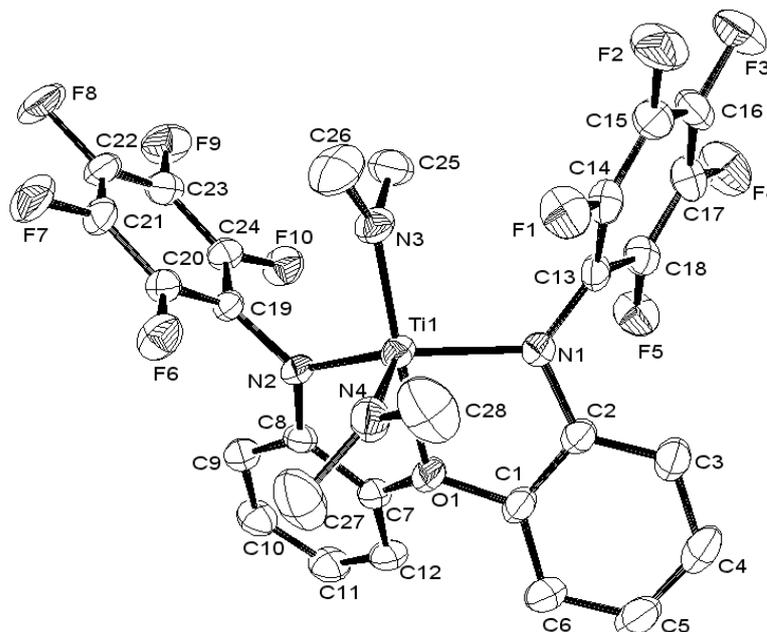
Ein ähnliches Bild wird im ^{19}F -NMR Spektrum von **(24)** beobachtet, wobei die Verschiebung der *o*-Fluoratome (-146.9 ppm) im Vergleich zu anderen Signalen noch deutlicher ist (F_{meta} -164.3, F_{para} -161.9 ppm). Im ^{19}F -NMR Spektrum von **(23)** sind alle Signale (F_{ortho} -148.1, F_{meta} -164.5, F_{para} -162.5 ppm) schmal, was auf abgeschwächte Ti-F Wechselwirkungen hindeutet. Interessant ist, dass in ^{19}F -NMR Spektren von **(25)** (F_{ortho} -151.3, F_{meta} -164.8, F_{para} -165.9 ppm) und **(27)** (F_{ortho} -154.0, F_{meta} -165.0, F_{para} -170.6 ppm) die *meta*-Signale stärker als die der *para*-Fluoratome verschoben sind. Alle Signale der Fluoratome in **(27)** sind dabei zu höherem Feld hin verschoben. Im ^{19}F -NMR Spektrum des Komplexes **(26)** erscheinen *meta*- und *para*-Fluoratome als ein überlagertes Multiplett bei -164.8 ppm. Die Signale der *ortho*-Fluoratome in **(26)** sind zu höherem Feld im Vergleich zu den anderen *ortho*-Fluoratomen in **(22)**-**(27)** hin verschoben.

In ^{13}C -NMR Spektren von **(22)**-**(27)** wurden die C-F Signale nur im Falle von **(24)** und **(27)** beobachtet. Die Feinstruktur dieser Signale ist ähnlich der Signatur von **(2)**-**(10)** (Abb. 1). Im Falle der Verbindungen **(22)**, **(23)**, **(25)** und **(26)** waren die Intensitäten der entsprechenden Signale zu gering, um sie eindeutig charakterisieren zu können. Verbindungen **(23)**, **(25)** und **(26)** wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Einkristalle von **(23)** wurden aus Pentan bei 5°C in Form gelber Prismen erhalten. Die

Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P - 1$ mit $Z = 4$. Die Molekülstruktur von **(23)** im Kristall ist in Abb. 9 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Abbildung 9: Molekülstruktur von **(23)**, eines von zwei strukturell unabhängigen Molekülen (H-Atome sind nicht dargestellt)



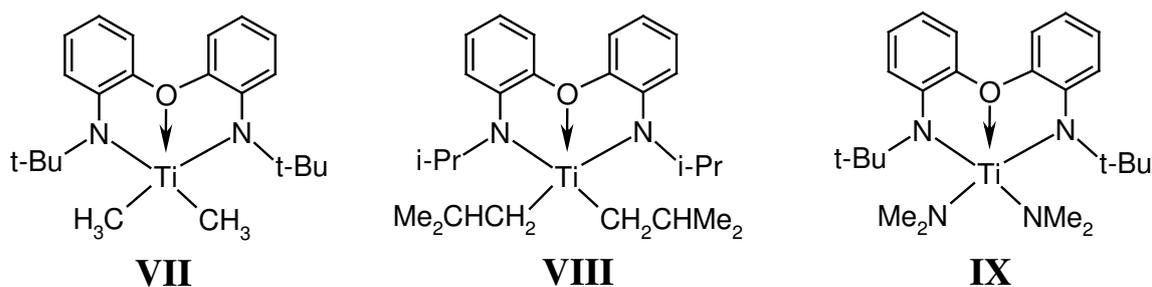
Das Metallzentrum in **(23)** ist von vier Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. O1 und eine NMe₂-Gruppe (N(3)) nehmen die axiale und die andere NMe₂-Gruppe (N(4)) gemeinsam mit N(1) und N(2) eine äquatoriale Position ein. Jeder C₆F₅-Ring in **(23)** ist senkrecht zur Ti-O-N(1) Ebene orientiert. Zwei Ti-N(C₆F₅) Bindungen Ti(1)-N(1) und Ti(1)-N(2) mit 2.042(2) Å und 2.009(2) Å sind viel länger als die Ti-NMe₂-Abstände Ti(1)-N(3) und Ti(1)-N(4) mit 1.869(2) Å und 1.866(2) Å. Dies kann durch eine schwächere σ, π -Donorfähigkeit des N(C₆F₅)-Stickstoffatoms erklärt werden.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(23)**

Bindungslängen / Å			
N(1)-Ti(1)	2.042(2)	N(4)-Ti(1)	1.866(2)
N(2)-Ti(1)	2.009(2)	O(1)-Ti(1)	2.1678(16)
N(3)-Ti(1)	1.869(2)		
Winkel / °			
N(4)-Ti(1)-N(3)	107.54(9)	N(2)-Ti(1)-O(1)	73.31(7)

N(4)-Ti(1)-N(2)	109.72(10)	N(1)-Ti(1)-O(1)	75.03(8)
N(3)-Ti(1)-N(2)	96.13(9)	C(7)-O(1)-C(1)	125.74(18)
N(4)-Ti(1)-N(1)	108.90(9)	C(7)-O(1)-Ti(1)	118.57(14)
N(3)-Ti(1)-N(1)	100.45(9)	C(1)-O(1)-Ti(1)	112.40(15)
N(2)-Ti(1)-N(1)	130.58(8)	Σ N(1) = 359.8(5)	
N(4)-Ti(1)-O(1)	93.05(8)	Σ N(2) = 359.6(5)	
N(3)-Ti(1)-O(1)	159.17(8)	Σ O(1) = 356.7(5)	

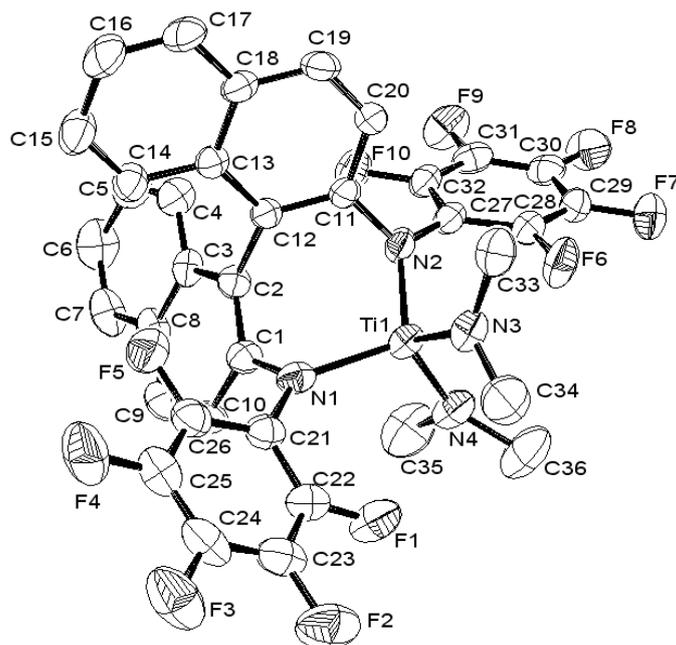
Interessant ist, dass die Ti-N Abstände mit 2.039(3) Å in der literaturbekannten Verbindung [Na(THF)₂][Ti{N(C₆F₅)₂}]₄^[64] sehr nah an den Ti-N(C₆F₅)-Bindungslängen in **(23)** liegen (2.042 und 2.009 Å). Ti-NMe₂-Abstände in **(23)** sind für Titandimethylamide typisch. Als Vergleich möge (Me₂N)₆Ti₄(μ-NPh₂)₅^[65] mit Ti-NMe₂-Bindungslängen zwischen 1.86 und 1.88 Å dienen. Die Bindung Ti-O in **(23)** liegt mit 2.1678(16) Å zwischen bekannten Längen der Ti-O Donor-Akzeptor Bindungen in ähnlichen Strukturen **VII**^[66] (2.402(4) Å) und **VIII**^[67] (2.149(3) Å):



Moleküle **VII** und **VIII** besitzen ähnliche, um die Ti-O-Bindung gefaltete Strukturen, wobei die CH₃-Gruppen in **VII** und die CH₂CHMe₂-Gruppen in **VIII** auch unterschiedliche Positionen in der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre des Titans besitzen. Interessant ist, dass in ¹H-NMR Spektren der Verbindungen **VII-IX** ebenso wie im Spektrum von **(23)** nur ein Signal von beiden Alkyl- bzw. Amidogruppen beobachtet wird^[66, 67], was auf das Gleichgewicht zwischen den Isomeren hindeutet.

Erste Versuche, Einkristalle von **(25)** zu bekommen, waren nicht erfolgreich: die Verbindung fällt als amorpher oranger Feststoff aus. Um die Kristallisation zu erleichtern wurde **(25)** als reines S-Enantiomer aus dem entsprechenden S-Enantiomer des Liganden **(8)** synthetisiert. Einkristalle des S-Enantiomeren **(25)** wurden aus Hexan-Toluol Gemisch bei 5°C in Form oranger Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P 2₁ 2₁ 2₁ mit Z=4. Die Molekülstruktur von **(25)** im Kristall ist in Abb. 10 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Abbildung 10: Molekülstruktur von **(25)** (H-Atome sind nicht dargestellt)



Das Titan-Atom in **(25)** ist von vier Stickstoffatomen umgeben und besitzt eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Alle Ti-FC Abstände sind länger als 3.0 Å und können somit nicht als Koordinationskontakte betrachtet werden.^[55] Der Diederwinkel zwischen den beiden Naphthalin-Ringebenen beträgt 71.9(3)°. Das Molekül **(25)** besitzt eine C₂-Achse, die zugleich eine Winkelhalbierende des N(3)Ti(1)N(4)-Winkels ist.

Die Ti-N(C₆F₅)-Bindungen sind mit 1.985(3) Å und 1.964(3) Å die kürzesten bekannten Abstände dieses Typs (vgl. mit [(C₆F₅)₂N]₂Ti(NMe₂)₂^[15] und **(23)**). Kurze Ti-N-Abstände sind Folge der niedrigeren Koordinationszahl des Titanatoms und des höheren Donorcharakters des Liganden in **(25)**.

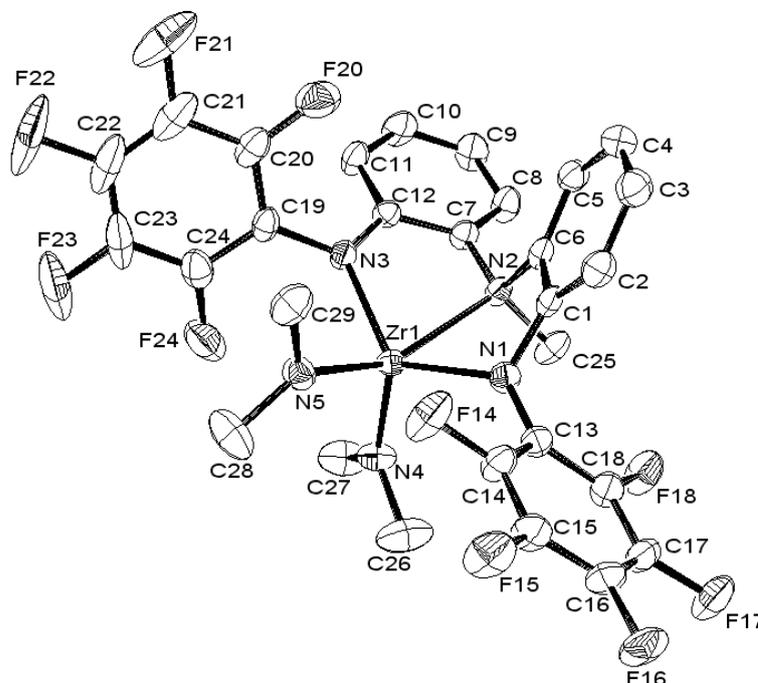
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **(25)**

Bindungslängen / Å			
N(1)-Ti(1)	1.985(3)	N(3)-Ti(1)	1.876(2)
N(2)-Ti(1)	1.964(3)	N(4)-Ti(1)	1.864(3)
Winkel / °			
N(4)-Ti(1)-N(2)	104.08(11)	N(2)-Ti(1)-N(1)	109.22(10)
N(3)-Ti(1)-N(2)	112.14(11)	N(4)-Ti(1)-N(3)	109.77(12)
N(4)-Ti(1)-N(1)	110.24(12)	Σ N(1) = 358.1(6)	
N(3)-Ti(1)-N(1)	111.17(11)	Σ N(2) = 359.1(6)	

Einkristalle von **(26)** wurden in Form farbloser Prismen aus warmem Toluol-Hexan Gemisch bei RT erhalten. **(26)** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit Z = 2. Die

Molekülstruktur von **(26)** im Kristall ist in Abb. 11 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Abbildung 11: Molekülstruktur von **(26)** (H-Atome sind nicht dargestellt)



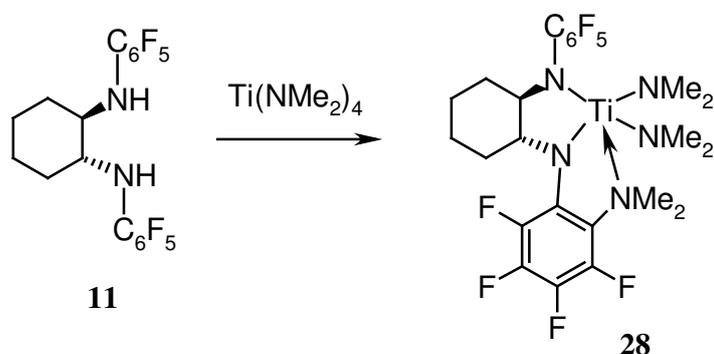
Das Zirkoniumatom in **(26)** ist von fünf Stickstoffatomen umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. **(26)** besitzt eine zu **(23)** ähnliche Konstitution, wobei **(26)** stärker um Zr-NMe Bindung gefaltet ist. In **(26)** sind die zwei Zr-N(C₆F₅) Bindungslängen Zr(1)-N(1) mit 2.1616(18) Å und Zr(1)-N(3) mit 2.1709(16) Å ebenso signifikant länger als die zwei Zr-NMe₂ Abstände Zr(1)-N(4) mit 1.9976(17) Å und Zr(1)-N(5) mit 2.0389(17) Å. Im Vergleich zu **VI**^[33] (Abb. 8) sind Zr-N(C₆F₅) Abstände in **(26)** etwa länger. Zr-NMe₂ Abstände in **(26)** besitzen für Zirkoniodimethylamide normale Werte (vgl. mit **VI**^[33]). Interessant ist, dass die dative Zr-N-Bindung Zr-HNMe₂ mit 2.481(3) Å im elektronenarmen **VI** länger als der Abstand Zr(1)-N(2) in **(26)** mit 2.4428 Å. Die kürzere Bindung kann durch höhere Lewis-Acidität des Metallzentrums in **(26)** im Vergleich zu **VI** erklärt werden. Alle Zr-F Abstände in **(26)** sind länger als 3.3 Å und können somit nicht als Kontakte betrachtet werden^[55].

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **(26)**

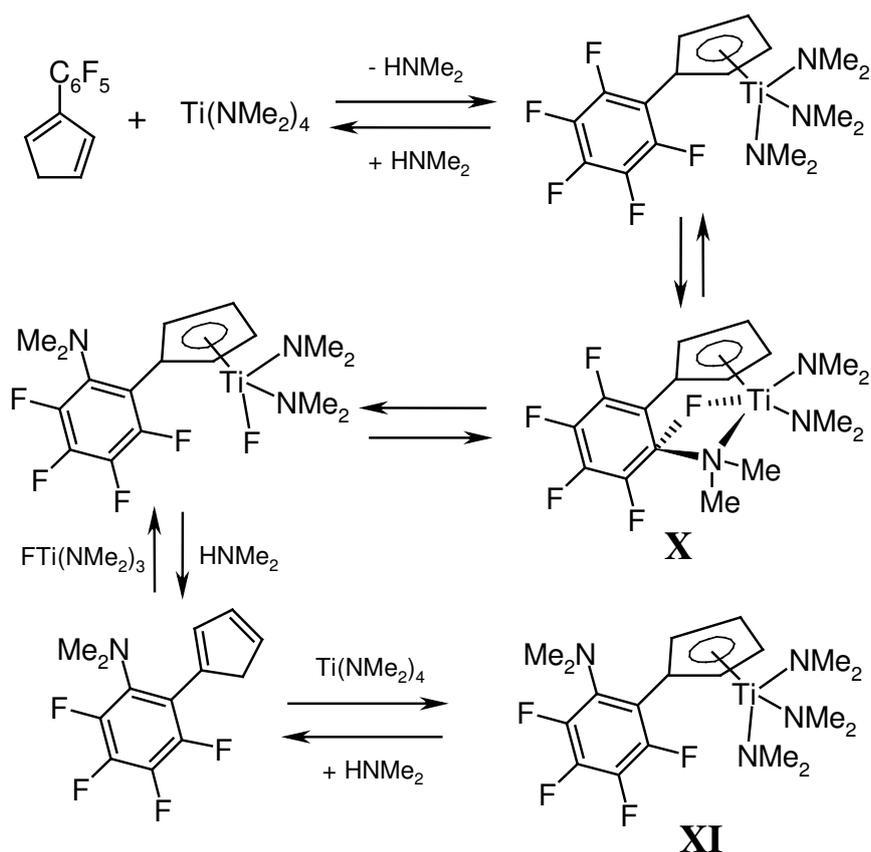
Bindungslängen / Å			
N(1)-Zr(1)	2.1616(18)	N(4)-Zr(1)	1.9976(17)
N(2)-Zr(1)	2.4424(16)	N(5)-Zr(1)	2.0389(17)
N(3)-Zr(1)	2.1709(16)		

Winkel/°			
N(4)-Zr(1)-N(5)	104.80(7)	N(3)-Zr(1)-N(2)	70.95(6)
N(4)-Zr(1)-N(1)	109.54(7)	C(7)-N(2)-C(6)	112.86(15)
N(5)-Zr(1)-N(1)	102.45(7)	C(7)-N(2)-C(25)	112.80(15)
N(4)-Zr(1)-N(3)	112.52(7)	C(6)-N(2)-C(25)	110.01(17)
N(5)-Zr(1)-N(3)	94.84(7)	C(7)-N(2)-Zr(1)	110.50(12)
N(1)-Zr(1)-N(3)	128.13(6)	C(6)-N(2)-Zr(1)	98.75(10)
N(4)-Zr(1)-N(2)	102.12(6)	C(25)-N(2)-Zr(1)	111.11(12)
N(5)-Zr(1)-N(2)	152.78(6)	Σ N(1) = 358.8(5)	
N(1)-Zr(1)-N(2)	71.77(6)	Σ N(3) = 360.0(4)	

Bei der Umsetzung von **(11)** mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ wurde ein oranger Feststoff erhalten. Die NMR-Spektren des Produktes konnten nicht eindeutig interpretiert werden, da in ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren drei Signale der NMe_2 -Gruppen beobachtet wurden. ^{19}F -NMR Spektrum der Substanz enthält acht Signale, deren integrierte Intensitäten insgesamt neun F-Atomen entsprechen. Aufgrund der ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR Spektren des Komplexes wurde vermutet, dass bei der Umsetzung eine Substitution einer C-F Bindung des C_6F_5 -Substituenten durch eine Dimethylamidogruppe stattgefunden hat. Um die Struktur der Verbindung zu klären, wurden Einkristalle aus Toluol-Hexan gezüchtet. Der Komplex kristallisiert in Form oranger Prismen. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Vermutung, dass ein *ortho*-Fluoratom durch eine NMe_2 -Gruppe im Produkt substituiert wurde:



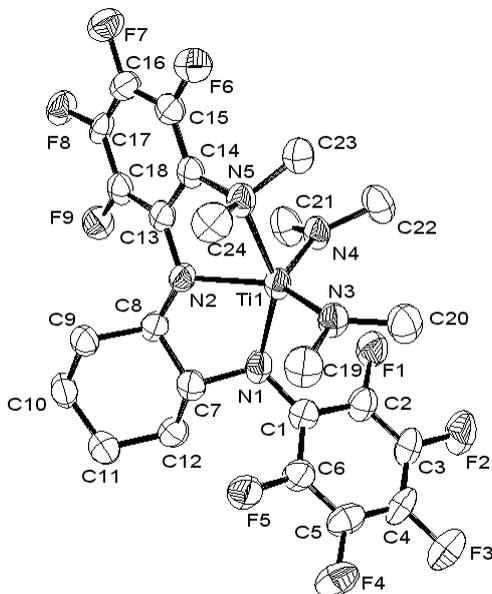
Solch eine Substitution des *o*-Fluoratoms an einer C_6F_5 -Gruppe ist für die Reaktion von CpC_6F_5 mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ bekannt^[68]. Die Autoren schlagen folgenden Mechanismus für die Substitution vor:



In der Arbeit wird postuliert, dass die Substitution über den Übergangszustand **X** zum Komplex **XI** stattfindet. Es wird allerdings nur das Produkt der Hydrolyse des Komplexes **XI** isoliert und charakterisiert. In unserem Fall könnte die Substitution nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen, wobei (**28**) dem Komplex **XI** entsprechen würde. Die ungewöhnliche C-F Substitution (S_NAr) ist äußerst selten, bei allen anderen synthetisierten Dimethylamidokomplexen wurde kein F-N-Austausch beobachtet.

(**28**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁/c mit Z = 8. Die Molekülstruktur von (**28**) im Kristall ist in Abb. 12 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Abbildung 12: Molekülstruktur von Komplex **(28)**, eins von zwei strukturell unabhängigen Molekülen (H-Atome sind nicht dargestellt)



Das Titanatom in **(28)** ist von fünf Stickstoffatomen umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Ti-N(C₆F₅) und Ti-NMe₂ Bindungslängen in **(28)** besitzen die für Titanamide gewöhnlichen Werte (vgl. mit [(C₆F₅)₂N]₂Ti(NMe₂)₂^[15] und **(23)**).

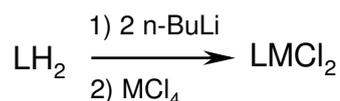
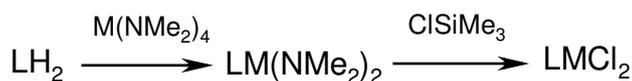
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(28)**

Bindungslängen /Å			
Ti(1)-N(5)	2.300(5)	Ti(1)-N(3)	1.886(5)
Ti(1)-N(1)	2.044(5)	Ti(1)-N(4)	1.878(4)
Ti(1)-N(2)	2.029(4)		
Winkel/°			
N(4)-Ti(1)-N(3)	115.5(2)	N(4)-Ti(1)-N(5)	96.6(2)
N(4)-Ti(1)-N(2)	107.54(19)	N(3)-Ti(1)-N(5)	94.4(2)
N(3)-Ti(1)-N(2)	136.47(19)	N(2)-Ti(1)-N(5)	74.03(18)
N(4)-Ti(1)-N(1)	106.6(2)	N(1)-Ti(1)-N(5)	147.93(18)
N(3)-Ti(1)-N(1)	95.1(2)	Σ N(1) = 350.6(12)	
N(2)-Ti(1)-N(1)	78.03(19)	Σ N(2) = 351.8(11)	

2.2.3.2 Dichlorokomplexe des Titans und Zirkoniums

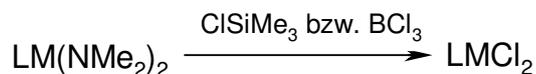
Üblicherweise werden Dichlorokomplexe der elektronenarmen Übergangsmetalle als Präkatalysatoren in Olefinpolymerisationsprozesse verwendet. Als Aktivator wird MAO eingesetzt, als Aktivspezies – Metallkationen. Letztere werden aus Dichlorokomplexen (als sogen. Prekursoren) durch Methylierung mit anschließender Abstraktion einer Methylgruppe im entstandenen Dimethylkomplex generiert. Die Vorstufen können entweder ausgehend von Dimethylamidokomplexen durch NMe₂-Cl Austausch mittels ClSiMe₃^[69, 70] bzw. BCl₃^[15] oder durch die Umsetzung eines Ligandenlithiumsalzes mit TiCl₄^[71] bzw. ZrCl₄^[72] synthetisiert werden (Abb. 13).

Abbildung 13: Synthesestrategien für Dichlorokomplexe



M = Ti, Zr L = Bisamidoligand

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese der Pentafluorphenylamido-Komplexe des Titans und Zirkoniums, die als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation getestet werden sollen. Vorläufermoleküle für die Olefinpolymerisation können ausgehend von den synthetisierten Amidokomplexen (22)-(27) hergestellt werden:

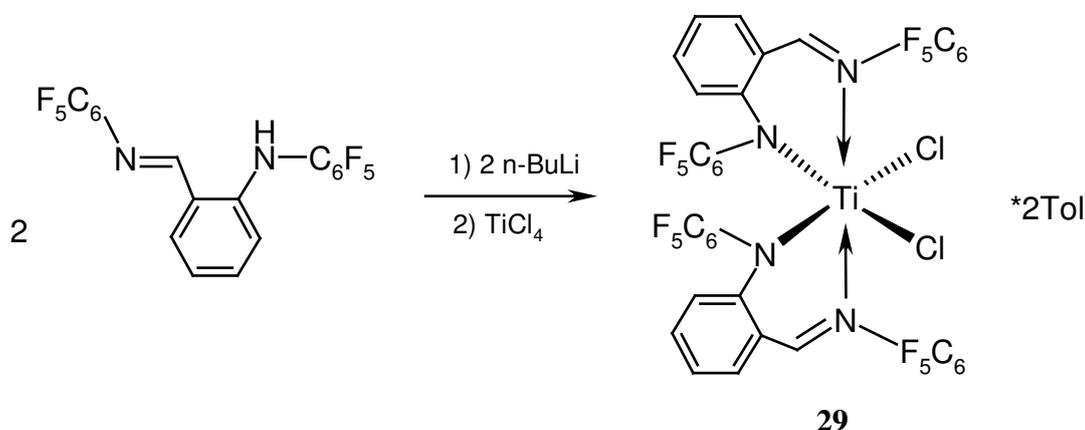


Dimethylamidokomplex (22) wurde mit BCl₃ in Toluol umgesetzt. Das ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsgemisches enthält drei Signale im Verhältnis 2:2:1, die nicht vom Edukt stammen. Nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wurde der zurückgebliebene dunkelviolette Rückstand mit heißem Hexan extrahiert. Die violette Farbe der Substanz deutet auf Ti(III)-Spezies hin. Das ¹⁹F-NMR Spektrum des Extraktes enthielt erstaunlicherweise keine Fluorsignale. Im ¹H-NMR Spektrum wurden nur Toluolsignale beobachtet. Vermutlich hat sich die Ti(IV)-Spezies infolge einer Redox-Reaktion zersetzt. Der dunkelviolette Feststoff, der

dabei entstanden ist, ist aller Wahrscheinlichkeit nach $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Tol}$. Ein weiterer Versuch, das Dichloroderivat ausgehend von **(24)** über die Reaktion mit BCl_3 herzustellen, war ebenso erfolglos. Der resultierende dunkle Feststoff zeigt keine Signale im ^{19}F -NMR Spektrum. Bei der Umsetzung des Dilithiumsalzes von **(3)** mit TiCl_4 in Toluol bei -78°C entsteht eine tiefrote Lösung. Die rote Farbe der Lösung deutet auf Ti(IV)-Spezies hin. Die Entfernung des Lösungsmittels und anschließende Extraktion des Rückstandes mit heißem Toluol führt wiederum zur Produktzersetzung.

Die Umsetzung vom **(25)** mit BCl_3 bzw. ClSiMe_3 ist nicht selektiv. Der resultierende pentanlösliche braune Feststoff enthält drei Hauptsignale im ^{19}F -NMR Spektrum im Verhältnis 2:2:1 sowie weitere Peaks mit niedrigeren Intensitäten. Die erste Umkristallisation aus Pentan lässt laut des ^{19}F -NMR Spektrums die Produktreinheit etwas steigern. Weitere Versuche, den Reinheitsgrad der Substanz zu erhöhen, waren allerdings erfolglos. Der Versuch zur Synthese des Dichlorokomplexes direkt aus dem Dilithiumsalz von **(8)** und TiCl_4 führt ebenfalls zu einem braunen Feststoff, der sich nicht durch die Kristallisation aus Pentan reinigen lässt. Aus der Umsetzung von **(26)** mit BCl_3 wurde eine gelbe, in Toluol und Dichlormethan nicht lösliche Substanz isoliert. Somit war ihre weitere NMR-Charakterisierung unmöglich.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten des Lithiumsalzes von **(14)** mit TiCl_4 führt dagegen mit guter Ausbeute zum gewünschten Komplex **(29)**:



Um die Struktur von **(29)** genauer zu untersuchen, wurden für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus warmem Toluol in Form roter Nadeln gezüchtet. **(29)** kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit $Z = 18$. Die Molekülstruktur von **(29)** im Kristall ist in Abb. 14 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Abbildung 14: Molekülstruktur von **(29)** (H-Atome sind nicht dargestellt, entsprechende Atomenpaare Xz und Xz_15 sind strukturell identisch)

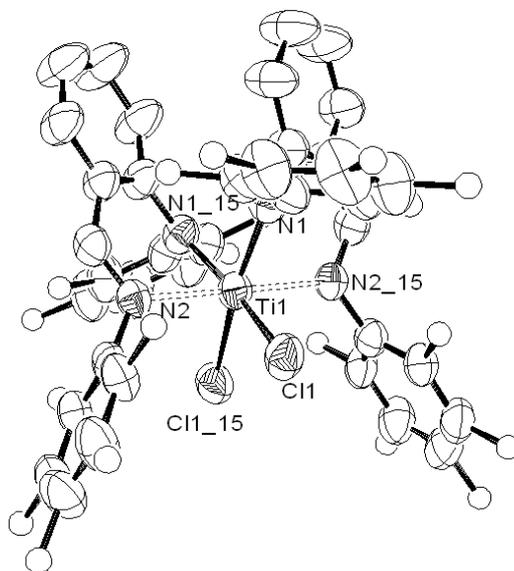


Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(29)**

Bindungslängen /Å			
Cl(1)-Ti(1)	2.3132(12)	N(2)-Ti(1)	2.185(3)
N(1)-Ti(1)	1.997(3)		
Winkel/°			
N(1)-Ti(1)-N(1_15)	88.02(18)	N(2)-Ti(1)-Cl(1)	87.12(8)
N(1)-Ti(1)-N(2_15)	82.74(11)	N(1)-Ti(1)-Cl(1_15)	169.47(8)
N(1_15)-Ti(1)-N(2_15)	96.83(11)	N(1_15)-Ti(1)-Cl(1_15)	90.39(9)
N(1)-Ti(1)-N(2)	96.82(11)	N(2_15)-Ti(1)-Cl(1_15)	87.12(8)
N(1_15)-Ti(1)-N(2)	82.73(11)	N(2)-Ti(1)-Cl(1_15)	93.30(8)
N(2_15)-Ti(1)-N(2)	179.39(19)	Cl(1)-Ti(1)-Cl(1_15)	93.03(7)
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	90.39(9)	Σ N(1) = 358.4(7)	
N(1_15)-Ti(1)-Cl(1)	169.46(8)	Σ N(2) = 359.9(7)	
N(2_15)-Ti(1)-Cl(1)	93.30(8)		

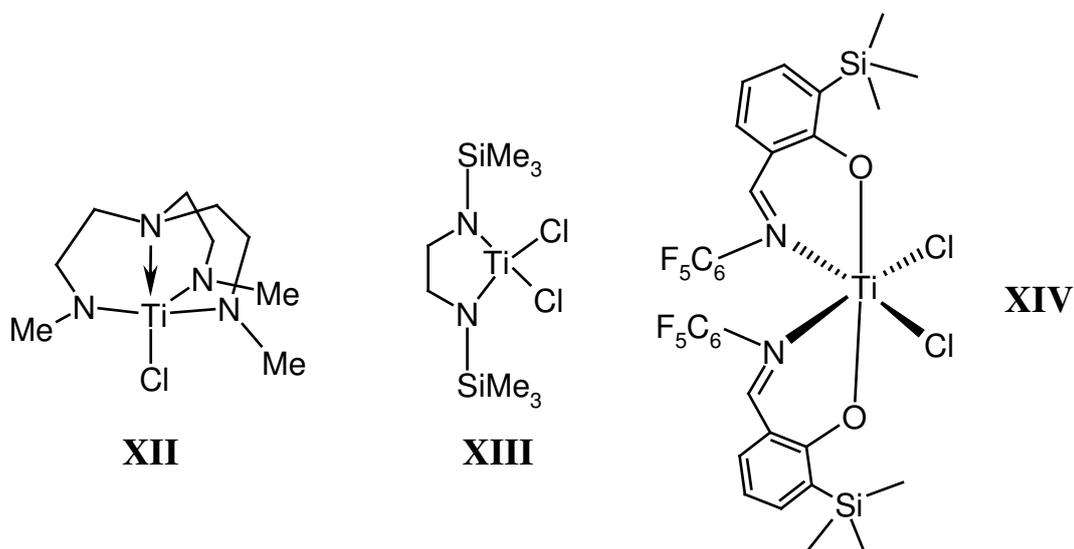
(29) besitzt im Kristall eine monomere Struktur, wobei sich für das Titanatom eine nahezu ideale oktaedrische Koordinationssphäre ergibt. Das Molekül besitzt eine C_2 -Achse, die zugleich eine Winkelhalbierende des Winkels Cl(1)-Ti(1)-Cl(1_15) ist. Zwei Chloratome in **(29)** stehen in *cis*-Positionen zu einander. Solch eine Anordnung von Chloratomen ist für *Fujita's Bis*-(phenoxyimin)titanokomplexe (sog. FI-Katalysatoren) charakteristisch^[73]. Zwei „Pseudosauerstoffeinheiten“ [-N(C₆F₅)-] in **(29)** befinden sich in *cis*-Positionen, wohingegen

zwei Sauerstoffatome in *Fujita*'s FI-Katalysatoren *trans*-Anordnung besitzen. Iminofunktionen in **(29)** sind *trans*-angeordnet, die in FI-Katalysatoren (Abb. 15, **XIV**) *cis*-orientiert sind^[73]. Die geometrischen Unterschiede zwischen **(29)** und bekannten *Bis*-(phenoxyimin)titanokomplexen können einen dramatischen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von **(29)** in der Olefinpolymerisation haben.

Alle Ti-F Abstände sind in **(29)** länger als 3.9 Å und können somit nicht als Kontakte betrachtet werden. Der Ti-N(1) Amidoabstand ist in **(29)** mit 1.997(3) Å etwas länger als 1.927(9) Å in **XII**^[74] und viel länger als 1.844(2) Å in **XIII**^[75] (Abb. 15). Der Ti-N(1) Abstand in **(29)** ist andererseits typisch für die oben beschriebenen pentafluorphenylsubstituierten Titanokomplexe (vgl. mit **(23)** und **(25)**).

Die dative Bindung des Iminostickstoffatoms Ti(1)-N(2) ist in **(29)** mit 2.185(3) Å viel kürzer als die Ti-N Bindung in **XIV**^[76] (2.268(3) Å). Diese Tatsache spricht für eine höhere Lewis-Acidität des Metallzentrums in **(29)** im Vergleich zu **XIV** und zu anderen Komplexen von *Fujita*^[77]. Der Ti(1)-Cl(1) Abstand in **(29)** ist mit 2.3132(12) Å länger als die Ti-Cl Bindungen in Titanchlorokomplexen mit elektronendonierenden Substituenten am Stickstoffatom und in *Fujita*'s Komplexen (vgl. 2.292(4) Å in **XII**^[74], 2.2603(6) Å in **XIII**^[75] und 2.245(1) Å in **XIV**^[77]).

Abbildung 15: Beispiele der literaturbekannten Titanchlorokomplexe mit Chelatliganden



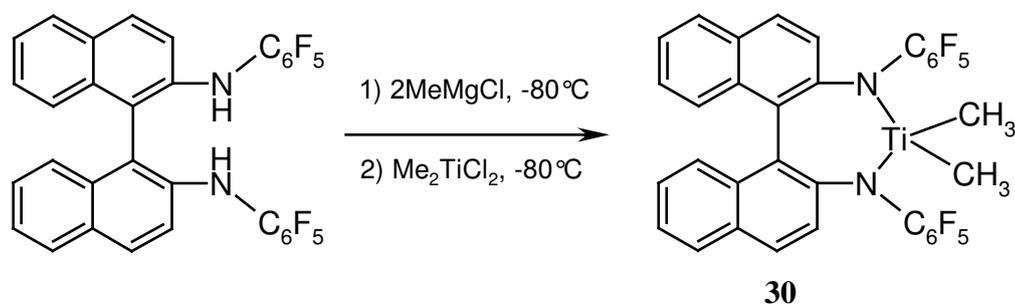
2.2.3.3 Dimethyl- und Dibenzylkomplexe des Titans und Zirkoniums

Wie oben gezeigt, war die Synthese der Dichlorotitan- bzw. Dichlorozirkonium-chelatkomplexe mit Liganden **(2)**-**(8)** aufgrund ihrer thermischen Instabilität bzw. der Reinigungsschwierigkeiten erfolglos. Für die Olefinpolymerisation werden allerdings nicht nur Dichlor- sondern auch Dialkyl- und Dibenzylkomplexe des Titans und Zirkoniums verwendet. Die Aktivspezies – Metallkationen werden in diesem Fall durch Zugabe von nicht-koordinierenden Lewis-Säuren generiert (z. B. mit MAO oder $B(C_6F_5)_3$) oder durch Methylabstraktion mit den entsprechenden Kation-Anionen Paaren erzeugt (z. B. mit $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ bzw. $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$)^[78]

Im eigenen Arbeitskreis wurde bereits gezeigt, dass eine direkte Synthese der Titanamidodimethylkomplexe aus Ligand und *in situ* generierten Me_2TiCl_2 möglich ist^[15]. Die Ligand-Lösung wird mit einem zweifachen Überschuss von MeLi bei $-70^\circ C$ versetzt. Nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung mit einer Lösung von $TiCl_4$ in Pentan bei $-70^\circ C$ versetzt, das sofort mit dem überschüssigen MeLi unter Bildung von $[Cl_2TiMe_2]$ reagiert. Dieses liefert anschließend bei der Reaktion mit dem Lithium-Amid den gewünschten Alkylkomplex.

Die oben beschriebene Methode wurde in der vorliegenden Arbeit modifiziert. Das Dilithiumsalz des Liganden wird mit der Suspension von Me_2TiCl_2 in Et_2O versetzt, die in einem anderen Kolben *in situ* generiert wird. Durch diese Vorgehensweise kann die mögliche C-F Substitution (S_NAr) am C_6F_5 -Ring mit dem überschüssigen MeLi vermieden werden. Weitere Experimente haben gezeigt, dass der Einsatz von $MeMgCl$ als Base zu höheren Ausbeuten führt.

Die Umsetzung des Magnesiumsalzes von **(8)** mit dem *in situ* generierten Me_2TiCl_2 führt zum gewünschten Komplex **(30)** mit 49 % Ausbeute:



(30) wurde als oranger Feststoff nach Kristallisation aus Pentan bei $-30^\circ C$ isoliert. Der synthetisierte Komplex weist eine hohe thermische Stabilität auf, da die Zersetzung der

Substanz beim Schmelzversuch erst bei ca. 110°C beobachtet wird. So eine hohe thermische Stabilität von **(30)** ist für andere Dimethyltitankomplexe nicht typisch.

In Lösung findet die Zersetzung der Verbindung dagegen schon bei RT statt. Die rote Lösung wird mit der Zeit braun. Der Komplex **(30)** ist extrem empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, die Substanz zersetzt sich innerhalb weniger Sekunden an der Luft.

Interessant ist, dass im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **(30)** ein Pentet bei 1.55 ppm beobachtet wird, das den Ti-CH₃-Protonen zuzuordnen ist. Die Multiplizität des Signals kann durch die F-H Spin-Spin Wechselwirkung der Ti-CH₃-Protonen mit vier *ortho*-Fluoratomen der C₆F₅-Ringe erklärt werden. Die Kopplungskonstante $J_{\text{H-F}}$ beträgt 3.51 Hz. Solche Spin-Spin Wechselwirkungen sind für pentafluorphenylsubstituierte Amidokomplexe des Zirkoniums bereits bekannt^[33]. Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 1:2:2, die den *para*- (-166.2 ppm, Triplett), *meta*-(-163.7 ppm, Triplett) und *ortho*-Fluoratomen (-146.6 ppm, Dublett) des C₆F₅-Rings zuzuordnen sind. Diese Tatsache spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse in Lösung.

Für die Olefinpolymerisationskatalyse ist es notwendig, dass der Präkatalysator nicht mit AlMe₃ bzw. anderen Aluminiumalkylen reagiert. Die Aluminiumalkyle können in der Reaktionslösung entweder als Spuren der Disproportionierung von MAO (AlMe₃) oder als „Scavenger“ (z. B. Al(*i*-Bu)₃) vorkommen. Um die Stabilität des synthetisierten Komplexes **(30)** in Gegenwart von AlMe₃ zu testen, wurde er in einem NMR-Rohr mit AlMe₃ im Verhältnis 1:4.7 in Toluol bei RT versetzt. Im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum des Gemisches wurden nur drei Signale des Komplexes **(30)** beobachtet. Nach ca. 40 h wurden keine Veränderungen im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum des Gemisches beobachtet, was für eine hohe Stabilität von **(30)** gegenüber AlMe₃ spricht.

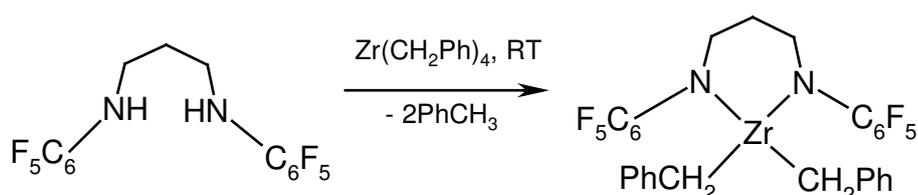
Weitere Versuche, andere Dimethyltitan- und -zirkoniumkomplexe zu synthetisieren waren nicht erfolgreich. Bei der Umsetzung des Lithiumsalzes von **(3)** mit dem *in situ* generierten Me₂TiCl₂ bei -78°C wurde ein gelber Feststoff isoliert, der sich bei Lagerung in N₂-Atmosphäre schnell braun verfärbt. Das weist auf die Instabilität des Produktes bei RT hin, was die Charakterisierung des Produktes unter unseren Bedingungen unmöglich macht. Ein identisch durchgeführter Versuch führt im Falle von **(2)** ebenso zu einem orangefarbenen Feststoff, der sich bei RT zersetzt.

Bei der Umsetzung des Liganden **(8)** mit dem *in situ* generierten Me₂ZrCl₂ wurde ein braunes Öl isoliert, dessen $^1\text{H-}$ und $^{19}\text{F-NMR}$ Spektren Signale mehrere Verbindungen enthalten. Alle Reinigungsversuche führen nicht zu einem sauberen Produkt.

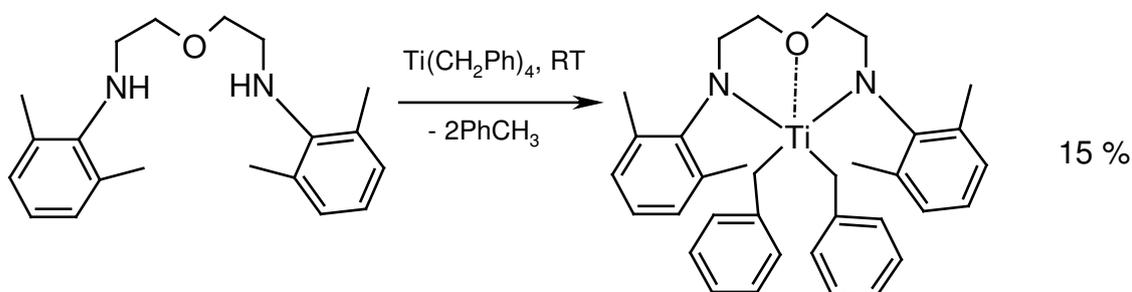
Die Versuche, den früher synthetisierten Komplex (**29**) mit einer MeMgCl-Lösung bei -78°C zu methylieren waren ebenso nicht erfolgreich. Die ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren der resultierenden Substanz waren schwer zu interpretieren. Eine direkte Synthese des Dimethylkomplexes aus dem Ligand (**14**) und Me_2TiCl_2 analog zu (**30**) führte ebenso nicht zu einem sauberen Produkt.

Nachdem die Versuche, Dimethylkomplexe zu synthetisieren zum größten Teil gescheitert sind, wurde versucht die entsprechenden Dibenzylkomplexe herzustellen. In der Olefinpolymerisation zeigen Dibenzylderivate allerdings im Vergleich zu den Dimethylanalogen eine niedrigere Aktivität. Im Gegensatz zu Dimethylkomplexen weisen die Dibenzylderivate dagegen eine hohe Stabilität auf^[79], was in unserem Fall eine entscheidende Rolle für die Existenz katalytisch aktiver Spezies spielen kann.

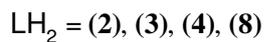
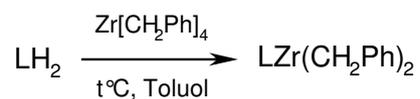
Dibenzylzirkoniumkomplexe mit unterschiedlichen Chelatliganden werden sehr häufig als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation verwendet^[80,81,78]. Für die Synthese der literaturbekannten Dibenzylkomplexe des Zirkoniums werden entsprechende Chelatliganden mit Tetrabenzylzirkonium umgesetzt^[31]:



Für die Synthese der Dibenzyltitanderivate durch die Protolyse von Tetrabenzyltitan mit Chelatliganden sind dagegen viel weniger Beispiele bekannt. Das kann an der niedrigeren thermischen Stabilität von Tetrabenzyltitan im Vergleich zu Tetrabenzylzirkonium liegen. Falls ein Chelatligand nicht sehr reaktiv ist, zersetzt sich Tetrabenzyltitan, bevor es mit dem Ligand reagiert. Trotz dieser Begrenzung sind einige Beispiele solcher Reaktionen aus der Literatur bekannt^[81]:

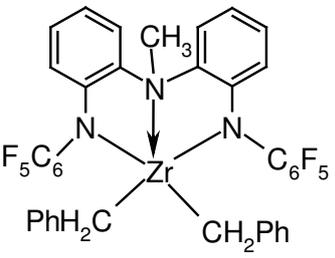
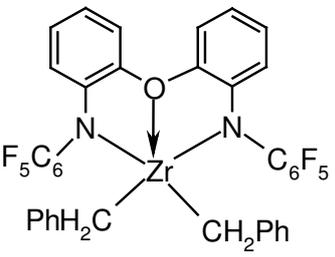
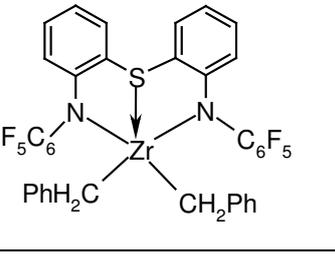
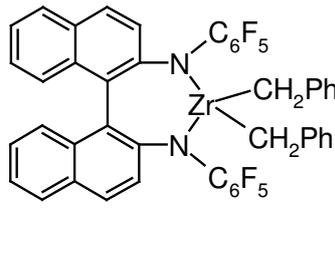


Es wurde eine Reihe von Dibenzylzirkoniumkomplexen mit Liganden (**2**), (**3**), (**4**) und (**8**) durch die Protolyse mit Tetrabenzylzirkonium synthetisiert:

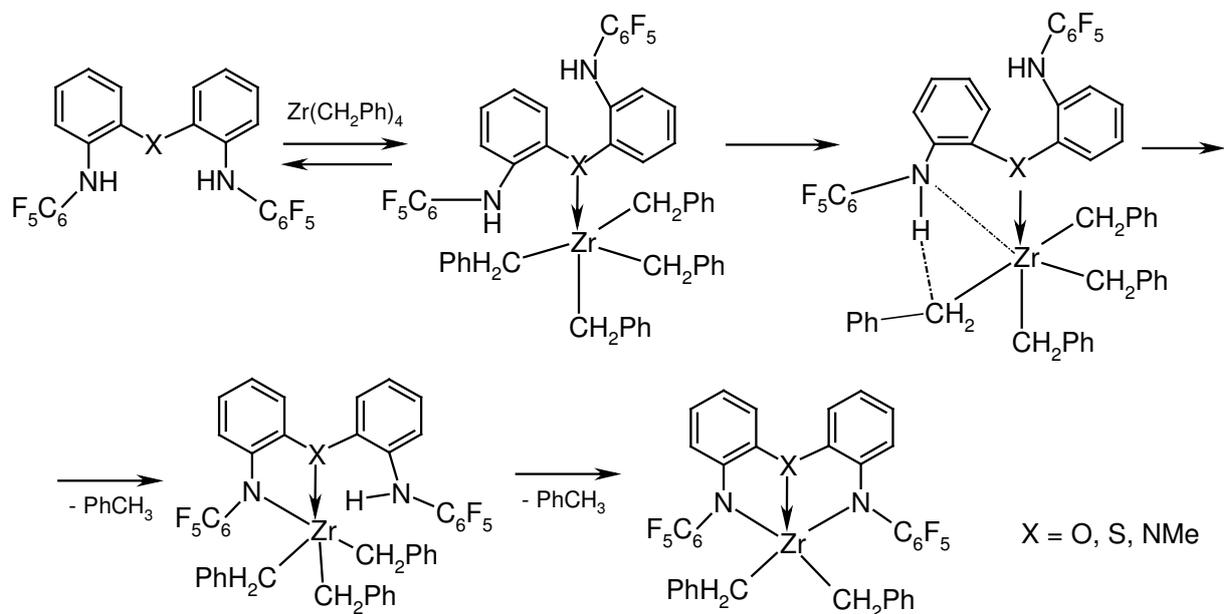


Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Reaktionen sowie ausgewählte Eigenschaften synthetisierter Verbindungen sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Neue Dibenzylamidokomplexe des Zirkoniums

Verbindung	Bezeichnung	Farbe	Ausbeute	Reaktionsbedingungen	Anzahl der CH ₂ -Signale in ¹ H- und ¹³ C-NMR Spektren bei RT
	(31)	gelb	53 %	90 h, 70°C	2
	(32)	orange	57 %	2.5 h 65°C	1
	(33)	gelb	74%	19 h 60°C	2
	(34)	gelb	28%	100h 65°C	1

Der Ablauf der Komplexbildung wurde in jedem Fall mittels ^{19}F -NMR Spektroskopie kontrolliert. Wie aus Tabelle 15 folgt, weist der Ligand **(3)** in der Protolyse-Reaktion mit dem Tetrabenzylzirkonium die höchste Reaktivität auf. Die Reaktion wurde nach 2.5 h bei 65°C vollendet. Im Falle des schwefelverbrückten Liganden **(4)** muss das Reaktionsgemisch 19 h bei 60°C ablaufen, damit die Edukte vollständig reagieren. Ligand **(2)** reagiert mit $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ erst nach 90 h. Am langsamsten reagiert der Ligand **(8)**: nach 100 h 65°C ist Reaktion noch nicht vollständig beendet, da zu diesem Zeitpunkt die Eduktsignale im ^{19}F -NMR Spektrum immer noch vorhanden sind. Weitere Erwärmung des Reaktionsgemisches führt nicht zur besseren Ausbeute, was an der begrenzten thermischen Stabilität des Tetrabenzylzirkoniums liegen könnte. Die niedrigere Aktivität des Liganden **(8)** in der oben beschriebenen Reaktion kann durch Abwesenheit des verbrückenden Donoratoms erklärt werden. Es wird vermutet, dass die Reaktion mit der Koordination des Donoratoms am Zirkoniumatom in $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ beginnt. Diese Präkoordination sollte zu einer leichteren Protolyse führen:

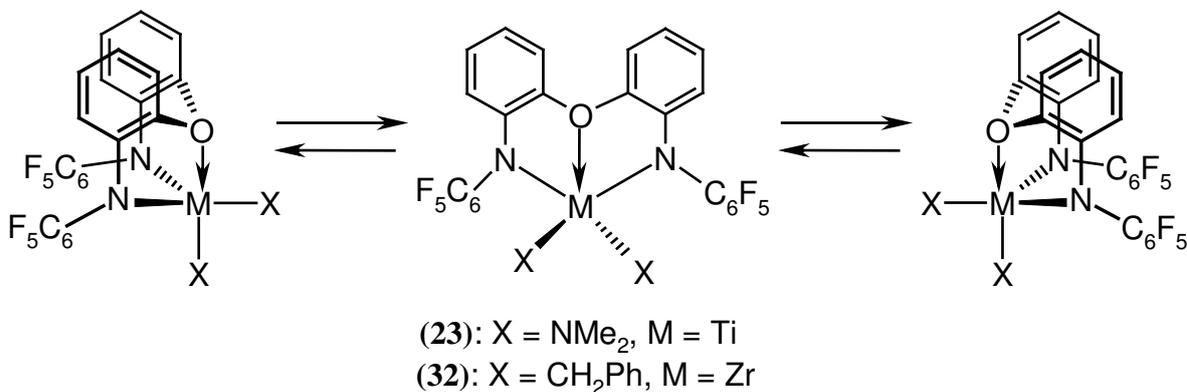


Im Vergleich zu S- und O-verbrückten Liganden findet die Reaktion mit Ligand **(2)** viel langsamer statt. Dies kann mit der stärkeren sterischen Abschirmung durch $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NMe-C}_6\text{H}_4$ -Rest im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_4\text{-X-C}_6\text{H}_4$, (X = O, S) erklärt werden.

Interessanterweise weisen die Dibenzylzirkonium-Komplexe **(31)**-**(33)** und die Dimethylamidotitan-Komplexe **(22)**-**(25)** laut ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren die gleiche Anzahl an Signalen von Alkylgruppen (CH_2 bzw. CH_3) auf. D. h. Verbindungen mit gleichen Liganden und unterschiedlichen Metallresten zeigen das gleiche Verhalten in NMR-Spektren. Bei den Verbindungen **(31)** und **(33)** werden jeweils zwei Signale der CH_2 -Gruppen in ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren beobachtet. Das spricht für eine hohe energetische Barriere zwischen den

beiden Isomeren der Dibenzylzirkoniumkomplexe **(31)** und **(33)** (Abb. 16). Beim Komplex **(32)** ist die energetische Barriere zwischen den Isomeren dagegen gering, die beiden CH₂-Gruppen sind in ¹H- und ¹³C-NMR Spektren als ein Signal zu sehen.

Abbildung 16: Der Austausch äquatorialer und axialer Positionen für X im Gleichgewicht der Isomeren



In ¹⁹F-NMR-Spektren von **(31)**-**(34)** erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 1:2:2, die den *para*-, *meta*- und *ortho*-Fluoratomen der C₆F₅-Ringe zuzuordnen sind. Die Signalanzahl spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achsen in **(31)**-**(34)**. In ¹³C-NMR Spektren von **(31)**-**(34)** es ist gelungen, die C-F Signale zu beobachten, was an der guten Löslichkeit der Verbindungen liegt. Die C-F Signale bestehen aus drei Dubletts von Multipletts mit einer sehr niedrigen Intensität und einem Triplett des *ipso*-Kohlenstoffatoms, wie in Abb. 1 dargestellt.

Im Falle der Verbindung **(33)** gelang es, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus warmem Toluol in Form oranger Nadeln zu bekommen. **(33)** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁/c mit Z = 4. Die Molekülstruktur von **(33)** im Kristall ist in Abb. 17 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Abbildung 17: Molekülstruktur von **(33)** (H-Atome sind nicht dargestellt)

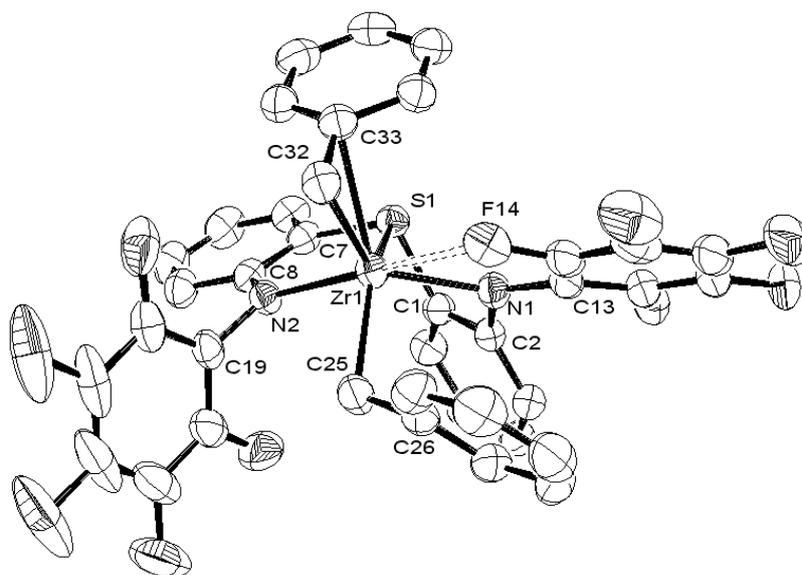


Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(33)**

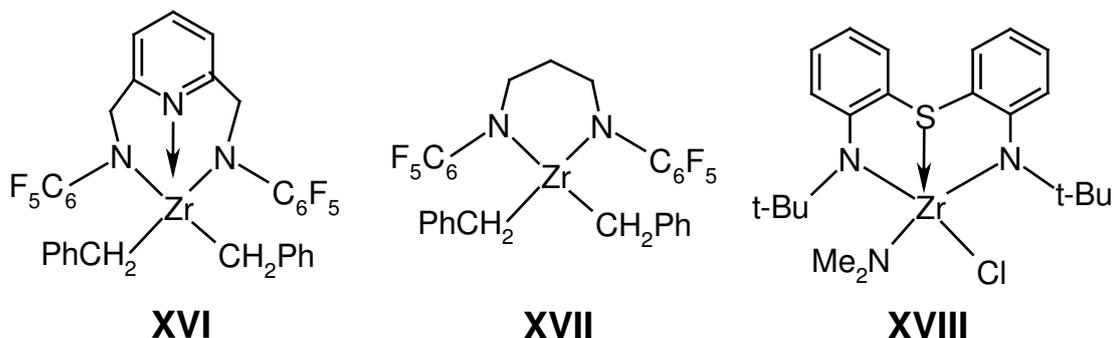
Bindungslängen /Å			
N(1)-Zr(1)	2.1695(18)	C(32)-Zr(1)	2.255(2)
N(2)-Zr(1)	2.1858(17)	C(33)-Zr(1)	2.565(2)
S(1)-Zr(1)	2.6678(6)	F(14)-Zr(1)	2.6784(14)
C(25)-Zr(1)	2.287(3)		
Winkel/°			
N(1)-Zr(1)-N(2)	128.57(7)	N(2)-Zr(1)-S(1)	73.14(5)
N(1)-Zr(1)-C(32)	128.77(8)	C(32)-Zr(1)-S(1)	119.42(7)
N(2)-Zr(1)-C(32)	100.65(8)	C(25)-Zr(1)-S(1)	136.54(8)
N(1)-Zr(1)-C(25)	95.10(9)	C(33)-Zr(1)-S(1)	85.38(6)
N(2)-Zr(1)-C(25)	86.78(8)	C(7)-S(1)-C(1)	101.98(10)
C(32)-Zr(1)-C(25)	101.69(10)	C(7)-S(1)-Zr(1)	101.62(8)
N(1)-Zr(1)-C(33)	114.53(7)	C(1)-S(1)-Zr(1)	85.90(8)
N(2)-Zr(1)-C(33)	97.51(7)	C(33)-C(32)-Zr(1)	84.36(14)
C(32)-Zr(1)-C(33)	34.59(9)	C(26)-C(25)-Zr(1)	114.78(16)
C(25)-Zr(1)-C(33)	136.21(9)	Σ N(1) = 358.1(5)	
N(1)-Zr(1)-S(1)	70.77(5)	Σ N(2) = 359.8(5)	

Das Zirkoniumatom in **(33)** ist von zwei Stickstoff-, zwei Kohlenstoff- und einem Schwefelatom umgeben und besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination. Die Atome N(1), N(2) und C(32) besitzen äquatoriale Positionen. Axial zum Zr(1) liegende Atome S(1) und C(25) sind nicht symmetrisch angeordnet, da der Winkel S(1)-Zr(1)-C(25) 136.54(8)°

beträgt. Zwei Benzylgruppen in **(33)** sind nicht äquivalent, da eine von denen η^2 - und die andere – η^1 -koordiniert ist. Der Koordinationswinkel der η^2 -koordinierten Benzylgruppe C(33)-C(32)-Zr(1) in **(33)** beträgt $84.36(14)^\circ$, was dem C-C-Zr Winkel in **XVII**^[31] mit $84.5(1)^\circ$ sehr ähnlich ist. Die unterschiedlichen Koordinationen der Benzylgruppen in **(33)** verursachen unterschiedliche Zr-C Abstände. Die Abstände Zr(1)-C(32) und Zr(1)-C(25) haben mit $2.255(2) \text{ \AA}$ und $2.287(3) \text{ \AA}$ praktisch die gleichen Werte wie die Zr-C Bindungen in **XVII**^[31] ($2.263(2) \text{ \AA}$ und $2.286(2) \text{ \AA}$), in dem die beiden Benzylgruppen auf die gleiche Art koordiniert sind.

Die Zr-N Abstände in **(33)** sind mit $2.1695(18) \text{ \AA}$ und $2.1858(17) \text{ \AA}$ typisch für die Zr-N(C₆F₅)-Bindungen in pentafluorphenylsubstituierten Zirkoniumkomplexen (vgl. mit **(26)** und **XVI**^[31], Abb. 18).

Abbildung 18: Literaturbekannte Beispiele von Zirkoniumamidokomplexen



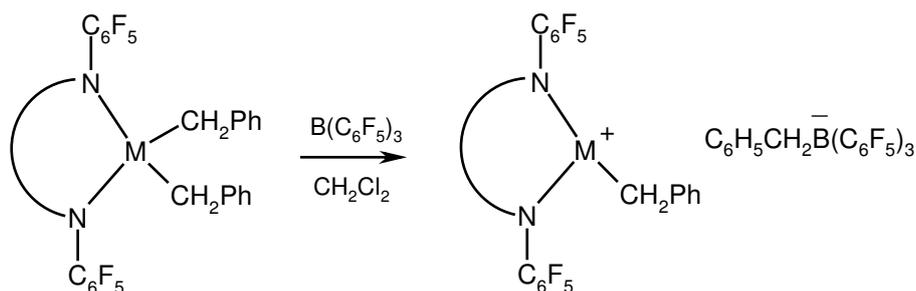
Die Koordinationsbindung Zr(1)-S(1) in **(33)** ist mit $2.6678(6) \text{ \AA}$ laut Cambridge Crystallographic Data Base die kürzeste bekannte Zr-SR₂ Bindung (vgl. mit $2.7273(10) \text{ \AA}$ in **XVIII**^[48]). Interessant ist, dass der Zr-S-Abstand in $[\text{ZrCl}_4(\text{SMe}_2)_2]$ ^[82] $2.754(3) \text{ \AA}$ beträgt, obwohl ZrCl₄ eine starke Lewisäure ist. Dies spricht aber für eine noch höhere Lewis-Acidität des Zirkoniumatoms in **(33)**. Andererseits liegt der Zr(1)-F(14) Abstand in **(33)** mit $2.6784(14) \text{ \AA}$ an der oberen Grenze der bekannten CF-Zr Kontakte ($2.416(3) - 2.70(1) \text{ \AA}$)^[55] und kann somit als eine sehr schwache Wechselwirkung betrachtet werden. So sind z. B. zwei Zr-F-Kontakte in **XVI** mit $2.404(1) \text{ \AA}$ und $2.440(1) \text{ \AA}$ viel kürzer als der Zr(1)-F(14)-Abstand in **(33)**.

Alle Versuche Dibenzyltitankomplexe aus Tetrabenzyltitan und Pentafluorophenyl-substituierten Liganden **(2)**-**(8)** zu synthetisieren waren nicht erfolgreich. So führt z. B. die Umsetzung von Tetrabenzyltitan mit dem Ligand **(3)** nicht zum gewünschten Komplex. Im ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsgemisches erscheinen auch nach 12 h Rühren bei RT nur

Edukt-Signale. Die thermische Instabilität des Tetrabenzyltitans bei $T > 20^\circ\text{C}$ verhindert Reaktionen bei höheren Temperaturen.

2.2.3.4 Aktivierung von Dimethyltitan und Dibenzylzirkoniumkomplexen mit BCF

Es ist aus der Literatur bekannt, dass manche pentafluorphenylsubstituierten Dibenzylzirkoniumkomplexe mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF) unter Bildung der bei RT stabilen Kation-Anion-Paare aktiviert werden können^[35]:



Um zu überprüfen, ob die Komplexe **(31)**-**(34)** solche Kation-Anion-Paare bei der Reaktion mit BCF bilden, wurden sie in NMR-Röhrchen mit BCF bei RT umgesetzt. Mit Hilfe der ^1H - und ^{19}F -NMR Spektroskopie wurde gezeigt, dass Komplexe **(31)**-**(34)** mit BCF aktiviert werden können. Die Signale der CH_2 -Gruppen in Dibenzylzirkoniumkomplexen vor und nach der Reaktion mit BCF sind in Tabelle 17 dargestellt.

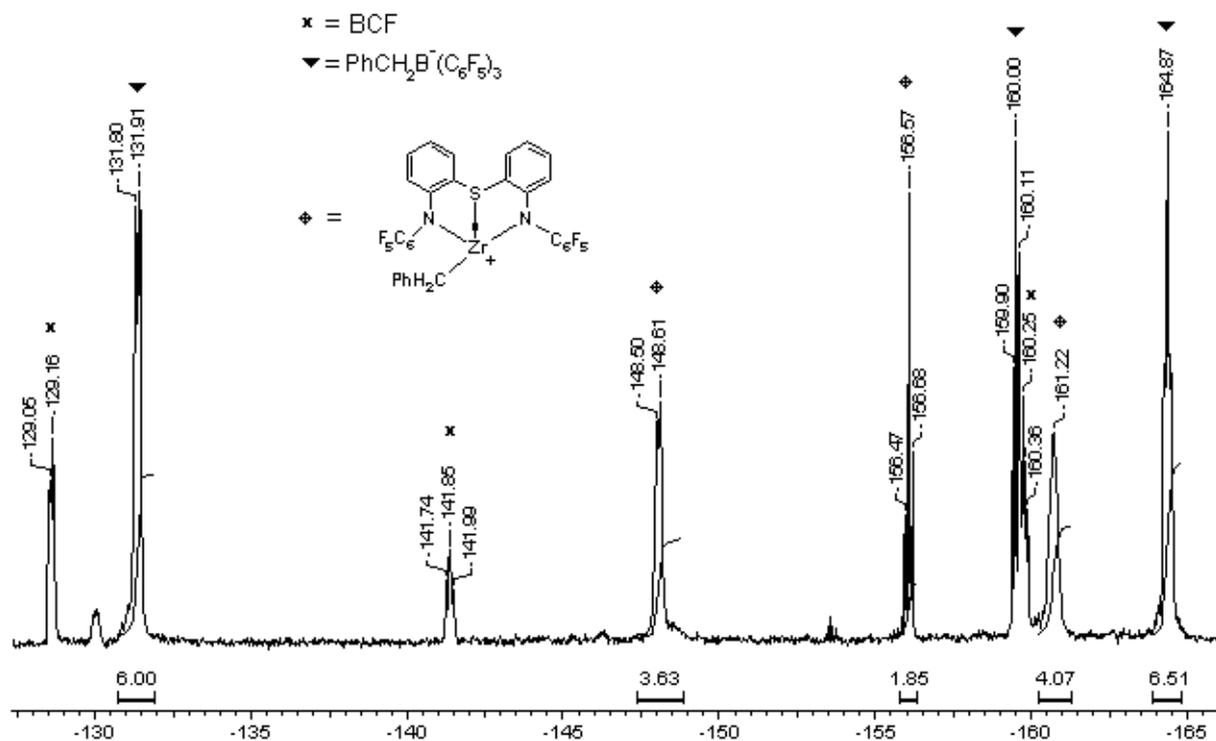
Tabelle 17: ^1H -chemische Verschiebungen der CH_2 -Signale in Komplexen **(31)**-**(34)** vor und nach der Reaktion mit BCF (s = Singulett, d = Dublett, p = Pentett, m = Multiplett, br = breites Signal).

Verbindung	vor der Reaktion mit BCF	nach der Reaktion mit BCF
(31)	2.04 (s, 2H, ZrCH_2Ph), 3.31 (p, 2H, ZrCH_2Ph , $J_{\text{H-F}}=4.25$ Hz)	1.75 (br s, 2H, BCH_2Ph) 2.85 (br m, 2H, ZrCH_2Ph)
(32)	2.28 (br s, 4H, ZrCH_2Ph)	2.08 (s, 2H, BCH_2Ph) 3.01 (br m, 2H, ZrCH_2Ph)
(33)	2.10 (s, 2H, ZrCH_2Ph) 3.44 (p, 2H, ZrCH_2Ph , $J_{\text{H-F}}=4.30$ Hz)	1.80 (s, 2H, BCH_2Ph) 3.07 (br m, 2H, ZrCH_2Ph)
(34)	2.48 (d von p, 4H, CH_2Ph , $J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 2.5$ Hz),	2.35 (br m, 2H, BCH_2Ph) 2.71 (br m, 2H, ZrCH_2Ph)

Die ^{19}F -NMR Spektren von **(31)**-**(34)** bestätigen die Bildung der Kation-Anion-Paare nach der

Reaktion mit BCF. In den Spektren werden jeweils drei Signale des Borat-Anions $\text{PhCH}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ im Verhältnis 6:6:3 und drei Signale des Komplex-Kations im Verhältnis 4:4:2 beobachtet werden. Als Beispiel ist das ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Umsetzung von **(33)** mit BCF in Abb. 19 dargestellt:

Abbildung 19 : ^{19}F -NMR Spektrum (188.2 MHz, C_6D_6 , 25°C) des Reaktionsgemisches nach der Umsetzung von **(33)** mit BCF



Eine wichtige Herausforderung für die Olefinpolymerisation mit Komplexen **(31)**-**(34)** wird in unserem Fall erreicht: die mit BCF und **(31)**-**(34)** generierten Kation-Anion-Paare sind bei RT in der Lösung stabil.

3 Decafluordiphenylamide

3.1 Kenntnisstand und Zielsetzung

Es ist bekannt, dass elektronenziehende Substituenten am Stickstoffatom die Gruppenelektronegativität des Stickstoffatoms drastisch erhöhen. Elektronenziehende Eigenschaften, eine hohe Gruppenelektronegativität und ein hoher sterischer Anspruch machen die Pentafluorophenylgruppe zu einem vielversprechenden Kandidaten für das Design neuer Lewis-Säuren. Decafluordiphenylamin (DFDPA-H) besitzt wegen der zwei Pentafluorophenylsubstituenten am Stickstoffatom eine sehr hohe N-H-Acidität (pK_s 12.6 in DMSO)^[9, 36] und somit ein hohes Potenzial als Ligand für die Herstellung neuer Lewis-Säuren. In der Gasphase weist DFDPA-H eine mit CF_3COOH vergleichbare Dissoziationskonstante auf^[83]. Decafluordiphenylamin wurde erstmals 1964 aus Pentafluoranilin und Hexafluorbenzol synthetisiert^[22, 84]. Der später vorgeschlagene Syntheseweg aus Lithium Amid und Hexafluorbenzol ist jedoch viel praktischer^[23].

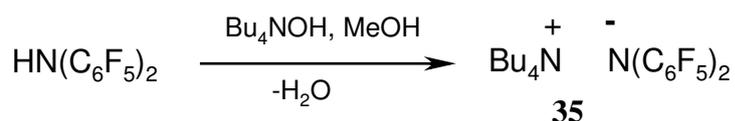
In der Literatur wurden bis heute nur wenige DFDPA-Derivate beschrieben: $Fe[N(C_6F_5)_2]_2(THF)_2$ ^[85], $Co[N(C_6F_5)_2]_2(Py)_2$ ^[85], $\{Na(THF)_2\}\{Ti[N(C_6F_5)_2]_4\}$ ^[85], $\{K(\eta^6-C_6H_5Me)_2\}\{ZrCl_2[N(C_6F_5)_2]_3\}$ ^[85], $K\{VCl[N(C_6F_5)_2]_3\}$ ^[85] und ein Neodymkomplex $(\eta^6-C_6H_5Me)Nd[N(C_6F_5)_2]_3$ ^[13]. Es sind auch Lithium-^[14], Kalium- und Magnesiumsalze^[15] von DFDPA-H bekannt. Außerdem wurden Decafluordiphenylderivate von Indium ($[(Et_2N)_2InN(C_6F_5)_2]_2$, $[Li(THF)_2][In\{N(C_6F_5)_2\}_3Cl]$ ^[86], Antimon ($(Et_2N)_2Sb[N(C_6F_5)_2]$, $Me_3Sb(Br)N(C_6F_5)_2$, $Me_3Sb[N(C_6F_5)_2]_2$, $Sb[N(C_6F_5)_2]_3$)^[86], und Aluminium ($Me_2Al[N(C_6F_5)_2]$, $MeAl[N(C_6F_5)_2]_2$ und $Al[N(C_6F_5)_2]_3$)^[15] beschrieben. Das Amid $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ wurde allerdings nur mit einer sehr geringen Ausbeute synthetisiert. Die Anwendung von $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ als Lewissäure wurde in der Arbeit^[15] nicht untersucht.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war Synthese neuer Lewis-Säuren auf DFDPA-Basis und Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften sowie möglicher Anwendung als Aktivatoren in der homogenen Olefinpolymerisation.

3.2 Diskussion der Ergebnisse

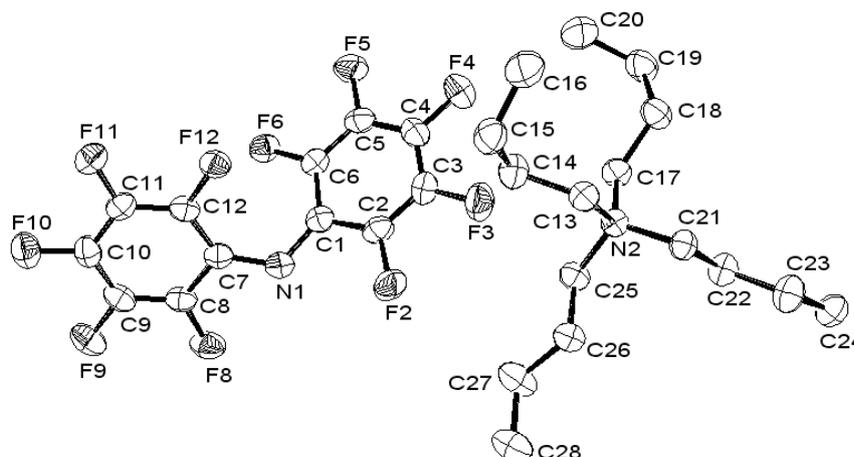
Wie oben besprochen wurde, sind die Lithiumderivate von DFDPA-H bekannt. Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Lithiumderivate ergeben dimere Strukturen $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ und $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{THF})_2]$ ^[14]. Die Lithiumatome in den Verbindungen sind über die Stickstoffatome der DFDPA-Reste koordiniert, was die Struktur des DFDPA-Anions beeinflussen kann.

Es schien interessant, das DFDPA-Anion als nicht-koordiniertes Kation-Anion Paar zu erhalten und die Struktur des „freien“ DFDPA-Anions zu untersuchen. Eines der bekannten nicht-koordinierenden Kationen ist das Tetrabutylammonium-Ion. Die Umsetzung von DFDPA-H mit Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol bei RT führt zum gewünschten Salz mit guter Ausbeute:



Durch Kristallisation aus Diethylether lassen sich Einkristalle von **(35)** in Form weißer Nadeln gewinnen. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 mit $Z = 2$. Die Molekülstruktur von **(35)** im Kristall ist in Abb. 20 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Abbildung 20: Molekülstruktur von Tetrabutylammonium Decafluordiphenylamid **(35)** (H-Atome sind nicht dargestellt).



Die Struktur des DFDPA-Anions in **(35)** weist allerdings keine wesentlichen Unterschiede zu der in $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ und $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{THF})_2]$ ^[14] auf. Der Winkel C(1)-N(1)-C(7) in **(35)** ist mit $122.01(16)^\circ$ dem Wert in $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{THF})_2]$ mit $119.0(3)^\circ$ sehr ähnlich und etwas größer als der entsprechende Winkel in $[\text{DFDPA}_2\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ mit $115.9(4)^\circ$ ^[14]. Ähnliche Geometrie der Stickstoffatome besitzen auch Onium-di(arensulfonyl)amide $\text{Ar}(\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{N}^+\text{R}_4$, in denen entsprechende S-N-S`-Winkel $121\text{-}123^\circ$ betragen^[87].

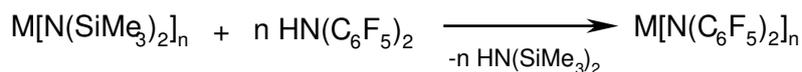
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel ($^\circ$) in **(35)**

Bindungslängen / Å			
C(1)-N(1)	1.362(2)	C(17)-N(2)	1.526(2)
C(7)-N(1)	1.364(2)	C(21)-N(2)	1.516(2)
C(13)-N(2)	1.525(2)	C(21)-N(2)	1.516(2)
Winkel/ $^\circ$			
C(1)-N(1)-C(7)	122.01(16)	C(25)-N(2)-C(17)	105.93(13)
C(25)-N(2)-C(21)	111.66(14)	C(21)-N(2)-C(17)	110.95(14)
C(25)-N(2)-C(13)	110.91(13)	C(13)-N(2)-C(17)	111.39(14)
C(21)-N(2)-C(13)	106.10(12)		

Wie von *J. G. Watkin* und Mitarbeitern gezeigt wurde, reagieren Übergangsmetallchloride mit Natrium- und Kaliumsalzen des Decafluordiphenylamins zu anionischen Komplexen^[85]:



Der Cl-N- Austausch funktioniert im Falle der Hauptgruppenelemente nicht immer einwandfrei. Als mögliche Alternative für die Herstellung homoleptischer neutraler Decafluordiphenylamide der Hauptgruppenelemente bietet sich die Umaminierungsreaktion an Trimethylsilylamiden $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_n$ an:

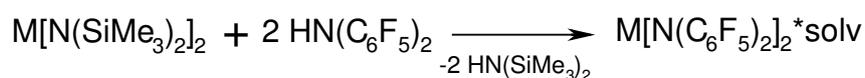


Eine analoge Umsetzung wurde bereits von *K. Dehnicke* und Mitarbeitern^[88] zur Herstellung von Zink *Bis*-(diphenylamid) aus $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und Ph_2NH verwendet. Der entscheidende Vorteil dieser Methode liegt in der niedrigen Lewis-Basizität des abstrahierenden Amins

HN(SiMe₃)₂. Die schwachen elektronendonierenden Eigenschaften des Hexamethyldisilazans erschweren die Bildung der Donor-Akzeptor Addukte mit den entstehenden Lewis-Säuren M[N(C₆F₅)₂]_n. Trimethylsilylamide der Hauptgruppenelemente M[N(SiMe₃)₂]_n können leicht aus LiN(SiMe₃)₂ und MCl_n synthetisiert werden^[89].

Die Reaktionen von Zn[N(SiMe₃)₂]₂, Pb[N(SiMe₃)₂]₂ und Sn[N(SiMe₃)₂]₂ mit DFDPA-H in Toluol bei -40 °C führen zu den entsprechenden Zink- Blei- und Zinn Bis-decafluordiphenylamiden (Abb. 21).

Abbildung 21: Umsetzungen von M[N(SiMe₃)₂]₂, M = Pb, Sn, Zn mit DFDPA-H



(36) M=Pb, solv=Toluol

(37) M=Pb, solv=2 Toluol

(38) M=Sn, kein Lösungsmittel

(39) M=Zn, solv=HN(SiMe₃)₂

Bei der Umsetzung von Pb[N(SiMe₃)₂]₂ mit zwei Äquivalenten DFDPA-H wurden nach Entfernung des Lösungsmittels und Kristallisation aus Toluol-Hexan gelbe Prismen erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. ¹H-, ¹³C-NMR Spektren sowie C, H, N-Analyse zeigen, dass es sich um ein 1:1 Toluol-Addukt handelt. Toluol wurde im ¹H-NMR Spektrum von **(36)** selbst nach mehreren Stunden Trocknung bei 10⁻³ bar beobachtet, was auf eine starke Pb-Toluol Wechselwirkung hinweist. Im ¹⁹F-NMR Spektrum von **(36)** erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 2:2:1, die den *ortho*-(-153.7 ppm, Dublett), *meta*-(-163.9 ppm, Triplett) und *para*-Fluoratomen (-167.2 ppm, Triplett) der C₆F₅-Ringe zuzuordnen sind. Die Aufspaltung der Fluorsignale spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse.

Um die Struktur von **(36)** genauer zu untersuchen, wurden seine Einkristalle der Röntgenstrukturanalyse unterzogen. **(36)** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P 2₁ 2₁ 2₁ mit Z=4. Die Molekülstruktur von **(36)** ist in Abb. 22 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Abbildung 22: Molekülstruktur von $[\text{Pb}(\text{DFDPA})_2(\text{Tol})]$ (**36**)

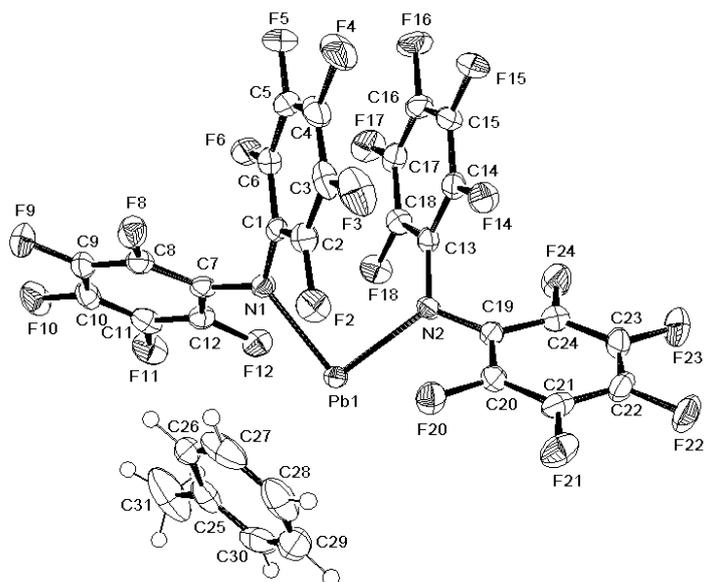
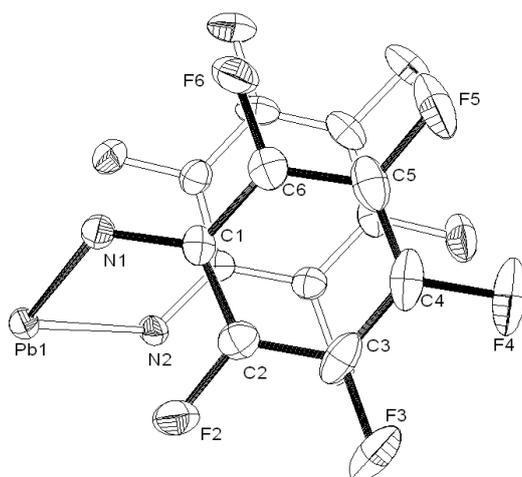


Abbildung 22a: Orthogonale Projektion (zu C1-C5-C3-Ebene) von zwei C_6F_5 -Ringen in (**36**)



Das Pb-Atom in (**36**) ist zweifach von 2 N-Atomen koordiniert, wobei der N(1)-Pb(1)-N(2)-Winkel $90.84(9)^\circ$ beträgt (vgl. mit $103.6(7)^\circ$ in $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, Tab 21a). Die Pb-N-Abstände sind in (**36**) mit $2.277(2)$ und $2.287(2)$ Å wesentlich länger als die entsprechenden Abstände in $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($2.260(18)$ und $2.222(19)$ Å, Tab. 21a). Übersichtsarbeit^[55] zeigt, dass der Pb(1)-F(12)-Abstand in (**36**) mit $2.8879(15)$ Å deutlich kürzer als die meisten literaturbekannten Pb-FC Kontakte (Pb-FC Abstände liegen zwischen $2.761(2)$ und $3.251(4)$ Å) ist. Wie in der Abb. 22 dargestellt, ist ein Toluol-Molekül am Bleiatom koordiniert. Die Fähigkeit, Aromaten mit elektronendonierenden Eigenschaften zu koordinieren, ist für Blei(II)-

Verbindungen bekannt^[90]. Die meisten literaturbekanntesten Blei(II)-Derivate, die Elektronendichte aromatischer π -Systeme akzeptieren können, sind salzartige Verbindungen des Typs $[\pi\text{-Ar}\cdot\text{Pb}(\text{MCl}_4)_2]$ ($\text{M} = \text{Al}^{[91, 92]}, \text{Ga}^{[93]}$), in denen das Bleikation als Koordinationszentrum für das aromatische Molekül dient. Es ist allerdings auch bekannt, dass die neutralen Pb(II)-Derivate mit elektronenziehenden Substituenten am Bleiatom ebenso Aromaten koordinieren können, wie z. B. in Verbindung $[(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Pb}(\text{SeR}_f)_2]_2$, $\text{R}_f=2,4,6\text{-}(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[94]. Die Pb-C Abstände in $[\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ^[91] liegen zwischen 3.08(4) und 3.13(4) Å und der Pb-(C₆H₆)Zentroid Abstand beträgt 2.77(4) Å. Die Pb-C Bindungslängen in **(36)** variieren zwischen 3.164(5) und 3.537(4) Å und Pb(1)-(C₆H₅CH₃)Zentroid Abstand beträgt 3.072(5) Å (Tab. 19). Interessant ist, dass drei Abstände Pb(1)-C(26), Pb(1)-C(27) und Pb(1)-C(28) in **(36)** wesentlich kürzer als die anderen Pb-C Abstände sind (Tab. 19), was auf eine η^3 -Koordination des Toluol-Moleküls hindeutet.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **(36)**

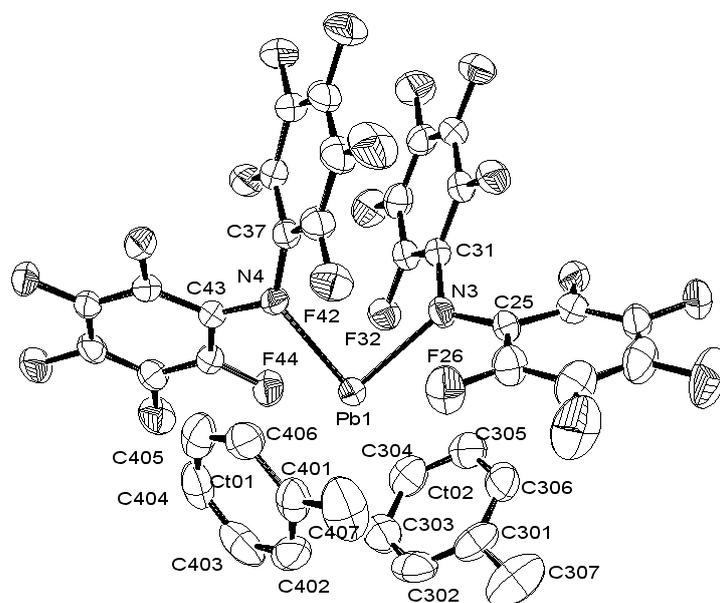
Bindungslängen /Å			
N(1)-Pb(1)	2.287(2)	Pb(1)-C(27)	3.164(5)
N(2)-Pb(1)	2.277(2)	Pb(1)-C(28)	3.264(4)
Pb(1)-F(12)	2.8879(15)	Pb(1)-C(29)	3.467(4)
Pb(1)-C(25)	3.467(3)	Pb(1)-C(30)	3.537(4)
Pb(1)-C(26)	3.267(3)	Ct01-Pb(1)	3.072(5)
Winkel/°			
N(2)-Pb(1)-N(1)	90.84(9)	C(19)-N(2)-Pb(1)	120.87(15)
C(7)-N(1)-C(1)	118.6(2)	Ct01-Pb(1)-N(1)	101.3(3)
C(7)-N(1)-Pb(1)	119.55(16)	Ct01-Pb(1)-N(2)	149.9(3)
C(1)-N(1)-Pb(1)	121.68(18)	Σ N(1) = 359.8(6)	
C(13)-N(2)-C(19)	116.5(2)	Σ N(2) = 360.0(6)	
C(13)-N(2)-Pb(1)	122.66(18)	Ct01 = (C ₆ H ₅ CH ₃)-Zentroid	

Zwei Pentafluorphenylringe sind in **(36)** coplanar, jedoch nicht deckungsgleich zueinander angeordnet (Abb. 22a). Eine genauere Beschreibung dieser Wechselwirkungen befindet sich in Kapitel 3.2.1.

Bei der Kristallisation von **(36)** aus Toluol bei -30°C entstehen gelbe Plättchen, die die gleichen NMR-Spektren wie **(36)** haben. Laut C,H,N-Analyse enthalten diese Kristalle jedoch mehr Toluol. Bei der Trocknung im Vakuum zersetzen sich die Kristalle. Die von den gelben Plättchen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse offenbart, dass es sich um eine andere Verbindung mit zwei koordinierten Toluol-Molekülen $[\text{Pb}\{(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(\text{Tol})_2\}]$ (**(37)**) handelt.

(37) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von (37) ist in Abb. 23 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 20 zusammengefasst. (37) besitzt eine monomere Struktur im Kristall und existiert in zwei kristallographisch unabhängigen Formen (siehe Anhang), die sich dennoch nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die Struktur des Pb(DFDPA)-Restes in (37) ist derer von (36) sehr ähnlich.

Abbildung 23: Molekülstruktur von $[\text{Pb}\{(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(\text{Tol})_2\}]$ (37), eines von zwei strukturell unabhängigen Molekülen (H-Atome und ein solvatiertes Toluol-Molekül sind nicht dargestellt)



Das Pb(1)-Atom liegt in (37) ebenfalls in einer Ecke des von Pb(1), N(3) und N(4)-Atomen gebildeten Dreiecks, wobei der N(3)-Pb(1)-N(4)-Winkel $88.51(10)^\circ$ beträgt (vgl. mit (36) und $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, siehe Tab. 21a). Interessant ist, dass die Abstände Pb(1)-N(3) mit $2.290(3) \text{ \AA}$ und Pb(1)-N(4) mit $2.300(3) \text{ \AA}$ in (37) länger als die entsprechenden Bindungen Pb(1)-N(2) ($2.277(2) \text{ \AA}$) und Pb(1)-N(1) ($2.287(2) \text{ \AA}$) in (36) sind (vgl. auch mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, Tab 21a). Die Pb-F Abstände Pb(1)-F(26) können mit $2.822(3) \text{ \AA}$ und Pb(1)-F(44) mit $2.915(2) \text{ \AA}$ als kurze Koordinationskontakte betrachtet werden^[55] (vgl. mit (36)). Zwei C_6F_5 -Ringe sind in (37) coplanar zueinander angeordnet und weisen ebenfalls partielles „ π - π stacking“ auf (siehe Kapitel 3.2.1). Im Gegensatz zu (36) sind in (37) zwei Toluol-Moleküle am Metallzentrum koordiniert. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Pb(II)-Verbindungen auch zwei Aromaten koordinieren können, wie es z. B. in $[(o\text{-Xyl})_2\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2]$ ^[92] ($o\text{-Xyl}=o\text{-Xylol}$) der Fall ist. Die Pb-C Abstände in $[(o\text{-Xyl})_2\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2]$ liegen zwischen $3.067(5)$ und $3.291(6) \text{ \AA}$. Der Pb-($o\text{-Xyl}$)Zentroid Abstand beträgt $2.874(3) \text{ \AA}$, was wesentlich kürzer als die entsprechenden

Abstände in **(36)** und **(37)** ist. Die Wechselwirkungsdistanz spricht für eine stärkere Pb-(π -Ar) Wechselwirkung in $[(o\text{-Xyl})_2\text{Pb}(\text{AlCl}_4)_2]^{[92]}$ im Vergleich zu $[\text{Pb}(\text{DFDPA})_2(\text{Tol})_x]$ ($x=1$ **(36)**, $x=2$ **(37)**). Die Pb-Zentroid-Abstände sind in **(37)** mit 3.250(5) Å und 3.211(5) Å ebenso länger als der entsprechende Pb-Zentroid-Abstand in **(36)** mit 3.072(5) Å. Man kann jedes koordiniertes Toluol-Molekül in **(37)** als η^2 -gebunden betrachten, da jeweils zwei Pb-C Abstände in jedem Toluol-Molekül kürzer als die anderen Pb-C Bindungen sind.

Die Umsetzung von $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit zwei Äquivalenten DFDPA-H in Gegenwart von C_6Me_6 und Toluol führt zu einem gelben kristallinen Stoff. Die ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren sowie Elementaranalyse des Produktes haben ergeben, dass es sich um Verbindung **(36)** handelt. Die Tatsache, dass das während der Reaktion entstehende Amid **(36)** kein Addukt mit einem stärkeren π -Donor (C_6Me_6) bildet, kann an der sterischen Wechselwirkung der C_6Me_6 -Methylgruppen mit C_6F_5 -Substituenten in $\text{Pb}(\text{DFDPA})_2$ liegen.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(37)**

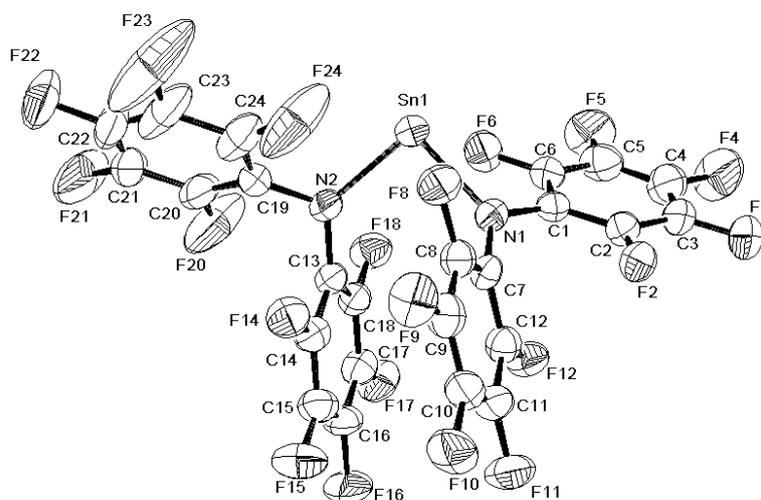
Bindungslängen /Å			
N(3)-Pb(1)	2.290(3)	Ct02-Pb(1)	3.250(5)
N(4)-Pb(1)	2.300(3)	Pb(1)-C(401)	3.544(4)
Pb(1)-F(26)	2.822(3)	Pb(1)-C(402)	3.641(5)
Pb(1)-F(44)	2.915(2)	Pb(1)-C(403)	3.595(5)
Pb(1)-C(301)	3.751(5)	Pb(1)-C(404)	3.448(5)
Pb(1)-C(302)	3.735(5)	Pb(1)-C(405)	3.346(4)
Pb(1)-C(303)	3.523(4)	Pb(1)-C(406)	3.371(4)
Pb(1)-C(304)	3.289(5)	Ct01-Pb(1)	3.211(5)
Pb(1)-C(305)	3.308(5)	Ct02, Ct01-Zentroide der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -Ringe	
Pb(1)-C(306)	3.543(4)		
Winkel/°			
N(3)-Pb(1)-N(4)	88.51(10)	Ct02-Pb(1)-N(3)	93.4(3)
C(31)-N(3)-C(25)	117.7(3)	Ct02-Pb(1)-N(4)	147.5(3)
C(31)-N(3)-Pb(1)	122.8(2)	Ct01-Pb(1)-N(3)	148.6(3)
C(25)-N(3)-Pb(1)	119.4(2)	Ct01-Pb(1)-N(4)	95.4(3)
C(43)-N(4)-C(37)	118.9(3)	Ct01-Pb(1)- Ct02	99.5(3)
C(43)-N(4)-Pb(1)	118.5(2)	Σ N(3) =359.9(7)	
C(37)-N(4)-Pb(1)	122.4(2)	Σ N(4) =359.8(7)	

Die Umsetzung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit zwei Äquivalenten DFDPA-H führt zu einem gelben pentanlöslichen Feststoff. ^{19}F - und ^{13}C -NMR Spektren sowie die Elementaranalyse des

Produktes bestätigen, dass es sich um $\text{Sn}(\text{DFDPA})_2$ (**38**) handelt. Interessant ist, dass (**38**) im Gegensatz zu (**36**) und (**37**) keine koordinierten Lösungsmittel-Moleküle enthält. Im ^{19}F -NMR Spektrum von (**38**) erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 2:2:1, die den *ortho*- (-151.3 ppm, Dublett), *meta*- (-162.8 ppm, Triplett) und *para*-Fluoratomen (-163.3 ppm, Triplett) der C_6F_5 -Ringe zuzuordnen sind. Die Signalaufspaltung spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse. Interessant ist, dass Signale der *ortho*-Fluoratome zwei Satellitensignale kleinerer Intensität haben, die wegen der Sn-F Spin-Spin Wechselwirkung mit der Kopplungskonstante $J_{\text{F-Sn}} = 117.57$ Hz erscheinen.

Um die Struktur von (**38**) genauer zu untersuchen, wurden Einkristalle aus Pentan-Toluol bei -30° gezüchtet. (**38**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von (**38**) ist in Abb. 24 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst. (**38**) besitzt eine monomere Struktur im Kristall und existiert in zwei kristallographisch unabhängigen Formen (siehe Anhang), die sich aber nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Abbildung 24: Molekülstruktur von $[\text{Sn}\{(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2\}]$ (**38**), eines von zwei strukturell unabhängigen Molekülen



Das Sn(1)-Atom liegt in (**38**) ebenfalls in einer Ecke des von Sn(1), N(1) und N(2)-Atomen gebildeten Dreiecks, wobei der N(1)-Sn(1)-N(2)-Winkel $92.03(13)^\circ$ beträgt (vgl. mit (**36**), $90.84(9)^\circ$ und (**37**), $88.51(10)^\circ$, Tab. 21a). Die Sn-N Bindungen sind mit 2.146(3) und 2.099(4) Å etwas länger als die Sn-N Abstände im homoleptischen Zinn-Amid $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 2.096(1) und 2.088(6) Å (siehe auch Tab. 21a). Zwei von vier C_6F_5 -Ringen sind in (**38**) coplanar zueinander angeordnet und weisen ebenfalls partielles „ π - π stacking“ (vgl. mit (**36**) und (**37**)). Die coplanar orientierten C_6F_5 -Ringe besitzen eine parallel-verschobene Anordnung

(siehe Kapitel 3.2.1). Zwei Sn-F Abstände Sn(1)-F(8) mit 2.785(3) Å und Sn(1)-F(6) mit 2.744(3) Å können als kurze Sn-F Kontakte betrachtet werden. Die literaturbekannten Sn-FC Kontakte liegen zwischen 2.655 und 3.288 Å^[55]. Der dritte Sn(1)-F(24) Kontakt ist mit 3.092(5) Å wesentlich schwächer. Andere Sn-F Abstände sind länger als 3.4 Å.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(38)**

Bindungslängen / Å			
N(1)-Sn(1)	2.146(3)	Sn(1)-F(6)	2.744(3)
N(2)-Sn(1)	2.099(4)	Sn(1)-F(24)	3.092(5)
Sn(1)-F(8)	2.785(3)		
Winkel/°			
N(2)-Sn(1)-N(1)	92.03(13)	C(13)-N(2)-C(19)	115.8(4)
C(1)-N(1)-Sn(1)	118.4(3)	C(13)-N(2)-Sn(1)	126.0(2)
C(1)-N(1)-C(7)	121.1(3)	Σ N(1) = 358.8(9)	
C(7)-N(1)-Sn(1)	119.3(3)	Σ N(2) = 360.0(9)	
C(19)-N(2)-Sn(1)	118.2(3)		

Obwohl die Kristallisation von **(38)** aus Toluol-Pentan-Gemisch erfolgte, sind keine Toluol-Moleküle in der Kristallstruktur vorhanden. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu Literaturberichten, in denen Charge-Transfer Komplexe mit Aromaten von elektronenarmen allerdings kationischen Sn(II)-Derivaten beschrieben wurden^[95, 96].

Interessant ist, dass die N-M-N' Winkel in Amiden des Typs M(NR₂)₂ (M = Pb, Sn; R=Alkyl, SiR₃) etwa 100° oder mehr betragen (siehe Tab. 21a). Die entsprechenden N-M-N' Winkel in **(36)**-**(38)** liegen dagegen bei 90° (Tab. 21a). Der Unterschied kann durch die Bent'sche Regel erklärt werden: „Je höher die Gruppenelektro negativität des Substituenten ist, desto höher ist der *p*-Anteil der Bindung“^[97].

Der geringe Donorcharakter perfluorierter Amid-Liganden spiegelt sich in den tendenziell längeren M-N-Bindungen im Vergleich zu N-Silyl- od. N-Alkylamiden wider (Tab. 21a).

Tabelle 21a: Bindungslängen und –winkel in monomeren Amiden des Typs $M(NR_2)_2$ ($M = Pb, Sn$; $R = \text{Alkyl}, SiR_3$)

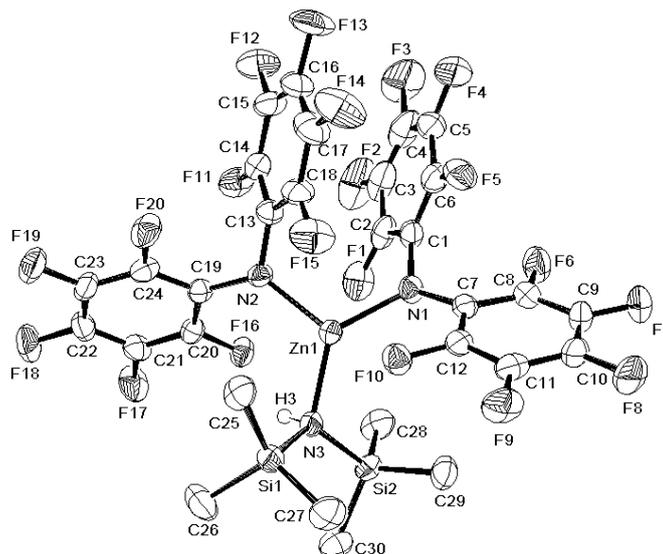
Verbindung	Bindungslängen, (Å)	N-M-N'-Winkel, (°)	Referenz
$Pb[N(SiMe_3)_2]_2$	2.260(18) 2.222(19)	103.6(7)	[98]
$[Pb(DFDPA)_2(Tol)]$ (36)	2.287(2) 2.277(2)	90.84(9)	
$[Pb(DFDPA)_2(Tol)_2]$ (37)	2.290(3) 2.300(3)	88.51(10)	
$Sn[N(SiMe_2Ph)_2]_2$	2.133(2) 2.124(2)	101.51(7)	[99]
$Sn[N(SiMe_3)_2]_2$	2.096(1) 2.088(6)	104.7(2)	[98]
$Sn[\overline{NC(CH_3)_2(CH_2)_3C(CH_3)_2}]_2$	2.093(6) 2.111(6)	109.7(2)	[100]
$[Sn(DFDPA)_2(Tol)]$ (38)	2.146(3) 2.099(4)	92.03(13)	

Nach der Umsetzung von $Zn[N(SiMe_3)]_2$ mit zwei Äquivalenten DFDPA-H und Kristallisation des Rohproduktes aus heißem Toluol-Hexan-Gemisch wurden weiße in Kohlenwasserstoffen schwerlösliche Prismen isoliert. Im 1H -NMR Spektrum der Substanz wurde ein intensives Singulett bei -0.17 ppm beobachtet, das einer Trimethylsilylgruppe entspricht. Ein breites Singulett mit niedriger Integralintensität bei 1.02 ppm weist auf ein N-H Proton hin. Die Signale sind allerdings im Vergleich zum freien $HN(SiMe_3)_2$ zu hohem Feld verschoben, was die Folge einer $Zn-HN(SiMe_3)_2$ -Koordination sein könnte. Die Elementaranalyse der Substanz bestätigt die Zusammensetzung $[Zn(DFDPA)_2 \cdot HN(SiMe_3)_2]$ von (**39**). Im ^{19}F -NMR Spektrum von (**39**) erscheinen drei Gruppen von Signalen im Verhältnis 2:2:1, die den *ortho*- (-155.5 ppm, Dublett), *meta*- (-164.9 ppm, Triplet) und *para*-Fluoratomen (-168.6 ppm, Triplet) der C_6F_5 -Ringe zuzuordnen sind. Die Signalanzahl spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse.

Um die Struktur von (**39**) genauer zu untersuchen, wurden Einkristalle aus einem Hexan-

Toluol-Gemisch gezüchtet. Die Kristalle wurden in Form farbloser Prismen erhalten. **(39)** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P - 1$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von **(39)** ist in Abb. 25 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Abbildung 25: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{DFDPA})_2\text{-HN}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**39**), eines von zwei strukturell unabhängigen Molekülen ist abgebildet



(39) besitzt im Festkörper eine monomere Struktur und existiert in zwei kristallographisch unabhängigen Formen, die sich aber nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Das Zinkatom in **(39)** ist von drei Stickstoffatomen umgeben. Die Summe aller Winkel um das Koordinationszentrum beträgt $359.5(5)^\circ$, was für eine planare Umgebung des Zn(1)-Atoms in **(39)** spricht. Die Abstände Zn(1)-N(1) und Zn(1)-N(2) sind mit 1.945(4) und 1.939(4) Å länger als die entsprechenden Zn-N Abstände in $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]_2$ ¹⁰¹, $\text{Zn}[\text{N}(t\text{-Bu})_2]_2$ ¹⁰² und $[\text{Zn}(\text{NPh}_2)_2(\text{THF})_2]$ ¹⁰³. Es ist nur eine geringe Anzahl an Donor-Akzeptor-Komplexen bekannt, in denen Hexamethyldisilazan als Lewis-Base koordiniert ist^[94, 104]. Der Zn(1)-N(3) Abstand in **(39)** ist mit 2.023(4) Å etwas kürzer als der analoge Abstand in $[(\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2)\text{Zn}(\text{SeR}_f)_2]_2$, $\text{R}_f = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[94] (2.074(4) Å), was auf eine sehr starke Lewis-Acidität des Zn-Atoms in **(39)** hinweist. Der Zn(1)-F(10) Abstand in **(39)** ist mit 2.618(3) Å im Vergleich zu anderen literaturbekannten Zn-FC Kontakten relativ kurz, die meisten beschriebenen Zn-FC Kontakte liegen zwischen 2.532(6) und 2.733(6) Å^[55].

Zwei C_6F_5 -Ringe in **(39)** sind coplanar zueinander angeordnet und weisen ebenfalls das partielle „ π - π stacking“ auf (vgl. mit **(36)**-**(38)**, siehe Kapitel 3.2.1).

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(39)**

Bindungslängen / Å			
N(1)-Zn(1)	1.945(4)	N(3)-H(3)	0.77(4)
N(2)-Zn(1)	1.939(4)	Zn(1)-F(10)	2.618(3)
N(3)-Zn(1)	2.023(4)	H(3)-F(16)	2.33(5)
Winkel/°			
N(2)-Zn(1)-N(1)	112.39(16)	Zn(1)-N(3)-H(3)	91(4)
N(2)-Zn(1)-N(3)	117.31(16)	Si(1)-N(3)-Zn(1)	113.26(19)
N(1)-Zn(1)-N(3)	129.83(16)	Si(2)-N(3)-Zn(1)	115.1(2)
Si(1)-N(3)-Si(2)	121.4(2)	Σ Zn(1) =359.5(5)	
Si(2)-N(3)-H(3)	106(4)	Σ N(1) =359(1)	
Si(1)-N(3)-H(3)	104(4)	Σ N(2) =360(1)	

Amide $M[N(\text{SiMe}_3)_2]$, $M = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Zn}$ wurden auch im Verhältniss 1:1 mit DFDPA-H umgesetzt. Erwartete Produkte $M[(N(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DFDPA})]$, $M = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Zn}$ konnten allerdings nicht rein isoliert werden. Bei den Umsetzungen von $\text{Pb}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ und $\text{Sn}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ mit einem Äquivalent DFDPA-H wurde durch die Reaktionskontrolle (^{19}F -NMR Spektren) die Anwesenheit von disubstituierten Produkten **(36)** und **(38)** in den Reaktionsgemischen nachgewiesen. Außerdem erscheinen in den Fluorspektren jeweils drei Signale, die weder DFDPA-H noch Produkten **(36)** und **(38)** gehören. Sie könnten evtl. den Wunschprodukten $M[(N(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DFDPA})]$, $M = \text{Pb}, \text{Sn}$ zugeordnet werden. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische mit anschließender Kristallisation aus Pentan führte nicht zu reinen Produkten, lediglich zu einer Anreicherung der Komponenten.

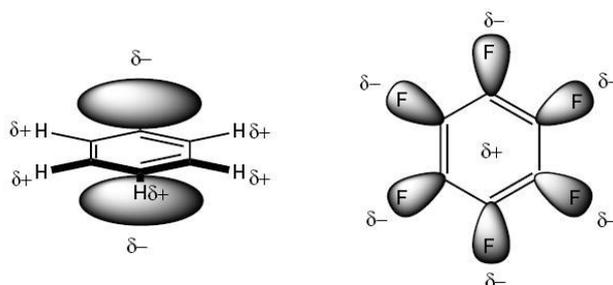
Die Umsetzungen von $\text{Zn}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ mit einem Äquivalent DFDPA-H führt zum bekannten disubstituierten Produkt **(39)**. Die Tatsache, dass im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches keine Signale des monosubstituierten Produktes $\text{Zn}[(N(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DFDPA})]$ beobachtet wurden, spricht für eine höhere thermodynamische Stabilität von **(39)** im Vergleich zu $\text{Zn}[(N(\text{SiMe}_3)_2)(\text{DFDPA})]$.

3.2.1 π - π -Wechselwirkungen zwischen C_6F_5 -Ringen

Wechselwirkungen zwischen Aromaten spielen eine wichtige Rolle in Biomolekülen. Die Strukturen von DNA- und manchen Proteinmolekülen werden durch die attraktiven Wechselwirkungen zweier Arylringe oder einem Donoratom (-O-, -NR-) und einem Arylring stabilisiert^[105]. Zwei Arylringe im Kristall können entweder coplanar (sog. π - π -stacking) oder

orthogonal zueinander eingeordnet sein^[106]. Die coplanare Anordnung wird durch die anziehende elektrostatische Kräfte und Dispersionskräfte erklärt^[107]. Besonders wichtig sind die Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkungen zweier π -Systeme^[105].

Abbildung 25a: Ladungsverteilung in C_6F_5 - und C_6H_5 -Ringen



Durch die Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkungen entsteht eine attraktive Kraft zwischen dem C_6F_5 - und C_6H_5 - Ring, (Abb. 25a)^[108]. Die C_6F_5 - und C_6H_5 -Ringe sind bei solchen Wechselwirkungen deckungsgleich zueinander angeordnet^[108].

In Verbindungen **(36)**-**(38)** wird eine π - π -Wechselwirkung zwischen zwei C_6F_5 -Ringen beobachtet, wobei die C_6F_5 -Gruppen coplanar, jedoch nicht deckungsgleich zueinander angeordnet sind. Aus der Literatur ist Wechselwirkung dieses Typs für eine Reihe der Pentafluorphenoxy-Komplexe $[M(OC_6F_5)_2L_2]$ (M = Übergangsmetall, u. a. Mo und Pd, L = Amin) bekannt^[107]. Die von *C. A. Hunter et. al.*^[107] durchgeführte Berechnung derartiger Wechselwirkung für $[M(OC_6F_5)_2L_2]$ ergab eine Anordnung zweier C_6F_5 -Ringe, in der sie coplanar jedoch nicht deckungsgleich sind. Dies stimmt mit unseren Beobachtungen in den Molekülstrukturen von **(36)**-**(38)** überein.

Abbildung 25b: Charakteristika d , d' und α der coplanaren Anordnung von C_6F_5 -Gruppen
 α -Interplanarwinkel zwischen zwei Ebenen: 1,2,3 und 1',2',3'; d -Distanz zwischen zwei Zentroiden; d' - Abstand zwischen zwei Ebenen: 1,2,3 und 1',2',3'

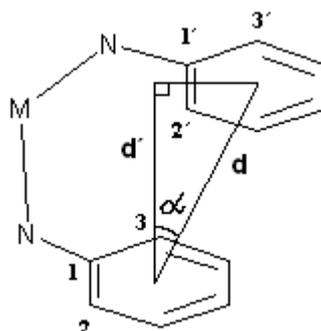


Tabelle 22a: Charakteristika der coplanaren Anordnung von C_6F_5 -Gruppen in **(36)**-**(38)**

Verbindung	α , °	d , Å	d' , Å
[Pb(DFDPA) ₂ (Tol)] (36)	4.25(3)	3.396(2)	3.209(2)
[Pb(DFDPA) ₂ (Tol) ₂] (37)	6.26(4)	3.525(3)	3.241(2)
[Sn(DFDPA) ₂ (Tol)] (38)	9.80(4)	3.667(3)	3.353(3)
[Zn(DFDPA) ₂ ·HN(SiMe ₃) ₂] (39)	3.94(4)	3.439(2)	3.321(2)
[Mo(OC ₆ F ₅) ₂ (NHMe ₂) ₂] ^[107]	17	3.59	-
[Pd(OC ₆ F ₅) ₂ (bpy)] ^[107]	6	3.36	-

Aus der Tabelle 22a folgt, dass die Abstände d und Interplanarwinkel α (siehe Abb. 25b) miteinander korrelieren. Je größer der Interplanarwinkel α ist, desto größer ist der Abstand zwischen Zentren von zwei C_6F_5 -Ringen d in **(36)**-**(38)**, wobei der Abstand zwischen zwei C_6F_5 -Ebenen ungefähr gleich bleibt.

Der kürzeste bekannte Abstand zwischen Zentren zweier coplanarer NC_6F_5 -Gruppen beträgt laut Cambridge Crystallographic Data Base 3.381(4) Å in [Ti(NC₆F₅)Cl₂(NHMe₂)₂]^[109]. Interessant ist, dass diese Wechselwirkung intermolecular ist, was auf ziemlich starke Anziehungskräfte zwischen C_6F_5 -Gruppen hinweist.

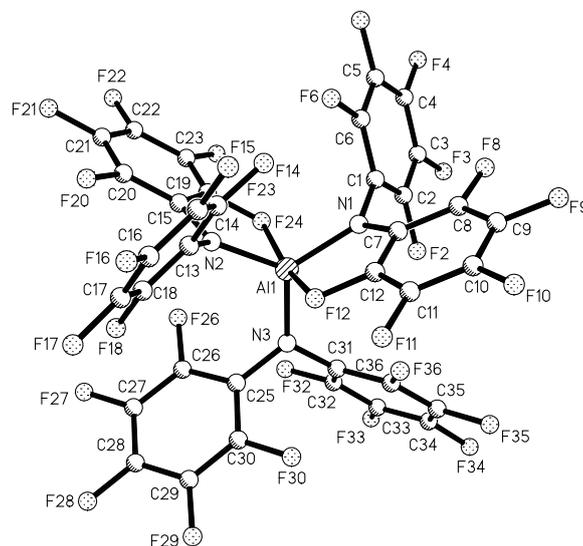
3.2.2 Superacide Lewis-Säuren

Superacide Lewis-Säuren, die schwach-koordinierende Anion-Kation-Paare mit Dimethylzirconocenen bei der homogenen Olefinpolymerisation bilden, wurden in der letzten Zeit sehr intensiv untersucht^[78]. Die meisten Aktivatoren, die bis jetzt beschrieben wurden, basieren auf Derivaten des Perfluorotriphenylborans $B(C_6F_5)_3$ (BCF). Das Aluminium-Analogon $Al(C_6F_5)_3$ ist thermisch instabil und sogar explosiv, einige Perfluoronaphthyl-Alane stellen jedoch eine gute Alternative zu BCF dar^[78].

3.2.3 Aluminium-*Tris*(perfluorodiphenylamid) APDA

$Al[N(C_6F_5)_2]_3$ (APDA) wurde zum ersten Mal im eigenen Arbeitskreis aus $AlMe_3$ und DFDPA-H in Toluol synthetisiert und strukturell charakterisiert^[15]. Das Aluminiumatom ist trigonal planar von drei N-Atomen umgeben, zwei axiale hemilabile Al-F Kontakte zu den *ortho*-Fluoratomen der C_6F_5 -Gruppen ergänzen die Al-Koordinationssphäre.

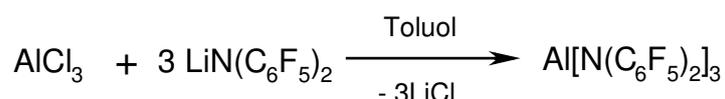
Abbildung 26: Molekülstruktur von $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ (APDA)



Der in [15] beschriebene Syntheseweg ist aufgrund der geringen Produktausbeute von 3% unattraktiv. Deswegen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Synthese von $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ zu optimieren. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130°C (Xylol) und

der Reaktionszeiten auf 90 h lassen die Ausbeute von APDA um 10 % erhöhen. Der Reinheitsgrad des isolierten Produktes ist jedoch laut ^{19}F -NMR Spektren nicht befriedigend. Die Umsetzung von $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit DFDPA-H in Toluol bei 90°C innerhalb 16 h führt zu keinerlei Veränderungen im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches. Im Gegensatz zu Amiden $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Zn}$), ist $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ in der Reaktion mit DFDPA-H deutlich unreaktiv. Das kann an der höheren sterischen Abschirmung des Metallzentrums in $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ liegen.

Weitere Versuche, einen besseren Syntheseweg für APDA zu finden, wurden mit DFDPA-Li und AlCl_3 durchgeführt:



Dabei wird APDA als weißer kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 47% gewonnen. Bei der Umsetzung wird Aluminiumchlorid als feine Suspension in Toluol zu einer toluolischen Lösung von DFDPA-Li bei -78°C zugegeben. Anschließendes Erwärmung bis auf 75°C und Abtrennung der noch warmen Reaktionslösung vom ausgefallenen LiCl führt zum gewünschten Produkt, wobei APDA in Form großer farbloser Prismen aus dem Zentrifugat bei RT ausfällt. Interessanterweise ist die Produktausbeute vom Feinheitsgrad des Aluminiumchlorids stark abhängig. Je feiner AlCl_3 ist, desto höher ist die Ausbeute. Es wurde auch festgestellt, dass längere Erwärmung und höhere Temperaturen bei der Reaktion zu einer Mischung aus APDA und einem unbekanntem Produkt führt. Die Kristallisation aus Toluol ermöglicht allerdings keine Produkttrennung. Das zusätzliche Produkt könnte laut ^{19}F -NMR Spektrum des Gemisches das Aluminat $\text{Li}[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3\text{Cl}]_3$ sein, das bei der längeren thermischen Behandlung entstehen kann:

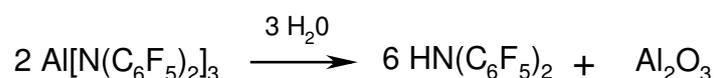


Im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches erscheinen in den ersten 15-20 h Signale des LiCl -APDA Adduktes mit sehr geringer Intensität.

Die Reaktion von AlBr_3 mit DFDPA-Li führt unter ähnlichen Bedingungen hauptsächlich zu $\text{Li}[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3\text{Br}]_3$, das ein ähnliches ^{19}F -NMR Spektrum mit dem von $\text{Li}[\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3\text{Cl}]_3$ aufweist.

Das synthetisierte APDA besitzt eine hohe thermische Stabilität in Lösung. Es ist für mehrere Stunden stabil in Xylol bei 130°C . Als Feststoff besitzt APDA einen sehr scharfen Zersetzungspunkt bei 167.8°C .

Es war interessant, chemische Eigenschaften des synthetisierten APDA zu untersuchen. Zunächst wurde die Hydrolysestabilität untersucht. In einem NMR-Röhrchen wird ein Äquivalent APDA mit einem Äquivalent Wasser in Toluol versetzt und anschließend das ^{19}F -NMR Spektrum registriert. Die Reaktionskontrolle zeigt, dass nur APDA und DFDPA-H in der Lösung vorliegen. Danach wird zur Reaktionsmischung ein weiteres Äquivalent Wasser zugesetzt. Bei der zweiten Kontrollmessung werden ebenfalls nur die APDA- und DFDPA-H Signale beobachtet. Die Prozedur wird mit dem dritten Wasser-Äquivalent wiederholt. Auch beim 1:3 Verhältnis entstehen keine zusätzlichen Signale. Daraus lässt sich schließen, dass keine stabilen Alumoxane als Zwischenprodukte der Hydrolyse entstehen. Die Reaktion läuft schnell zum DFDPA-H und Al_2O_3 ab:



APDA ist in Kohlenwasserstoffen und in Et_2O bei RT sehr schlecht löslich. $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ löst sich mäßig beim Aufwärmen in Toluol und bildet bei 80°C eine ca. 10%-ige Lösung. Bei RT fällt APDA aus der Lösung sehr langsam aus. In C_6F_6 und $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ ist die Löslichkeit vom APDA bei RT ebenso sehr gering. Das Amid reagiert langsam mit C_6F_6 bei 60°C unter Bildung einer schwarzen Lösung (2 h, 60°C). $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ reariert mit APDA langsam bei RT und bei 50°C innerhalb von 5 min entsteht eine schwarze Trübung. Dies deutet auf sehr hohe Fluoraffinität von APDA hin.

Die im Rahmen der Zusammenarbeit mit Dr. I. Krossing (Uni Karlsruhe) durchgeführte DFT-Rechnung der Fluoridionenaffinität in der unten dargestellten isodesmischen Reaktion für verschiedene Lewis-Säuren hat ergeben, dass APDA ein sehr starker Fluoridakzeptor ist (Tab. 23):

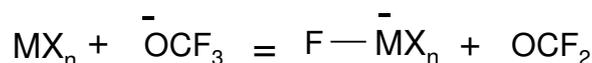
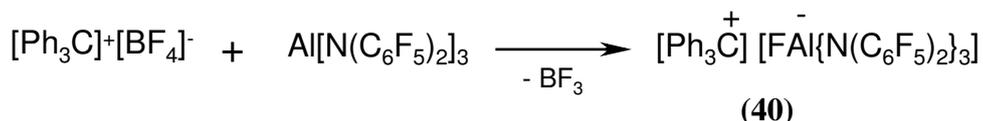


Tabelle 23: Ergebnisse der DFT-Rechnung von Fluoridionenaffinität, kJ/mol
(RI-DFT-Level B88P86/SVP)

<i>Lewis Säure, MX_n</i>	<i>Fluoridion-Affinität, kJ/mol</i>
$\text{B}(\text{CF}_3)_3$	551
$\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$	515
SbF_5	489
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	444

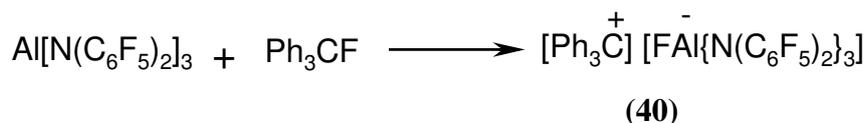
AsF ₅	426
BPh ₃	342
BF ₃	338

Wie aus Tabelle 23 ersichtlich, ist Al[N(C₆F₅)₂]₃ (APDA) der zweitstärkste F⁻-Akzeptor nach B(CF₃)₃, das bei RT aber nicht stabil ist^[110]. Wenn die oben erwähnte Berechnung die reale APDA-Fluoridaffinität korrekt darstellt, sollte es das Fluoridion aus Anionen des Typs [FMX_n]⁻ abstrahieren und die entsprechende Lewisäure freisetzen. Um dies zu überprüfen, wurde APDA mit [Ph₃C]⁺[BF₄]⁻ und [Ph₃C]⁺[FB(C₆F₅)₃]⁻ umgesetzt. [Ph₃C]⁺[BF₄]⁻ wurde in einer CH₂Cl₂-Lösung zur APDA-Suspension in Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung verfärbt sich tiefrot. Außerdem wird das feuchte Universalindikatorpapier im Argongegenstrom rot, was auf die Freisetzung von BF₃ während der Reaktion hinweist. Die BF₃-Freisetzung kann aber nur im Falle folgender Reaktion stattfinden:



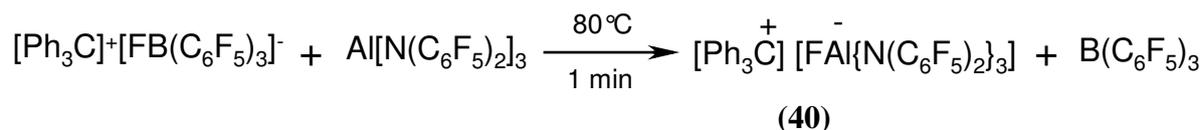
Die Fällung von [Ph₃C][FAl(DFDPA)₃] (40) aus konzentrierter toluolischer Lösung durch Zugabe von Hexan liefert (40) als gelbes Pulver, das sich sehr gut in Toluol und CH₂Cl₂ löst. Alle Versuche Verbindung (40) in einkristallinen Form zu gewinnen, waren erfolglos. Der gelbe Feststoff zersetzt sich innerhalb von 24 h/ 25°C bei der Lagerung in N₂-Atmosphäre. Der braune Feststoff, der nach der Zersetzung entsteht, löst sich nicht in Toluol. Die Lösung von (40) ist allerdings bei RT wenigstens drei Tage stabil. Im ¹⁹F-NMR Spektrum von (40) werden vier Signale beobachtet. Drei davon sind im Verhältnis 12:12:6 und können den *ortho*-(-148.8 ppm, Dublett), *meta*-(-160.2 ppm, Triplett) und *para*-Fluoratomen (-164.7 ppm, Triplett) der C₆F₅-Ringe zugeordnet werden. Die Anzahl der Signale spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N-Achse. Ein breites Singulett mit der Integralintensität 1 bei -170.8 ppm ist dem F-Al zuzuordnen.

Interessant ist, dass die Umsetzung von Ph₃CF mit APDA in C₆D₆ laut ¹H- und ¹⁹F-NMR Spektren ebenfalls zu (40) führt:



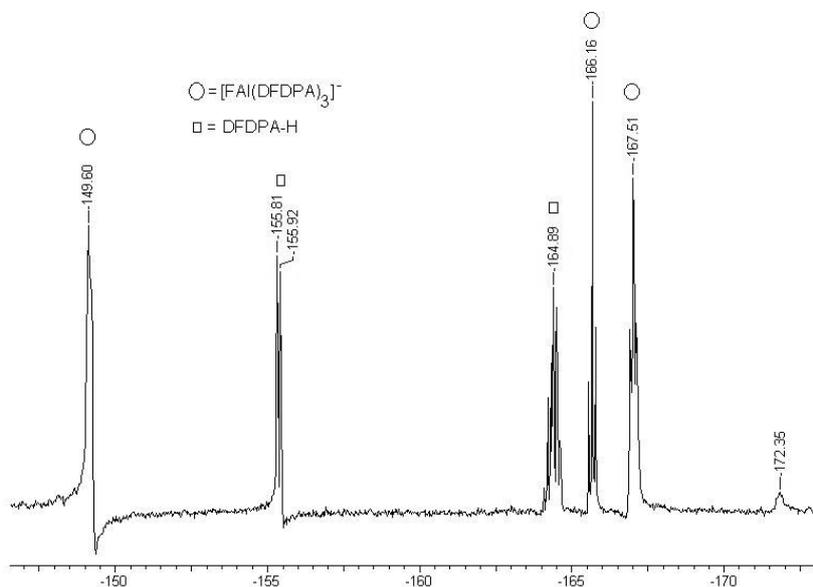
Die Umsetzung von APDA mit [Ph₃C]⁺[FB(C₆F₅)₃]⁻ bei 80°C in Toluol führt laut ¹⁹F-NMR

Reaktionskontrolle quantitativ zum Fluoroaluminat (**40**) und BCF:

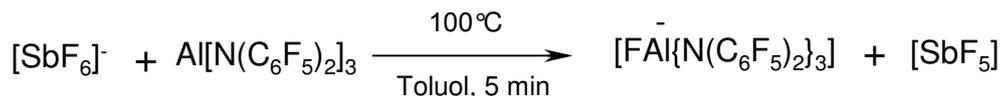


Dies zeigt, dass auch in Lösung APDA die höhere Fluoridionenaffinität im Vergleich zu BCF besitzt. Allerdings wurde bei diesem NMR-Versuch ein Überschuss an APDA von ca. 10% genommen. Interessant ist, dass im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Erwärmung Signale von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]$ und restlichem $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, beobachtet wurden. Dies beweist, dass sich keine assoziierten Anionen des Typs $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}-\text{F}-\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ oder $[\{(\text{F}_5\text{C}_6)_2\text{N}\}_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ in der Lösung bilden. Die Bildung der assoziierten Anionen $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ und $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3-\text{F}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{2-}$ ist für das Aluminium-Analogon von BCF – $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ – bekannt^[111].

Bei der Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SbF}_6]^-$ mit APDA in Toluol bei 100°C (5 min) fällt ein weißer Niederschlag aus. Im ^{19}F -NMR Spektrum des Niederschlages werden ^{19}F -Signale des Fluoroaluminats $[\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ im Verhältnis 12:12:6:1 beobachtet, die mit denen von (**40**) praktisch identisch sind: *ortho*-(-149.6 ppm, br s), *meta*-(-166.2 ppm, t), *para*- (-167.5 ppm, t) und ein F-Al-Signal (-172.3 ppm, br s):



Im ^{19}F -NMR Spektrum werden auch Signale von DFDPA-H beobachtet, was auf protolytische Zersetzung der $\text{Al}-\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Bindungen hinweist. Bildung von Aluminat $[\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ weist auf die Freisetzung von SbF_5 hin:

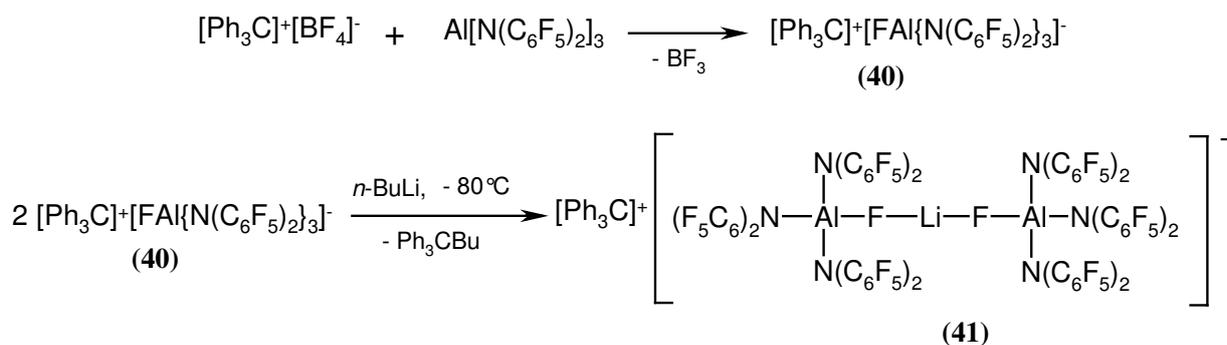


Freies SbF_5 wurde im ^{19}F -NMR Spektrum vom Filtrat nicht beobachtet, da das höchstreaktive SbF_5 bekanntermaßen mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ oder mit Toluol reagiert. Hierbei wird HF in Spuren freigesetzt, was die Bildung des Amins DFDPA-H erklärt.

Umsetzung von $\text{Ag}^+[\text{SbF}_6]^-$ mit APDA in Benzol bei 80°C führt zur Bildung eines braunen Niederschlags. Im ^{19}F -NMR Spektrum erscheinen zahlreiche Signale bei -150 - (-165) ppm, die nicht APDA oder dem Fluoroaluminat $[\text{FAl}(\text{DFDPA})]^-$ zugeordnet werden können. Dies könnte daran liegen, dass freigesetztes SbF_5 mit dem entstehenden Aluminat $[\text{FAl}(\text{DFDPA})]^-$ reagiert, z. B. mit der Bildung des Adduktes $[\text{F}_5\text{Sb-F-Al}(\text{DFDPA})]^-$.

Die Tatsache, dass in den oben dargestellten Reaktionen von APDA mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ freie Lewis-Säuren BF_3 und $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ freigesetzt werden, spricht tatsächlich für eine hohe Fluoridaffinität des APDA auch in Lösung. Freisetzung von SbF_5 konnte jedoch bei den Umsetzungen von APDA mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $\text{Ag}^+[\text{SbF}_6]^-$ nicht nachgewiesen werden, was an einer extrem hohen Reaktivität von SbF_5 liegt. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der DFT Berechnung der Fluoridionenaffinitäten überein (Tab. 23).

Aus der Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^-$ mit APDA (siehe oben) wurden orangefarbene Prismen isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles hat ergeben, dass es sich um eine neue Verbindung $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[(\text{DFDPA})_3\text{AlF-Li-FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ (**41**) handelt. Als Quelle für das Lithiumatom, das zwei $[\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ -Einheiten in einem Molekül (**41**) koordiniert, könnte $\text{Li}[\text{Al}(\text{DFDPA})_3\text{Cl}]$ oder LiCl dienen. Die Spuren vom APDA-LiCl Addukt, wie oben bereits gezeigt wurde, könnten in synthetisierten APDA enthalten sein. (**41**) wurde später gezielt aus *in situ* generierten (**40**) und *n*-BuLi als Li-Ionenquelle nach der Reaktionsgleichung synthetisiert:



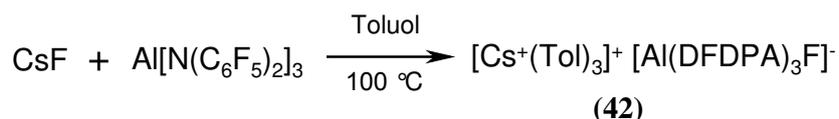
Li(1)-F(42)	2.279(9)	Al(2)-N(5)	1.862(3)
Li(1)-F(54)	2.296(10)	Al(2)-N(6)	1.863(3)
Al(1)-F(101)	1.716(2)	Al(2)-N(4)	1.865(3)
Winkel/°			
F(101)-Li(1)-F(201)	176.5(5)	N(3)-Al(1)-N(2)	102.29(14)
F(101)-Li(1)-F(24)	88.9(4)	F(101)-Al(1)-N(1)	99.83(12)
F(201)-Li(1)-F(24)	93.2(4)	N(3)-Al(1)-N(1)	123.23(14)
F(101)-Li(1)-F(42)	100.5(3)	N(2)-Al(1)-N(1)	113.60(13)
F(201)-Li(1)-F(42)	82.0(3)	F(201)-Al(2)-N(5)	112.47(14)
F(24)-Li(1)-F(42)	96.5(3)	F(201)-Al(2)-N(6)	100.49(14)
F(101)-Li(1)-F(54)	89.4(4)	N(5)-Al(2)-N(6)	115.74(14)
F(201)-Li(1)-F(54)	89.1(4)	F(201)-Al(2)-N(4)	102.72(13)
F(24)-Li(1)-F(54)	168.3(4)	N(5)-Al(2)-N(4)	102.36(14)
F(42)-Li(1)-F(54)	72.5(3)	N(6)-Al(2)-N(4)	122.49(15)
F(101)-Li(1)-F(36)	80.3(3)	Σ N(1) = 359.9(7)	
F(201)-Li(1)-F(36)	97.5(3)	Σ N(2) = 360.0(7)	
F(24)-Li(1)-F(36)	78.4(3)	Σ N(3) = 360.0(7)	
F(42)-Li(1)-F(36)	174.9(5)	Σ N(4) = 359.8(9)	
F(54)-Li(1)-F(36)	112.6(4)	Σ N(5) = 359.9(8)	
F(101)-Al(1)-N(3)	103.56(12)	Σ N(6) = 359.8(7)	
F(101)-Al(1)-N(2)	114.40(13)		

Das Lithiumatom in **(41)** ist von sechs Fluoratomen umgeben und besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordination. Zwei axiale Li-F Abstände Li(1)-F(101) und Li(1)-F(201) sind mit 1.793(7) Å und 1.809(7) Å wesentlich kürzer als die vier äquatorialen Kontakte (Tab. 24). Das Koordinationsoktaeder des Lithiumatoms ist entlang der F(101)-F(201)-Achse deformiert. Zwei C₆F₅-Ringe jeder [FAl(DFDPA)₃]⁻-Einheit sind durch *o*-F-Kontakte an das Li-Zentrum koordiniert. Die vier Li-F Koordinationskontakte liegen zwischen 2.177(19) und 2.391(9) Å, was mit bereits bekannten Werten von 1.984(9)-2.386(10) Å gut übereinstimmt^[55]. Zwei [FAl(DFDPA)₃]⁻-Einheiten sind in **(41)** über die F-Atome F(101) und F(201) sowie das Lithiumatom miteinander verknüpft.

Das AlX₃-F-Li-F-AlX₃- Motiv kommt in Lithium-Fluoraluminaten ziemlich häufig vor. So bilden z. B. in Strukturen [Ag(PhCH₃)₃]⁺ [{ ((Me₃Si)₃C)₂Al₂F₅ }₂Li]^{-[113]} (**XIX**), [{ Li(Me₃Si)₃CAIF₃(THF) }₃LiF(THF)]^[114] (**XX**) und Li[(Me₃Si)₃CAIF₃·THF]^[115] (**XXI**) die [FAlX₃]-Tetraeder mit Hilfe der Fluoro- und Lithiumbrücken tri- (**XX**) oder tetramere (**XIX**, **XXI**) Strukturen. Die Al-F Abstände in **(41)** sind mit 1.716(2) und 1.709(2) Å etwas länger als die entsprechenden Al-F Abstände in **XIX** (1.688 Å), **XX** (1.701(2) Å) oder **XXI** (1.658(3) Å).

Die Li-F Bindungen sind in **(41)** mit 1.793(7) und 1.809(7) Å dagegen wesentlich kürzer als die Li-F Abstände in **XIX** (1.854(6) Å), **XX** (1.85(2) Å) oder **XXI** (1.873(6) Å)^[113-115]. Die Aluminiumatome besitzen in **(41)** eine verzerrt tetraedrische Koordination. Alle Al-N Abstände liegen innerhalb von 3σ (Durchschnittswert Al-N 1.861 Å) und sind etwas länger als die analogen Al-N Bindungen in APDA (1.843(2), 1.840(2) und 1.805(2) Å)^[15].

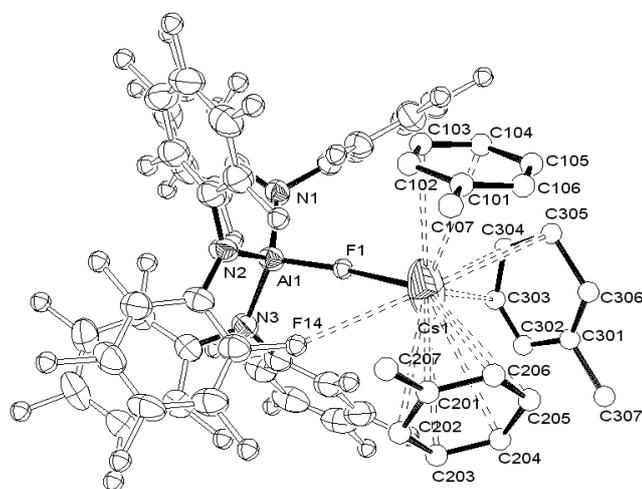
In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von APDA gegenüber Alkalimetallfluoriden untersucht. CsF wurde dabei als Fluoriddonor genommen. CsF löst sich in toluolischer APDA-Lösung bei Erwärmung unter Bildung des APDA-CsF Adduktes **(42)**:



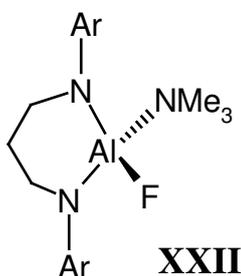
Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **(42)** ist die charakteristische Serie aus drei Signalen mit Intensitäten 12:12:6 zu sehen, die den *ortho*-(-150.5 ppm, breites Singulett), *meta*-(-166.3 ppm, Triplett) und *para*-Fluoratomen (-164.0 ppm, Triplett) der C₆F₅-Ringe zugeordnet werden können. Die Signalanzahl spricht für die freie Rotation der Perfluorphenylringe um die C-N-Achse. Die *o*-Fluoratome von **(42)** erscheinen im ¹⁹F-NMR Spektrum als breites Singulett, was auf die Al-F- oder Cs-F-Wechselwirkung in der Lösung hinweist. Das breite Singulett des direkt an Aluminium gebundenen Fluoratoms bei -157.5 ppm ist stärker entschirmt als das analoge F-Atom in **(40)**, was als eine Folge der Cs-F Wechselwirkung erklärt werden kann.

(42) fällt in Form farbloser Kristalle aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **(42)** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2₁/c mit Z=4. Die Molekülstruktur von **(42)** ist in Abb. 28 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Abbildung 28: Molekülstruktur von **(42)** (H-Atome sind nicht dargestellt)



Das Aluminiumatom ist in **(42)** von drei Stickstoff- und einem Fluoratom verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Al-N Abstände liegen innerhalb von 3σ (Durchschnittswert Al-N 1.862 Å), wobei einer davon (1.859(3) Å) kürzer als die anderen (1.862(3) und 1.866(3) Å) ist. Im Vergleich zu den Al-N Bindungen in APDA (1.843(2), 1.840(2) und 1.805(2) Å)^[15] sind die Al-N Abstände in **(42)** etwas verlängert ($\bar{\Delta}$ 1.862 Å). Der Al(1)-F(1) Abstand in **(42)** ist mit 1.688(2) Å etwas länger im Vergleich zu dem in AlF_3 ^[116] (1.797(3) Å) und in $[\text{Me}_4\text{N}][\text{AlF}_4]$ ^[117] (1.658(3) Å). Das kann durch die zusätzliche Cs(1)-F(1) Wechselwirkung in **(42)** erklärt werden. Andererseits ist der Abstand Al(1)-F(1) gleich der Al-F-Bindungslänge im Organylaluminat $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIF}_3]\cdot\text{THF}$ ^[115] (1.687(8) Å) und etwas kürzer als der Al-F-Abstand im neutralen Aluminiumdiamidofluorid **XXII**^[118] (Al-F 1.678(1) Å).



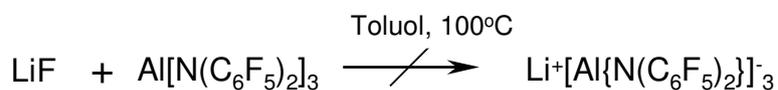
Der kürzeste Al-FC Abstand Al(1)-F(26) beträgt in **(42)** 3.202(3) Å und ist somit kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien des Aluminiums und Fluors (3.62 Å)^[119]. Die Verlängerung der C(26)-F(26) Bindung im Vergleich zu den anderen C-F Abständen wurde in **(42)** allerdings nicht beobachtet. Letzteres wäre im Falle eines starken koordinativen Al-F Kontakts zu erwarten. Das Cäsiumatom in **(42)** ist von einem Fluoratom und drei Toluolmolekülen koordiniert. Der Cs(1)-F(1) Abstand ist mit 2.878(2) Å viel kürzer als die für $\text{Cs}[\text{Me}_3\text{AlF}]_n$ ^[120] berichteten Cs-F Abstände (Cs-F 3.087(3), 3.081(3) und 3.612(3) Å). Der kürzeste Cs-F Abstand in Verbindungen des Typs $\text{Cs}[\text{R}_3\text{MF}]$ (M = Al, Ga, In) wurde allerdings für $[\text{Cs}\{(\text{PhCH}_2)_3\text{GaF}\}]_2\cdot 2\text{MeCN}$ ^[121] berichtet (Cs-F 2.838(2) Å). Ionische Cs $\cdots\pi$ -Elektronen Wechselwirkungen sind aus der Literatur bekannt^[122]. Die Cs-C(Ar)-Abstände liegen zwischen 3.3 und 3.8 Å für koordinierte Aromaten^[123]. In den meisten bekannten cäsiumhaltigen Verbindungen mit Cs $\cdots\pi$ -Ar Wechselwirkungen sind Aromaten η^6 -koordiniert^[124]. Die η^1 -, η^2 -, η^3 -, und η^4 -Koordinationen in Cs $\cdots\pi$ -Ar Einheiten wurden aber auch teilweise beobachtet^[124]. In **(42)** liegen nur elf Cs-C Abstände des Typs Cs $\cdots\pi$ -Tol unter dem Grenzwert von 3.8 Å^[124]. Die restlichen sieben Cs $\cdots\pi$ -C Abstände sind wesentlich länger als 3.8 Å. Dies lässt vermuten, dass drei Toluolmoleküle in **(42)** η^2 -, η^3 -, und η^6 -koordiniert sind. Der F(14)-Cs(1) Abstand

kann mit 3.094(2) Å als kurzer Cs-F Kontakt betrachtet werden, da die meisten bekannten Cs-F Kontakte zwischen 2.843(3) und 3.75(2) Å liegen^[55].

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(42)**

Bindungslängen /Å			
N(1)-Al(1)	1.862(3)	C(201)-Cs(1)	3.631(6)
N(2)-Al(1)	1.859(3)	C(202)-Cs(1)	3.690(6)
N(3)-Al(1)	1.866(3)	C(203)-Cs(1)	3.721(7)
F(1)-Al(1)	1.688(2)	C(204)-Cs(1)	3.694(7)
F(1)-Cs(1)	2.878(2)	C(205)-Cs(1)	3.636(6)
F(12)-Cs(1)	3.773(3)	C(206)-Cs(1)	3.604(6)
F(14)-Cs(1)	3.094(2)	C(303)-Cs(1)	3.653(9)
Al(1)-Cs(1)	4.3055(11)	C(304)-Cs(1)	3.530(8)
C(103)-Cs(1)	3.800(8)	C(305)-Cs(1)	3.639(8)
C(104)-Cs(1)	3.702(13)		
Winkel/°			
F(1)-Al(1)-N(2)	113.88(14)	C(13)-N(2)-C(19)	112.6(3)
F(1)-Al(1)-N(1)	98.58(12)	C(13)-N(2)-Al(1)	122.9(2)
N(2)-Al(1)-N(1)	112.34(14)	C(19)-N(2)-Al(1)	124.2(2)
F(1)-Al(1)-N(3)	106.52(13)	C(25)-N(3)-C(31)	112.8(3)
N(2)-Al(1)-N(3)	102.57(14)	C(25)-N(3)-Al(1)	124.1(3)
N(1)-Al(1)-N(3)	123.24(15)	C(31)-N(3)-Al(1)	123.1(2)
Al(1)-F(1)-Cs(1)	139.62(12)	Σ N(1) = 360.0(7)	
C(7)-N(1)-C(1)	111.1(3)	Σ N(2) = 359.7(7)	
C(7)-N(1)-Al(1)	118.7(2)	Σ N(3) = 360.0(8)	
C(1)-N(1)-Al(1)	130.2(2)		

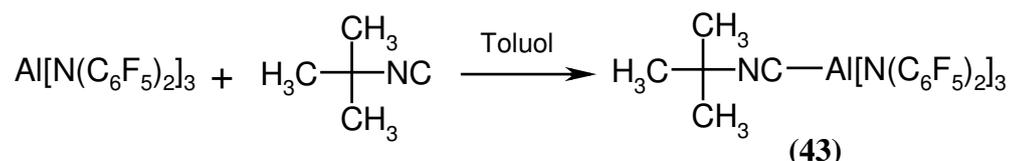
Interessant ist, dass nach dem Erhitzen von APDA und LiF in Toluol auf 100 °C selbst nach 80 h keine Veränderungen im ¹⁹F-NMR Spektrum beobachtet werden.



Der Niederschlag von LiF bleibt ungelöst. Der Grund, warum APDA mit LiF nicht reagiert, ist vermutlich die höhere Gitterenergie von LiF im Vergleich zu CsF.

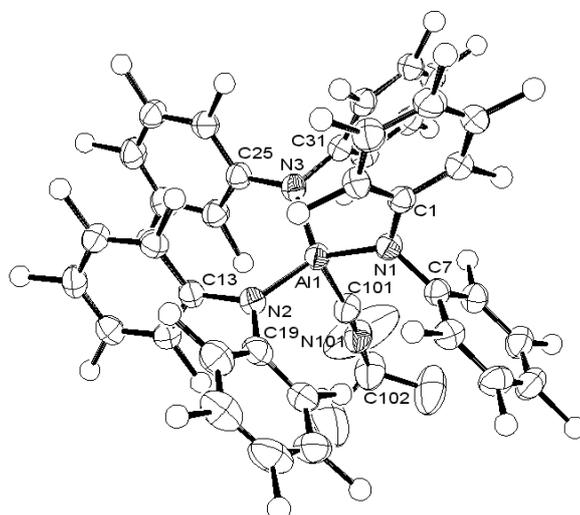
Um die Lewis-Acidität von APDA mit anderen Lewis-Säuren zu vergleichen, wurden zwei Addukte von APDA mit *t*-Butylisocyanid (**43**) und mit Acetonitril (**44**) synthetisiert. Das Addukt (**43**) wird bei der Zugabe von *t*-Butylisocyanid zur toluolischen Suspension von APDA

bei RT erhalten. Das Reaktionsgemisch wird kurz erwärmt, wobei APDA sich löst. Nach der Abkühlung auf RT fällt **(43)** als kristalliner Niederschlag aus:



Um die Struktur von **(43)** im Festkörper zu untersuchen, wurde an einem geeigneten Einkristall die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **(43)** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z=4$. Die Molekülstruktur von **(43)** ist in Abb. 29 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Abbildung 29: Molekülstruktur von **(43)** (H-Atome sind nicht dargestellt)



Aluminiumatom ist in **(43)** von drei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom umgeben und besitzt eine leicht verzerrt tetraedrische Koordination. Die Al-N Bindungen sind in **(43)** mit 1.8342(15), 1.8360(15) und 1.8410(15) Å ($\bar{\Delta}$ 1.837 Å) mit Al-N-Abständen in APDA (1.843(2), 1.840(2) und 1.805(2) Å, $\bar{\Delta}$ 1.829(2))^[15] vergleichbar. Der Al(1)-C(101) Abstand ist mit 2.049(2) Å etwas kürzer als der analoge Abstand in $\text{Cp}_3\text{Al}-\text{C}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$ (2.067(6) Å)^[125]. Letztere ist bis heute einzige literaturbekannte und strukturell beschriebene Verbindung des Typs $\text{R}_3\text{Al}-\text{C}\equiv\text{N}-t\text{Bu}$. Ein kürzerer Al-C Abstand deutet auf eine höhere Lewis-Acidität des Aluminiumatoms in **(43)** im Vergleich zu der in $\text{Cp}_3\text{Al}-\text{CN}-t\text{Bu}$ hin.

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **(43)**

Bindungslängen / Å			
Al(1)-N(2)	1.8342(15)	Al(1)-C(101)	2.049(2)
Al(1)-N(3)	1.8360(15)	C(101)-N(101)	1.144(2)

Al(1)-N(1)	1.8410(15)	C(102)-N(101)	1.468(3)
Winkel/°			
N(2)-Al(1)-N(3)	114.10(7)	C(101)-N(101)-C(102)	178.4(2)
N(2)-Al(1)-N(1)	118.83(7)	N(101)-C(101)-Al(1)	174.05(16)
N(3)-Al(1)-N(1)	112.35(7)	Σ N(1) = 359.2(4)	
N(2)-Al(1)-C(101)	104.11(7)	Σ N(2) = 359.8(4)	
N(3)-Al(1)-C(101)	103.53(7)	Σ N(3) = 357.8(4)	
N(1)-Al(1)-C(101)	101.32(7)		

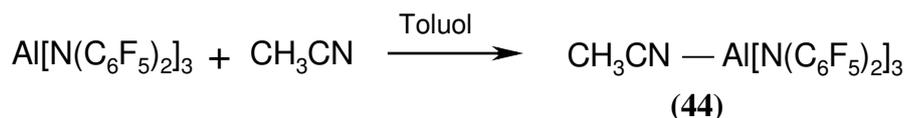
Interessant ist, dass in von *G. Erker*^[126] berichteten Addukten (F₅C₆)₃B-C≡N-R die C≡N-Bindungen kürzer als die C≡N-Abstände im freien Isonitril sind, was mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt wurde. In der Arbeit wurde auch gezeigt, dass je stärker die Lewis-Acidität des Metallzentrums in X₃M-C≡N-R ist, desto kürzer ist die C≡N-Bindung und desto kürzer ist die Wellenlänge der C≡N-Valenzschwingungen^[126].

Wie in der Tabelle 27 abgebildet, liegt die C≡N-Bindungsstärke in **(43)** zwischen der in Cp₃Al-C≡N-*t*Bu^[125] und (F₅C₆)₃B-C≡N-*t*Bu^[126]. Dies deutet darauf hin, dass „BCF“ (B(C₆F₅)₃) eine größere Affinität zum *sp*-hybridisierten C-Atom hat als Al[N(C₆F₅)₂]₃ (APDA). Das letztere ist jedoch ein besserer *sp*-C-Akzeptor als Cp₃Al.

Tabelle 27: Eigenschaften der C≡N-Bindung in X₃ML-C≡N-*t*Bu, M= B, Al

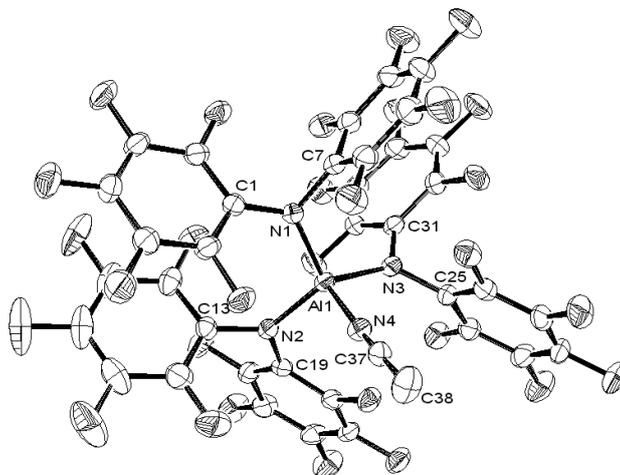
Verbindung	Kristallographischer CN-Abstand, Å	$\tilde{\nu}$ (CN), cm ⁻¹
Freies C≡N- <i>t</i> Bu	1.176 (DFT-Rechnung) ^[126]	2140
Cp ₃ Al-C≡N- <i>t</i> Bu ^[125]	1.152(7)	2218
[(F ₅ C ₆) ₂ N] ₃ Al-C≡N- <i>t</i> Bu (43)	1.144(2)	2265
(F ₅ C ₆) ₃ B-C≡N- <i>t</i> Bu ^[126]	1.133(3)	2310

Das analog zu **(43)** synthetisierte Addukt CH₃-C≡N-Al[N(C₆F₅)₂]₃ (**44**) wurde ebenfalls in Form farbloser Kristalle erhalten:



(44) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P -1 mit Z=2. Die Molekülstruktur von **(44)** ist in Abb. 30 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Abbildung 30: Molekülstruktur von **(44)** (H-Atome und ein Toluol-Solvatmolekül sind nicht dargestellt)



(44) besitzt eine **(43)** sehr ähnliche Geometrie im Kristall. Das Aluminiumatom ist in **(44)** von vier Stickstoffatomen umgeben und hat ebenfalls eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Drei Al-N(C₆F₅) Abstände liegen in **(44)** innerhalb von 3 σ (Durchschnittswert Al-N 1.839 Å), wobei einer davon (1.8419(18) Å) länger als die anderen (1.8366(17) und 1.8385(16) Å) ist. Die Al-N(C₆F₅) Abstände sind in **(44)** ($\bar{\text{O}}$ 1.839 Å) somit den Al-N-Bindungen in **(43)** praktisch gleich ($\bar{\text{O}}$ 1.837 Å).

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(44)**

Bindungslängen /Å			
N(1)-Al(1)	1.8366(17)	N(4)-Al(1)	1.9385(19)
N(2)-Al(1)	1.8419(18)	C(37)-N(4)	1.139(3)
N(3)-Al(1)	1.8385(16)	C(37)-C(38)	1.445(3)
Winkel/°			
N(1)-Al(1)-N(3)	112.46(8)	N(4)-C(37)-C(38)	178.5(3)
N(1)-Al(1)-N(2)	113.62(8)	C(37)-N(4)-Al(1)	172.47(18)
N(3)-Al(1)-N(2)	117.20(7)	Σ N(1) = 358.4(5)	
N(1)-Al(1)-N(4)	104.52(7)	Σ N(2) = 360.0(5)	
N(3)-Al(1)-N(4)	100.83(7)	Σ N(3) = 360.0(5)	
N(2)-Al(1)-N(4)	106.27(8)		

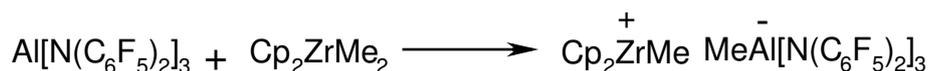
Die Al(1)-N(4) Bindung in **(44)** ist mit 1.9385(19) Å kürzer als der analoge Abstand in Me₃Al-N≡C-CH₃ (2.014(2) Å)^[127]. Interessant ist, dass der C≡N-Abstand in Me₃Al-N≡C-CH₃ mit 1.136(3) Å identisch mit dem Wert in **(44)** (1.139(3) Å) ist.

Von *G. Erker* und Mitarbeiter^[126] wurde gezeigt, dass die Länge der C≡N-Bindung in X_nM-N≡C-R Addukten (MX_n- Lewisäure) ebenfalls mit der Zunahme der Lewis-Acidität in MX_n abnimmt^[126]. Die Verkürzung der C≡N-Bindung in Nitril-Addukten mit stärkeren Lewis-Säuren verursacht eine Verschiebung der C≡N- Streckschwingungsbanden zu kürzeren Wellenlängen. Wie aus Tabelle 29 folgt, ist die *sp*-Stickstoffaffinität des Metallzentrums in Al[N(C₆F₅)₂]₃ (APDA) geringer als in BCF und Cp₃Zr⁺ und ähnlich dem Wert in AlMe₃.

Tabelle 29: Eigenschaften der C≡N-Bindung in ML_n-N≡C-CH₃, M= B, Al, Zr

Verbindung	Kristallographischer CN-Abstand, Å	C≡N- Streckschwingungsbanden $\tilde{\nu}$ (CN), cm ⁻¹
Freies CH ₃ -C≡N ^[126]	1.141(2)	2253
[(F ₅ C ₆) ₂ N] ₃ Al-N≡C-CH ₃ (44)	1.139(3)	2313
Me ₃ Al-N≡C-CH ₃ ^[127]	1.136(3)	-
Cp ₃ Zr ⁺ -N≡C-CH ₃ ^[128]	1.126(5)	2321
(F ₅ C ₆) ₃ B-N≡C-CH ₃ ^[126]	1.124(3)	2367

Wie aus Tabelle 27 folgt, liegt die *sp*-Kohlenstoffaffinität des synthetisierten Al[N(C₆F₅)₂]₃ unter der in B(C₆F₅)₃. In diesem Zusammenhang war es interessant zu überprüfen, ob APDA analog zu BCF Dimethylzirkonocen aktivieren kann. Um dies festzustellen, wurde Al[N(C₆F₅)₂]₃ mit Cp₂ZrMe₂ in einem NMR-Röhrchen versetzt: zu einer Lösung von Cp₂ZrMe₂ in C₆D₆ wurde APDA bei RT zugegeben, wobei Dimethylzirkonocen im Überschuss (ca. 1.1 Äq) genommen wurde. Im ¹H-NMR Spektrum des Reaktionsgemisches wurden zwei breite Singulets bei -0.45 und 0.17 ppm im Integrationsverhältnis 1:1 beobachtet, die dem Kontaktionenpaar [Cp₂ZrMe]⁺ [MeAl{N(C₆F₅)₂}]₃⁻ zuzuordnen sind.



Der Trend, dass bei der Aktivierung das CH₃-Signal von [MeAl(C₆F₅)₃]⁻ zum höheren- und das CH₃-Zr Signal von [(Me₄Cp)₂ZrMe]⁺ zum tieferen Feld im Vergleich zu CH₃-Signalen in (Me₄Cp)₂ZrMe₂ verschoben sind, ist aus der Literatur am Beispiel von

$[(\text{Me}_4\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)][(\text{CH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ bekannt^[129].

Im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches ist die übliche Serie aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1 zu sehen, die nicht APDA zuzuordnen sind. Dies spricht dafür, dass keine starken Metall-F-Kontakte im Produkt $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeAl}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ existieren. Weitere Versuche, das Produkt als reine Substanz zu isolieren waren erfolglos. Die Substanz fällt in C_6D_6 oder Hexan bei 5°C als gelbes Öl aus. Die Zugabe von THF und anschließende Versuche das Ionenpaar als kristallines THF-Addukt $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+[\text{MeAl}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ zu isolieren, waren ebenfalls nicht erfolgreich.

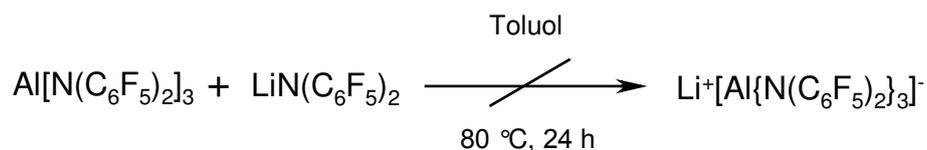
Bei der Umsetzung von APDA mit toluolischer Lösung von $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ bei RT verschwinden die Signale von APDA im ^{19}F -NMR Spektrum. Es waren keine Signale von möglichen Produkten im Rauschen zu erkennen. Die Tatsache deutet darauf hin, dass es einen Ligandenaustausch zwischen APDA und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ gibt. Dies begrenzt die Anwendung von APDA als Aktivator in der Ziegler-Natta Olefinpolymerisation.

3.2.4 Nicht-koordinierende Anionen auf Basis von APDA

BCF und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ sind typische Aktivatoren für die Erzeugung der Aktivspezies in der homogenen Olefinpolymerisation. In diesem Zusammenhang war es interessant auch APDA als potenzieller Aktivator zu untersuchen.

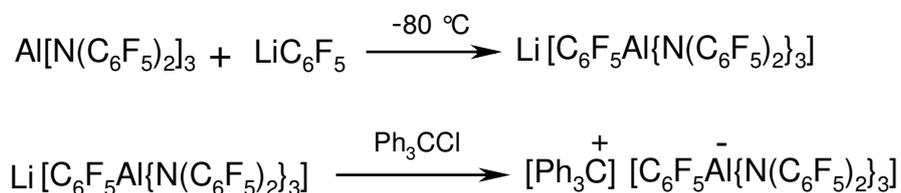
Ein wichtiger Aspekt beim Design neuer nicht-koordinierender Anionen ist die effektive Delokalisierung negativer Ladung, die durch partielle Verteilung zwischen mehreren elektronenziehenden Gruppierungen erreicht werden kann. Im Falle von APDA wären $-\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und $-\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten gute Kandidaten für die Erzeugung nicht-koordinierender Anionen.

Als erstes Beispiel wurde die Reaktion von APDA mit $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ genommen. Mit Hilfe der ^{19}F -NMR Spektroskopie wurde festgestellt, dass im 1:1 APDA- $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gemisch nach 24 Stunden bei 80°C keine Reaktion stattfindet:



Im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches vor und nach der Erwärmung wurden nur Signale von APDA und $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ beobachtet. Offenbar ist das Anion des DFDPA zu groß, um in dem Aluminat $[\text{Al}(\text{APDA})_4]^-$ gebunden zu werden.

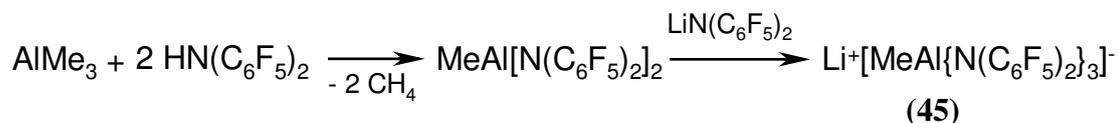
Die Umsetzung von APDA mit *in situ* generierten LiC_6F_5 und anschließende Reaktion mit Ph_3CCl führt zu einem orangefarbenen Öl, dessen ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren Signale mehrere Produkte enthalten. Die Farbe der Substanz weist auf Ph_3C^+ -Ionen hin. Aus Toluol-Hexan Gemisch fällt ein gelber Niederschlag aus, dessen ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren tatsächlich auf die Bildung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{C}_6\text{F}_5\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ hinweisen:



Im ^1H -NMR Spektrum der Substanz wurden zwei Triplets und ein Dublett im Verhältnis 2:2:1 (t:d:t) im aromatischen Bereich (6.6-7.4 ppm) beobachtet, die dem Trityliumkation gehören. Im ^{19}F -NMR Spektrum sind drei Gruppen zu sehen, die jeweils aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1 bestehen. Die Integralintensität der Signale lässt vermuten, dass eine Gruppe den zwei $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Substituenten, die zweite – einem $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Substituenten und die dritte - einem C_6F_5 -Ring zugeordnet werden kann. Dies bedeutet, dass wegen der sterischen Störungen im $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ -Anion zwei Sorten von nicht-äquivalenten $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppierungen entstehen. Interessant ist, dass alle Signale der *ortho*-Fluoratomen als Singulets erscheinen, was für Al-Fluor Wechselwirkungen in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ spricht.

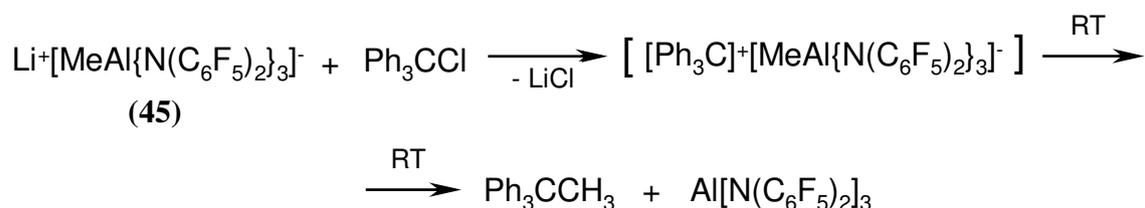
Die Elementaranalyse der Substanz und zahlreiche Nebensignale geringer Intensität in NMR-Spektren weisen auf Verunreinigungen hin. Die Versuche das Produkt aus Toluol-Hexan umzukristallisieren führen zur Bildung zweier flüssiger Phasen. Die Fällung mit Hexan lässt den Reinheitsgrad der Substanz nicht steigern.

Als weiterer Kandidat für nicht-koordinierende Anionen wurde $[\text{CH}_3\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ untersucht. Erste Versuche das Lithiumsalz $\text{Li}[\text{CH}_3\text{Al}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ aus MeLi und APDA zu synthetisieren führten zum Produkt mit einer geringen Ausbeute. Als Alternative wurde die Umsetzung von $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ mit dem bekannten Aluminiumamid $\text{MeAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ^[15] durchgeführt. Das Amid $\text{MeAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ lässt sich aus Me_3Al und DFDPA-H mit einer guten Ausbeute synthetisieren^[15]. Weitere Umsetzung von $\text{MeAl}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ mit $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ führt zum gewünschten Produkt (**45**) mit 46% Ausbeute bezogen auf Me_3Al :



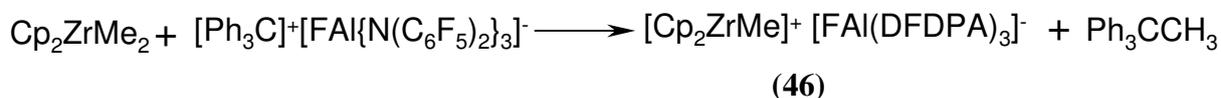
(45) wurde als weißer kristalliner Feststoff isoliert. Die Substanz weist eine hohe thermische Stabilität auf. Sie schmilzt bei 190°C unter Zersetzung. In ¹H- und ¹³C-NMR Spektren der Substanz ist das Signal von AlCH₃-Gruppe stark zum stärkeren Feld verschoben (-0.87 ppm in ¹H und -9.8 ppm in ¹³C-NMR). Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von (45) ist eine Serie aus drei Signalen zu sehen, die für C₂-symmetrische, frei rotierende C₆F₅-Ringe charakteristisch ist. Die *ortho*-Fluorsignale erscheinen als breites Singulett, was für die Al-F Wechselwirkungen im Molekül spricht.

Die Reaktion von (45) mit Ph₃CCl führt erstaunlicherweise nicht zum gewünschten Trityliumsalz [Ph₃C]⁺[CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₃]⁻. Die orange Farbe, die kurz nach der Eduktzugabe erscheint, verschwindet nach ca. 10 min. Es bildet sich dabei ein weißer Niederschlag. Das ¹⁹F-NMR Spektrum sowie die Schmelzpunktbestimmung des Produktes weisen eindeutig auf APDA hin. Das ¹H-NMR Spektrum des Filtrates weist auf Ph₃CCH₃ hin, was die Zersetzung des entstehenden [Ph₃C]⁺[CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₃]⁻ unterstützt:



Die Zersetzung von [Ph₃C]⁺[CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₃]⁻ zu Triphenylmethan und APDA spricht für eine schwächere Methylaffinität von APDA im Vergleich zu Ph₃C⁺. Interessant ist, dass das literaturbekannte BCF-Analogon [Ph₃C]⁺[CH₃B(C₆F₅)₃]⁻ bei RT stabil^[111] ist.

Ein weiteres Ziel in der vorliegenden Arbeit war die Aktivierung von Cp₂ZrMe₂ mit dem in der Lösung stabilen Tritylium-Aluminat [Ph₃C]⁺[FAl{N(C₆F₅)₂]₃]⁻ (40). Bei der Zugabe von (40) zur toluolischen Cp₂ZrMe₂-Lösung bei -50°C wurde die Entfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Kristallisation aus heißem Benzol wurde [Cp₂ZrMe]⁺[FAl{N(C₆F₅)₂]₃]⁻ (46) als weißer kristalliner Feststoff mit 73% Ausbeute isoliert:

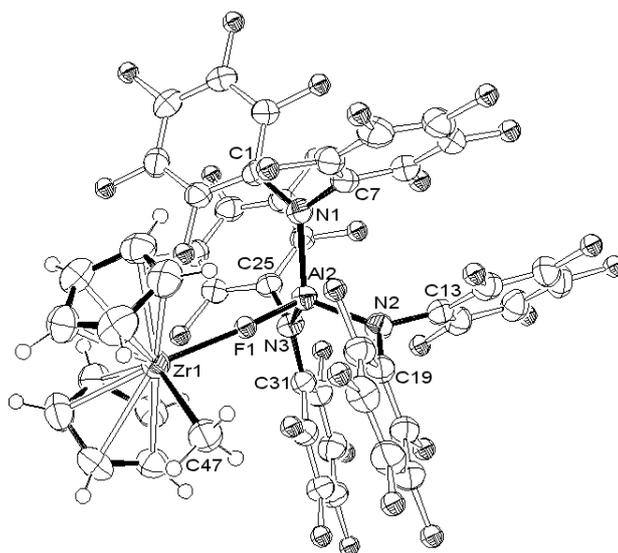


Im ¹H-NMR Spektrum von (46) sind zwei Signale zu sehen. Ein breites Methyl-Singulett erscheint bei 0.12 ppm, was ein typischer Wert für die chemische Verschiebung einer Methylgruppe im [Cp₂ZrMe]⁺-Kation ist^[130]. Die Signale der C₅H₅-Reste erscheinen als schmales Singulett bei 5.81 ppm. Im ¹⁹F-NMR Spektrum von (46) werden vier Signale beobachtet. Drei davon sind im Verhältnis 12:12:6 und können den *ortho*-(-149.4 ppm, Dublett), *para*-(-160.6 ppm, Triplet) und *meta*-Fluoratomen (-163.5 ppm, Triplet) der C₆F₅-

Ringe zugeordnet werden. Die Signalanzahl spricht für die freie Rotation der Perfluorarylringe um die C-N und Al-F Achsen. Ein breites Singulett mit der Integralintensität 1 bei -148.1 ppm ist dem direkt an Aluminium gebundenen Fluoratom zuzuordnen. Das Al-F Signal ist im Vergleich zum analogen Signal in **(40)** (-170.8 ppm) deutlich entschirmt, was durch die Zr-F-Wechselwirkung erklärt werden kann.

Um die Struktur von **(46)** genauer zu untersuchen, wurden Einkristalle in Form farbloser Prismen aus warmem Benzol gezüchtet. Die Röntgenstrukturanalyse hat ergeben, dass **(46)** triklin in der Raumgruppe $P-1$ mit $Z=2$ kristallisiert. Die Molekülstruktur von **(46)** ist in Abb. 31 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

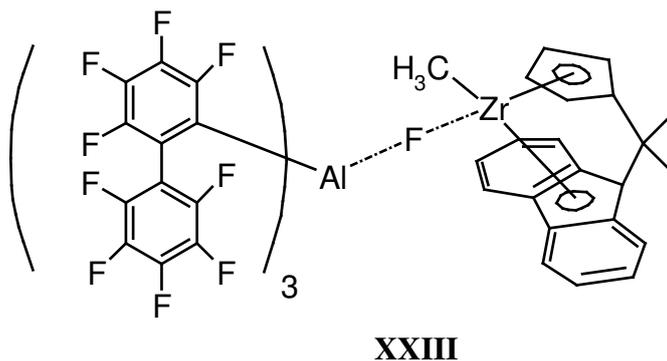
Abbildung 31: Molekülstruktur von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{FAl}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ (**(46)** im Kristall (ein koordiniertes Benzolmolekül ist nicht gezeigt)



Das Aluminiumatom in **(46)** ist von drei Stickstoff- und einem Fluoratom umgeben und besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordination. Die Al-N Abstände sind mit $1.8792(16)$, $1.8447(17)$ und $1.8683(16)$ Å etwas länger als die entsprechenden Al-N Bindungen in APDA ($1.843(2)$, $1.840(2)$ und $1.805(2)$ Å)^[15]. Der Abstand Al(2)-F(1) in **(46)** ist mit $1.7604(12)$ Å viel länger als die entsprechenden Al-F Abstände in **(41)** (Al-F $1.716(2)$ und $1.709(2)$ Å) und **(42)** ($1.688(2)$ Å). Auf der anderen Seite ist der Al(2)-F(1)-Abstand mit $1.7604(12)$ Å etwas kürzer als der analoge Al-F-Abstand mit $1.7858(17)$ Å in **XXIII**^[131] (Abb. 32). Der Zr(1)-F(1)-Abstand in **(46)** ist mit $2.1693(11)$ Å etwas länger als der analoge Abstand in **XXIII** ($2.1165(15)$ Å). In fluorsubstituierten Zirconocenen sind die Zr-F Abstände dagegen viel kürzer, wie z. B. in $\text{Cp}_2\text{ZrF}(\text{C}_6\text{F}_5)$ ^[132], in dem der Zr-F Abstand $1.946(2)$ Å beträgt.

Daraus kann man schließen, dass das Fluoraluminat-Anion in **(46)** schwächer als das entsprechende Anion $[\text{FAl}\{2-(\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]^-$ in **XXIII** zum Zirkoniumzentrum koordiniert ist. Das könnte die Folge einer höheren Lewis-Acidität von APDA im Vergleich zu $\text{Al}[2-(\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4)]_3$ sein, aber auch Folge eines höheren sterischen Anspruches des Anions $[\text{FAl}\{2-(\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]^-$.

Abbildung 32: $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{ZrMe}]^+ [\text{FAl}\{2-(\text{C}_6\text{F}_5-\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]^-$



Das Zirkoniumatom in **(46)** besitzt eine für Zirkonocene typische Umgebung, wobei das Zirkoniumatom in der von zwei Cp-Ringen gebildeten Tasche liegt. Der Zr(1)-C(47) Abstand in **(46)** ist mit 2.238(2) Å etwas kürzer als der analoge Abstand in $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+ [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ^[133] mit 2.251(3) Å und in **XXIII** mit 2.248(4) Å. Das deutet auf eine sehr hohe Lewisacidität des Zirkoniumatoms in **(46)** hin.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) in **(46)**

Bindungslängen /Å			
N(1)-Al(2)	1.8792(16)	F(1)-Al(2)	1.7604(12)
N(2)-Al(2)	1.8447(17)	F(1)-Zr(1)	2.1693(11)
N(3)-Al(2)	1.8683(16)	C(47)-Zr(1)	2.238(2)
Winkel/°			
Al(2)-F(1)-Zr(1)	165.57(6)	N(3)-Al(2)-N(1)	112.12(7)
F(1)-Al(2)-N(2)	103.79(7)	F(1)-Zr(1)-C(47)	93.13(8)
F(1)-Al(2)-N(3)	109.77(7)	Σ N(1) = 359.7(4)	
N(2)-Al(2)-N(3)	113.97(8)	Σ N(2) = 360.0(3)	
F(1)-Al(2)-N(1)	105.91(7)	Σ N(3) = 359.9(4)	
N(2)-Al(2)-N(1)	110.63(7)		

4 Polymerisationskatalyse von α -Olefinen

4.1 Kenntnisstand und Zielsetzung

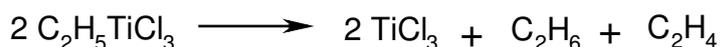
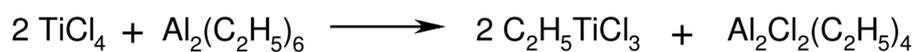
4.1.1 Heterogene Ziegler-Natta Polymerisation

Karl Ziegler's Entdeckung der katalytischen Ethenpolymerisation bei einem Bar und Raumtemperatur war ein großer Fortschritt in der Polymerchemie.^[134] Milde Polymerisationsbedingungen ermöglichten wesentliche Vergünstigung der Polyethylenproduktion im Vergleich zu früheren Hochdruck-Verfahren. So erforderte die vor der zieglerischen Entdeckung verwendete Technologie von „*Imperial Chemical Industries*“ 1000-2000 bar und 200°C^[135].

Das auf neue Weise erzeugte Polyethylen besaß einen hohen Kristallinitätsgrad und war praktisch unverzweigt, hatte eine höhere Dichte und ließ sich im Gegensatz zum Hochdruckpolyethylen von *ICI* gut bearbeiten. Das einfache Herstellungsverfahren und die wertvollen Eigenschaften des Niederdruckpolyethylens machten das neue Produkt im Laufe der Zeit zu dem am häufigsten verwendeten Kunststoff^[136].

1954 gelang es *Giulio Natta* unabhängig von *Karl Ziegler* Propen zum hochkristallinen Polypropylen zu polymerisieren.^[137] *Natta* stellte fest, dass die Propenpolymerisation stereospezifisch verläuft. Später wurden andere α -Olefinen unter ähnlichen Bedingungen zu den entsprechenden Poly- α -Olefinen mit hoher Stereoselektivität polymerisiert.^[138] Für die Arbeiten über die katalytische Olefinpolymerisation wurden Ziegler und Natta in 1963 mit Nobelpreis ausgezeichnet.

Bei dem zieglerischen Verfahren für Ethen-Polymerisation wird die Aktivspezies aus Titan-(IV)-chlorid und Triethylaluminium generiert^[134]. Erste Untersuchungen der Aktivspezies in dem Polymerisationsprozess von *Karl Ziegler* haben gezeigt, dass die Bildung der katalytisch aktiven Spezies mit einer Reduktion vom Ti(IV) zum Ti(III) verknüpft ist:

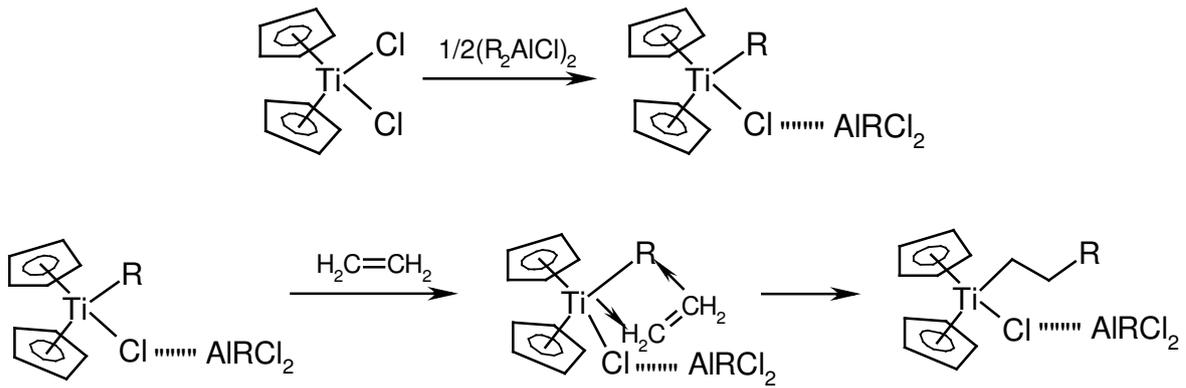


Das entstehende heterogene katalytische System besteht aus einem an der Oberfläche organylierten und durch Komplexbildung mit dem Aluminiumorganylhalogenid modifizierten Titan-(III)-chlorid^[139]. Die uneinheitliche Oberfläche von TiCl_3 erschwerte die präzise Untersuchung der katalytischen Zentren. Infolgedessen war die empirische Methode die einzige mögliche Arbeitsweise für die Entwicklung der heterogenen Ziegler-Natta Katalysatoren^[140]. Die Entwicklung der Ziegler-Natta Heterogenkatalysatorsysteme auf Titanbasis für die α -Olefin-Polymerisation ist im Review von *P. Pino* und *R. Mühlhaupt* dargestellt.^[141] 1979 *Corradini* und Mitarbeiter haben einen Mechanismus für die heterogene stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen vorgeschlagen^[142], der bis heute als Arbeitshypothese betrachtet wird.^[143]

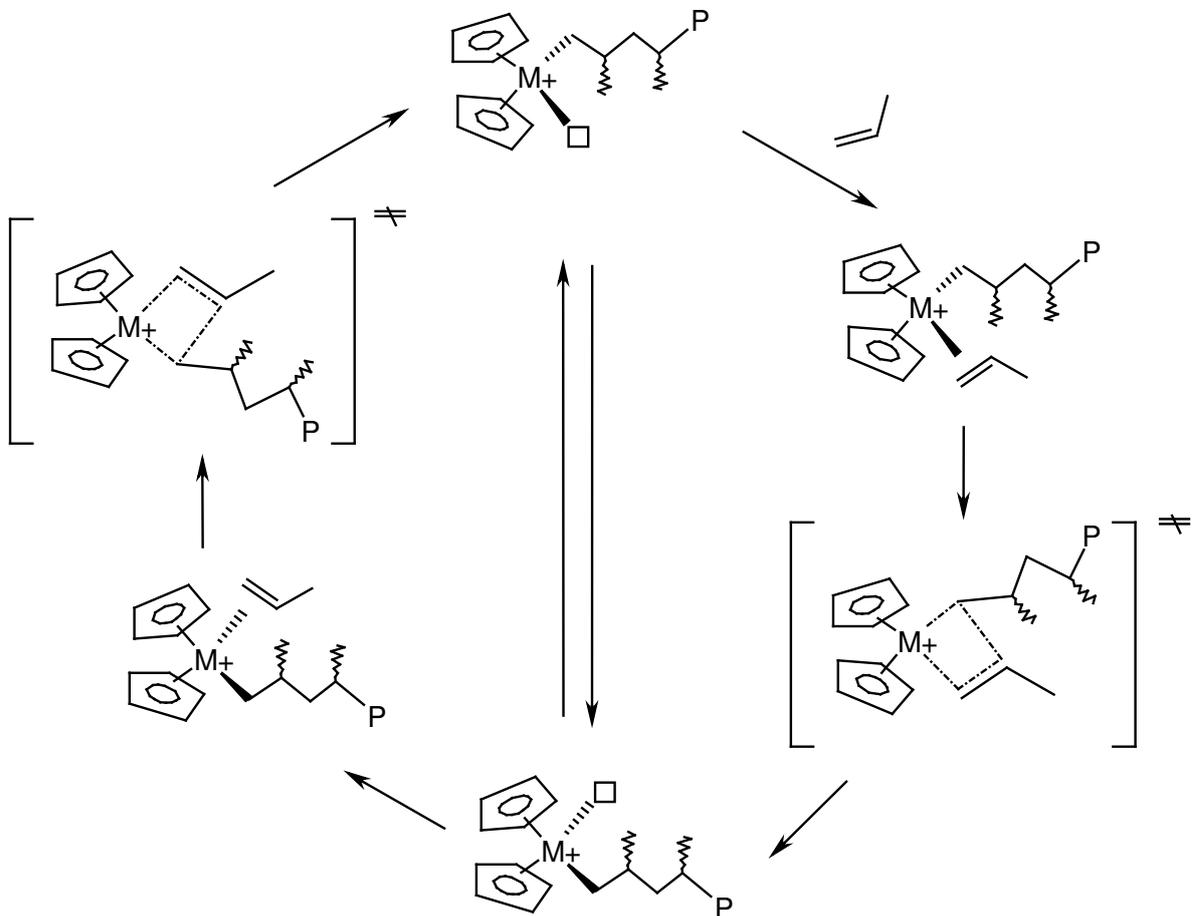
4.1.2 Homogene Olefinpolymerisation

1957 berichteten *Natta* und *Breslow* unabhängig voneinander über *Bis*-(cyclopentadienyl)-Titanderivate, die Ethen in Lösung polymerisierten. Das verwendete $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ System unterliegt der Reduktion zu Ti(III) , die in diesem Fall zur fortschreitenden Deaktivierung führte^[144,145]. Die Aktivität des Systems war viel niedriger als die von heterogenen *Ziegler-Natta* Katalysatoren. Trotz der mäßigen Aktivität stellte das homogene System dem Forscher viel mehr Untersuchungsmöglichkeiten zur Verfügung. Neue homogene Systeme dienten dadurch als lösliche Modelle für heterogene *Ziegler-Natta* Systeme. Neue homogene Katalysatoren wurden als „*single-site*“ Katalysatoren bezeichnet, denn sie bestehen im Gegensatz zu den klassischen heterogenen *Ziegler-Natta* Systemen nur aus einem Typ der Aktivspezies.

Weitere Untersuchungen des $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/(\text{AlR}_2\text{Cl})_2$ -Systems ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) haben die Bildung von $\text{Cp}_2\text{Ti(R)Cl}$ in der Austauschreaktion mit dem Alkylaluminium-Cokatalysator nachgewiesen. Der nach der Alkylierung von Cp_2TiCl_2 entstandene Alkyltitankomplex bildet ein Addukt mit AlRCl_2 im Verhältnis 1:1. Nachfolgende Insertion eines Ethen-Moleküls in die Ti-R Bindung führt zu einem Kettenwachstum-Prozess^[146,147]:



1964 wurde von *E.J. Arlman* und *P. Cossee* ein Mechanismus für die homogene *Ziegler-Natta*-Polymerisation postuliert, der bis heute gebräuchlich ist^[148].

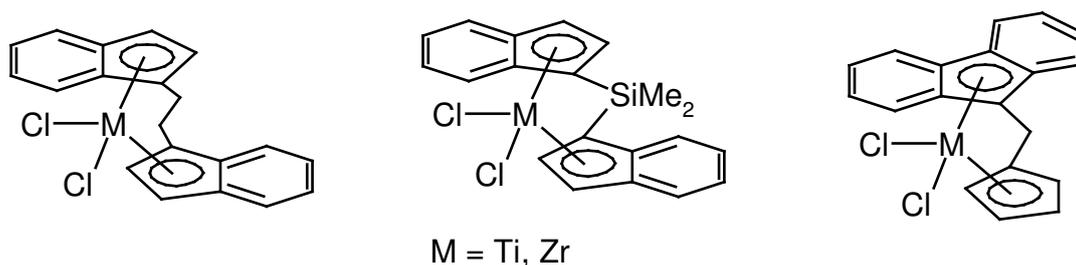


Hierbei wird über einen 4-Zentren Übergangszustand das Olefin im Sinne einer Anti-Markovnikov Addition regioselektiv in die M-C Bindung inseriert. Die in dem Mechanismus vorgeschlagene Aktivspezies – Alkylmetallocenium-Kationen – blieb allerdings nur postuliert. Alle Versuche sie zu isolieren und zu charakterisieren waren lange Zeit nicht erfolgreich. Erst 1986 gelang es *Jordan* und Mitarbeiter kationische Komplexe des Typs

$[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+[\text{BPh}_4]^-$ ^[149] und $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{Ph}(\text{THF})]^+[\text{BPh}_4]^-$ ^[150] zu identifizieren und zu zeigen, dass sie Ethen polymerisieren können. Mit dieser Entdeckung wurde festgestellt, dass Alkylmetallocen-Kationen entscheidende Zwischenstufen in der homogenen Polymerisationskatalyse darstellen.

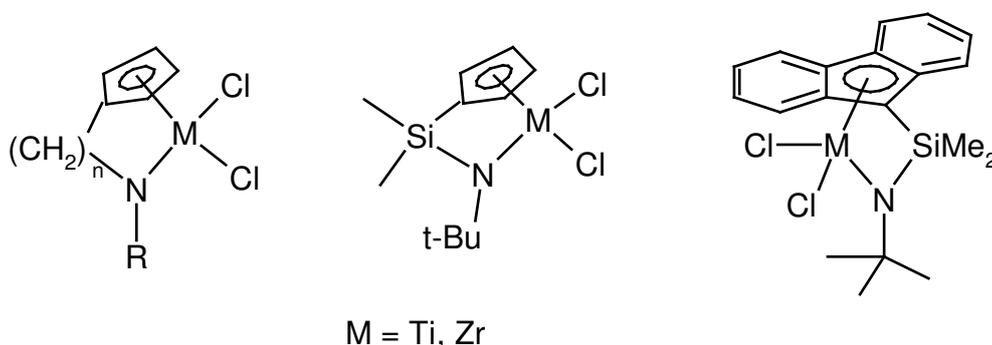
Wichtige Beiträge zur stereospezifischen Polymerisation von α -Olefinen wurden von *H. H. Brintzinger* geleistet^[151]. Es wurde eine Reihe der sogenannten „*ansa*-Metallocene“ eingeführt, die α -Olefine *syndio*- oder *iso*-taktisch polymerisieren (Abb. 33).

Abbildung 33: Stereospezifische *ansa*-Metallocen-Katalysatoren



Jedoch ging die Suche nach neuen Katalysatoren weiter. Angetrieben durch den Wunsch der Industrie, eine immer größere Kontrolle über die Eigenschaften der entstehenden Polymere zu erhalten, schreitete die Suche nach immer neuen hochaktiven und selektiven Katalysatorsystemen schnell voran. So, wurde bei *Dow* und *Exxon* eine wichtige Klasse von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation entwickelt. Eine Kombination aus zwei verbrückenden Liganden – Cp- und Amidofunktion führte zu den höchstaktiven „*Constrained Geometry*“ Katalysatorsystemen (Abb. 34) mit der Aktivität bis zu 1.5 Tonnen $\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ^[152].

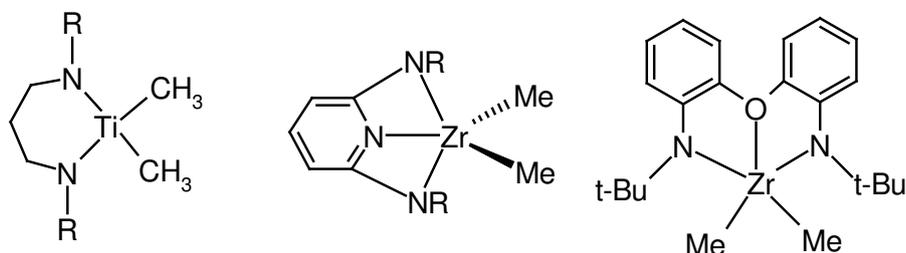
Abbildung 34: „*Constrained geometry*“ Katalysatorsysteme



Die weitere Suche nach hocheffizienten Katalysatoren führte zur Entdeckung der Dimethyltitan-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen *Bis*(amido)-Chelatliganden (Abb. 35)^[4]. Diese Komplexe weisen sehr hohe Aktivitäten in der Olefinpolymerisation auf, wenn sie durch

Lewis-saure Cokatalysatoren wie MAO oder BCF aktiviert werden. Außerdem hat die Polymerisation von 1-Hexen mit den *McConville* Amidokatalysatoren einen „lebenden“ Charakter. (Siehe Kapitel 2).

Abbildung 34: Amido-Katalysatorsysteme

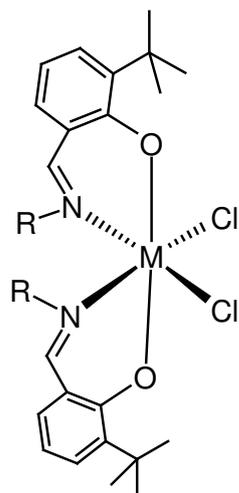


Nach der Entdeckung des „lebenden“ Charakters dieser Katalysatorsysteme stieg das Interesse an Titan- und Zirkoniumamiden mit chelatierenden Liganden. Die „lebende“ Polymerisation eröffnete einen Weg zu neuen Materialien, wie z. B. Block-Copolymeren oder Polyolefinen mit einer engen Molmassenverteilung^[3].

Wichtige Beiträge zur weiteren Entwicklung der Chelat-Katalysatorkonzepte wurden in Arbeiten von *T. Fujita* geleistet^[50,51]. Ein gezieltes Ligandendesign mit Hilfe von DFT-Rechnungen hat eine Klasse von potenziell aktiven Chelatkomplexen ergeben, in denen die Chelatliganden DFT-Rechnungen zufolge einen geringeren energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO als Cp-Liganden besitzen. Das ergibt eine höhere elektronische Flexibilität dieser Chelatliganden, was laut *T. Fujita* eine entscheidende Voraussetzung für hocheffiziente Katalysatorsysteme ist. Eine Reihe der hocheffizienten Katalysatoren wurde innerhalb von wenigen Jahren entdeckt. Die neuen Katalysatorsysteme werden in zwei Gruppen unterteilt: FI- und (*Bis*(phenoxy-imin)-Komplexe) PI-Katalysatoren (*Bis*(pirrolid-imin)-Komplexe) (Abb.35).

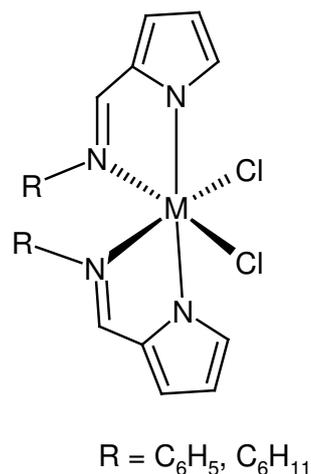
Abbildung 35: *T. Fujita*'s Katalysatoren, M = Ti, Zr

FI-Katalysatoren



R = Ph, C₆F₅, 2,4,6-Trifluorphenyl

PI-Katalysatoren



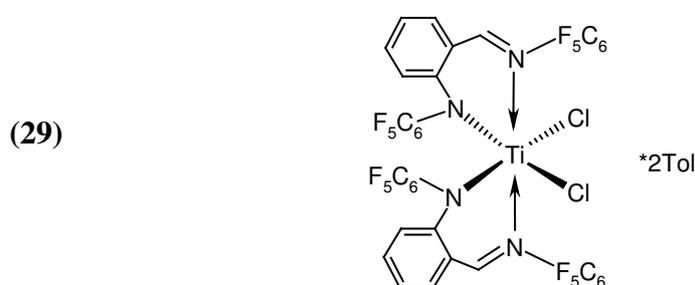
R = C₆H₅, C₆H₁₁

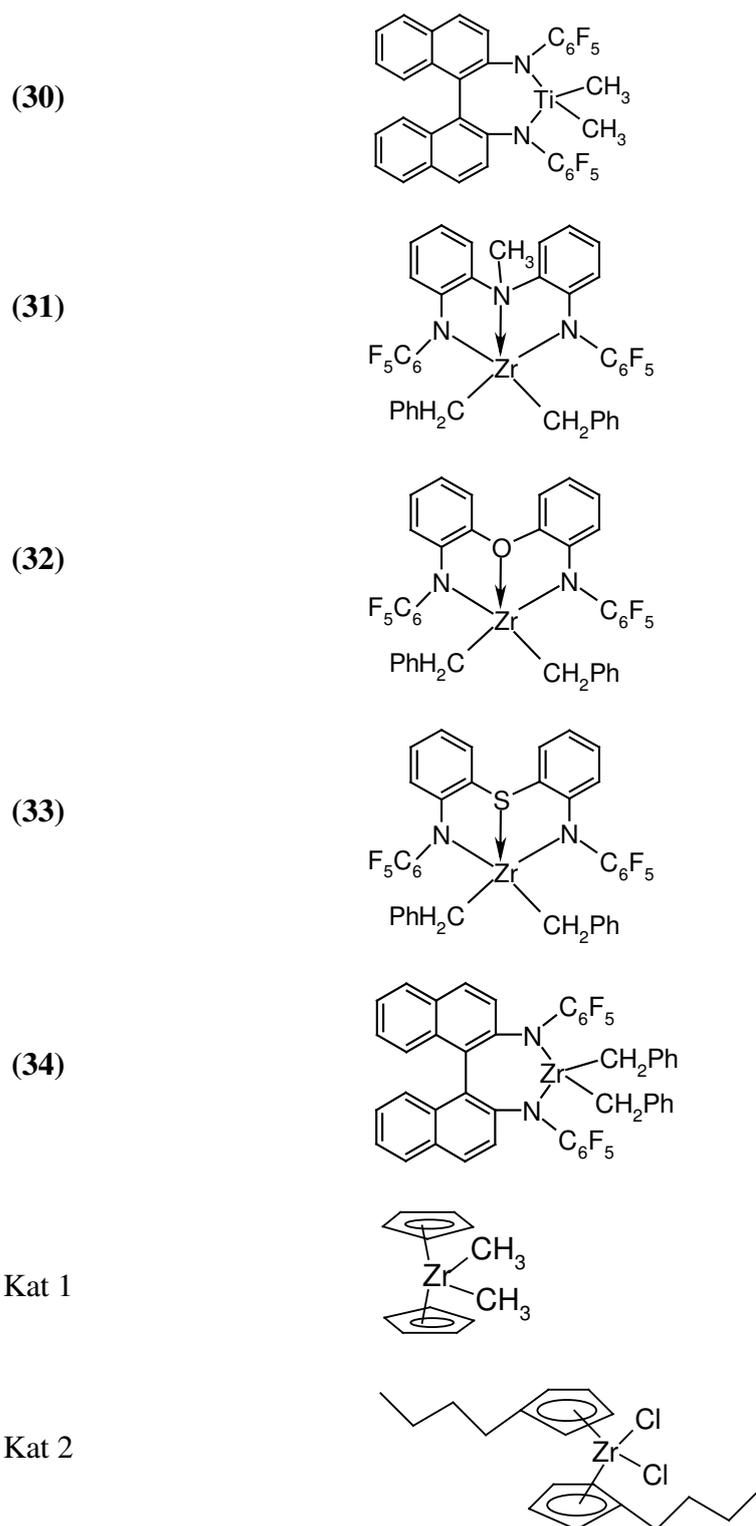
Die Verwendung von [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/Al(*i*-Bu)₃ als Aktivator führt zu Aktivitäten von bis zu 20000 g PE mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹, was sogar die Aktivität von Cp₂TiCl₂/MAO übertrifft^[50].

4.2 Diskussion der Ergebnisse

4.2.1 Pentafluorphenylsubstituierte Amide des Titans und Zirkoniums in der Olefinpolymerisation

In diesem Teil der Arbeit wird die katalytische Aktivität von pentafluorphenylsubstituierten Amidokomplexen (29)-(34) in der Ethenpolymerisation getestet.





Außerdem wird APDA als Aktivator mit Cp_2ZrMe_2 getestet und mit BCF verglichen. Die Verbindung $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{FAl}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ (46) hat laut der Röntgenstrukturanalyse einen relativ langen Zr-F-Abstand, was auf ihre mögliche Anwendung als Katalysator in der Ethenpolymerisation hindeutet.

Da Aktivitäten keine absoluten Werte sind, sondern von vielen Faktoren (z.B. Rührgeschwindigkeit, Polymerisationszeit, Lösungsmittelmenge, Zugabeweise der Komponenten etc.) stark abhängig sind, wurden zum Vergleich zwei Verbindungen mit bekannten katalytischen Eigenschaften genommen: Cp_2ZrMe_2 und $[\eta^5\text{-}(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)]_2\text{ZrCl}_2$.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Dimethyltitan-Amidokomplexe höhere Aktivitäten nach der Aktivierung mit MAO als mit BCF aufweisen^[4]. Auf der anderen Seite wurde im eigenen Arbeitskreis gezeigt, dass Pentafluorphenylkomplexe einen Ligandenaustausch mit AlMe_3 ergeben^[15]. Spuren von AlMe_3 können in MAO infolge langsamer Zersetzung von MAO immer vorhanden sein^[78]. Deswegen wurden Dimethylkomplex **(30)** und Dibenzylkomplexe **(31)-(34)** mit einem Äquivalent BCF aktiviert. Als „Scavenger“ wurde $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ verwendet. Wie ^{19}F -NMR-spektroskopisch gezeigt wurde, reagiert $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ mit den Verbindungen **(30)-(34)** in Toluol bei RT nicht. Es ist bekannt, dass Dimethyltitan-Amidokomplexe nach der Aktivierung mit BCF thermisch instabile Aktivspezies generieren^[4], deswegen wurden Polymerisationsversuche bei RT durchgeführt.

Erstaunlicherweise zeigen die Komplexe **(31)-(34)** unter unseren Bedingungen keine Polymerisationsaktivität (Tab. 31). Variation der Polymerisationsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeiten) führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Die Vergleichssubstanz – Cp_2ZrMe_2 wies dagegen unter diesen Bedingungen eine hohe Aktivität auf (Tab. 31).

Tabelle 31: Reaktionsbedingungen der Ethenpolymerisation

Präkatalysator, mg	Cokatalysator, mg	Scavenger, mg	t_r , min	T_c/T_{max} , °C	Ausbeute, g	Aktivität, kg/mol·h·bar
Kat 1, 20 mg	BCF, 41 mg	TIBA, 24 mg	20	25/83	8.11	76.47
Kat 1, 20 mg	BCF, 41 mg	TIBA, 24 mg	20	25/76	6.75 Schmp. 137-141°C	63.64
Kat 1, 20 mg (0.08 mmol)	APDA, 85 mg	TIBA, 24 mg (0.13 mmol)	20	25/84	12.10 Schmp. 134-138°C	115.50
Kat 1, 3.4 mg (0.013 mmol)	APDA, 14.6 mg	TIBA, 24 mg (0.13 mmol)	20	25/28	2.52	139.70
Kat 1, 5.2 mg (0.02 mmol)	APDA, 21.4 mg	TIBA, 320 mg (1.72 mmol)	20	25/25	0	0
Kat 1, 6.4 mg	BCF, 13.0	TIBA 320 mg	20	25/74	19.80	584.70

	mg					
Kat 1, 6.4 mg	BCF, 13.0 mg	TIBA 320 mg	20	25/77	17.43	514.71
(46) , 42 mg		TIBA 24 mg	30	25/25	0	0
(46) , 84 mg		TIBA 320 mg	30	25/25	0	0
(30) , 54 mg	BCF, 40 mg	TIBA 320 mg	30	25/25	0	0
(31) , 57 mg	BCF, 36 mg	TIBA 320 mg	60	25/25	0	0
(32) , 54 mg	BCF, 35 mg	TIBA 24 mg	40	25/25	0	0
(32) , 42 mg	BCF, 27 mg	TIBA 320 mg	30	40/40	0	0
(33) , 41 mg	BCF, 26 mg	TIBA 320 mg	50	25/25	0	0
(34) , 66 mg	BCF, 38 mg	TIBA 320 mg	50	25/25	0	0
(34) , 66 mg	BCF, 38 mg	TIBA 320 mg	50	40/40	0	0

Die Aktivierung der Komplexe **(30)** und **(34)** mit MAO zeigte eine sehr geringe Aktivität im Vergleich zu $[\eta^5-(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)]_2\text{ZrCl}_2$. Der Dichlorotitankomplex **(29)** wies ebenfalls eine geringe Aktivität nach der Aktivierung mit MAO auf (Tab. 32).

Die Tatsache, dass die Aktivitäten der Komplexe **(31)**-**(34)** sehr gering sind, kann durch M-F Koordination in der Aktivspezies erklärt werden. Eine niedrige Aktivität solcher Verbindungen wurde bereits für Dimethylzirkonium-Pentafluorphenylamidokomplexe festgestellt^[31-33]. Wie oben bereits besprochen wurde, besitzt **(29)** eine Geometrie, die nicht typisch für die *T. Fujita*-Katalysatoren ist, was eine dramatische Auswirkung auf die Aktivität von **(29)** haben kann. Das isolierte Kation-Anionpaar **(46)** weist keine Aktivität in der Ethenpolymerisation auf, was an einer starken Koordination von F-Atom zum Zirkoniumzentrum liegen kann.

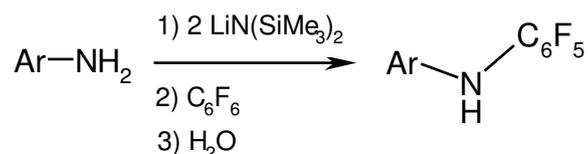
Tabelle 32: Reaktionsbedingungen der Ethenpolymerisation mit **(29)**, **(30)** und **(34)**

Präkatalysator, mg	Cokatalysator, g	t_r , min	T_c/T_{max} , °C	Ausbeute, g	Aktivität, kg/mol·h·bar
Kat 2, 40 mg	MAO, 2.90 g	20	60/120	27.77	209.80
Kat 2, 20 mg	MAO, 2.90 g	20	60/117	24.63	374.31
(29) , 60 mg	MAO, 2.90 g	30	60/80	5.70	57.26
(30) , 32 mg	MAO, 2.90 g	30	60/65	2.67	28.88
(34) , 35 mg	MAO, 2.90 g	30	60/67	3.54	44.90

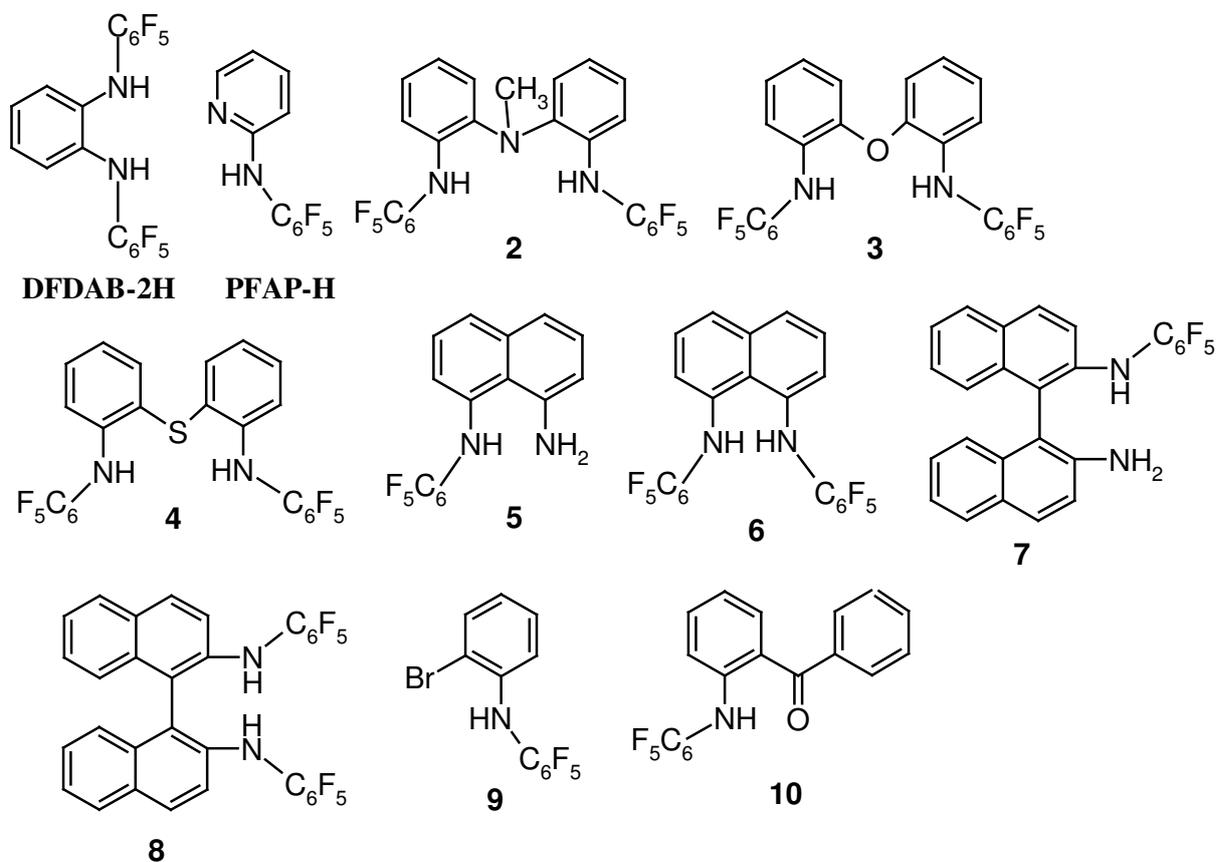
Ethenpolymerisationsversuche mit APDA-Cp₂ZrMe₂-System und Al(*i*-Bu)₃ als „Scavenger“ haben ergeben, dass das katalytische System in der Polymerisation aktiv ist (Tab. 31). Wie gezeigt wurde, ist die Ausbeute an Polyethylen von APDA-Cp₂ZrMe₂-System mit der vom BCF-Cp₂ZrMe₂-System vergleichbar, wenn nur geringe Mengen an TIBA verwendet wurden (Tab. 31). Bei höheren Konzentrationen an TIBA ist das System Al(DFDPA)₃-Cp₂ZrMe₂-Al(*i*-Bu)₃ inaktiv, wobei das System BCF-Cp₂ZrMe₂-Al(*i*-Bu)₃ hochaktiv bleibt (Tab 31). Dies könnte daran liegen, dass APDA mit dem restlichen „Scavenger“ Al(*i*-Bu)₃ reagiert und dadurch die Konzentration der Aktivspezies beeinflusst. Eine hohe Aktivität des BCF-Cp₂ZrMe₂-Al(*i*-Bu)₃-Systems bei allen getesteten Konzentrationen an TIBA liegt daran, dass das BCF mit Al(*i*-Bu)₃ nicht reagiert^[78].

ZUSAMMENFASSUNG

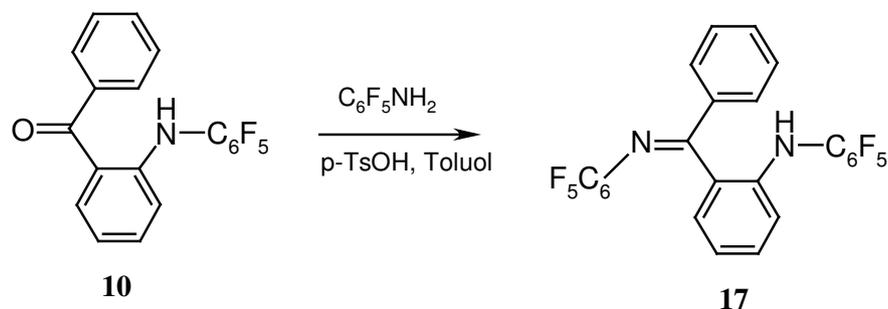
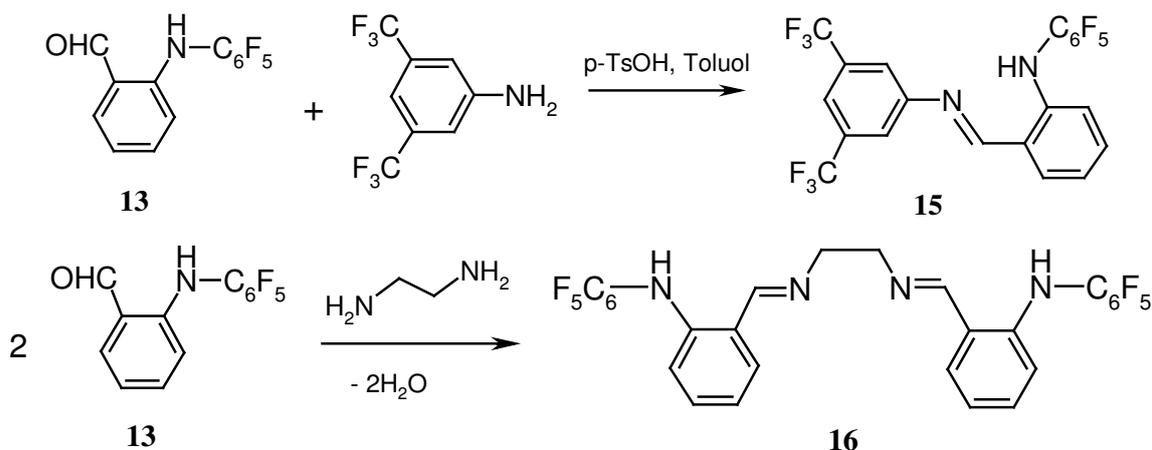
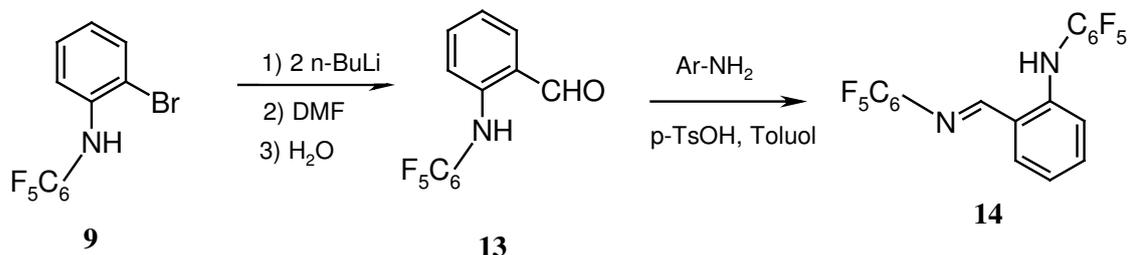
Im ersten Teil dieser Arbeit wird eine neue Methode zur Synthese N-pentafluorphenylsubstituierter Arylamine vorgestellt. Das neue Verfahren ermöglicht eine leichte Funktionalisierung der Stickstoffatome primärer Arylmono- sowie Aryldiamine mit C₆F₅-Substituenten:



Bei dem Verfahren werden zwei Äquivalente LiN(SiMe₃)₂ pro Aminogruppe als Base verwendet, die nicht mit dem Elektrophil C₆F₆ reagiert. Wie gezeigt wurde, ist die Substitution an carbonyl- und bromsubstituierten Arylaminen ohne zusätzliche Einführung von Schutzgruppen möglich. Es wurde eine Reihe von pentafluorphenylsubstituierten Arylaminen synthetisiert, wobei DFDAB-2H und PFAP-H literaturbekannt sind:

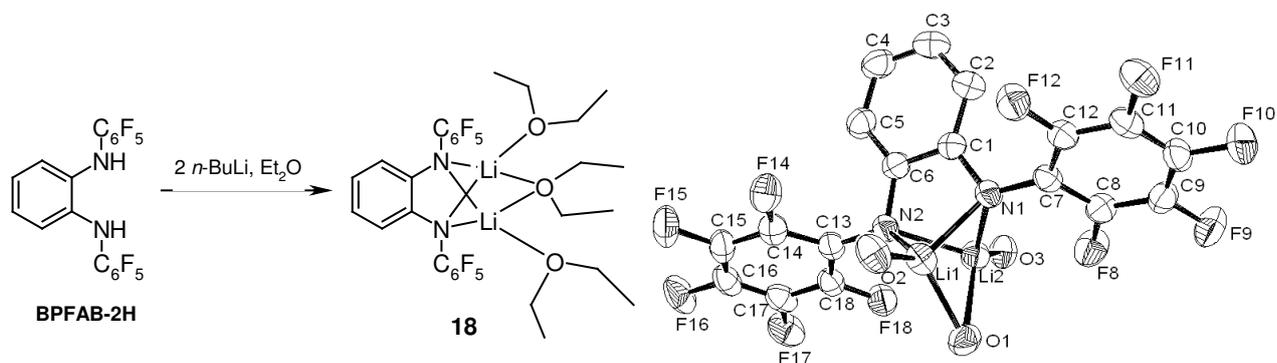


Funktionelle Gruppen im aromatischen Ring ermöglichen dabei ein weiterführendes Design möglicher Liganden, z. B. die Einführung einer Carbonylgruppe und der anschließenden Funktionalisierung zu Iminoderivaten:



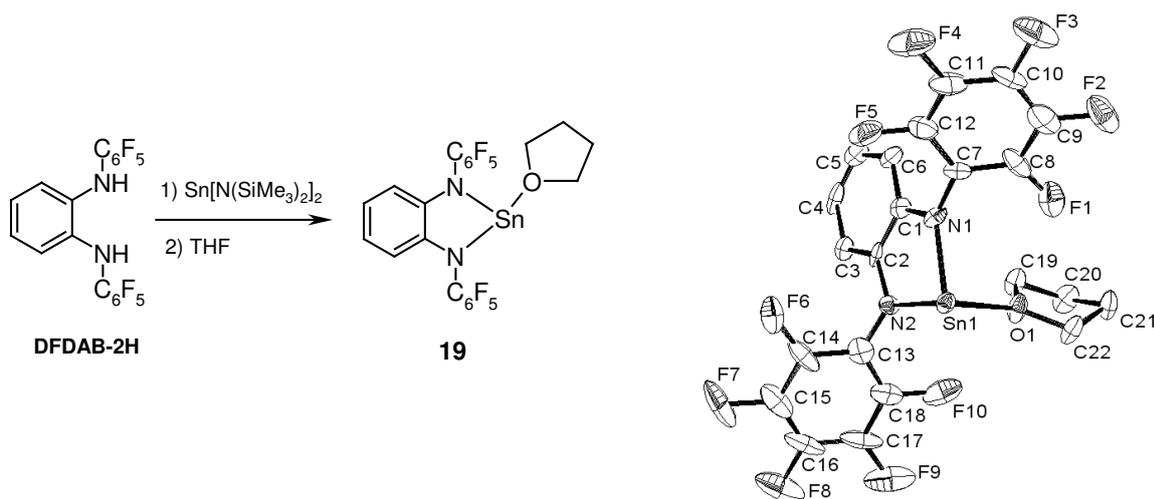
Das zweite Kapitel dieser Arbeit befaßt sich mit der Synthese, dem chemischen Verhalten und der strukturellen Charakterisierung von Komplexen der Elemente des *p*- und *d*-Blocks mit den synthetisierten Amidochelate-Liganden.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden neue Pentafluorophenylamido-Chelatkomplexe der Hauptgruppenelemente untersucht. So liefert die doppelte Lithiierung des DFDAB-2H ein kristallines Etherat (**18**):



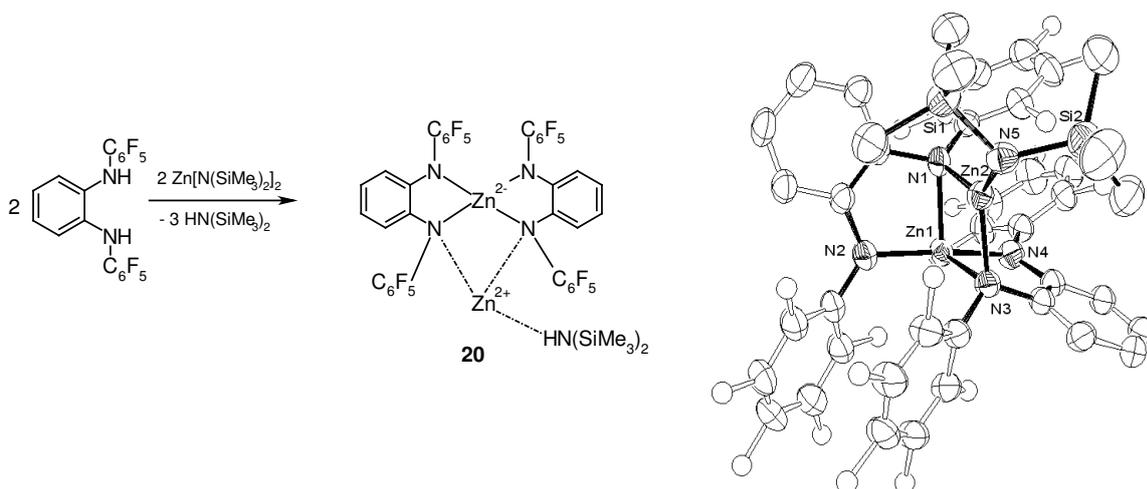
Die Kristallstrukturuntersuchung von **(18)** offenbart ein interessantes Koordinationsmuster der beiden Lithiumatome. Zwei ihrer Koordinationstetraeder haben eine gemeinsame Fläche, wobei ein Diethylethermolekül gleichzeitig an beide Lithiumatome koordiniert.

Weitere Untersuchungen des chemischen Verhaltens des DFDAB-Liganden ergeben, dass eine rasche Umaminierungsreaktion mit $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und DFDAB-2H stattfindet:



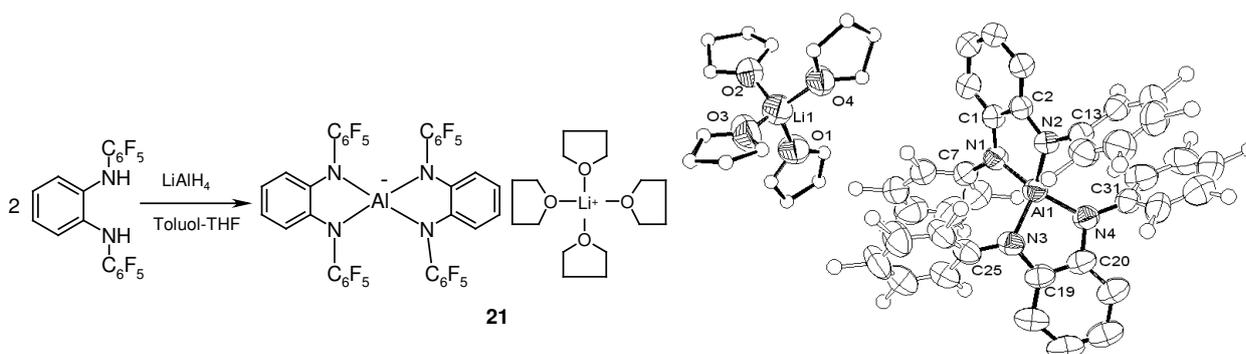
Die Kristallstrukturdaten von **(19)** zeigen eine für Sn(II)-Amide typische Struktur mit drei nahezu rechten Winkeln um das Sn-Atom.

Interessant ist, dass die Umaminierungsreaktion von BPFAP-2H mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zu einer unerwarteten Verbindung führte, die als „Zink-Zinkat“ betrachtet werden kann:



Die ungewöhnliche Koordination des wenig basischen Hexametyldizilasan-Liganden spricht für eine hohe Lewisacidität dieses Metallzentrums.

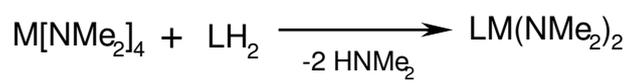
Eine nicht-koordinierende salzartige Verbindung mit dem DFDAB-Ligand lässt sich aus LiAlH_4 und DFDAB-2H synthetisieren:



Die Kristallstrukturuntersuchung von **(21)** hat ergeben, dass das Koordinationstetraeder um das Aluminiumatom verzerrt ist. Diese Tatsache kann durch π - π Wechselwirkungen zwischen den C_6F_5 -Ringen erklärt werden. Die Umsetzung von **(21)** mit Ph_3CCl führt nicht zum Austausch des Lithiumions mit dem Trityliumkation, da das „Aluminat“ durch das Ph_3C^+ vermutlich oxidiert wird.

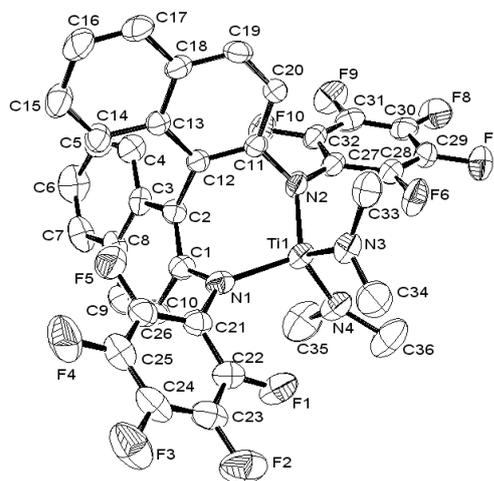
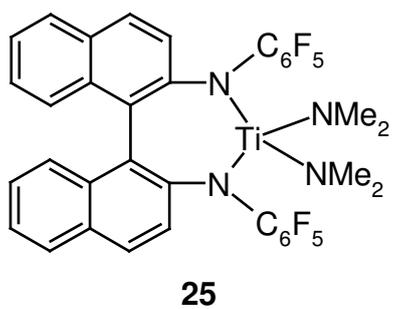
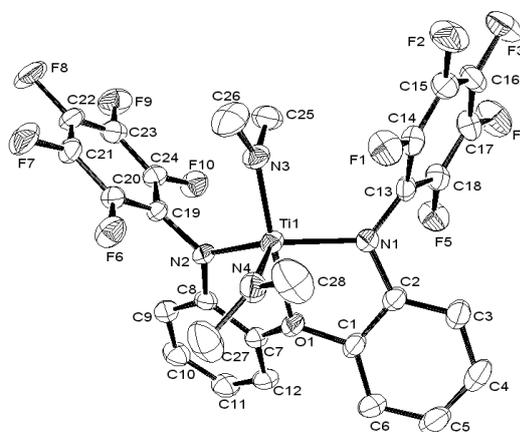
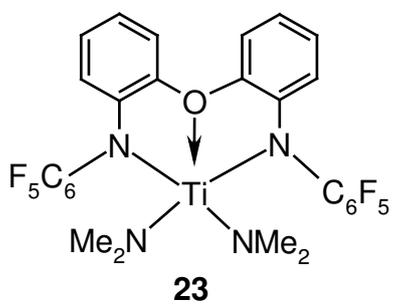
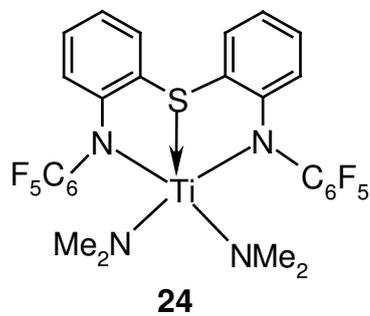
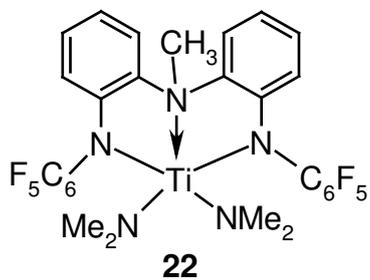
In Kapitel 2.2 wird über Titan- und Zirkoniumkomplexe mit den synthetisierten Amidoliganden berichtet. Unser Ziel war, entsprechende Dichloro- und Dimethyl- bzw. Dibenzylkomplexe des Titans und Zirkoniums zu synthetisieren und ihre Anwendbarkeit in der Olefinpolymerisation zu testen.

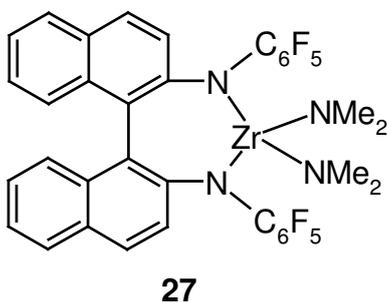
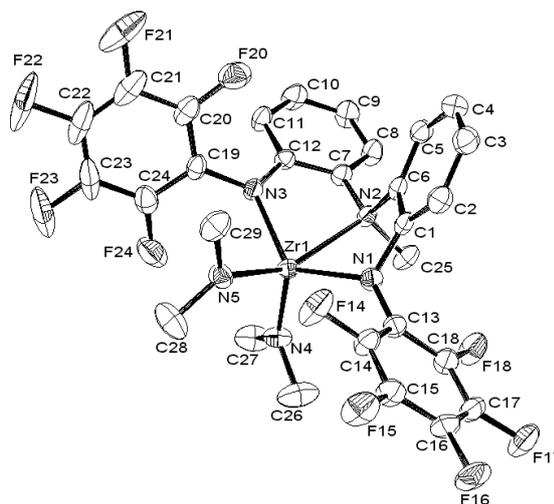
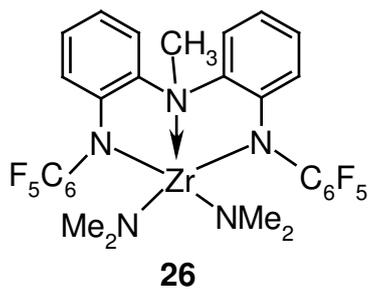
Neue Dimethylamidokomplexe von Titan und Zirkonium wurden durch Umaminierungsreaktionen von $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit Pentafluorophenylaminen synthetisiert:



M = Ti, Zr

LH₂ = **2, 3, 4, 8**





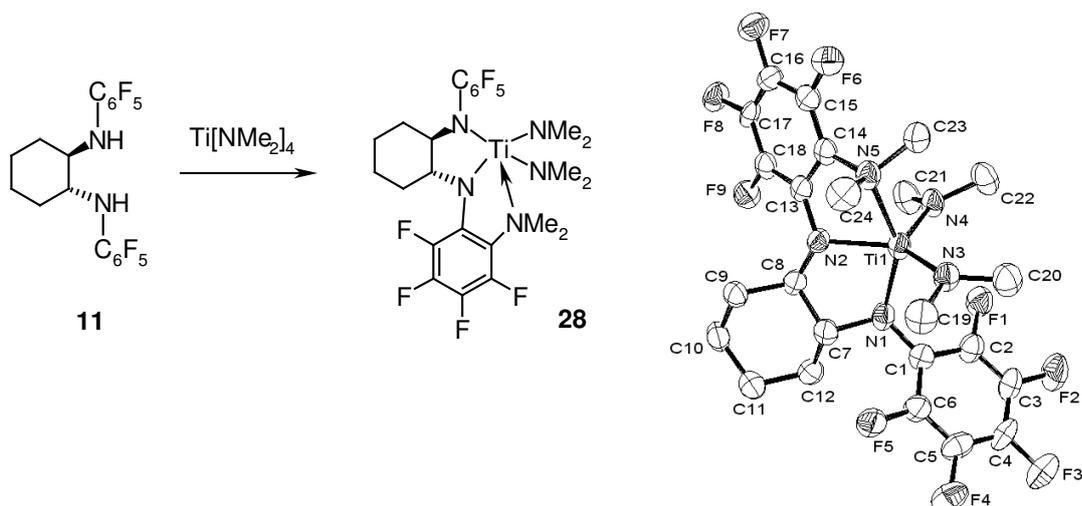
^1H - und ^{13}C -NMR Untersuchungen von (22)-(27) ergeben, dass die Komplexe (22), (24) und (26) eine quadratisch-pyramidale Geometrie auch in Lösung besitzen, da zwei NMe_2 -Gruppen für axiale und basale Amidoliganden in ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren beobachtet werden.

Komplex (23) ergibt nur ein Signal für die NMe_2 -Gruppen in den NMR-Spektren, was als Folge eines Gleichgewichtes zwischen zwei Isomeren auf der NMR-Zeitskala betrachtet werden kann.

Der Komplex (25) wurde als Racemat und auch in Form des S-Enantiomers synthetisiert.

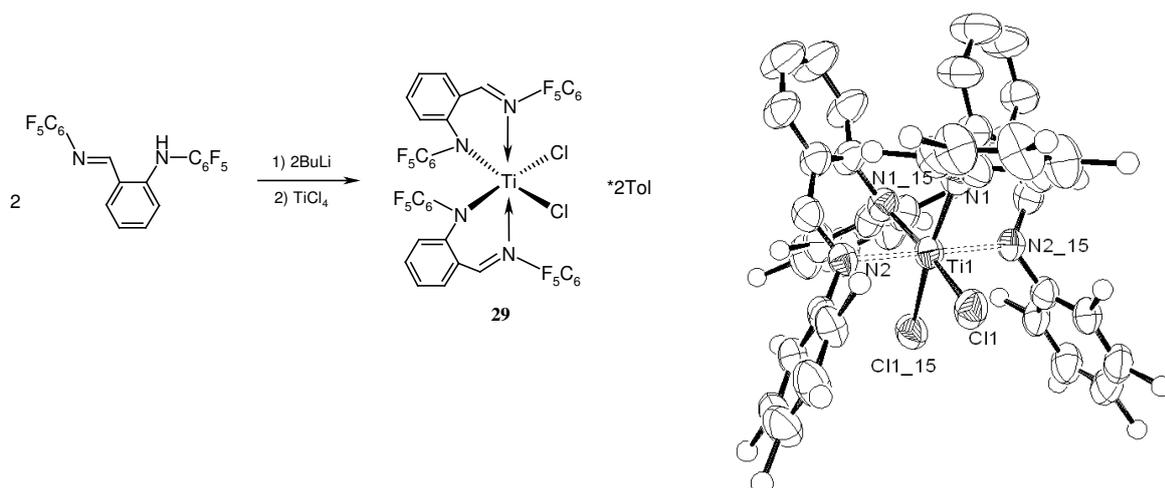
Kristallstrukturuntersuchungen von (23), (25) und (26) haben ergeben, dass die $\text{M-N}(\text{C}_6\text{F}_5)$ Bindungslänge in allen Fällen größer als typische literaturbekannte $\text{M-N}(\text{Aryl})$ oder $\text{M-N}(\text{Alkyl})$ Abstände ist, was die geringe N-Basizität der $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Liganden unterstreicht.

Bei der Umsetzung von Pentafluorophenylamin (11) mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ wurde eine *ortho*-Aminierung einer C-F Bindung des C_6F_5 -Substituenten beobachtet:



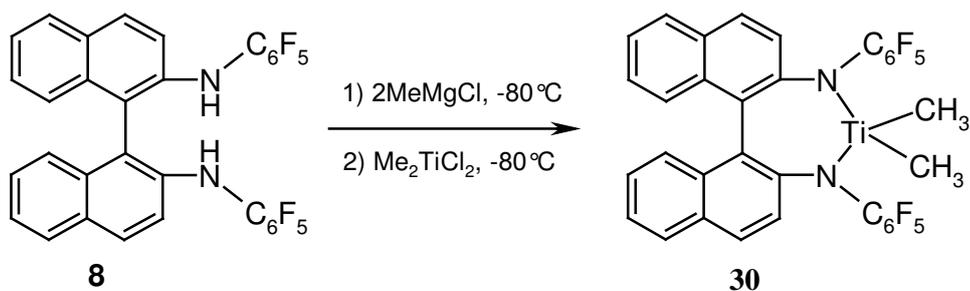
Versuche, aus den erhaltenen Dimethylamidokomplexe (**22**)-(27) entsprechende Dichlorokomplexe zu synthetisieren, waren erfolglos.

Chlorokomplexe wie etwa (**29**) konnten jedoch durch Umsetzung des Lithiumsalzes des Liganden (**14**) mit TiCl_4 erhalten werden:



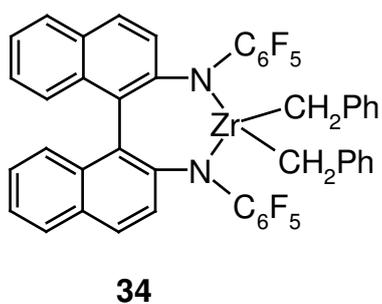
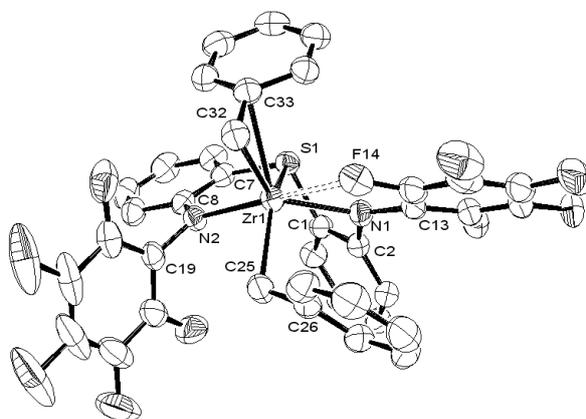
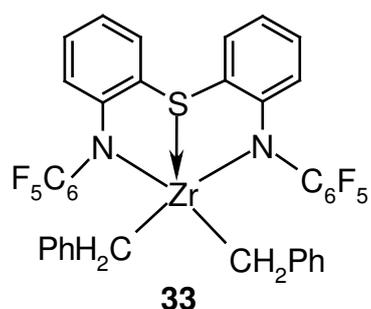
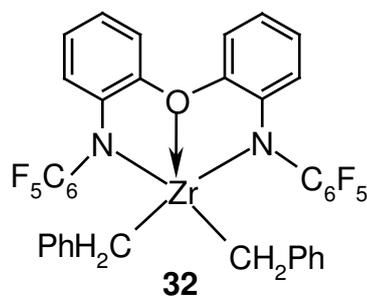
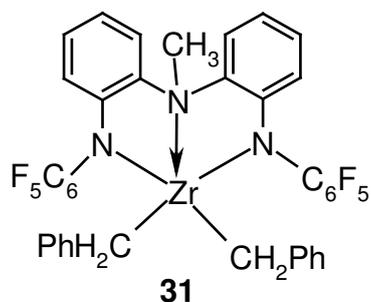
Die Röntgenstrukturuntersuchung von (**29**) ergab eine C_2 -symmetrische Molekülstruktur, die analog zu *T. Fujita's* in der Olefinpolymerisation hocheffizienten Systemen mit Salicyliminatoliganden ist.

Weiterhin wurde ein direkter Syntheseweg zu Dimethyltitan- und Zirkoniumkomplexe aus *in situ* generierten Me_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) und Dilithium- bzw. Magnesiumsalzen von Pentafluorophenylamido-liganden entwickelt. Allerdings war lediglich (**30**) stabil genug, um bei 25 C isoliert zu werden.



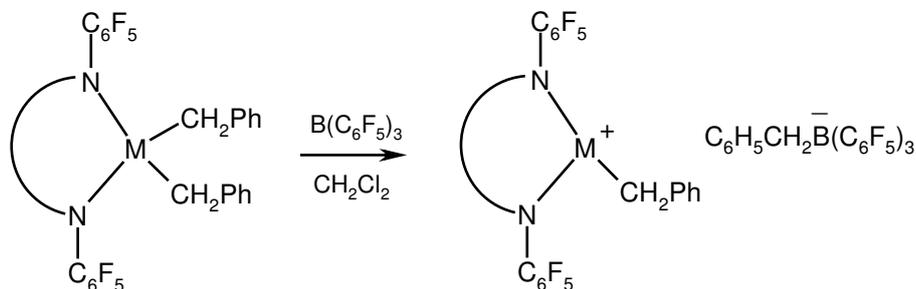
Die anderen in der direkten Reaktion eingesetzten elektronenarmen Liganden ergaben keine stabilen Dimethylkomplexe.

Da die Benzylderivate von Ti und Zr eine wesentlich höhere thermische Stabilität zeigen, wurden die synthetisierten Pentafluorophenylamine in einer Austauschreaktion mit MBz_4 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen führten allerdings nur zu entsprechenden Dibenzylzirkoniumkomplexen (**31**)-(34), da TiBz_4 beim Aufwärmen zerfällt, bevor er mit den Aminen reagiert:

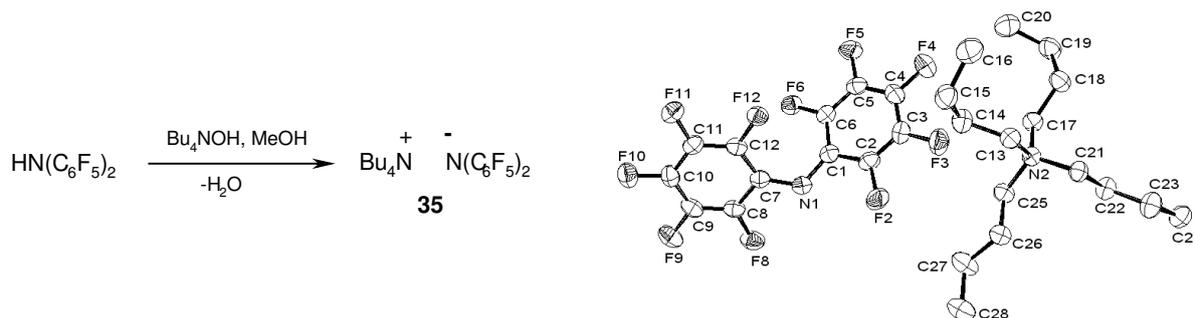


Die Kristallstrukturanalyse von **(33)** zeigt, dass die beiden Benzylgruppen nicht äquivalent sind. Eine Benzylgruppe ist η^2 - und die andere η^1 - zum Metallzentrum koordiniert.

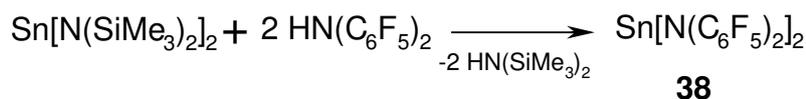
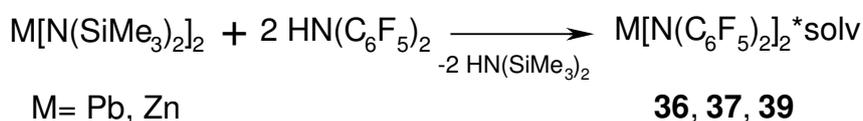
Die erhaltenen Dibenzylzirkoniumkomplexe wurden mit BCF aktiviert. Die NMR-Daten der Reaktionslösungen bestätigen die Bildung von Kation-Anion Paaren:

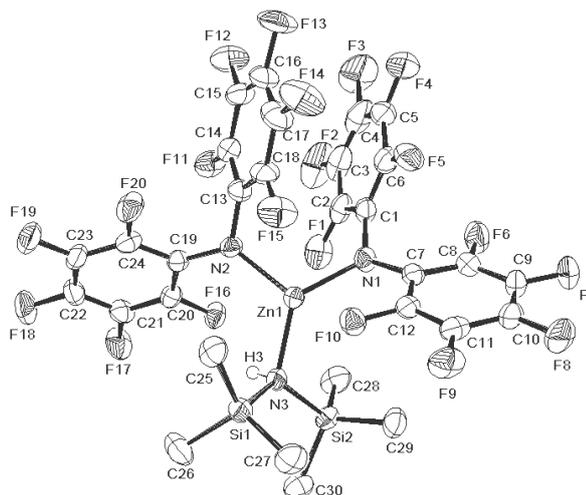
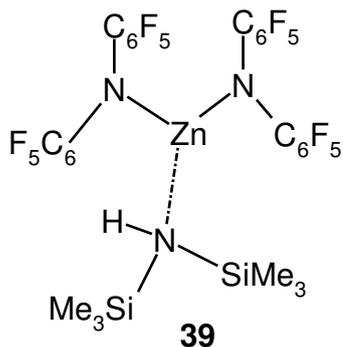


Im dritten Kapitel dieser Arbeit wird über neue Decafluorodiphenylamide der Hauptgruppenelemente berichtet. Der stark elektronenziehende Charakter der Decafluorodiphenylamidogruppe eröffnet die Möglichkeit, sehr starke Lewis-Säuren zu generieren. Eine hohe N-H Acidität des Decafluorodiphenylamins wurde anhand der Reaktion mit $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ demonstriert, die ein unkoordiniertes „nacktes“ Amidion liefert:



Die Umsetzung von DFDPA-H mit $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zn}$) führt zur Bildung starker Lewis-Säuren, die Toluol und Hexamethyldisilazan koordinieren:

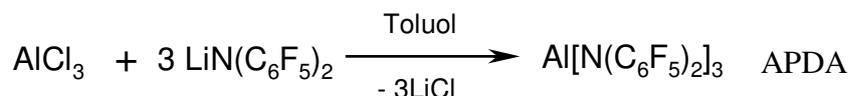




Interessant ist, dass in (36)-(39) jeweils zwei C₆F₅-Ringe coplanar zueinander orientiert sind, was durch starke π-π Wechselwirkungen zwischen den C₆F₅-Gruppen erklärt werden kann.

Im eigenen Arbeitskreis wurde Al[N(C₆F₅)₂]₃ (APDA) zu einem früheren Zeitpunkt erstmalig synthetisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Herstellung von APDA entwickelt, durch die die Ausbeute von ca. 3 % auf bis zu 47% gesteigert werden konnte.

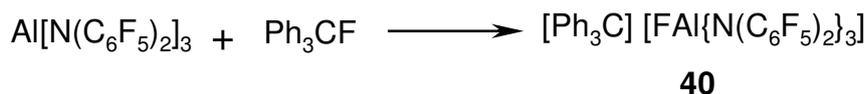
Die Umsetzung von AlCl₃ mit dem Lithiumsalz von DFDPA-H in Toluol führt zum gewünschten APDA:



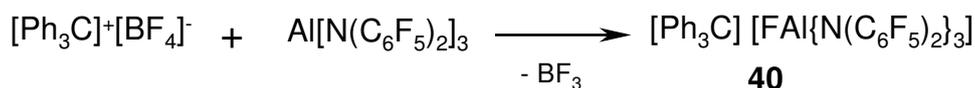
APDA ist von besonderem Interesse aufgrund seiner möglichen Anwendung als superacide, nicht-koordinierende Lewisäure in der Olefinpolymerisation, ähnlich zum bekannten Boran B(C₆F₅)₃ (BCF).

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Dr. I. Krossing (Universität Karlsruhe) wurde eine DFT-Rechnung der Fluoridionenaffinität von APDA und anderer Lewis-Säuren durchgeführt. Die Berechnung zeigte für APDA eine höhere Fluoridionenaffinität im Vergleich zu SbF₅, B(C₆F₅)₃ und AsF₅.

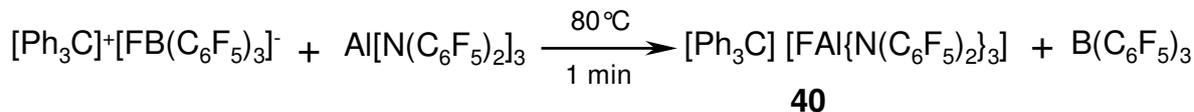
Experimentelle Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine extrem hohe Fluoridaffinität von APDA hin. So abstrahiert APDA ein Fluoratom von Ph₃CF:



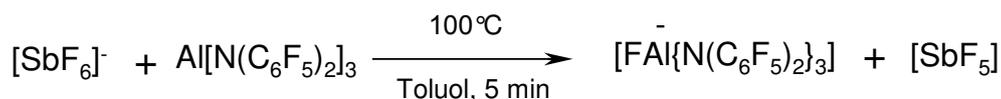
Das Fluoroaluminat (40) kann auch durch die Reaktion von APDA mit [Ph₃C]⁺[BF₄]⁻ synthetisiert werden:



Die Reaktion von APDA mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ führt ebenfalls zu **(40)**, wobei eine starke Lewisäure – $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (BCF) freigesetzt wird:

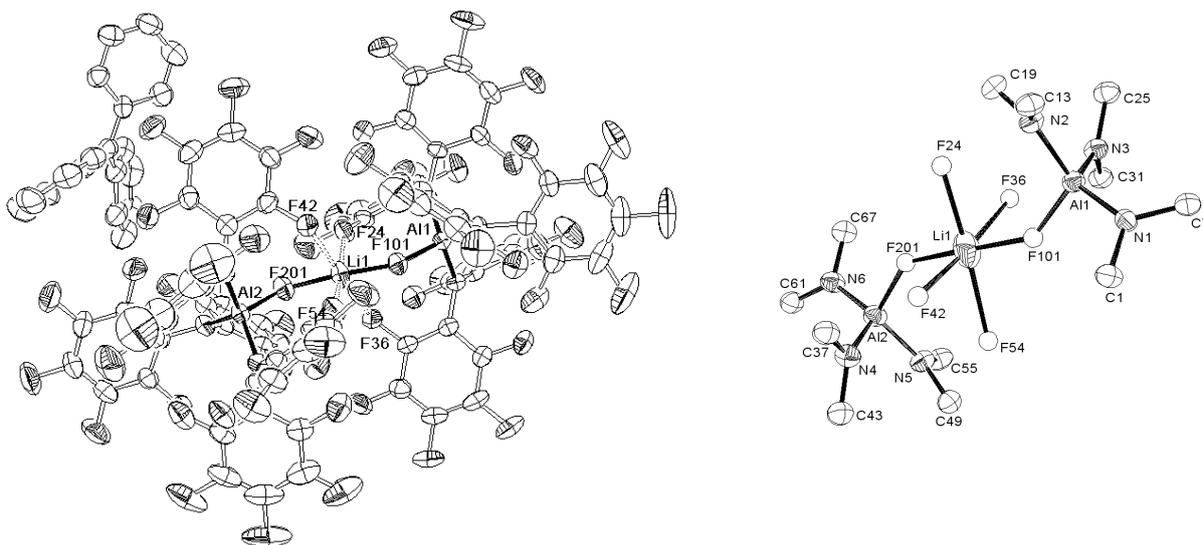
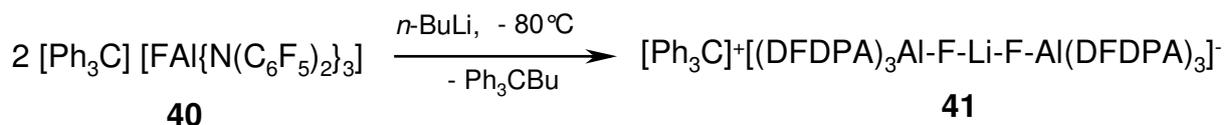


Die Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[\text{SbF}_6]^-$ mit APDA in Toluol bei 100°C (5 min) liefert laut ^{19}F -Spektroskopie das Aluminat $[\text{FAI}(\text{DFDPA})]^-$:



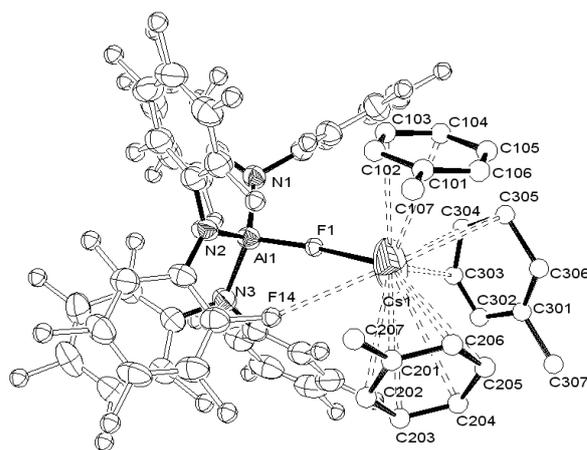
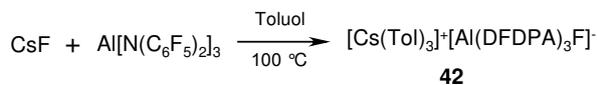
Freies SbF_5 wurde in ^{19}F -NMR Spektren nicht beobachtet, da das höchstreaktive SbF_5 bekanntermaßen mit $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ oder mit Toluol reagiert.

Bei der Reaktion von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{BF}_4]^-$ mit APDA, das Spuren an LiCl enthielt wurde das Lithiat $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[(\text{DFDPA})_3\text{Al-F-Li-F-Al}(\text{DFDPA})_3]^-$ (**41**) isoliert. Eine gezielte Synthese für **(41)** gelingt nach folgender Reaktionsgleichung:

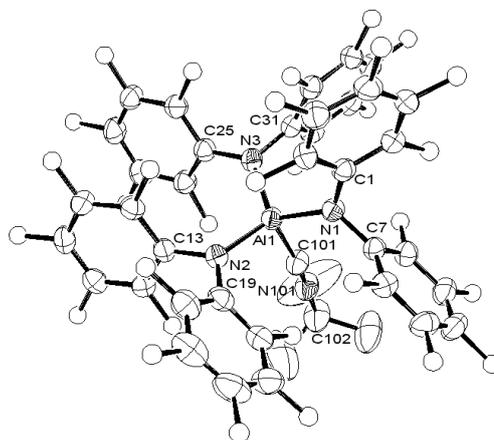
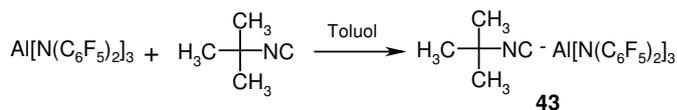


Kristallstrukturuntersuchungen von **(41)** ergeben eine oktaedrische Koordination um das Lithiumatom. Vier Li-FC Koordinationskontakte ergänzen die Koordinationssphäre des Lithiums.

APDA abstrahiert ein Fluoridion von CsF unter Bildung eines Cäsium Fluoroaluminats (**42**):

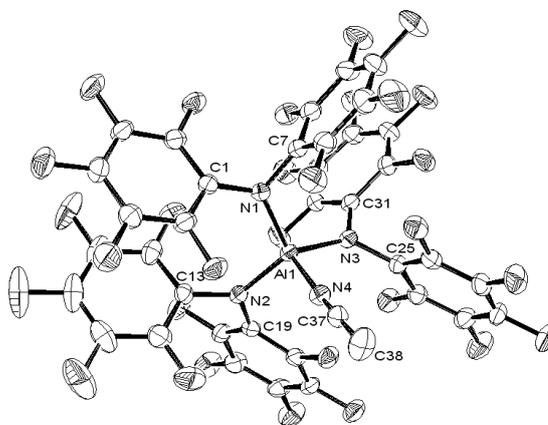
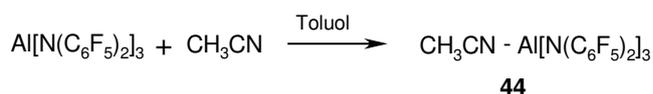


Das Cäsiumatom in **(42)** ist von einem Fluoratom und drei Toluol-Molekülen koordiniert. Es war interessant, die Affinität von APDA gegenüber anderen Basen - außer Fluorid - zu untersuchen und mit bekannten Lewis-Säuren zu vergleichen. Es wurden zwei Addukte von APDA mit *t*-Butylisocyanid (**(43)**) und mit Acetonitril (**(44)**) synthetisiert.



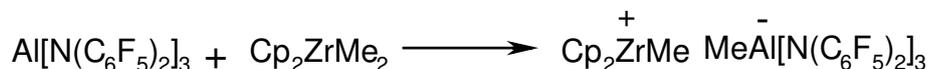
Wie Kristallstrukturdaten und IR Spektren von **(43)** zeigen, besitzt APDA eine niedrigere *sp*-Kohlenstoffaffinität als das literaturbekannte BCF.

Analog zu **(43)** wurde das Addukt $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N-Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ (**(44)**) synthetisiert:



Wie aus Kristallstrukturuntersuchungen und IR Spektren folgt, ist die *sp*-Stickstoffaffinität von APDA gering im Vergleich zu BCF und etwa gleich mit der von AlMe₃.

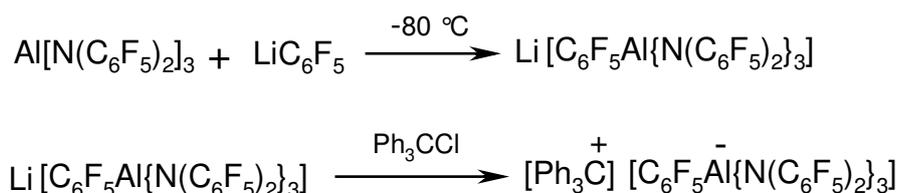
Die Reaktion von APDA mit Cp₂ZrMe₂ in C₆D₆ führt zur Aktivierung des Dimethylzirconocens:



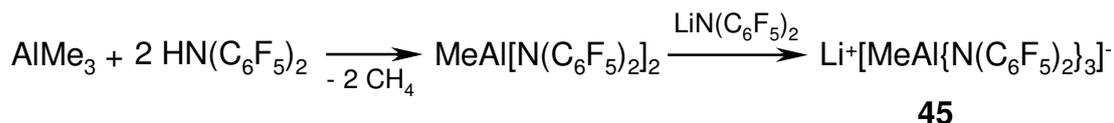
Alle Versuche, das entstehende Produkt [Cp₂ZrMe]⁺[MeAl{N(C₆F₅)₂]₃⁻ als kristalline Substanz zu isolieren waren erfolglos. Die Substanz fällt aus C₆D₆ oder Hexan als gelbes Öl aus.

Es wurde die Fähigkeit von APDA zur Bildung nicht-koordinierender Anionen des Typs [XAl{N(C₆F₅)₂]₃⁻ (X= -N(C₆F₅)₂ und -C₆F₅) untersucht.

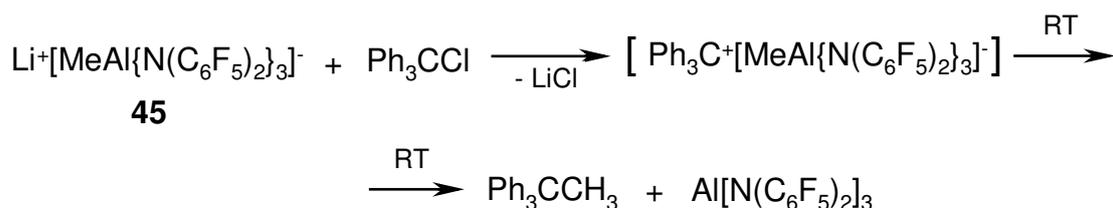
Die Umsetzung vom *in situ* generierten LiC₆F₅ mit APDA und anschließender Reaktion mit Ph₃CCl führt zu einem orangefarbigem Öl. ¹H- und ¹⁹F-NMR Untersuchungen zufolge handelt es sich um [Ph₃C]⁺[C₆F₅Al{N(C₆F₅)₂]₃⁻:



Als weiterer Kandidat für ein nicht-koordinierendes Anion wurde [CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₃⁻ vorgeschlagen. Die Umsetzung von CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₂ mit LiN(C₆F₅)₂ führt zum Lithiumsalz **(45)**:



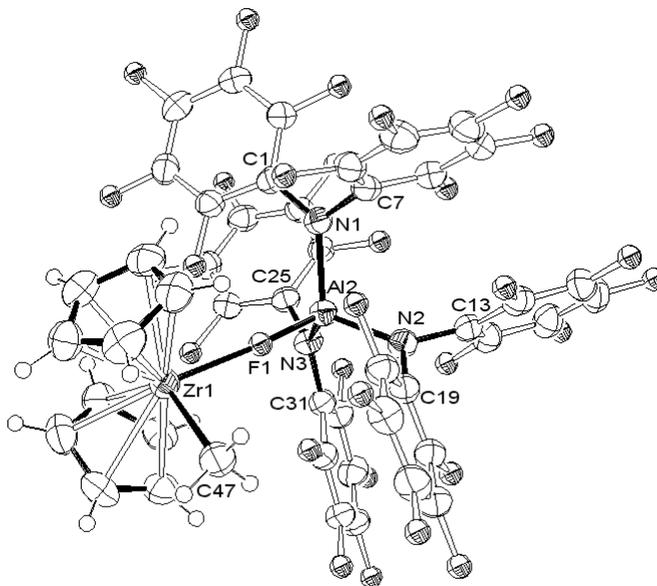
Die Verbindung **(45)** weist eine hohe thermische Stabilität auf. Die Reaktion von **(45)** mit Ph₃CCl führt allerdings zur Zersetzung des vermutlich entstehenden Trityliumsalzes [Ph₃C]⁺[CH₃Al{N(C₆F₅)₂]₃⁻:



Dimethylzirconocen Cp₂ZrMe₂ wird mit in der Lösung stabilen Tritylium-Aluminat [Ph₃C]⁺[FAl{N(C₆F₅)₂]₃⁻ **(40)** aktiviert:



46



Kristallstrukturdaten sowie ^{19}F -NMR-Spektren von **(46)** weisen auf eine starke Zr-F Wechselwirkung hin.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden synthetisierte Dichloro-, Dimethyl- und Dibenzylkomplexe von Ti und Zr **(29)**-**(34)** in der Ethenpolymerisation getestet und mit Aktivitäten von katalytischen Standardsystemen (Cp_2ZrMe_2 -BCF und $[\eta^5\text{-}(n\text{-BuC}_5\text{H}_4)]_2\text{ZrCl}_2$ -MAO) verglichen.

APDA und $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FAI}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ **(40)** werden auch als Aktivatoren mit dem Dimethylzirconocen Cp_2ZrMe_2 in der Ethenpolymerisation geprüft.

Wie gezeigt wurde, weisen die Komplexe **(30)**-**(34)** keine Aktivität bei der Aktivierung mit BCF auf. Auch durch Variation der Polymerisationsbedingungen lassen sich keine positiven Ergebnisse erzielen. Die Komplexe **(29)**, **(30)** und **(34)** zeigen nur geringe Aktivitäten nach der Aktivierung mit MAO.

Hingegen gelingt die Ethen-Polymerisation mit dem System APDA- Cp_2ZrMe_2 und $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (TIBA) als $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ „Scavenger“. Die Ausbeute an Polyethylen bei geringem Anteil des „Scavengers“ TIBA war vergleichbar mit BCF. Bei hohen Konzentrationen von TIBA war das System APDA- Cp_2ZrMe_2 inaktiv. Wie festgestellt wurde, reagiert APDA mit dem „Scavenger“ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$.

Die Verbindung **(40)** $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FAI}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]^-$ ist in der Ethenpolymerisation inaktiv, was an einer starken Zr-F Wechselwirkung in **(40)** liegen kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende innovative Beiträge zur Koordinationschemie elektronenarmer Amide der *p*- und *d*- Block-Elemente geleistet:

- Es wurde eine Synthesemethode zur Herstellung neuer pentafluorphenylsubstituierter Arylamine erarbeitet.
- Die Chemie der synthetisierten, wenig basischen Amidoliganden für das Design neuer Lewis-Säuren der *p*- Block-Elemente Li, Al, Sn und Pb exemplarisch untersucht.
- Es wurde eine mögliche Anwendung der neuen Pentafluorophenylamide des Titans und Zirkoniums in der Olefinpolymerisation überprüft.
- Die Chemie der superaciden Lewissäure $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ (APDA) und davon abgeleiteter (nicht)-koordinierender Aluminat-Ionen wurde untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Arbeitstechniken und Versuchsdurchführung

Alle Synthesen, bei denen mit feuchtigkeits- und/oder sauerstoffempfindlichen Verbindungen gearbeitet wird, werden unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik^[153] durchgeführt. Dafür verwendetes Argon (Reinheitsgrad 4.8, Fa. Messer-Griesheim) wird von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren mit Hilfe einer P₄O₁₀- und einer Al₂O₃/Na-Säule befreit. Die Vakuum-Schutzgasleitung (Normag) ist mit einer Drehschieberölpumpe (Leybold-Heraeus D4A) und einem Druckmessgerät (VAP-5, Fa. Vacuubrand) ausgestattet. Die Glasapparatur wird im Vakuum (ca. 10⁻² mbar) ausgeheizt und nach der Abkühlung mit Argon befüllt.

Das Abwiegen, die Probenvorbereitung für die analytische Charakterisierung sowie die Lagerung der feuchtigkeit und/oder sauerstoffempfindlichen Stoffe werden in einer Glovebox (Typ MB 150 BG-I, Fa. Braun, Lab Master 130, Fa. Braun) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Alle Lösungsmittel werden nach den Standard-Vorschriften getrocknet^[154] und für die Absolutierung in Absorptions-Säulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert. Synthetisierte Verbindungen werden im Vakuum bei ca. 10⁻² mbar getrocknet.

2 Spektroskopische und Analytische Methoden

2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren werden an folgenden Geräten aufgenommen:

- Bruker ARX 200: ¹H(200.1 MHz), ¹³C(50.3 MHz), ¹⁹F(188.3 MHz).
- Bruker AC 300: ¹H(300.1 MHz), ¹³C(75.5 MHz).
- Bruker AMX 400: ¹H(400.1 MHz), ¹³C(100.6 MHz), ¹⁹F(376.4 MHz).
- Bruker DRX 500: ¹H(500.1 MHz), ¹³C(125.8 MHz).

Alle ¹³C-NMR Spektren sind ¹H-entkoppelt. Die chemische Verschiebung bezieht sich auf die δ-Skala. Wenn nicht extra vermerkt, werden die NMR Spektren bei 298 K aufgenommen.

Zur Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C - Skalen dienen die Restprotonensignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel:

^1H -NMR (C_6D_6 - 7.15 ppm; d^8 -Toluol - 2.03 ppm; CDCl_3 - 7.24 ppm; CD_2Cl_2 - 5.32 ppm; d^8 -THF - 3.58 ppm);

^{13}C -NMR (C_6D_6 - 128.00 ppm; d^8 -Toluol - 20.40 ppm; CDCl_3 - 77.00 ppm; CD_2Cl_2 - 54.20 ppm; d^8 -THF - 67.40 ppm).

Bei NMR-Experimenten an anderen Kernen (^{19}F , ^{27}Al) werden entsprechende externe Standards verwendet: ^{19}F – CFCl_3 ; ^{27}Al – wässrige AlCl_3 -Lösung.

Die Multiplizität der Signale wird wie folgt bezeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, q = Quartett, p = Pentett, br = breites Signal.

Die Kopplungen zwischen Kernen X und Y mit Kernspin $\frac{1}{2}$ über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante $^nJ_{\text{XY}}$ beschrieben.

2.2 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren werden an einem Nicolet 510 M Spektrometer aufgenommen. Alle Proben werden als feine Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten vermessen. Im Falle luftempfindlicher Substanzen werden die Proben in einer Glovebox vorbereitet. Die Absorptionsbanden werden in cm^{-1} angegeben. Die Charakteristiken der Absorptionsbanden werden durch entsprechende Abkürzungen wie folgt beschrieben:

w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad, sh = shoulder.

$\tilde{\nu}$ - Wellenzahl (cm^{-1}).

2.3 EI-Massenspektrometrie

EI-Massenspektren werden an einem Finnigan MAT CH7-Spektrometer aufgenommen, die Elektronenergie beträgt 70 eV. Im Falle luftempfindlicher Substanzen werden alle Proben in einer Glovebox vorbereitet. Die angegebenen m/e-Werte beziehen sich auf Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Es werden außer den M^+ Ionen auch die wichtigsten Fragmente mit dem großen m/z Verhältnis angegeben. Isotopenmuster stimmen mit denen berechneter Molekülonen natürlicher Isotopenhäufigkeit überein.

2.4 Analytische Methoden

Chemische Zusammensetzung (C, H, N) wird an einem CHN-Rapid Gerät (Fa. Heraeus) durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Schmelz- bzw. **Zersetzungspunkte** werden in zugeschmolzenen Glaskapillaren mit Hilfe eines Buchi B-540 Geräts bestimmt. Die Angaben erfolgen ohne Temperaturkorrektur.

3 Kristallstrukturanalysen

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen werden an IPDS-Geräten (IPDS-1, IPDS-2, Fa. Stoe) am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Dr K. Harms) durchgeführt. Bei Aufnahmen wird ein Standardgraphitmonochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda=71.073$ pm) eingesetzt. Für die Lösung und Verfeinerung der Strukturen werden Programme SHELXL-97, SHELXS-97 und SHELXTL (Sheldrick) verwendet. Angaben zu den Kristallstrukturanalysen befinden sich im kristallographischen Anhang. Für die Abbildung der Molekülstrukturen wird Programm ORTEP-3 verwendet, wobei thermische Ellipsoiden mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt sind.

4 Ausgangsverbindungen

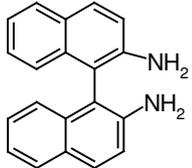
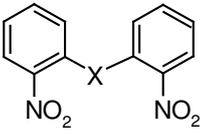
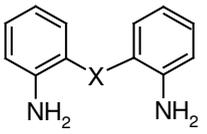
Alle bei den Synthesen verwendete Einsatzstoffe werden, wenn nicht näher beschrieben, von Firmen Aldrich, Acros, Sigma oder Merk bezogen. MAO wird als eine 30% -ige Lösung in Toluol von Firma Crompton erhalten. Die MAO-Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und in einer Glovebox als Feststoff gelagert. TIBA (Fa. Witco) wird als toluolische Lösung verwendet.

Folgende anorganischen und metallorganischen Ausgangsverbindungen werden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[155], $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[156], $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[157], $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[157], $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[158], $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ^[159], $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[160], $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ^[161], $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ ^[162], $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ ^[162].

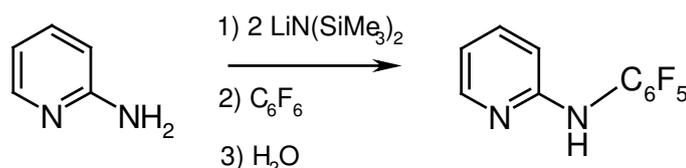
Synthesen der Liganden und ihrer Vorgänger werden analog zu den Literaturvorschriften durchgeführt:

Verbindung	Referenz
$\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	[163]

	[164]
	[165]
	[166], [167]

5 Modifizierte Literaturvorschriften

5.1 Darstellung von 2-Pentafluorphenylaminopyridin PFAP-H^[168]



Zu einer Lösung von 37.7 g (0.23 mol) Hexamethyldisilazan in 130 ml THF werden 147 ml der n-BuLi Lösung (1.6 M, 0.23 mol) in Hexan bei -40°C über einen Tropftrichter zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Die erhaltene Lösung wird auf -78°C abgekühlt und mit 10.0 g (0.106 mol) von 2-Aminopyridin in 30 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 30 min auf RT erwärmt und noch einmal auf -78°C runtergekühlt. Anschließend werden 23.66 g (0.123 mol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugegeben.

Nachdem die Reaktionsmischung RT erreicht hat (30 min), wird sie noch ca. 12 h bei RT gerührt und anschließend 2.5 h refluxiert (Reaktionskontrolle DC, Kieselgel 60, Eluent - MTBE, $R_f = 0.7$). Das entstandene dunkle Reaktionsgemisch wird mit 300 ml Wasser und 150 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert ($2 \times 150\text{ml}$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückgebliebene braune Feststoff wird im Vakuum getrocknet und über eine $30 \times 5\text{ cm}$ Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent - MTBE). Alle gesammelten Fraktionen werden bis zur Trockene eingengt, der

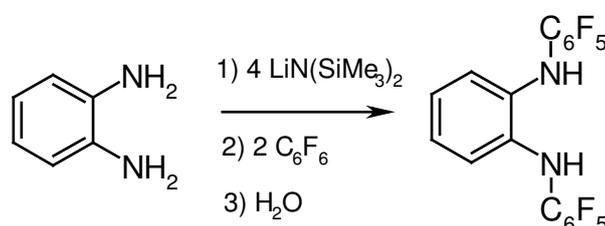
Rückstand wird aus heißem Heptan umkristallisiert. Das gereinigte Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Gelblicher Feststoff. Ausbeute 22.06 g (80%). Lit. 54%^[168].

Schmp. 136.4°C (Lit. 131°C)^[168].

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.01 (m, 1H, H_{arom}), 6.36 (m, 1H, H_{arom}), 6.97 (m, 1H, H_{arom}), 7.02 (br s, NH), 8.08 (m, 1H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.1 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -161.8 (t, ³J_{F-F} = 25 Hz, 1F, CF_{para}), -147.2 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

5.2 Darstellung von N,N'-Bis-(pentafluorophenyl)-1,2-diaminobenzol DFDAB-2H^[163]



Zu 6.95 g (41.6 mmol) einer Lithiumhexamethyldisilazylamid-Lösung in 20 ml THF wird 1.00 g (9.25 mmol) 1,2-Diaminobenzol in 30 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und wieder auf -78°C abgekühlt.

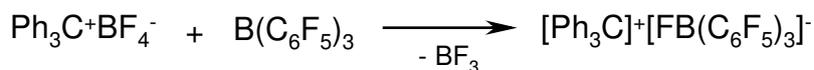
Nach dem Abkühlen werden 4.30 g (23.1 mmol) C₆F₆ innerhalb von 1-2 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und ca. 12 h bei RT gerührt, wobei es sich dunkel verfärbt. Die Mischung wird mit 100 ml Wasser und 50 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×100ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über K₂CO₃ getrocknet, anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und über eine 30×5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent n-Hexan – CH₂Cl₂ 2:3, R_f=0.6). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Heptan umkristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute 2.89 g (71%). Lit. 20%^[163].

Schmp. 115.5°C (Lit. 114 °C^[163]).

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.73 (s, 2H, NH), 6.46 (m, 2H, H_{arom}), 6.69 (m, 2H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.6 (t, ³J_{F-F} = 25 Hz, 1F, CF_{para}), -163.5 (t, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{meta}), -152.2 (d, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

5.3 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ^[111]



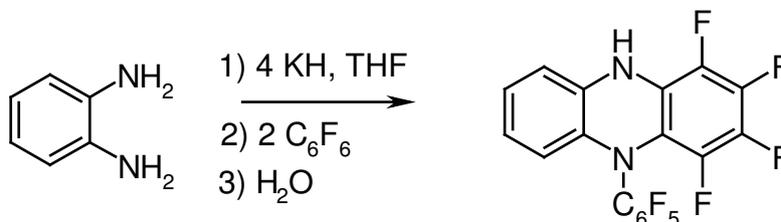
Zu einer Lösung von 0.540 g (1.055 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 20 ml Toluol wird bei RT eine Lösung von 0.348 g (1.055 mmol) $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ in 20 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird 5 min bei RT gerührt. Anschließend werden alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt, wobei sich ein gelber voluminöser Rückstand bildet. Der zurückgebliebene Feststoff wird aus Toluol-Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Gelbe Nadeln. Ausbeute 0.695 g (85%), Lit. 68%^[111].

¹H-NMR (200.1 MHz, C_7D_8): $\delta = 6.8 - 7.1$ (m, Ph) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C_7D_8): $\delta = -187.0$ (s, 1F, B-F), -166.2 (m, 6F, CF_{meta}), -161.9 (t, $J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 3F, CF_{para}), -134.8 (m, 6F, CF_{ortho}) ppm.

6 Beschreibung der Versuche

6.1 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrafluoro-5,10-dihydro-5-pentafluorophenylphenazin (1)



Zu einer Suspension von 1.48 g (37.0 mmol) KH in 20 ml THF wird eine Lösung von 1.00 g (9.24 mmol) 1,2-Diaminobenzol in 10 ml THF bei -50°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf -10°C erwärmt und anschließend auf -100°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 3.44 g (18.4 mmol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und bei RT solange gerührt, bis das Edukt in DC verschwindet (ca. 30 h; Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 3:2, $R_f = 0.5$). Das dunkle Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit 200 g Eis versetzt, die Wasserphase mit Diethylether ($3 \times 100\text{ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückgebliebene Rückstand wird im Vakuum getrocknet und über eine 30×5 cm

Kieselgelsäule chromatografiert (Eluent CH₂Cl₂ - n-Hexan 3:2). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird aus heißem Heptan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer Feststoff, verfärbt sich rot an der Luft. Ausbeute 0.87 g (23%).

Schmp. 150.3°C

C₁₈H₅F₉N₂	FW 420.23	Berechnet	C 51.45	N 6.67	H 1.20
	g/mol				
		Gefunden	C 51.32	N 6.47	H 1.61

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 4.58 (br s, 1H, NH), 5.58 (dd, 1H, C₆H₄, ³J_{H-H}=7.51 Hz, ⁴J_{H-H}=1.50 Hz), 6.16 (d, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=7.75 Hz), 6.40 – 6.57 (m, 2H, C₆H₄) ppm.

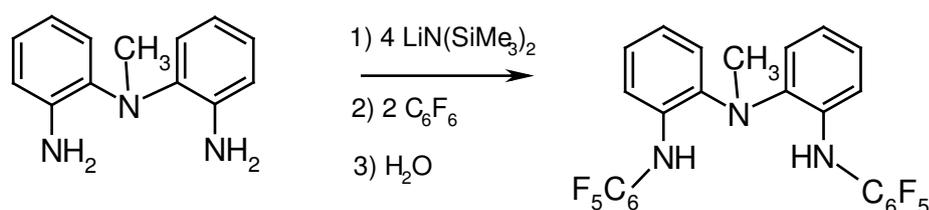
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 114.6 (s, C₆H₄), 118.2 (s, C₆H₄), 123.0 (s, C₆H₄), 125.3 (s, C₆H₄), 131.7 (s, C₆H₄), 134.0 (s, C₆H₄), 137.2 (s, C₆F₄), 140.7 (s, C₆F₄) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -171.0 (m, 1F, C₆F₄), -165.3 (m, 2F, C₆F₄), -161.5 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, C₆F₅, CF_{meta}), -157.7 (m, 1F, C₆F₄), -152.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, C₆F₅, CF_{para}), -146.2 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, C₆F₅, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 420 (M⁺, 52%), 253 (M⁺-C₆F₅, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3449 (N-H) m, 1657 m, 1498 vs, 1465 vs, 1417 m, 1377 s, 1286 m, 1227 m, 1116 m, 1053 m, 1017 s, 988 s, 894 m, 780 w, 735 m, 655 w cm⁻¹.

6.2 Darstellung von *N*-Methyl-*N'*-(pentafluorphenyl)-*N*-[2-(pentafluorphenylamino)phenyl]-1,2-phenylendiamin (2)



Zu einer Lösung von 44.3 g (0.27 mol) Hexamethyldisilazan in 150 ml THF werden bei -40°C 169 ml der n-BuLi Lösung (1.6 M, 0.27 mol) in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene farblose Lösung wird ohne Isolierung weiterverwendet.

Zu der erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung werden 13.00 g (0.061 mol) *N'*-Methyl-*N'*-(2-aminophenyl)-1,2-phenylendiamin in 50 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach

dem Abkühlen werden 28.37 g (0.153 mol) C₆F₆ innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und ca. 12 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Mischung 5 h refluxiert (Reaktionskontrolle DC, Kieselgel 60, Eluent CH₂Cl₂ - n-Hexan 1:3, R_f = 0.4). Das resultierende dunkle Reaktionsgemisch wird mit 600 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3×150ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück. Es wird im Vakuum getrocknet und über eine 40×7 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH₂Cl₂ - n-Hexan 1:3). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus 20 ml Hexan bei -30°C umkristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Gelblicher Feststoff. Ausbeute 19.91 g (60%).

Schmp. 103.5°C

C₂₅H₁₃F₁₀N₃	FW 545.37	Berechnet	C 55.06	N 7.70	H 2.40
	g/mol				
		Gefunden	C 55.06	N 7.52	H 2.72

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.65 (s, 3H, NCH₃), 5.45 (s, 2H, NH), 6.41-6.46 (m, 2H, C₆H₄), 6.75-6.93 (m, 6H, C₆H₄) ppm.

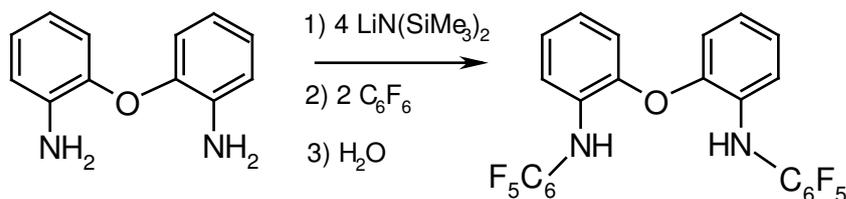
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 40.3 (s, NCH₃), 115.0 (s, C₆H₄), 117.2 (t, ²J_{C-F}=14.1 Hz, C₆F₅), 122.1 (s, C₆H₄), 122.4 (s, C₆H₄), 125.4 (s, C₆H₄), 136.8 (s, C₆H₄), 137.8 (dm, ¹J_{C-F}=247.1 Hz, C₆F₅), 138.3 (dm, ¹J_{C-F}=247.7 Hz, C₆F₅), 138.6 (s, C₆H₄), 142.2 (dm, ¹J_{C-F}=239.2 Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.4 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.8 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, CF_{para}), -150.2 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 545 (M⁺, 100%), 363 (M⁺-NHC₆F₅, 17%), 287 (M⁺-C₆H₄NHC₆F₅, 16%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3375 (NH) m, 3352 m, 2801 w, 1658 m, 1635 w, 1593 s, 1521 vs, 1464 vs, 1377 s, 1305 s, 1280 s, 1228 s, 1201 s, 1167 m, 1114 s, 1095 s, 1041 s, 987 vs, 871 s, 763 vs, 754 vs, 738 vs, 682 w, 650 w, 597 w, 559 m, 509 m, 478 m, 455 m cm⁻¹.

6.3 Darstellung von *N*-[2-[2-(*N'*-Pentafluorphenylamino)phenoxy]phenyl]-pentafluoraniline (3)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 17.7 g (0.11 mol) Hexamethyldisilazan in 60 ml THF und 68.5 ml *n*-BuLi Lösung (1.6 M, 0.11 mol) bei -50°C in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 5.00 g (25.0 mmol) Di-[2-(amino)phenyl]ether in 20 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 11.63 g (62.0 mmol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugegeben, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt, ca. 12 h bei RT gerührt und anschließend 3 h refluxiert (Reaktionskontrolle DC, Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 2:1, $R_f = 0.6$). Die dunkle Mischung wird mit 200 ml Wasser und 150 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert ($3 \times 100\text{ml}$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das im Hochvakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird über eine 30×5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 2:1). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 15 ml Hexan versetzt und bei -30°C umkristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Gelblicher Feststoff. Ausbeute 8.34 g (63%).

Schmp. 96.4°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}$	FW 532.33	Berechnet	C 54.15	N 5.26	H 1.89
	g/mol				
		Gefunden	C 54.80	N 5.05	H 2.41

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.36$ (s, 2H, NH), 6.45 (d, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$ Hz), 6.63-6.73 (m, 4H, C_6H_4), 6.78-6.87 (m, 2H, C_6H_4) ppm.

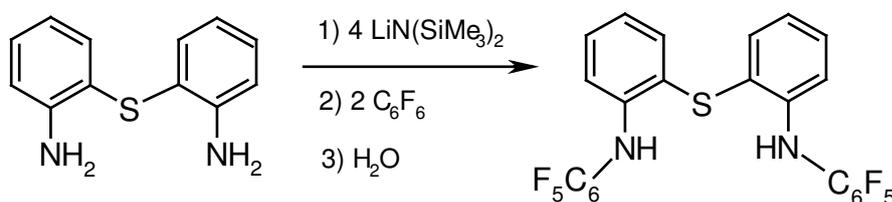
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 115.0$ (s, C_6H_4), 116.7 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 14.1$ Hz, C_6F_5), 118.6 (s, C_6H_4), 121.7 (s, C_6H_4), 124.8 (s, C_6H_4), 134.7 (s, C_6H_4), 138.1 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 250.0$ Hz, C_6F_5), 138.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 250.6$ Hz, C_6F_5), 142.7 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 247.1$ Hz, C_6F_5), 145.0 (s, C_6H_4) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.4$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, CF_{para}), -149.0 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 23$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: $m/z = 532$ (M^+ , 100%), 350 ($\text{M}^+ - \text{NHC}_6\text{F}_5$, 6%), 274 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{F}_5$, 59%), 259 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{F}_5^+$, 61%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3404$ m (NH), 1611 m, 1507 s, 1464 s, 1418 s, 1377 m, 1325 m, 1308 m, 1244 s, 1196 s, 1154 w, 1107 s, 1007 s, 988 s, 801 w, 779 w, 745 vs, 623 w, 440 w cm^{-1} .

6.4 Darstellung von *N*-[2-[[2-(*N*'-Pentafluorphenylamino)phenyl]-thio]phenyl]- pentafluoranilin (4)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 21.6 g (0.13 mol) Hexamethyldisilazan in 70 ml THF und 83.6 ml der *n*-BuLi Lösung (1.6 M, 0.13 mol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 6.43 g (30.0 mmol) Di-[2-(amino)phenyl]thioether in 60 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 13.81 g (74.0 mmol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugegeben, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und solange bei RT gerührt, bis kein Edukt mehr in DC beobachtet wird (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 2:1, $R_f = 0.7$). Entstandene dunkle Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser und 150 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3×100ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, der im Hochvakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule (30×5 cm) chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 2:1). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird aus heißem Gemisch Heptan – Benzol 3:1 umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Weiße Nadeln. Ausbeute 12.80 g (78%).

Schmp. 178.4°C

C₂₄H₁₀F₁₀N₂S	FW 548.40	Berechnet	C 52.56	N 5.11	H 1.84
	g/mol				
		Gefunden	C 52.59	N 5.09	H 2.12

¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): δ = 5.74 (s, 2H, NH), 6.37 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=8.01 Hz, ⁴J_{H-H}=1.20 Hz), 6.65 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=7.62 Hz, ⁴J_{H-H}=1.25 Hz), 6.91 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=7.59 Hz, ⁴J_{H-H}=1.50 Hz), 7.22 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=7.76 Hz, ⁴J_{H-H}=1.52 Hz) ppm.

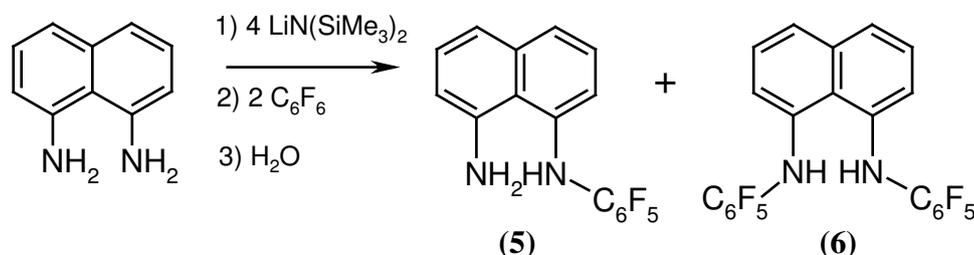
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 115.3 (s, C₆H₄), 116.9 (t, ²J_{C-F}=13.4 Hz, C₆F₅), 120.6 (s, C₆H₄), 122.6 (s, C₆H₄), 129.7 (s, C₆H₄), 133.2 (s, C₆H₄), 138.3 (dm, ¹J_{C-F}=245.1 Hz, C₆F₅), 138.4 (dm, ¹J_{C-F}=246.0 Hz, C₆F₅), 142.4 (dm, ¹J_{C-F}=247.9 Hz, C₆F₅), 142.9 (s, C₆H₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.4 (t, ³J_{F-F}=20 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.2 (t, ³J_{F-F}=21 Hz, 1F, CF_{para}), -149.4 (d, ³J_{F-F}=20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 548 (M⁺, 23%), 365 (M⁺-NHC₆F₅, 3%), 259 (C₆H₅NHC₆F₅⁺, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3385 m (NH), 1655 w, 1638 w, 1524 s, 1464 vs, 1425 s, 1377 s, 1296 s, 1232 m, 1155 m, 1055 m, 981 s, 945 s, 866 w, 748 s, 735 m, 723 m, 671 m, 544 w, 434 w cm⁻¹.

6.5 Darstellung von *N*-Pentafluorphenyl-1,8-naphthalindiamin (5) und *N,N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,8-naphthalindiamin (6)



Die Herstellung wird analog zu Synthesen von (2)-(4) durchgeführt. Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 30.0 g (0.14 mol) Hexamethyldisilazan in 100 ml THF und 91.2 ml der n-BuLi Lösung (1.6 M, 0.14 mol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 5.00 g (31.6 mmol) 1,8-Naphthalindiamin in 30 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 14.70 g (79.0 mmol) C₆F₆ innerhalb von 1-2 min zugegeben, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt, ca. 12 h bei RT gerührt und anschließend 2 h refluxiert (Reaktionskontrolle DC, Kieselgel 60, Eluent CH₂Cl₂ - n-Hexan

2:1, $R_f(\mathbf{5}) = 0.4$, $R_f(\mathbf{6}) = 0.7$). Die entstandene dunkle Mischung wird mit 300 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (3×100ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend werden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein dunkles Öl zurück, das zwei Produkten enthält. Es wird im Hochvakuum getrocknet und über eine 50×5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 2:1). **(6)** und **(5)** werden fraktioniert, die erste Fraktion enthält **(6)** und die zweite - **(5)**. Nach der Trennung werden alle Lösungsmittel im Vakuum entfernt, die Rückstände aus heißem Heptan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Verbindung **(5)**:

Schwarze glänzende Kristalle. Ausbeute 3.20 g (21%).

Schmp. 144.4°C

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{F}_5\text{N}_2$	FW 324.25	Berechnet	C 59.27	N 8.64	H 2.80
	g/mol				
		Gefunden	C 59.13	N 8.43	H 3.03

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.46$ (br s, 2H, NH_2), 6.26 (d, 1H, C_{10}H_6 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.28$ Hz), 6.36 (d, 1H, C_{10}H_6 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.65$ Hz), 7.02 – 7.13 (m, 2H, C_{10}H_6), 7.25 – 7.32 (d, 2H, C_{10}H_6), 7.47 (br s, 1H, NHC_6F_5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.1$ (s, C_{10}H_6), 115.3 (s, C_{10}H_6), 118.9 (s, C_{10}H_6), 121.8 (s, C_{10}H_6), 122.9 (s, C_{10}H_6), 126.0 (s, C_{10}H_6), 126.5 (s, C_{10}H_6), 137.4 (s, C_{10}H_6), 140.8 (s, C_{10}H_6), 143.1 (s, C_{10}H_6) ppm. Die C-F ^{13}C Signale werden nicht beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.3$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, CF_{para}), -163.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -150.0 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: $m/z = 324$ (M^+ , 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3426$ m br (NH), 3343 m br (NH_2), 1908 w, 1584 m, 1520 s, 1459 s, 1430 m, 1379 m, 1342 m, 1313 w, 1292 m, 1265 w, 1250 w, 1043 s, 1019 m, 991 s, 971 s, 809 m, 754 vs, 722 s, 686 w, 612 m, 570 w cm^{-1} .

Verbindung **(6)**:

Brauner Feststoff. Ausbeute 0.54 g (5%).

Schmp. 151.9°C

C₂₂H₈F₁₀N₂	FW 490.30	Berechnet	C 53.89	N 5.71	H 1.64
	g/mol				
		Gefunden	C 53.59	N 5.39	H 1.97

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.46 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 7.51 Hz), 6.81 (br s, 2H, NH), 7.07 (t, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 7.84 Hz), 7.35 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 7.84 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 115.6 (s, C₁₀H₆), 120.4 (s, C₁₀H₆), 124.6 (s, C₁₀H₆), 126.2 (s, C₁₀H₆), 137.1 (s, C₁₀H₆), 140.0 (s, C₁₀H₆) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

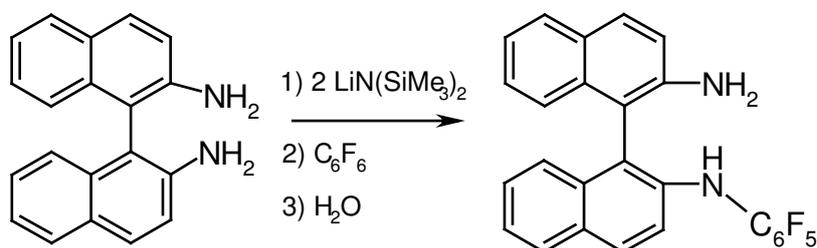
¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = (-163.3) – (-163.0) (m, 3F, CF_{para} + CF_{meta}), -151.2 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 490 (M⁺, 100%), 308 (M⁺-NHC₆F₅, 5%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3387 m br (NH), 1518 s, 1467 s, 1423 w, 1377 w, 1276 w, 1039 m, 1003 m, 983 m, 964 m, 812 w, 756 w, 630 w cm⁻¹.

6.6 Darstellung von *N*-Pentafluorphenyl-1,1'-binaphtalenyl-2,2'-diamin

(7)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 7.1 g (43.9 mmol) Hexamethyldisilazan in 100 ml THF und 24.0 ml n-BuLi Lösung (1.6 M, 43.9 mmol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 5.00 g (17.6 mmol) 1,1'-Binaphtyl-2,2'-diamin in 70 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 9.4 g (19.3 mmol) C₆F₆ innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 20 h bei RT gerührt. Es wird mit 200 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×100ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, der im Hochvakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird über eine

40 × 5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH₂Cl₂ - n-Hexan 1:1). Zwei Fraktionen mit R_f=0.4 und R_f=0.7 werden erhalten. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, die Rückstände werden aus heißem Heptan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die erste Fraktion (R_f=0.7) enthält 1.56 g des disubstituierten Amins (**8**). Aus der zweiten Fraktion wird (**7**) gewonnen. Weißer Feststoff. Ausbeute 3.90 g (49%).

Schmp. 219.4°C

C₂₆H₁₅F₅N₂	FW 450.40	Berechnet	C 69.33	N 6.22	H 3.36
	g/mol				

Gefunden	C 69.13	N 6.01	H 3.38
----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.11 (br s, 2H, NH₂), 5.14 (br s, 1H, NHC₆F₅), 6.71 (d, 1H, C₁₀H₆, ³J_{H-H}=8.76 Hz), 7.12 – 7.28 (m, 3H, C₁₀H₆), 7.71-7.82 (m, 2H, C₁₀H₆) ppm.

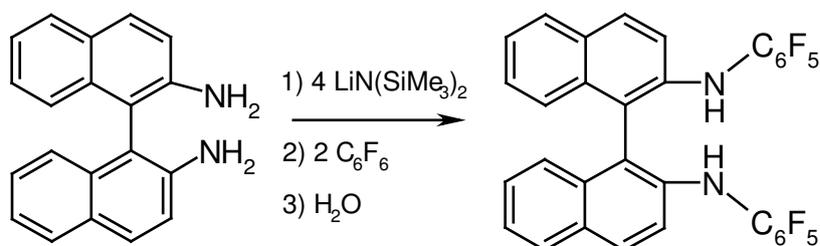
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 111.4 (s, C₁₀H₆), 115.9 (s, C₁₀H₆), 117.4 (t, ²J_{C-F}=13.8 Hz, C₆F₅), 117.5 (s, C₁₀H₆), 118.1 (s, C₁₀H₆), 128.3 (s, C₁₀H₆), 122.7 (s, C₁₀H₆), 123.7 (s, C₁₀H₆), 124.0 (s, C₁₀H₆), 124.7 (s, C₁₀H₆), 127.2 (s, C₁₀H₆), 127.3 (s, C₁₀H₆), 128.2 (s, C₁₀H₆), 128.4 (s, C₁₀H₆), 129.5 (s, C₁₀H₆), 129.8 (s, C₁₀H₆), 130.1 (s, C₁₀H₆), 133.2 (s, C₁₀H₆), 133.6 (s, C₁₀H₆), 137.6 (dm, ¹J_{C-F}=233.5 Hz, C₆F₅), 138.1 (dm, ¹J_{C-F} = 247.0 Hz, C₆F₅), 139.0 (s, C₁₀H₆), 142.2 (dm, ¹J_{C-F} = 248.1 Hz, C₆F₅), 142.7 (s, C₁₀H₆) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.5 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -163.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -149.2 (d, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 450 (M⁺, 100%), 430 (M⁺-HF, 48%), 267 (M⁺-NHC₆F₅-H).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3408 w br (NH), 3333 w br (NH₂), 1620 m, 1596 m, 1510 s, 1461 vs, 1415 m, 1378 s, 1344 m, 1276 s, 1014 m, 988 s, 811 s, 738, 658 m, 609 w, 571 w, 522 w cm⁻¹.

6.7 Darstellung von *N, N'*-Bis(pentafluorphenyl)-1,1'-binaphthalenyl-2,2'-diamin (**8**)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 12.8 g (79.1 mmol) Hexamethyldisilazan in 100 ml THF und 50.7 ml n-BuLi Lösung (1.6 M, 79.1 mmol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 5.00 g (17.6 mmol) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin in 70 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend wieder auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 8.17 g (43.95 mmol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und solange bei RT gerührt, bis das Edukt in der DC verschwindet (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 1:1, $R_f = 0.7$). Entstandene dunkle Reaktionsmischung wird mit 400 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert ($2 \times 150\text{ml}$). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein brauner Feststoff zurück, der im Hochvakuum getrocknet wird. Das Rohprodukt wird über eine 40×5 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 1:1). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Heptan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Bräunlicher Feststoff. Ausbeute 9.15 g (84%).

Schmp. 165.5°C

$\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{F}_{10}\text{N}_2$	FW 616.45	Berechnet	C 62.35	N 4.54	H 2.29
	g/mol				
		Gefunden	C 62.07	N 4.37	H 2.72

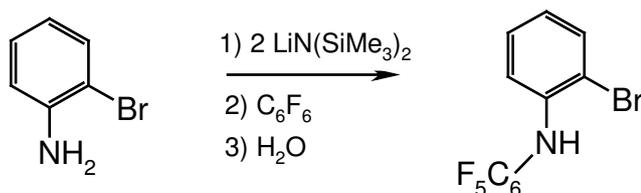
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.86$ (br s, 2H, NH), 6.90 (d, 2H, C_{10}H_6 , $^3J_{\text{H-H}} = 9.01$ Hz), 7.04–7.21 (m, 4H, C_{10}H_6), 7.33 (d, 2H, C_{10}H_6 , $^3J_{\text{H-H}} = 8.00$ Hz), 7.72 (t, 4H, C_{10}H_6 , $^3J_{\text{H-H}} = 8.00$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 115.5$ (s, C_{10}H_6), 116.0 (s, C_{10}H_6), 116.5 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 13.0$ Hz, C_6F_5), 124.6 (s, C_{10}H_6), 128.7 (s, C_{10}H_6), 130.0 (s, C_{10}H_6), 130.6 (s, C_{10}H_6), 133.8 (s, C_{10}H_6), 138.1 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 249.6$ Hz, C_6F_5), 138.5 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 249.8$ Hz, C_6F_5), 140.0 (s, C_{10}H_6), 143.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 247.8$ Hz, C_6F_5) ppm. Zwei Signale der C_{10}H_6 -Gruppe sind durch C_6D_6 -Signale überdeckt.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.9$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -162.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F, CF_{para}), -148.9 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3414$ m br (NH), 2361 w br, 1620 m sh, 1597 m sh, 1521 s, 1491 s, 1417 m, 1338 m, 1276 m sh, 1030 s, 1020 s, 992 s, 754 m, 631 w, 418 w cm^{-1} .

6.8 Darstellung von *N*-Pentafluorphenyl-2-bromanilin (9)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 54.20 g (0.336 mol) Hexamethyldisilazan in 250 ml THF und 210.0 ml n-BuLi Lösung (1.6 M, 0.336 mol) in Hexan generiert.

Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 23.11 g (0.134 mol) 2-Bromanilin in 70 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -20°C erwärmt und anschließend auf -78°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden 26.70 g (0.147 mol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugesetzt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und solange bei RT gerührt, bis das Edukt in der DC verschwindet (ca. 20 h; Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 3:2, $R_f = 0.8$). Die entstandene dunkle Mischung wird mit 600 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×200ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und bei 40°C (5×10^{-3} mm Hg) sublimiert. Gelblicher kristalliner Feststoff. Ausbeute 42.10 g (93%).

Schmp. 54.1°C

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrF}_5\text{N}$	FW 338.07	Berechnet	C 42.63	N 4.14	H 1.49
	g/mol				
		Gefunden	C 42.55	N 4.13	H 1.57

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.35$ (s, 1H, NH), 6.25 (dm, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=8.26$ Hz), 6.41 (dt, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.80$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.50$ Hz), 6.81 (dt, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.61$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.25$ Hz), 7.25 (dd, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=8.00$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.50$ Hz) ppm.

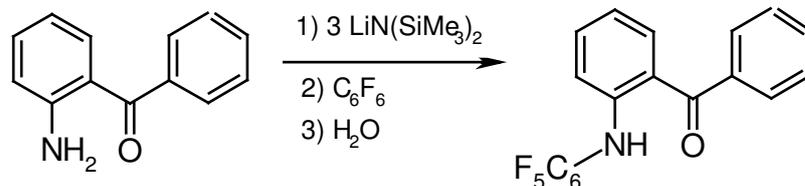
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.8$ (s, C_6H_4), 114.8 (s, C_6H_4), 116.3 (t, $^2J_{\text{C-F}}=13.6$ Hz, C_6F_5), 122.2 (s, C_6H_4), 128.3 (s, C_6H_4), 128.5 (s, C_6H_4), 133.0 (s, C_6H_4), 138.2 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=251.9$ Hz, C_6F_5), 138.5 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=250.8$ Hz, C_6F_5), 142.6 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=248.7$ Hz, C_6F_5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.4$ (t, $^3J_{\text{F-F}}=21$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.6 (t, $^3J_{\text{F-F}}=22$ Hz, 1F, CF_{para}), -148.2 (d, $^3J_{\text{F-F}}=20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: $m/z = 338$ (M^+ , 100%), 258 (M^+-Br , 28%), 239 ($\text{M}^+-\text{Br}-\text{HF}$, 31%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3393$ m (NH), 1592 m, 1521 s, 1499 s, 1459 s, 1424 m, 1377 m, 1302 s, 1285 w, 1121 w, 1045 m, 1025 s, 989 vs, 936 m, 744 s, 663 m, 437 w cm^{-1} .

6.9 Darstellung von [2-(Pentafluorophenylamino)phenyl]bensophenon (10)



Lithium-Hexamethyldisilazylamid wird aus 26.13 g (0.162 mol) Hexamethyldisilazan in 120 ml THF und 101.2 ml n-BuLi Lösung (1.6 M, 0.336 mol) in Hexan bei -50°C generiert. Zur erhaltenen Hexamethyldisilazylamid-Lösung wird eine Lösung von 9.123 g (0.046 mol) 2-Aminophenylbenzophenon in 120 ml THF bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend auf -78°C abgekühlt. Anschließend werden 12.90 g (0.069 mol) C_6F_6 innerhalb von 1-2 min zugegeben, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Die Mischung wird langsam auf RT erwärmt und solange bei RT gerührt, bis das Edukt in der DC verschwindet (ca. 30 h; Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 2:1, $R_f = 0.5$). Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 1 h refluxiert, auf RT abgekühlt und mit 600 ml Wasser und 200 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×200ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in einer 40×3.5 cm Kieselgelsäule gereinigt (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - n-Hexan 2:1, $R_f = 0.5$). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 10.13 g (60%).

Schmp. 111.3°C

$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NO}$	FW 363.28	Berechnet	C 62.82	N 3.86	H 2.77
	g/mol				

	Gefunden	C 62.75	N 3.82	H 2.70
--	----------	---------	--------	--------

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.42\text{-}6.51$ (m, 2H, H_{arom}), $6.97\text{-}7.10$ (m, 4H, H_{arom}), 7.36 (d, 1H, H_{arom} , $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7.86$ Hz), 7.48 (d, 2H, H_{arom} , $^3\text{J}_{\text{H-H}}=7.15$ Hz), 10.05 (s, 1H, NH) ppm.

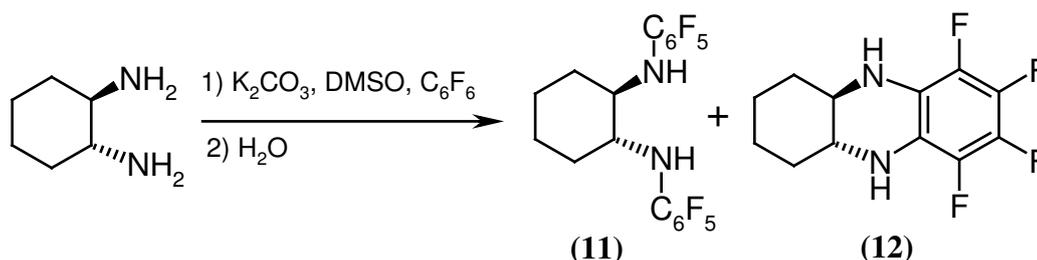
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 114.3$ (s, C_{arom}), 115.6 (t, $^2\text{J}_{\text{C-F}}=14.9$ Hz, C_6F_5), 118.4 (s, C_{arom}), 120.7 (s, C_{arom}), 127.9 (s, C_{arom}), 129.7 (s, C_{arom}), 131.6 (s, C_{arom}), 134.4 (s, C_{arom}), 134.9 (s, C_{arom}), 138.2 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}}=250.6$ Hz, C_6F_5), 138.7 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}}=250.4$ Hz, C_6F_5), 139.6 (s, C_{arom}), 143.1 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}}=248.6$ Hz, C_6F_5), 147.0 (s, C_{arom}), 199.4 (s, C=O) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.5$ (t, $^3\text{J}_{\text{F-F}}=20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -161.5 (t, $^3\text{J}_{\text{F-F}}=22$ Hz, 1F, CF_{para}), -147.2 (d, $^3\text{J}_{\text{F-F}}=20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: $m/z = 363$ (M^+ , 90%), 362 ($M^+ - H$, 100%), 286 ($M^+ - Ph$, 7%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3279$ m (NH), 1635 m (C=O), 1604 w, 1580 m, 1520 s, 1454 s, 1408 m, 1379 w, 1252 m, 1028 m, 1005 , s, 989 s, 941 m, 920 m, 768 m, 756 vs, 704 s, 746 s, 621 w, 571 w, 442 w cm^{-1} .

6.10 Darstellung von *N, N'*-Bis(pentafluorphenyl)-*trans*-1,2-cyclohexandiamin (**11**) und 1,2,3,4-Tetrafluor-5,5a,6,7,8,9,9a,10-octahydrophenasin (**12**)



Für die Synthese wird eine literaturbekannte Methode zur Herstellung von *N*-pentafluorphenylsubstituierten Alkylaminen verwendet^[11]. In einem Kolben werden 1.08 g (7.30 mmol) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan, 6.04 g (43.76 mmol) K_2CO_3 , 3.39 g (18.24 mmol) C_6F_6 mit 50 ml DMSO versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 h bei $80^\circ C$ gerührt (Reaktionskontrolle DC; Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 1:3). Das braune Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt und mit 300 ml Wasser und 150 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×100ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das zwei Produkte (**11**) und (**12**) enthält. Es wird im Hochvakuum getrocknet und in einer 30×3 cm Kieselgelsäule fraktioniert (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 1:3, $R_f(\mathbf{11})=0.60$, $R_f(\mathbf{12})=0.45$). (**11**) und (**12**) werden durch Fraktionierung getrennt, die erste Fraktion enthält (**11**) und die zweite - (**12**). Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, Rückstände im Hochvakuum getrocknet.

Verbindung (**11**):

Gelblicher Feststoff. Ausbeute 0.55 g (17%).

Schmp. $66.0^\circ C$

$C_{18}H_{12}F_{10}N_2$	FW 446.28	Berechnet	C 48.44	N 6.28	H 2.71
	g/mol				

Gefunden C 48.45 N 5.84 H 3.07

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.54-0.65 (m, 2H, C₆H₁₀), 0.77-0.89 (m, 2H, C₆H₁₀), 1.24-1.32 (m, 2H, C₆H₁₀), 1.63-1.69 (m, 2H, C₆H₁₀), 2.74 (br s, 2H, CHN), 3.01 (br s, 2H, NH) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 24.6 (s, C₆H₁₀), 33.8 (s, C₆H₁₀), 61.0 (s, C₆H₁₀), 123.5 (t, ²J_{C-F} = 11.7 Hz, C₆F₅), 134.3 (t, ¹J_{C-F} = 245.2 Hz, C₆F₅), 138.5 (dm, ¹J_{C-F} = 250.3 Hz, C₆F₅), 138.6 (dm, ¹J_{C-F} = 246.2 Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -171.3 (t, ³J_{F-F} = 23 Hz, 1F, CF_{para}), -164.7 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -158.9 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 446 (M⁺, 5%), 246 (M⁺-NHC₆F₅, 95%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3410 m br (NH), 2654 w br, 2432 w br, 1663 m sh, 1526 s, 1460 s, 1377 m, 1356 m, 1269 m, 1250 m, 1101 s, 1080 s, 1020 s, 980 s, 923 m sh, 573 w cm⁻¹.

Verbindung (**12**):

Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeute 1.02 g (53%).

Schmp. 85.8°C

C₁₂H₁₂F₄N₂	FW 260.23	Berechnet	C 55.38	N 10.76	H 4.65
	g/mol				
		Gefunden	C 55.16	N 10.31	H 4.97

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.65-0.97 (m, 4H, C₆H₁₀), 1.11-1.17 (m, 2H, C₆H₁₀), 1.30-1.36 (m, 2H, C₆H₁₀), 2.13-2.26 (m, 2H, CHN), 3.05 (br s, 2H, NH) ppm.

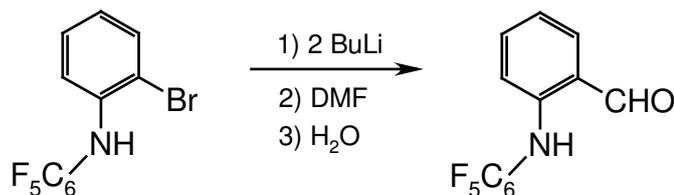
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 24.1 (s, C₆H₁₀), 30.9 (s, C₆H₁₀), 54.3 (s, C₆H₁₀), 119.4 (m, C_{ipso} von C₆F₄), 134.0 (dm, ¹J_{C-F} = 240.0 Hz, C₆F₄), 136.5 (dm, ¹J_{C-F} = 234.0 Hz, C₆F₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -176.0 (m, 1F), -166.3 (m, 1F) ppm.

EI-MS: m/z = 260 (M⁺, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3418 m br (NH), 1660 m, 1526 s, 1448 s, 1419 s, 1361 s, 1300 m, 1012 s, 976 m, 947s, 790 m cm⁻¹.

6.11 Darstellung von 2-Pentafluorphenylaminobenzaldehyd (13)



Zu einer Lösung von 1.00 g (2.90 mmol) *N*-Pentafluorphenyl-2-bromanilin (**9**) in 40 ml THF werden 3.75 ml *n*-BuLi Lösung in Hexan (1.6 M, 6.0 mmol) bei -80°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 20 min bei -80°C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 0.329 g (4.5 mmol) DMF in 5 ml THF langsam versetzt. Die Mischung wird auf RT erwärmt und ca. 30 h bei RT gerührt. Anschließend werden 100 ml Wasser und 50 ml Diethylether zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert (2×50ml). Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet und in einer 20×3 cm Kieselgelsäule gereinigt (Kieselgel 60, Eluent CH_2Cl_2 - *n*-Hexan 3:2, $R_f = 0.5$). Alle Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.620 g (73%).

Schmp. 121.2°C

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_5\text{NO}$	FW 287.18	Berechnet	C 54.37	N 4.88	H 2.11
	g/mol				

Gefunden	C 54.53	N 4.80	H 2.21
----------	---------	--------	--------

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.21$ (d, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=8.26$ Hz), 6.51 (t, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.76$ Hz), 6.87-7.00 (m, 2H, C_6H_4), 9.42 (s, 1H, CHO), 9.73 (br s, 1H, NH) ppm.

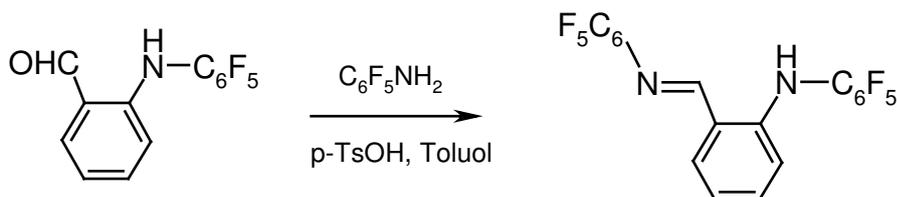
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.0$ (s, C_6H_4), 114.8 (t, $^2J_{\text{C-F}}=14.1$ Hz, C_6F_5), 118.8 (s, C_6H_4), 120.5 (s, C_6H_4), 135.4 (s, C_6H_4), 136.2 (s, C_6H_4), 138.1 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=250.7$ Hz, C_6F_5), 139.3 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=251.5$ Hz, C_6F_5), 143.4 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=248.7$ Hz, C_6F_5), 146.3 (s, C_6H_4), 194.5 (s, CHO) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -163.3$ (t, $^3J_{\text{F-F}}=22$ Hz, 2F, CF_{meta}), -160.1 (t, $^3J_{\text{F-F}}=22$ Hz, 1F, CF_{para}), -146.5 (d, $^3J_{\text{F-F}}=20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS $m/z = 287$ (M^+ , 91%), 239 (M-FCHO , 100%), 183 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2^+$, 11%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3267$ m (NH), 1670 m, 1521 s, 1504 s, 1456 vs, 1411 m, 1377 s, 1310 m, 1230 w, 1204 m, 1159 m, 1043 w, 1026 s, 990 s, 876 m, 756 s, 662 w, 621 w, 572 w, 530 w cm^{-1} .

6.12 Darstellung von Pentafluoro-*N*-[[2-(pentafluorophenylamino)phenyl]methylene]-benzenamin (14)



In einem Kolben werden 2.00 g (6.90 mmol) 2-Pentafluorphenylamino-benzaldehyd (**13**), 1.53 g (8.30 mmol) Pentafluoranilin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure mit 100 ml Toluol versetzt. Nach ca. 5 min verfärbt sich die Lösung gelb. Das Reaktionsgemisch wird 2.5 h refluxiert, wobei das entstehende Wasser in einem Wasserabscheider gesammelt wird (Reaktionskontrolle DC, SiO₂ 60, Eluent Hexan-CH₂Cl₂ 1:1, R_f = 0.6). Anschließend wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und über eine 4x35 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent Hexan-CH₂Cl₂ 1:1, R_f = 0.6). Alle Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Gelber Feststoff. Ausbeute 2.78 g (89%).

Schmp. 120.4°C

C₁₉H₆F₁₀N₂	FW 452.25	Berechnet	C 50.46	N 6.19	H 1.34
	g/mol				
		Gefunden	C 50.64	N 5.97	H 1.21

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.39-6.46 (m, 1H, C₆H₄), 6.63 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.50 Hz, C₆H₄), 6.90 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.50 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz, C₆H₄), 7.04 (dt, 1H, ³J_{H-H} = 7.82 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz, C₆H₄), 8.20 (s, 1H, NH), 10.74 (s, 1H, CH=N) ppm.

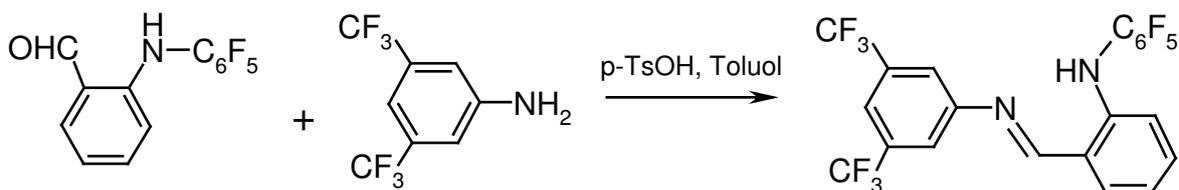
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 113.5 (s, C₆H₄), 118.7 (s, C₆H₄), 119.0 (s, C₆H₄), 121.2 (s, C₆H₄), 133.9 (s, C₆H₄), 135.7 (s, C₆H₄), 170.3 (s, CH=N) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.7 (t, ³J_{F-F} = 23 Hz, 2F, CF_{meta}), -163.0 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -160.5 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -160.2 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, CF_{para}), -153.8 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}), -146.8 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 452 (M⁺, 23%), 433 (M⁺- F, 10%), 270 (M⁺- NHC₆F₅, 30%), 57 (100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1614 m, 1578 m, 1537 m, 1508 s, 1460 s, 1379 m, 1224 m, 1030 m, 1007 s, 987 m, 976 s, 748 m, 739 m, 630 w, 577 w, 547 w cm⁻¹.

6.13 Darstellung von [3,5-Bis-(trifluoromethyl)]phenyl-N-[[2-[pentafluorophenylamino]phenyl]methylen]- bensenamin (15)



In einem Kolben werden 4.00 g (13.93 mmol) 2-Pentafluorphenylamino-benzaldehyd (**13**), 3.19 g (13.93 mmol) 3,5-bis-(Trifluoromethyl)anilin, 50 mg p-Toluolsulfonsäure mit 120 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2.5 h refluxiert, wobei das entstehende Wasser in einem Wasserabscheider gesammelt wird (Reaktionskontrolle DC, SiO₂ 60, Eluent Hexan-CH₂Cl₂ 1:1, R_f = 0.6). Anschließend wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und über eine 4×35 cm Kieselgelsäule chromatografiert (Kieselgel 60, Eluent Hexan-CH₂Cl₂ 1:1, R_f = 0.6). Alle Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Gelber Feststoff. Ausbeute 5.30 g (76%).

Schmp. 126.5°C

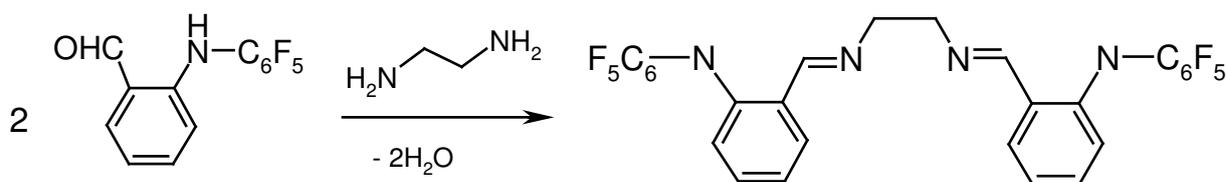
C₂₁H₉F₁₁N₂	FW 498.29	Berechnet	C 50.62	N 5.62	H 1.82
	g/mol				
		Gefunden	C 50.97	N 5.54	H 2.14

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.43 (dt, ³J_{H-H}=8.48 Hz, ⁴J_{H-H}=2.53 Hz, 1H, C₆H₄), 6.70 (t, ³J_{H-H}=7.57 Hz, 1H, C₆H₄), 6.91 (dd, ³J_{H-H}=7.67 Hz, ⁴J_{H-H}=1.48 Hz, 1H, C₆H₄), 7.08 (t, ³J_{H-H}=7.96 Hz, 1H, C₆H₄), 7.24 (s, 2H, o-H von C₆H₃(CF₃)₂), 7.62 (s, 1H, NH), 7.69 (s, 1H, p-H C₆H₃(CF₃)₂), 10.52 (s, 1H, -N=CH-) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 113.3 (s, C_{arom}), 115.5 (t, ²J_{C-F}=14.0 Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 118.6 (s, C_{arom}), 119.0 (s, C_{arom}), 119.4 (br s, C-CF₃), 121.5 (s, C_{arom}), 128.3 (s, C_{arom}), 132.9 (q, ¹J_{C-F}= 33.57 Hz, -CF₃), 133.5 (s, C_{arom}), 135.6 (s, C_{arom}), 138.3 (dm, ¹J_{C-F}=253.3 Hz, C₆F₅), 139.0 (dm, ¹J_{C-F}=250.3 Hz, C₆F₅), 143.3 (dm, ¹J_{C-F}=248.0 Hz, C₆F₅), 145.7 (s, C_{arom}), 152.3 (s, C_{arom}), 165.9 (s, -N=CH) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -162.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -160.4 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, CF_{para}), -147.0 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}), -62.9 (s, 6F, CF₃) ppm.

6.14 Darstellung von *N,N'*-Bis-(2-pentafluorphenylamino-benzyliden)-ethan-1,2-diamin (16)



In einem Kolben werden 1.93 g (6.55 mmol) 2-Pentafluorphenylamino-benzaldehyd (**13**), 0.197 g (3.27 mmol) 1,2-Diaminoethan, 10 mg p-Toluolsulfonsäure mit 50 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 h refluxiert, wobei das entstehende Wasser in einem Wasserabscheider gesammelt wird (Reaktionskontrolle DC, Al₂O₃ neutral, Eluent MTBE, R_f = 0.7). Anschließend wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und über eine 4×35 cm Al₂O₃ Kieselgelsäule chromatografiert (Al₂O₃ neutral, Eluent MTBE, R_f = 0.7). Alle Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute 1.68 g (86%).

Schmp. 158.4°C

C₂₈H₁₆F₁₀N₄	FW 598.44	Berechnet	C 56.20	N 9.36	H 2.69
	g/mol				
		Gefunden	C 56.52	N 9.28	H 2.72

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 3.49 (s, 4H, CH₂), 6.41 (d, 2H, ³J_{H-H} = 8.25 Hz, C₆H₄), 6.63 (m, 2H, C₆H₄), 6.88-7.04 (m, 4H, C₆H₄), 7.89 (s, 2H, NH), 11.25 (s, 2H, CH=N) ppm.

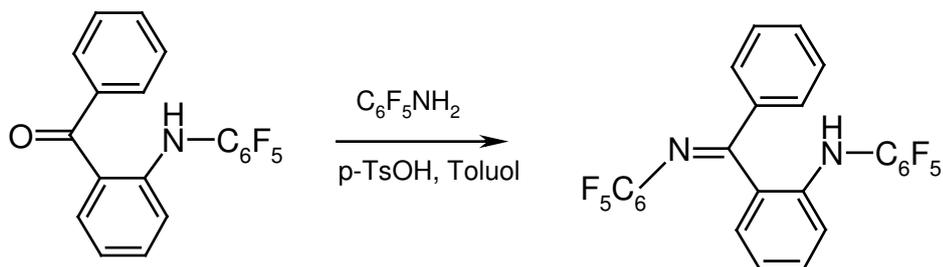
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 61.4 (s, CH₂), 112.7 (s, C₆H₄), 116.0 (t, ²J_{C-F} = 12.3 Hz, C₆F₅), 118.2 (s, C₆H₄), 118.7 (s, C₆H₄), 131.2 (s, C₆H₄), 133.3 (s, C₆H₄), 138.0 (br dm, ¹J_{C-F} = 243 Hz, C₆F₅), 142.7 (dm, ¹J_{C-F} = 258.5 Hz, C₆F₅), 144.9 (s, C₆H₄), 165.2 (s, CH=N) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.6 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.3 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, CF_{para}), -147.3 (d, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 598 (M⁺, 100%), 327 (M⁺ - CH-N=CH-C₆H₄-NHC₆F₅, 8%), 312 ([CH₂=CH-N=CH-C₆H₄NHC₆F₅]⁺, 34%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1633 m, 1611 w, 1523 s, 1502 s, 1460 s, 1377 m, 1310 m, 1290 m, 1161 m, 1022 s, 988 s, 968 s, 741 vs, 731 m, 654 w, 629 w, 583 w, 465 w cm⁻¹.

6.15 Versuch zur Darstellung von Pentafluoro-*N*-[[2-[(pentafluorophenyl)-amino]phenyl]phenylmethyl]-bensenamin (17)



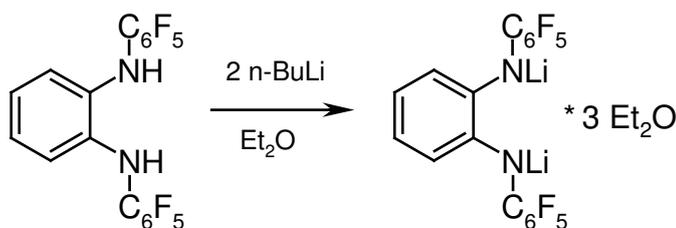
In einem Kolben werden 3.02 g (8.29 mmol) (**10**), 1.52 g (8.29 mmol) Pentafluoranilin und 5.03 g (49.74 mmol) Triethylamin mit 35 ml Dichlormethan versetzt und auf 0°C gekühlt. Es entsteht eine gelbe Lösung, zu der eine Lösung von 1.57 g (8.29 mmol) Titan-tetrachlorid in 10 ml Dichlormethan zugegeben wird. Die entstandene dunkelrote Reaktionsmischung wird 120 h bei RT gerührt, anschließend über Celite/SiO₂ filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abrotiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und aus heißem n-Hexan umkristallisiert. Entstandene Kristalle werden abdekantiert und getrocknet. Die Substanz ist laut NMR-Analytik (¹H, ¹⁹F) unrein, denn sie stellt ein Produkt–Edukt Gemisch (7:1) dar. Auch weitere Umkristallisiervorgänge lassen den Reingrad des Produktes nicht steigern. Gelber Feststoff. Ausbeute 4.06 g des 1:7 Edukt-Produkt Gemisches.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.39-6.50 (m, 2H, C₆H₄), 6.78-6.88 (m, 5H, C₆H₅), 7.03 (d, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H}=8.01 Hz), 11.17 (s, 1H, NH) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.8 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -163.1 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.0 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -160.5 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, CF_{para}), -150.7 (d, ³J_{F-F} = 15 Hz, 2F, CF_{ortho}), -146.7 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 528 (M⁺, 100%), 363 (M⁺(Edukt), 45%), 105 (M⁺-C₆H₅CO, 6%).

6.16 Darstellung von [1,2-(NLiC₆F₅)₂C₆H₄(Et₂O)₃] (**18**)



Zu einer Lösung von 0.300g (0.63 mmol) 1,2-(NHC₆F₅)₂C₆H₄ in 10 ml Et₂O wird eine 1.56 M n-BuLi Lösung in Hexan (0.81 ml, 1.26 mmol) bei -78°C über einen Tropftrichter zudosiert.

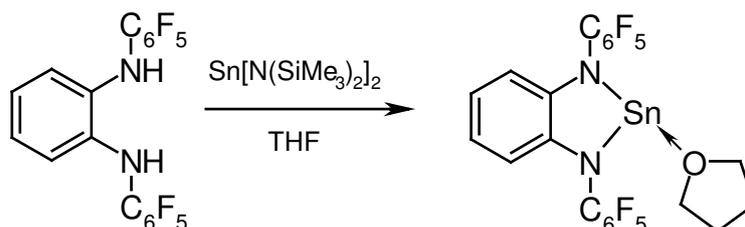
Die gelbe Lösung wird auf RT erwärmt und alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Zum erhaltenen gelben Feststoff werden ca. 5 ml Pentan zugegeben und soviel Et₂O beim Rühren zugetropft, dass sich eine bei RT gesättigte Lösung bildet. Bei -30°C kristallisiert das Produkt in Form von großen gelben Prismen, die von der Lösung abgetrennt und in Argongegenstrom getrocknet werden. Gelbe sauerstoffempfindliche Kristalle. Ausbeute 0.354 g (84 %).

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.81 (t, ³J_{H-H} = 6.40 Hz, 18H, OCH₂CH₃), 3.04 (q, ³J_{H-H} = 7.00, 12H, OCH₂CH₃), 5.95-7.18 (br s, 4H, C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 15.7 (s, OCH₂CH₃), 66.3 (s, OCH₂CH₃), 115.2 (s, C₆H₄), 119.7 (s, C₆H₄), 123.0 (s, C₆H₄), 123.9 (s, C₆H₄), 126.1 (s, C₆H₄), 135.4 (s, C₆H₄) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -176.3 (br s, 1F, CF_{para}), -166.4 (br s, 2F, CF_{meta}), -155.3 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.17 Darstellung von [{1,2-(NC₆F₅)₂C₆H₄}Sn(THF)] (19)



Zu einer Lösung von 0.488 g (1.02 mmol) 1,2-(NHC₆F₅)₂C₆H₄ in 15 ml Toluol werden bei RT 0.450 g (1.02 mmol) Sn[N(SiMe₃)₂]₂ in 5 ml Toluol zugegeben. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das erhaltene Rohrprodukt wird aus Pentan-THF umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausbeute 0.488 g (76%).

Schmp. 141.4 °C.

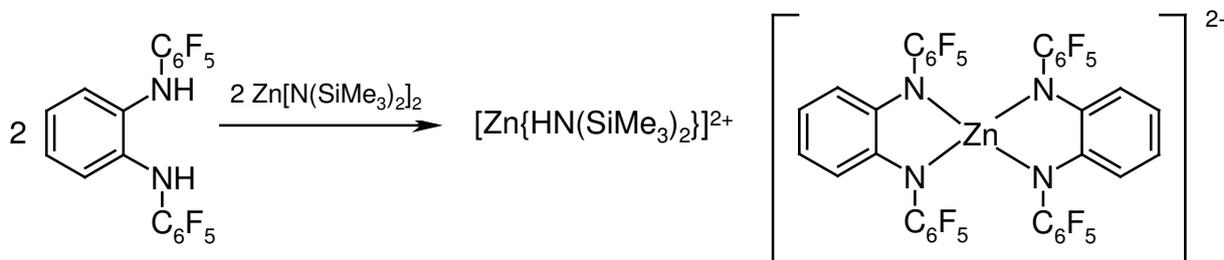
C₂₂H₁₂F₁₀N₂OSn	FW 629.04 g/mol	Berechnet	C 42.01	N 4.45	H 1.92
		Gefunden	C 41.26	N 4.40	H 1.89

¹H-NMR (200.1 MHz, d⁸-THF): δ = 1.66-1.77 (m, 1 H, CH₂CH₂O), 3.51-3.61 (m, 1 H, CH₂CH₂O), 6.36-6.54 (m, 1H, H_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, d⁸-THF): δ = 26.4 (p, CH₂CH₂O), 68.2 (s, CH₂CH₂O), 112.6 (s, C₆H₄), 118.7 (s, C₆H₄), 142.2 (s, C₆H₄) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, d^8 -THF): $\delta = -164.1$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F, CF_{para}), -161.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -142.4 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, $J_{\text{F-Sn}} = 86.32$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.18 Darstellung von $[\{\text{Zn-1,2-(NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\{\text{Zn}(\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2)\}]$ (20)



Zu einer Lösung von 0.880g (2.27 mmol) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 20 ml Toluol werden 1.003 g (2.27 mmol) 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ in 15 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das farblose Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und 12 h gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum bis ca. 20 ml eingengt und bis zum Auflösen des Niederschlags aufgewärmt. Das Produkt fällt bei RT als farblose Prismen aus. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer kristalliner schwerlöslicher Feststoff. Ausbeute 1.21 g (91 %).

Schmp. 170.8°C

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{F}_{20}\text{N}_5\text{Si}_2\text{Zn}_2$	FW 1167.61	Berechnet	C 43.20	N 6.00	H 2.24
	g/mol				
		Gefunden	C 42.65	N 6.23	H 2.51

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ (s, 18H, SiMe_3), 5.81 – 7.22 (very br s, C_6H_4) ppm.

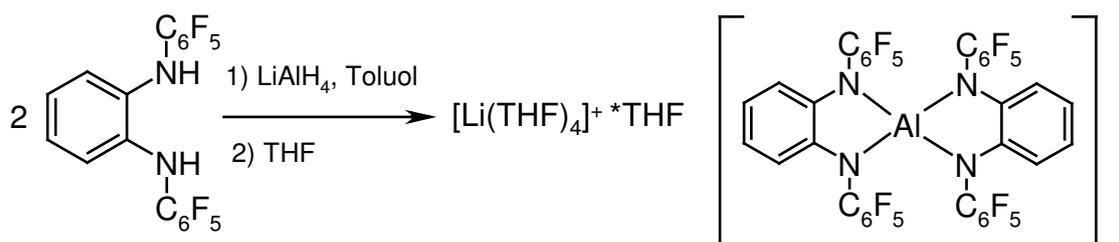
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.66$ (s, SiMe_3); Andere Signale werden nicht beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): enthält keine Signale.

6.19 Umsetzung von (8) mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$

Zu einer Lösung von 0.250 g (0.65 mmol) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 4 ml Toluol werden 0.400 g (0.65 mmol) des Liganden (8) in 5 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt und 48 h gerührt. Im $^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum der Reaktionsmischung werden nur Eduktsignale beobachtet. Auch nach 22 h bei 100°C wird kein Umsatz beobachtet.

6.20 Darstellung von $[\text{Li}(\text{THF})_4\text{Al}\{1,2\text{-(NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})]$ (21)



Zu einer Suspension von 0.061 g (1.61 mmol) LiAlH_4 (frisch umkristallisiert aus Et_2O) in 7 ml Toluol 1.453 g (3.30 mmol) $1,2\text{-(NHC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in 13 ml Toluol bei -20°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam erwärmt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 95°C erwärmt und 25 h gerührt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt. Der entstandene graue Niederschlag wird abfiltriert, mit ca. 20 ml Toluol und 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Pentan-THF (1:1) umkristallisiert. Es entstehen farblose Kristalle, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Bei Trocknungszeiten > 20 min im Vakuum verliert die Verbindung THF. Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeute 1.17 g (57%).

Schmp. 124°C .

$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{AlF}_{20}\text{LiN}_4\text{O}_5$	FW 1270.90	Berechnet	C 52.92	N 4.41	H 3.81
	g/mol				
		Gefunden	C 51.48	N 4.57	H 3.71

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $d^8\text{-THF}$): $\delta = 1.71\text{-}1.81$ (m, 5 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $3.56\text{-}3.65$ (m, 5 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $6.15\text{-}6.21$ (m, 1H, H_{arom}), $6.36\text{-}6.44$ (m, 1H, H_{arom}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.4$ (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.2 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 109.4 (s, C_6H_4), 116.8 (s, C_6H_4), 123.1 (t, $^2\text{J}_{\text{C-F}} = 14.3$ Hz, C_6F_5), 136.5 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 245.1$ Hz, C_6F_5), 137.3 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 243.7$ Hz, C_6F_5), 138.9 (s, C_6H_4), 143.9 (dm, $^1\text{J}_{\text{C-F}} = 238.2$ Hz, C_6F_5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.2$ (t, $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F, CF_{para}), -162.6 (t, $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -142.3 (d, $^3\text{J}_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.21 Umsetzung von (21) mit Ph_3CCl

Zu einer Suspension von 0.059 g (1.55 mmol) LiAlH_4 in 10 ml Toluol werden 1.370 g (3.10 mmol) $1,2\text{-(NHC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$ in 30 ml Toluol bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 h bei 95°C gerührt, wobei sich ein grauer Niederschlag bildet. Zur erhaltenen Suspension werden bei RT 0.475 g (1.70 mmol) Ph_3CCl in 10 ml Toluol zugegeben, wobei

sich der Niederschlag auflöst und die Farbe der erhaltenen Lösung nach Violett umschlägt. Das ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches lässt sich nicht interpretieren. Das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden in Vakuum entfernt, der violette Rückstand wird aus heißem Hexan/Toluol-Gemisch umkristallisiert. Es entsteht ein violetter Feststoff, dessen ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren mehreren Verbindungen entsprechen.

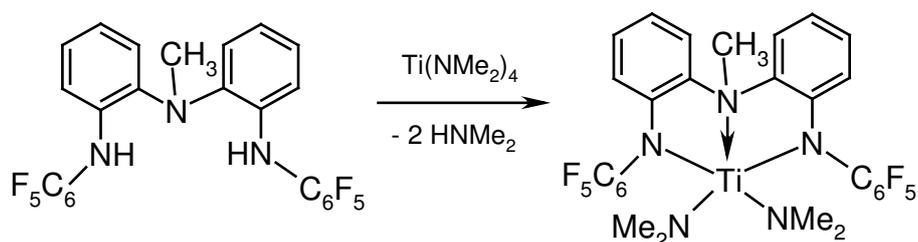
6.22 Umsetzung von 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit NaBH_4

In einem Kolben werden 0.050 g (1.32 mmol) NaBH_4 , 1.164 g (2.64 mmol) 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h refluxiert. ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt, dass es keine Reaktion stattfindet.

6.23 Umsetzung von 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$

In einem Hochdruckkolben werden 0.610 g (1.38 mmol) 1,2-(NHC_6F_5) $_2\text{C}_6\text{H}_4$, 0.69 ml 1 M $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung in THF mit 10 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 94 h bei 110°C gerührt. Im ^{19}F -NMR Spektrum werden sowohl Eduktsignale als auch die eines Produktes im Verhältnis 1:1 beobachtet. Nachdem das Lösungsmittel in Vakuum entfernt ist, wird der zurückgebliebene Rückstand in 10 ml Toluol gelöst und weitere 10 h bei 150°C gerührt. Es werden keine Veränderungen im ^{19}F -NMR Spektrum beobachtet.

6.24 Darstellung von $[(\text{F}_5\text{C}_6\text{-N-C}_6\text{H}_4)_2\text{NMe}]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (22)



Zu einer Lösung von 0.257 g (0.47 mmol) (2) in 5 ml Toluol werden 0.106 g (0.47 mmol) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 5 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das orange Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei RT gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Gelbe Nadeln. Ausbeute 0.268 g (84%).

Schmp. 198.0°C

C₂₉H₂₃F₁₀N₅Ti	FW 679.38	Berechnet	C 51.27	N 10.31	H 3.41
	g/mol				
		Gefunden	C 50.80	N 9.74	H 3.68

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.35 (s, 6H, TiN(CH₃)₂), 2.75 (s, 3H, NCH₃), 2.95 (s, 6H, TiN(CH₃)₂), 6.09 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 8.00 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz), 6.65 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.60 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz), 6.95 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.80 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz), 7.11 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 4.07 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz) ppm.

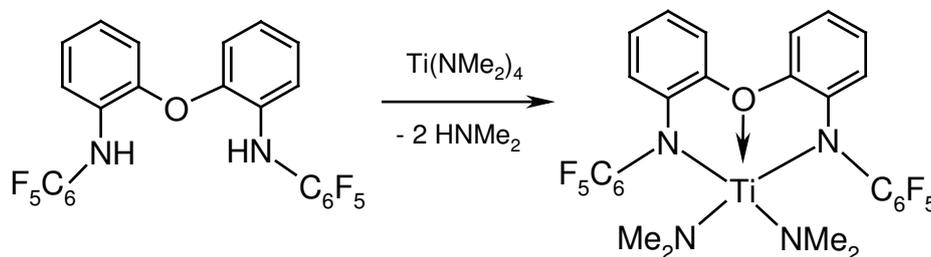
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 43.6 (s, TiN(CH₃)₂), 46.2 (s, TiN(CH₃)₂), 46.9 (s, NCH₃), 113.3 (s, C₆H₄), 119.5 (s, C₆H₄), 123.3 (s, C₆H₄), 128.9 (s, C₆H₄), 137.5 (s, C₆H₄) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.5 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -162.5 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -147.1 (br d, ³J_{F-F} = 682 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 679 (M⁺, 31%), 635 (M⁺ - N(CH₃)₂, 100%), 545 (M⁺ - Ti[N(CH₃)₂]₂ + 2H, 98%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2781 m, 1593 w, 1495 s, 1366 s, 1377 m, 1285 m, 1251 m, 1049 m, 1026 m, 1006 s, 990 s, 941 s, 866 m, 750 s, 592 m, 422 m cm⁻¹.

6.25 Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂O]Ti(NMe₂)₂ (23)



Zu einer Lösung von 0.313 g (0.58 mmol) des Liganden (**3**) in 5 ml Toluol werden 0.132 g (0.58 mmol) Ti(NMe₂)₄ in 5 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.301 g (78%).

Schmp. 183.5°C

C₂₈H₂₀F₁₀N₄O	FW 666.33	Berechnet	C 50.47	N 8.41	H 3.03
	g/mol				
		Gefunden	C 51.10	N 8.19	H 3.02

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.67$ (s, 6H, $\text{TiN}(\text{CH}_3)_2$), 6.16 (dd, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.90$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.50$ Hz), 6.56 (dt, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.91$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.50$ Hz), 6.87 (dt, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.60$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.50$ Hz), 7.38 (dd, 1H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=8.38$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.25$ Hz) ppm.

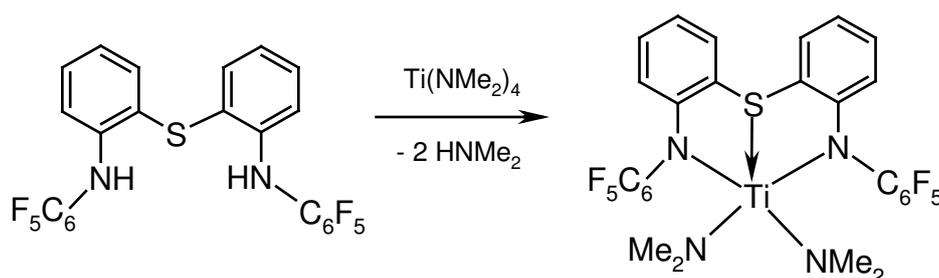
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 44.9$ (s, $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$), 113.1 (s, C_6H_4), 116.0 (s, C_6H_4), 118.3 (s, C_6H_4), 125.9 (s, C_6H_4), 145.9 (s, C_6H_4), 146.4 (s, C_6H_4) ppm. Die C-F ^{13}C Signale werden nicht beobachtet.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.4$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -162.1 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, CF_{para}), -148.1 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: $m/z = 532$ ($\text{M}^+ - \text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 + 2\text{H}$, 37%), 412 ($\text{M}^+ - 2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{F}_5$, 4%), 44 (CO_2 , 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2778$ w, 1610 w, 1512 s, 1485 s, 1464 s, 1377 m, 1288 m, 1265 m, 1186 m, 1105 m, 1005 s, 990 vs, 945 s, 864 m, 734 s, 719 w, 597 w, 574 w, 413 cm^{-1} .

6.26 Darstellung von $[(\text{F}_5\text{C}_6\text{-N-C}_6\text{H}_4)_2\text{S}]\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ (24)



Zu einer Lösung von 1.475 g (2.69 mmol) des Liganden (4) in 25 ml Toluol werden 0.603 g (2.69 mmol) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 10 ml Toluol bei -70°C zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch braun verfärbt. Die Mischung wird langsam auf RT erwärmt. Es fällt ein brauner Niederschlag bei -35°C aus, der sich bei 0°C wieder löst. Die entstandene rote Lösung wird weitere 12 h bei RT gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Hexan-Toluol Gemisch umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Rote glänzende Kristalle. Ausbeute 1.456 g (79%).

Schmp. 210.8°C (Zersetzung).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{STi}$	FW 682.40	Berechnet	C 49.28	N 8.21	H 2.95
	g/mol				
		Gefunden	C 47.17	N 6.78	H 2.70

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.14$ (s, 6H, $\text{TiN}(\text{CH}_3)_2$), 3.16 (s, 6H, $\text{TiN}(\text{CH}_3)_2$), 5.98 (dd, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=8.43$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.25$ Hz), 6.57 (dt, 2H, C_6H_4 , $^3J_{\text{H-H}}=7.50$ Hz, $^4J_{\text{H-H}}=1.25$ Hz),

6.93 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.60 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz), 7.47 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.63 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.50 Hz) ppm.

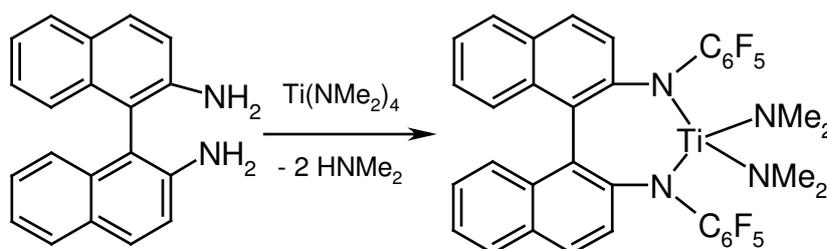
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 44.7 (s, Ti[N(CH₃)₂]₂), 47.0 (s, Ti[N(CH₃)₂]₂), 114.1 (s, C₆H₄), 119.9 (s, C₆H₄), 120.3 (s, C₆H₄), 131.8 (s, C₆H₄), 134.7 (s, C₆H₄), 137.9 (dm, ¹J_{C-F} = 249.6 Hz, C₆F₅), 138.2 (dm, ¹J_{C-F} = 250.2 Hz, C₆F₅), 143.5 (dm, ¹J_{C-F} = 244.5 Hz, C₆F₅), 159.0 (s, C₆H₄) ppm. Das C_{ipso} Signal der C₆F₅-Gruppe wurde nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.3 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -161.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -146.9 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 548 (M⁺- Ti[N(CH₃)₂]₂+2H, 57%), 259 (C₆F₅-NH-C₆H₅⁺, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2765 w, 1582 m, 1510 s, 1465 s, 1412 m, 1378 s, 1291 m, 1271 m, 1128 w, 1040 m, 1028 w, 999 vs, 950 s, 935 s, 846 s, 747 s, 704 w, 594 w, 463 w, 413 m cm⁻¹.

6.27 Darstellung von [1,1'-(C₁₀H₆-N-C₆F₅)₂]Ti(NMe₂)₂ (25)



Zu einer Lösung von 3.00 g (4.86 mmol) des Liganden (**8**) in 40 ml Toluol werden 1.09 g (0.58 mmol) Ti(NMe₂)₄ in 15 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Hexan-Toluol Gemisch umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 3.20 g (88%).

Schmp. 208.1°C (Zersetzung).

C₃₆H₂₄F₁₀N₄Ti	FW 750.45	Berechnet	C 57.62	N 7.47	H 3.22
	g/mol				

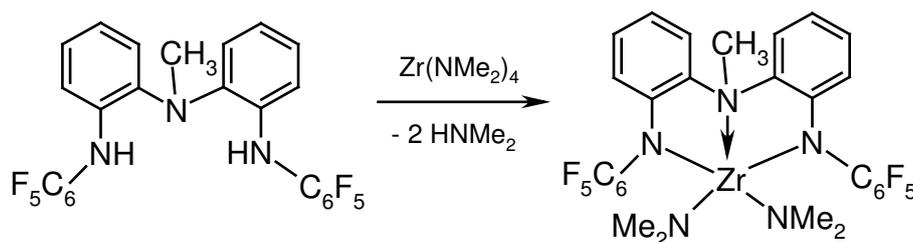
	Gefunden	C 56.53	N 7.03	H 3.48
--	----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.82 (s, 12H, NMe₂), 6.90-7.12 (m, 6H, C₁₀H₆), 7.26 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 8.26 Hz), 7.62 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 8.50 Hz), 7.72 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H} = 8.76 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 43.9 (s, NMe₂), 122.3 (s, C₁₀H₆), 125.5 (s, C₁₀H₆), 126.6 (s, C₁₀H₆), 127.3 (s, C₁₀H₆), 129.2 (s, C₁₀H₆), 129.3 (s, C₁₀H₆), 131.0 (s, C₁₀H₆), 131.3 (s, C₁₀H₆), 134.6 (s, C₁₀H₆), 143.8 (s, C₁₀H₆) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -165.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -164.8 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -151.3 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.28 Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂NMe]Zr(NMe₂)₂ (26)



Die Herstellung wird analog zur Synthese von (22) durchgeführt. Zu einer Lösung von 0.600 g (1.10 mmol) (2) in 10 ml Toluol werden 0.304 g (1.13 mmol) Zr(NMe₂)₄ in 20 ml Toluol bei –70°C zugegeben. Das farblose Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h bei RT gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Farblose Prismen. Ausbeute 0.561 g (70%).

Schmp. 176.5°C

C₂₉H₂₃F₁₀N₅Zr	FW 722.74	Berechnet	C 48.19	N 9.69	H 3.21
	g/mol				
		Gefunden	C 47.44	N 9.14	H 2.78

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.31 (s, 6H, ZrN(CH₃)₂), 2.72 (s, 6H, ZrN(CH₃)₂), 2.89 (s, 3H, NCH₃), 6.29 (dd, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 8.08 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.30 Hz), 6.65 (dt, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.88 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.31 Hz), 6.93 – 6.99 (m, 4H, C₆H₄) ppm.

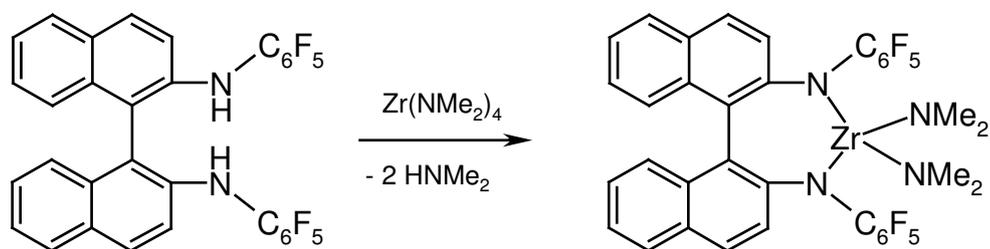
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 39.3 (s, ZrN(CH₃)₂), 41.5 (s, ZrN(CH₃)₂), 43.1 (s, NCH₃), 116.3 (s, C₆H₄), 120.2 (s, C₆H₄), 123.3 (s, C₆H₄), 126.3 (t, ²J_{C-F} = 14.5 Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 129.2 (s, C₆H₄), 135.3 (s, C₆H₄), 136.9 (dm, ¹J_{C-F} = 253.5 Hz, C₆F₅), 138.5 (dm, ¹J_{C-F} = 251.7 Hz, C₆F₅), 143.3 (dm, ¹J_{C-F} = 244.7 Hz, C₆F₅), 147.1 (s, C₆H₄) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.8 (m, 3F, CF_{meta} + CF_{para}), -149.9 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

EI-MS: m/z = 543 (M⁺- Zr[N(CH₃)₂]₂, 81%), 44 (CO₂, 100%).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2771 m, 1590 m, 1451 s, 1378 s, 1312 m, 1282 m, 1260 s, 1247 s, 1227 m, 1147 s, 1044 m, 987 vs, 936 s, 865 s, 850 m, 743 s, 640 w, 510 w cm^{-1} .

6.29 Darstellung von [1,1'-(C₁₀H₆-N-C₆F₅)₂]Zr(NMe₂)₂ (27)



Zu einer Lösung von 0.610 g (0.98 mmol) des Liganden (**8**) in 20 ml Toluol werden 0.268 g (1.00 mmol) Zr(NMe₂)₄ in 10 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Pentan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.682 g (87%).

Schmp. 145.6°C

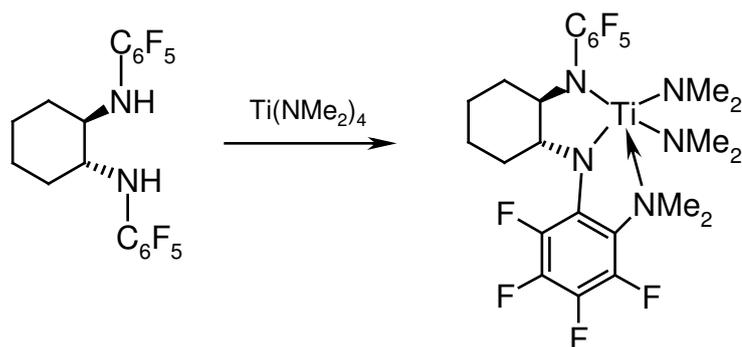
C₃₆H₂₄F₁₀N₄Zr	FW 793.81	Berechnet	C 54.47	N 7.06	H 3.05
	g/mol				
		Gefunden	C 53.96	N 6.55	H 3.30

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.59 (s, 12H, NMe₂), 6.98-7.11 (m, 6H, C₁₀H₆), 7.32 (br d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H}=8.09 Hz), 7.53 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H}=6.20 Hz), 7.72 (d, 2H, C₁₀H₆, ³J_{H-H}=9.01 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 43.9 (s, NMe₂), 122.3 (s, C₁₀H₆), 125.5 (s, C₁₀H₆), 126.6 (s, C₁₀H₆), 127.3 (s, C₁₀H₆), 129.2 (s, C₁₀H₆), 129.3 (s, C₁₀H₆), 131.0 (s, C₁₀H₆), 131.3 (s, C₁₀H₆), 134.6 (s, C₁₀H₆), 143.8 (s, C₁₀H₆) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -170.6 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -165.0 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -154.0 (d, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.30 Darstellung von (28)



Zu einer Lösung von 0.200 g (0.90 mmol) $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 5 ml Pentan werden 0.400 g (0.90 mmol) des Liganden (**11**) in 7 ml Toluol bei -70°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt. Laut ^{19}F -NMR Analytik (Reaktionskontrolle) findet keine Reaktion statt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 h bei 70°C gerührt, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Nach dem Abkühlen werden alle Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der zurückgebliebene Feststoff aus Hexan-Toluol Gemisch umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Orangefarbener Feststoff. Ausbeute 0.164 g (30%).

Schmp. 132.5°C

C₂₄H₂₈F₉N₅Ti	FW 605.36	Berechnet	C 47.62	N 11.57	H 4.66
	g/mol				
		Gefunden	C 46.97	N 11.55	H 4.41

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.02$ - 1.90 (m, 7H, C_6H_{10}), 2.12 (s, 3H, $\text{C}_6\text{F}_4\text{NMe}_2$), 2.26 (s, 1H, C_6H_{10}), 2.30 (d, 3H, $J_{\text{H-H}}=4.26$ Hz, $\text{C}_6\text{F}_4\text{NMe}_2$), 2.60 (d, 6H, $J_{\text{H-H}}=1.00$ Hz, TiNMe_2), 2.76 (d, 6H, $J_{\text{H-H}}=1.00$ Hz, TiNMe_2), 3.97-4.26 (m, 2H, C_6H_{10}) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_7D_8): $\delta = 25.47$ (s, C_6H_{10}), 25.57 (s, C_6H_{10}), 32.08 (s, $\text{C}_6\text{F}_4\text{NMe}_2$), 34.18 (s, C_6H_{10}), 34.26 (s, C_6H_{10}), 43.75 (s, TiNMe_2), 44.01 (s, C_6H_{10}), 44.04 (s, C_6H_{10}), 46.42 (s, C_6H_{10}), 46.52 (s, C_6H_{10}), 47.11 (s, TiNMe_2), 69.88 (s, C_6H_{10}), 69.95 (s, C_6H_{10}), 71.21 (s, C_6H_{10}), 71.27 (s, C_6H_{10}) ppm. Die C-F ^{13}C Signale werden nicht beobachtet.

^{19}F -NMR (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -177.8$ (m, 1F), -171.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F), -167.9 (t, $^3J_{\text{F-F}}=22$ Hz, 1F), -166.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F), -163.6 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F), -159.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F), -152.5 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25$ Hz, 1F), -151.4 (m, 2F) ppm.

6.31 Versuch zur Darstellung von $[(F_5C_6-N-C_6H_4)_2NMe]TiCl_2$ aus (22) und BCl_3

Zu einer Lösung von 0.302 g (0.44 mmol) des Komplexes (22) in 15 ml Toluol und 15 ml Hexan werden 0.89 ml (0.89 mmol) einer 1 M BCl_3 Lösung in Heptan bei $-25^\circ C$ zugetropft, wobei sich die Lösung tief rot verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 1 h bei RT gerührt. Im ^{19}F -NMR Spektrum der Reaktionsmischung werden keine Eduktsignale beobachtet. Alle Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der zurückgebliebene dunkelviolette Feststoff wird mit heißem Hexan extrahiert, wobei sich die Verbindung zersetzt (im ^{19}F -Spektrum des resultierenden Feststoffes werden keine Fluorsignale beobachtet).

6.32 Versuch zur Darstellung von $[(F_5C_6-N-C_6H_4)_2S]TiCl_2$ aus $[(F_5C_6-N-C_6H_4)_2S]Ti(NMe_2)_2$ und BCl_3

Zu einer Lösung von 0.425 g (0.62 mmol) des Komplexes (24) in 20 ml Benzol werden bei $5^\circ C$ 1.25 ml (1.25 mmol) einer 1 M BCl_3 Lösung in Heptan zugetropft. Es entsteht ein dunkler Niederschlag. Alle Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Es fällt ein dunkler Feststoff aus, der laut ^{19}F -NMR fluorfrei ist.

6.33 Versuch zur Darstellung von $[1,1'-(C_{10}H_6-N-C_6F_5)_2]TiCl_2$ aus (25) und BCl_3

Zu einer Lösung von 0.260 g (0.34 mmol) des Komplexes (25) in 25 ml Pentan werden 0.69 ml der BCl_3 -Lösung in Heptan (1M, 5.50 mmol) bei RT zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch rot verfärbt. Weitere Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird analog zu 0 durchgeführt. Nach der Kristallisation aus Pentan wird eine Substanz gewonnen, die laut 1H - und ^{19}F -NMR Analytik verunreinigt ist.

6.34 Versuch zur Darstellung von $[1,1'-(C_{10}H_6-N-C_6F_5)_2]TiCl_2$ aus (25) und Me_3SiCl

Zu einer Lösung von 0.280 g (0.37 mmol) (25) in 7 ml Toluol werden 0.603 g (5.50 mmol) Me_3SiCl bei RT zugetropft, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und bei $-30^\circ C$ gelagert. Es fällt ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Laut 1H - und ^{19}F -NMR Analytik enthält die extrem luftempfindliche Substanz neben dem gewünschten Produkt noch andere Verbindungen. Durch weitere Umkristallisiervorgänge läßt sich der Reinheitsgrad nicht steigern.

6.35 Versuch zur Darstellung von $[1,1'-(C_{10}H_6-N-C_6F_5)_2]TiCl_2$ aus $[1,1'-(C_{10}H_6-N-C_6F_5)_2]Li_2$ und $TiCl_4$

Zu einer Lösung von 0.320 g (0.52 mmol) (8) in 7 ml Toluol werden 0.65 ml (1.04 mmol) einer 1 M n-BuLi Lösung in Hexan bei $-78^\circ C$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam erwärmt und anschließend auf $-90^\circ C$ abgekühlt. Zum Lithiumsalz werden tropfenweise 0.098 g (0.52 mmol) $TiCl_4$ in 4 ml Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. ^{19}F -NMR Spektrum der Reaktionsmischung zeigt Anwesenheit mehrerer Produkte. Nach Entfernung aller Lösungsmittel im Vakuum wird der zurückgebliebene Rückstand mit Pentan extrahiert, auf ca. 5 ml eingengt und bei $-30^\circ C$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird aus Pentan umkristallisiert, was aber den Reinheitsgrad nicht steigerte.

6.36 Versuch zur Darstellung von $[(F_5C_6-N-C_6H_4)_2O]TiCl_2$ aus $[(F_5C_6-N-C_6H_4)_2O]Li_2$ und $TiCl_4$

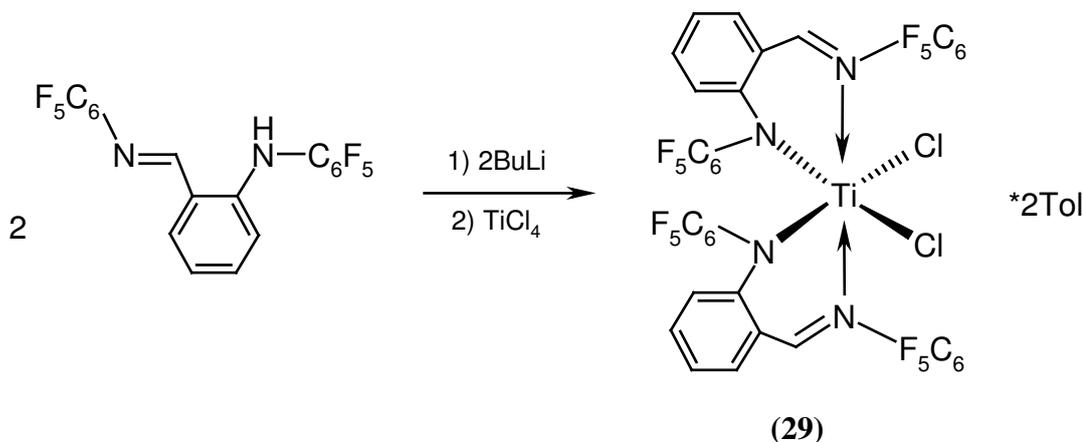
Zu einer Lösung von 0.372 g (0.70 mmol) des Liganden (3) in 8 ml Et_2O werden bei $-78^\circ C$ 0.88 ml (1.40 mmol) einer 1 M n-BuLi Lösung in Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam erwärmt und anschließend auf $-78^\circ C$ abgekühlt. In einem anderen Schlenkkolben werden 0.132 g (0.70 mmol) $TiCl_4$ mit 7 ml Et_2O versetzt und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension von $TiCl_4 \cdot 2Et_2O$ wird die Lösung des Ligandsalzes zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung dunkel rot verfärbt. Das Gemisch wird langsam auf

RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Entfernung aller Lösungsmittel im Vakuum wird der zurückgebliebene Rückstand mit heißem Toluol extrahiert. Der ausgefallene dunkle Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren des Produktes enthalten keine Signale außer denen von Toluol.

6.37 Versuch zur Darstellung von $[(\text{F}_5\text{C}_6\text{-N-C}_6\text{H}_4)_2\text{NMe}]\text{ZrCl}_2$ aus (26) und BCl_3

Zu einer Lösung von 0.404 g (0.56 mmol) des Komplexes (26) in 25 ml Pentan und 7 ml Toluol werden bei RT 1.12 ml (1.12 mmol) einer 1 M BCl_3 -Lösung in Heptan zugetropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Überraschenderweise ist die entstandene Substanz weder in Benzol noch in Toluol noch in CH_2Cl_2 löslich, was ihre NMR-Charakterisierung verhindert wurde.

6.38 Darstellung von $[(\text{F}_5\text{C}_6\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{F}_5)_2]\text{TiCl}_2$ (29)



Zu einer Lösung von 0.477 g (1.055 mmol) (14) in 10 ml Et_2O werden 0.66 ml (1.055 mmol) einer 1.6 M n-BuLi Lösung in Hexan bei -78°C tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -30°C erwärmt und anschließend auf -78°C abgekühlt. In einem anderen Kolben werden 0.100 g (0.527 mmol) TiCl_4 mit 5 ml Et_2O versetzt und auf -78°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension wird die Lösung des Ligandsalzes zugegeben, wobei sich die Mischung rot verfärbt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und weitere 20 h bei RT gerührt. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et_2O extrahiert. Die erhaltene Et_2O -Lösung wird bis zur Trockene eingedunstet,

der Rückstand aus heißem Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Rote Nadeln. Ausbeute 0.407 g (64%).

Schmp. 266.1°C (Unter Zersetzung).

C₅₂H₂₆Cl₂F₂₀N₄Ti	FW 1205.53	Berechnet	C 51.81	N 4.65	H 2.17
	g/mol				

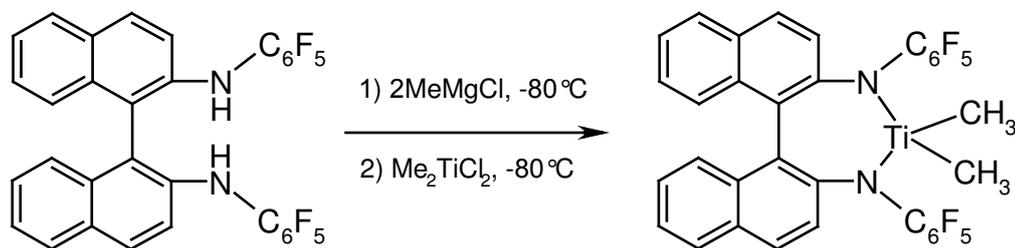
Gefunden	C 51.68	N 4.90	H 2.00
----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (200.1 MHz, d⁸-THF): δ = 2.31 (s, Toluol), 5.92 (d, ³J_{H-H} = 3.85 Hz, 1H, C₆H₄), 7.24-7.30 (m, Toluol+C₆H₄), 7.97-8.02 (m, 1H, C₆H₄), 9.21 (d, ³J_{H-H} = 1.82 Hz, 1H, C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 123.4 (s, C₆H₄), 125.5 (s, C₆H₄), 128.2 (s, C₆H₄), 129.6 (s, C₆H₄), 136.3 (s, C₆H₄), 154.0 (s, C₆H₄), 176.9 (s, CH=N-) ppm. Die C-F ¹³C Signale werden nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (376.4 MHz, C₆D₆): δ = -167.7 (m, 2F), -165.5 (m, 4F), -165.1 (m, 2F), -161.4 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F), -159.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F), -143.3 (m, 3F), -143.1 (m, 1F), -142.3 (m, 2F), -141.7 (m, 1F), -141.5 (m, 1F) ppm.

6.39 Darstellung von [1,1'-(C₁₀H₆-N-C₆F₅)₂]TiMe₂ (30)



Zu einer Lösung von 0.641 g (1.04 mmol) des Liganden (**8**) in 15 ml Toluol und 5 ml Et₂O werden 0.69 ml der MeMgCl Lösung in THF (3M, 2.08 mmol) bei -80°C zugegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgewärmt.

In einem anderen Schlenkkolben werden 0.197 g (1.04 mmol) TiCl₄ mit 15 ml Et₂O versetzt und auf -80°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension von TiCl₄*2Et₂O werden 0.69 ml der MeMgCl Lösung in THF (3M, 2.08 mmol) langsam zugegeben. Das orange Reaktionsgemisch wird auf -40°C langsam aufgewärmt, 20 min bei dieser Temperatur gerührt und wieder auf -80°C abgekühlt. Danach wird die -80°C kalte Suspension des Ligandsalzes über Spritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der schwarze Rückstand mit Pentan extrahiert (3×15 ml). Die erhaltene

orange Lösung wird im Vakuum auf ca. 15 ml eingengt und bei -30°C gelagert. Orangefarbiger Feststoff wird schnell abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.356 g (49%).

Schmp. 147°C (Zersetzung ab ca. 110°C).

C₃₄H₁₈F₁₀N₂Ti	FW 692.37	Berechnet	C 58.98	N 4.05	H 2.62
	g/mol				
		Gefunden	C 59.02	N 4.02	H 2.65

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.55$ (p, 3H, TiCH₃, $J_{\text{H-F}} = 3.51$ Hz), 6.97-7.03 (m, 2H, H_{arom}), 7.09 (t, 1H, H_{arom}, $^3J_{\text{H-H}} = 7.45$ Hz), 7.30 (d, 1H, H_{arom}, $^3J_{\text{H-H}} = 8.07$ Hz), 7.53 (d, 1H, H_{arom}, $^3J_{\text{H-H}} = 8.07$ Hz), 7.63 (d, 1H, H_{arom}, $^3J_{\text{H-H}} = 8.77$ Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 77.9$ (br M, TiCH₃), 121.7 (s, C_{arom}), 126.2 (s, C_{arom}), 126.4 (s, C_{arom}), 126.6 (t, $^2J_{\text{C-F}} = 15.6$ Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 127.5 (s, C_{arom}), 128.4 (s, C_{arom}), 128.8 (s, C_{arom}), 131.7 (s, C_{arom}), 132.6 (s, C_{arom}), 133.2 (s, C_{arom}), 136.7 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 248.1$ Hz, C₆F₅), 136.9 (s, C_{arom}), 138.6 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 248.7$ Hz, C₆F₅), 140.0 (dm, $^1J_{\text{C-F}} = 243.5$ Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): $\delta = -166.2$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F, CF_{para}), -163.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -146.6 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3053$ w, 1593 w, 1503 s, 1458 s, 1425 m, 1377 m, 1352 w, 1312 m, 1263 w, 1229 m, 1157 m, 1038 vs, 1026 s, 997 s, 955 m, 924 m, 810 s, 747 s, 663 w, 571 w, 538 w, 523 m cm⁻¹.

6.40 Umsetzung von [1,1'-(C₁₀H₆-N-C₆F₅)₂]TiMe₂ mit AlMe₃

In einem NMR-Röhrchen werden 22 mg des Komplexes (**30**) und 10.8 mg AlMe₃ mit 1.0 ml Toluol versetzt. Im ¹⁹F-NMR Spektrum werden nur die Signale des Eduktes (**30**) beobachtet. Es werden keine Veränderungen des Spektrums selbst nach 40 h bei RT registriert.

6.41 Versuch zur Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂O]TiMe₂

Zu einer Lösung von 0.422 g (0.79 mmol) des Liganden (**3**) in 10 ml Et₂O wird 1.00 ml (1.58 mmol) 1 M n-BuLi Lösung in Hexan bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und auf -78°C abgekühlt.

In einem anderen Schlenkkolben werden 0.150 g (0.79 mmol) TiCl₄ mit 8 ml Et₂O versetzt und auf -80°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension von TiCl₄*2Et₂O wird 1.00 ml MeLi-Lösung

in Et₂O (1 M, 1.58 mmol) tropfenweise zugegeben. Das orange Reaktionsgemisch wird auf –40°C langsam aufgewärmt, 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf –80°C abgekühlt. Danach wird die –78°C kalte Suspension des Ligandsalzes über Spritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt. Es entsteht eine schwarze Mischung, die im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt wird. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert (3×10 ml). Die erhaltene orange Lösung wird im Vakuum bis ca. 7 ml eingeeengt und bei –30°C gelagert. Der entstandene orangefarbige Feststoff wird schnell abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff verfärbt sich braun bei der Lagerung in N₂-Atmosphäre, was auf die Instabilität des Produktes bei RT hinweist. Diese extreme Labilität bestätigen auch die ¹H- und ¹⁹F-NMR Experimente: der Reinheitsgrad des Produktes ist <100%.

6.42 Versuch zur Darstellung von [1,1'-(C₁₀H₆-N-C₆F₅)₂]ZrMe₂

Zu einer Lösung von 0.688 g (1.12 mmol) (**8**) in 20 ml Et₂O und 5 ml THF werden 1.39 ml n-BuLi Lösung in THF (1.6 M, 2.23 mmol) bei –80°C zugegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und anschließend auf –78°C abgekühlt.

In einem anderen Schlenkkolben werden 0.260 g (1.12 mmol) ZrCl₄ mit 15 ml Et₂O versetzt und auf –80°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension von ZrCl₄*2Et₂O werden 1.39 ml der MeLi Lösung in Et₂O (1.6 M, 2.23 mmol) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bis –40°C langsam aufgewärmt, 20 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf –80°C abgekühlt. Danach wird die –80°C kalte Suspension des Ligandsalzes zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Et₂O extrahiert (3×15 ml). Die erhaltene gelbe Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. ¹⁹F- und ¹H-NMR Spektren des Produktes zeigen, dass es verunreinigt ist. Beim Versuch, das Produkt aus Et₂O-Pentan umzukristallisieren, fällt ein braunes Öl aus. Auch weitere Reinigungsversuche waren nicht erfolgreich.

6.43 Versuch zur Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄-CH=N-C₆F₅)₂]TiMe₂ aus (**29**) und MeMgCl

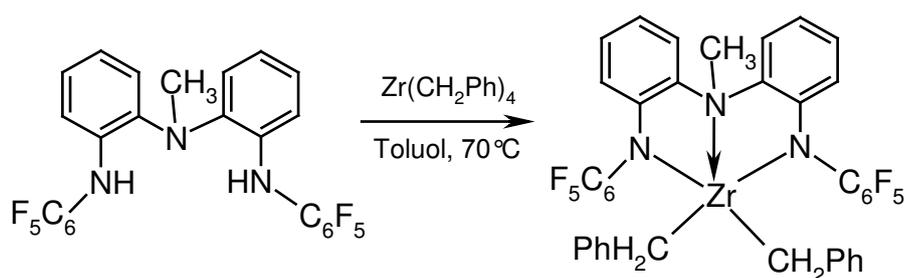
Zu einer Lösung von 0.180 g (0.15 mmol) (**29**) in 5 ml Toluol und 5 ml THF werden 0.10 ml (0.30 mmol) der 3 M MeMgCl Lösung in THF bei –78°C tropfenweise zugegeben. Das

Reaktionsgemisch wird bis RT langsam aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert (3×10ml). Die Pentan-Lösung wird im Vakuum abgedampft. ¹H- und ¹⁹F-NMR Spektren vom Rückstand sind schwer zu interpretieren.

6.44 Versuch zur Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄-CH=N-C₆F₅)₂]TiMe₂ aus PFPMB-Li und TiCl₄

Zu einer Lösung von 0.372 g (0.82 mmol) (**14**) in 20 ml Et₂O werden 0.27 ml (0.82 mmol) einer 3 M MeMgCl Lösung in THF bei -78°C tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und anschließend auf -78°C abgekühlt. In einem anderen Schlenkkolben werden 0.078g (0.41 mmol) TiCl₄ in 10 ml Et₂O gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension von TiCl₄*2Et₂O werden 0.27 ml (0.82 mmol) der 3 M MeMgCl Lösung in THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf -40°C langsam aufgewärmt und anschließend auf -78°C abgekühlt. Zur erhaltenen Suspension wird die Lösung des Ligandsalzes bei -78°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Alle Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert (4×20ml). Die Pentan-Lösung wird im Vakuum abgedampft. ¹H- und ¹⁹F-NMR Spektren vom Rückstand sind schwer zu interpretieren.

6.45 Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂NMe]Zr(CH₂Ph)₂ (**31**)



In einem Schlenkkolben werden 0.428 g (0.78 mmol) des Liganden (**2**) und 0.358 g (0.78 mmol) Zr(CH₂Ph)₄ mit 10 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 90 h bei 70°C gerührt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Entstandene Mischung wird im Vakuum auf ca. 7 ml eingeeengt und bei -30°C gelagert. Innerhalb von ca. 40 h fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Mutterlösung wird abdekantiert. Der Niederschlag wird mit kaltem

Toluol (ca. 5 ml), anschließend mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.335 g (53%).

Schmp. 204.5°C (Zersetzung ab 194°C).

C₃₉H₂₅F₁₀N₃Zr	FW 816.84	Berechnet	C 57.34	N 5.14	H 3.08
	g/mol				

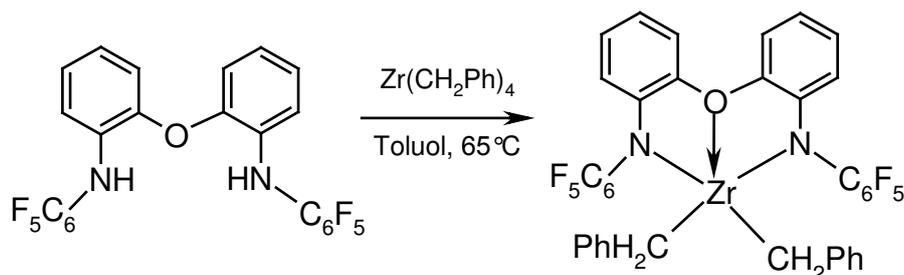
Gefunden	C 58.06	N 4.76	H 3.21
----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.97 (s, 3H, NCH₃), 2.04 (s, 2H, CH₂Ph), 3.31 (p, 2H, CH₂Ph, J_{H-F} = 4.25 Hz), 6.38 (d, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.55 Hz), 6.52 (t, 1H, o-H von C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.35 Hz), 6.61-6.68 (m, 8H, C₆H₅), 6.77 (t, 1H, o-H von C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.35 Hz), 6.85 (d, 2H, C₆H₄, ³J_{H-H} = 7.55 Hz), 6.92-6.98 (m, 4H, C₆H₄) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): 41.4 (s, NCH₃), 73.9 (br s, PhCH₂), 75.3 (s, PhCH₂), 117.9 (s, C_{arom}), 121.7 (s, C_{arom}), 121.8 (s, C_{arom}), 122.4 (s, C_{arom}), 124.8 (s, C_{arom}), 125.6 (t, ²J_{C-F} = 13.1 Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 127.1 (s, C_{arom}), 129.3 (s, C_{arom}), 130.9 (s, C_{arom}), 135.1 (s, C_{arom}), 136.6 (s, C_{arom}), 136.8 (dm, ¹J_{C-F} = 246.2 Hz, C₆F₅), 138.7 (dm, ¹J_{C-F} = 249.4 Hz, C₆F₅), 141.7 (dm, ¹J_{C-F} = 244.5 Hz, C₆F₅), 143.4 (s, C_{arom}), 145.1 (s, C_{arom}) ppm. Zwei Signale aromatischer C-Atome sind durch C₆D₆-Signale überdeckt.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.9 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -163.4 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, CF_{meta}), -145.5 (d, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.46 Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂O]Zr(CH₂Ph)₂ (32)



In einem Schlenkkolben werden 0.455 g (0.85 mmol) des Liganden (**3**), 0.390 g (0.85 mmol) Zr(CH₂Ph)₄ mit 12 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2.5 h bei 65°C gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Hexan umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Orangefarbiger Feststoff. Ausbeute 0.389 g (57%).

Schmp. 106.0°C (Zersetzung ab ca. 160°C).

C₃₈H₂₂F₁₀N₂OZr	FW 803.80	Berechnet	C 56.78	N 3.49	H 2.76
	g/mol				

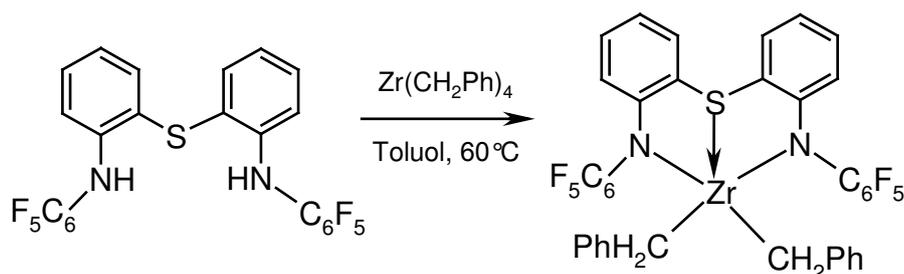
	Gefunden	C 55.87	N 3.48	H 2.71
--	----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.28 (br s, 2H, CH₂Ph), 5.96 (d, 1H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 8.10 Hz), 6.40-6.46 (m, 3H, H_{arom}), 6.55 (t, 1H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 7.31 Hz), 6.66 (t, 2H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 7.56 Hz), 6.74 (t, 1H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 7.71 Hz), 6.88 (d, 1H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 8.36 Hz) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): 72.9 (br s, PhCH₂), 114.4 (s, C_{arom}), 114.7 (s, C_{arom}), 118.9 (s, C_{arom}), 122.8 (t, ²J_{C-F} = 14.5 Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 124.1 (s, C_{arom}), 125.9 (s, C_{arom}), 130.1 (s, C_{arom}), 130.2 (s, C_{arom}), 138.6 (s, C_{arom}), 138.8 (dm, 2C, ¹J_{C-F} = 249.8 Hz, C₆F₅), 142.7 (s, C_{arom}), 143.7 (dm, ¹J_{C-F} = 245.1 Hz, C₆F₅), 144.3 (s, C_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -162.3 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -159.1 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -145.1 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.47 Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂S]Zr(CH₂Ph)₂ (33)



In einem Schlenkkolben werden 0.457 g (0.83 mmol) des Liganden (4) und 0.380 g (0.83 mmol) Zr(CH₂Ph)₄ mit 20 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 19 h bei 60°C gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand aus heißem Hexan-Benzol (1:2) Gemisch umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.505 g (74%).

Zersetzung ab ca. 122°C.

C₃₈H₂₂F₁₀N₂SZr	FW 803.80	Berechnet	C 55.67	N 3.42	H 2.70
	g/mol				

	Gefunden	C 53.05	N 3.39	H 2.62
--	----------	---------	--------	--------

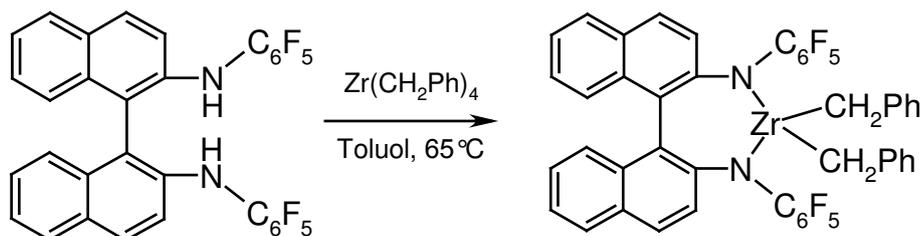
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.10 (s, 1H, CH₂Ph), 3.44 (p, 1H, CH₂Ph, J_{H-F} = 4.30 Hz), 6.26 (d, 1H, H_{arom}, ³J_{H-H} = 8.30 Hz), 6.57-6.79 (m, 5H, H_{arom}), 6.88-6.97 (m, 3H, H_{arom}) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): 74.0 (m, PhCH₂), 74.2 (s, PhCH₂), 117.7 (s, C_{arom}), 117.8 (s, C_{arom}), 122.1 (s, C_{arom}), 122.8 (s, C_{arom}), 125.9 (t, ²J_{C-F} = 14.3 Hz, C_{ipso} von C₆F₅), 126.0 (s,

C_{arom}), 126.9 (s, C_{arom}), 128.8 (s, C_{arom}), 129.7 (s, C_{arom}), 131.48 (s, C_{arom}), 131.51 (s, C_{arom}), 132.5 (s, C_{arom}), 132.6 (s, C_{arom}), 137.0 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=249.2$ Hz, C_6F_5), 138.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=250.6$ Hz, C_6F_5), 141.6 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=241.9$ Hz, C_6F_5), 146.8 (s, C_{arom}), 150.5 (s, C_{arom}) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -164.3$ (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 1F, CF_{para}), -163.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 2F, CF_{meta}), -144.8 (d, $^3J_{\text{F-F}} = 25$ Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.48 Darstellung von $[1,1'-(C_{10}H_6-N-C_6F_5)_2]Zr(CH_2Ph)_2$ (34)



In einem Schlenkkolben werden 0.546 g (0.88 mmol) des Liganden (**8**), 0.404 g (0.88 mmol) $Zr(CH_2Ph)_4$ mit 17 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 100 h bei 65°C gerührt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Die dunkle Lösung wird im Vakuum bis ca. 8 ml eingengt und bei -30°C gelagert. Innerhalb von ca. 24 h fällt ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert und aus ca. 5 ml Toluol umkristallisiert wird. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.221 g (28%).

Schmp. 216.8°C (Zersetzung ab ca. 210°C).

$C_{46}H_{26}F_{10}N_2Zr$	FW 887.92	Berechnet	C 62.22	N 3.15	H 2.95
	g/mol				

	Gefunden	C 60.91	N 3.04	H 3.44
--	----------	---------	--------	--------

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.48$ (dp, 2H, CH_2Ph , $J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 2.5$ Hz), 6.08 (d, 2H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=7.49$ Hz), 6.29 (t, 1H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=7.33$ Hz), 6.38 (t, 2H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=7.49$ Hz), 6.75 (d, 1H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=8.95$ Hz), 6.96 (t, 1H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=8.36$ Hz), 7.05-7.10 (m, 2H, H_{arom}) 7.55 (d, 1H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=7.93$ Hz), 7.62 (d, 1H, H_{arom} , $^3J_{\text{H-H}}=8.95$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): 76.8 (br s, $Ph\text{C}H_2$), 120.9 (s, C_{arom}), 123.4 (s, C_{arom}), 124.0 (s, C_{arom}), 126.1 (s, C_{arom}), 126.5 (t, $^2J_{\text{C-F}}=12.4$ Hz, C_{ipso} von C_6F_5), 126.8 (s, C_{arom}), 127.5 (s, C_{arom}), 128.3 (s, C_{arom}), 128.5 (s, C_{arom}), 129.0 (s, C_{arom}), 131.2 (s, C_{arom}), 133.0 (s, C_{arom}), 134.1 (s, C_{arom}), 136.1 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=247.2$ Hz, C_6F_5), 138.4 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=249.2$ Hz, C_6F_5), 138.5 (s, C_{arom}), 139.6 (s, C_{arom}), 140.8 (dm, $^1J_{\text{C-F}}=237.0$ Hz, C_6F_5) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -168.3 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -163.8 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -147.5 (d, ³J_{F-F} = 25 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.49 Versuch zur Darstellung von [(F₅C₆-N-C₆H₄)₂O]Ti(CH₂Ph)₂ aus (3) und Ti(CH₂Ph)₄

Zu einer Lösung von 0.145 g (0.35 mmol) Ti(CH₂Ph)₄ in 4 ml Toluol werden 0.187 g (0.35 mmol) des Liganden (3) in 5 ml Toluol bei -70°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Im ¹⁹F-NMR Spektrum der Reaktionsmischung werden nur Signale des Eduktes (3) beobachtet. Laut ¹⁹F-NMR-Analytik findet auch bei 60°C nach einer Stunde keine Reaktion statt.

6.50 Umsetzung von Komplexe (31) - (34) mit B(C₆F₅)₃

Zu einer Lösung von 20-30 mg des entsprechenden Komplexes in 0.7 ml C₆D₆ werden 5-10 mg B(C₆F₅)₃ langsam zugegeben. Die Farben der Lösungen werden rot (Komplexe (31)-(33)) oder orange (Komplex (34)). Die Reaktionslösungen werden in NMR-Röhrchen übertragen. ¹H und ¹⁹F-NMR Spektren der Reaktionsmischungen werden anschließend aufgenommen.

(31) + B(C₆F₅)₃:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.75 (br s, 2H, BCH₂Ph), 2.66 (s, 3H, NCH₃), 2.85 (br m, 2H, ZrCH₂Ph), 6.02 (d, ³J_{H-H} = 8.25 Hz, 4H, H_{arom}), 6.35-7.08 (m, 14 H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -131.8 (d, ³J_{F-F} = 21 Hz, 6F, Borat CF_{ortho}), -147.3 (br d, ³J_{F-F} = 325.5 Hz, 4F, Komplex CF_{ortho}), -158.3 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 2F, Komplex CF_{para}), -160.0 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 3F, Borat CF_{para}), -161.8 (br d, ³J_{F-F} = 127 Hz, 4F, Komplex CF_{meta}), -164.9 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 6F, Borat CF_{meta}) ppm.

(32) + B(C₆F₅)₃:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.08 (s, 2H, BCH₂Ph), 3.01 (br m, 2H, ZrCH₂Ph), 5.85-7.00 (m, 18 H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -131.2 (d, ³J_{F-F} = 21 Hz, 6F, Borat CF_{ortho}), -147.8 (br d, ³J_{F-F} = 335 Hz, 4F, Komplex CF_{ortho}), -156.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F, Komplex CF_{para}), -160.4 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 3F, Borat CF_{para}), -160.7 (br s, 4F, Komplex CF_{meta}), -165.0 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 6F, Borat CF_{meta}) ppm.

(33)+B(C₆F₅)₃:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.80 (s, 2H, BCH₂Ph), 3.07 (br m, 2H, ZrCH₂Ph), 5.94 (d, ³J_{H-H} = 8.00 Hz, 2H, H_{arom}), 6.12 (d, ³J_{H-H} = 7.25 Hz, 2H, H_{arom}), 6.26-6.98 (m, 14 H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -131.8 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 6F, Borat CF_{ortho}), -148.6 (d, ³J_{F-F} = 21 Hz, 4F, Komplex CF_{ortho}), -156.6 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, Komplex CF_{para}), -160.0 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 3F, Borat CF_{para}), -161.2 (br s, 4F, Komplex CF_{meta}), -164.9 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 6F, Borat CF_{meta}) ppm.

(34)+B(C₆F₅)₃:

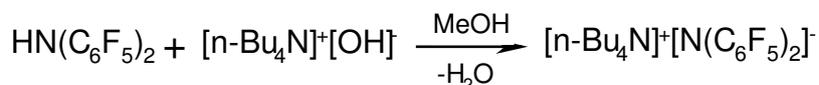
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.35 (br m, 2H, BCH₂Ph), 2.71 (br m, 2H, ZrCH₂Ph), 6.14-7.71 (m, 22 H, H_{arom}) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -131.4 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 6F, Borat CF_{ortho}), -140.7 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, Komplex), -146.2 (br s, 1F, Komplex), -148.9 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 1F, Komplex), -149.5 (d, ³J_{F-F} = 21 Hz, 1F, Komplex), -156.4 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, Komplex), -160.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 1F, Komplex), 160.8 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 3F, Borat CF_{para}), -163.5 (m, 4F, Komplex), -165.2 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 6F, Borat CF_{meta}) ppm.

6.51 Umsetzung von Komplex (30) mit B(C₆F₅)₃

Zu einer Lösung von 0.075 g (0.11 mmol) **(30)** in 5 ml Pentan werden 0.055 g (0.11 mmol) B(C₆F₅)₃ in 5 ml Pentan bei -35 °C zugegeben. Es fällt ein roter Niederschlag aus. Beim Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf RT schmilzt der ausgefallene Niederschlag und bildet dabei ein rotes Öl, das in Pentan unlöslich ist. Alle Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Das Öl ist in C₆D₆ unlöslich, was die Charakterisierung der Substanz erschwert. Es wurde außerdem versucht das THF-Addukt von vermutlich entstehendem Kation zu isolieren. Das Addukt ist ein orangefarbenes Öl, was in C₆D₆ unlöslich ist. Alle Versuche das Addukt als Feststoff zu bekommen waren erfolglos.

6.52 Darstellung von Bu₄N-DFDPA (35)



Zu einer Lösung von 0.40 g (1.15 mmol) DFDPA-H in 5 ml Methanol werden 1.15 ml der Tetrabutylammoniumhydroxid - Lösung (1 M, 1.15 mmol) in Methanol bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Weiße Nadeln. Ausbeute 0.55 g (81%).

Schmp. 97.6°C

C₂₈H₃₆F₁₀N₂O	FW 590.58	Berechnet	C 56.94	N 4.74	H 6.14
	g/mol				

	Gefunden	C 56.92	N 5.11	H 6.67
--	----------	---------	--------	--------

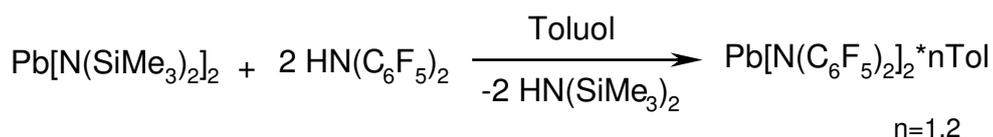
¹H-NMR (400.0 MHz, THF-d₈): δ = 0.95 (t, 3H, CH₃, ³J_{H-H} = 7.36 Hz), 1.30 – 1.40 (m, 2H, CH₂), 1.62 – 1.70 (m, 2H, CH₂), 3.21 – 3.25 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, THF-d₈): δ = 13.7 (s, CH₃), 20.4 (s, CH₂), 24.4 (s, CH₂), 59.2 (s, NCH₂), 129.2 (dm, ¹J_{C-F} = 231.3 Hz, C₆F₅), 134.4 (t, ²J_{C-F} = 12.1 Hz, C₆F₅), 138.8 (dm, ¹J_{C-F} = 241.1 Hz, C₆F₅), 141.3 (dm, ¹J_{C-F} = 233.8 Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, THF-d₈): δ = -183.6 (m, 1F, CF_{para}), -167.5 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{meta}), -156.8 (m, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2726 w, 2602 w, 1635 w, 1510 m, 1480 s, 1465 s, 1379 m, 1307 m, 1261 w, 1195 w, 1024 s, 995 s, 966 m, 706 m, 644 m, 559 m, 424 w cm⁻¹.

6.53 Darstellung von [Pb(DFDPA)₂(Tol)] (36) and [Pb(DFDPA)₂(Tol)₂] (37)



[Pb(DFDPA)₂(Tol)] (36). Zu einer Lösung von 0.706 g (1.34 mmol) Pb[N(SiMe₃)₂]₂ in 7 ml Toluol werden 0.935 g (2.68 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgewärmt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Hexan-Toluol (5:1) Gemisch umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Gelber kristalliner Feststoff. Ausbeute 1.015 g (76%).

[Pb(DFDPA)₂(Tol)₂] (37). Die Synthese wird analog zur Herstellung von (36) durchgeführt. Bei der Kristallisation aus Toluol bei -30°C entstehen große gelbe Kristalle von (37). Beim Trocknen im Vakuum verliert die Verbindung (37) ein Toluolmolekül.

[Pb(DFDPA)₂(Tol)] (**36**):

Schmp. 128.2°C

C₃₁H₈F₂₀N₂Pb	FW 995.58	Berechnet	C 37.40	N 2.81	H 0.81
	g/mol				

Gefunden	C 34.13	N 2.84	H 0.67
----------	---------	--------	--------

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.10 (s, 3H, CH₃), 6.98-7.17 (m, 5H, C₆H₅) ppm.

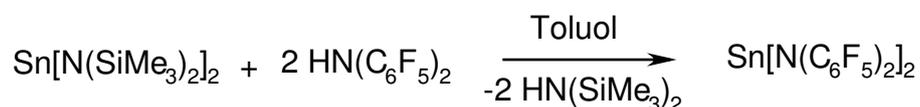
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): 21.3 (CH₃), 125.6 (C₆H₅), 127.4 (br s, CNPb), 128.5 (C₆H₅), 129.2 (C₆H₅), 135.5 (dm, CF_{para}, ¹J_{C-F} = 248.3 Hz), 137.8 (C-*ipso*, C₆H₅), 138.6 (dm, CF_{meta}, ¹J_{C-F} = 253.2 Hz), 142.6 (dm, CF_{ortho}, ¹J_{C-F} = 243.0 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -153.7 (t, 2F, CF_{ortho}; ³J_{F-F} = 20 Hz, J_{F-Pb} = 227.06 Hz), -163.9 (t, 2F, CF_{meta}; ³J_{F-F} = 20 Hz), -167.2 (t, 1F, CF_{para}; ³J_{F-F} = 20 Hz) ppm.

6.54 Versuch zur Darstellung von [Pb(DFDPA)₂(C₆Me₆)]

Zu einer Lösung von 0.463 g (0.88 mmol) Pb[N(SiMe₃)₂]₂ in 12 ml Hexan werden 0.612 g (1.75 mmol) DFDPA-H in 5 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt und anschließend mit 0.142 g (0.88 mmol) C₆Me₆ in 5 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der zurückgebliebene Rückstand wird aus heißem Hexan-Toluol (5:1) Gemisch umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. ¹H-, ¹⁹F-NMR Analytik sowie die Schmelzpunktmessung des gelben kristallinen Produktes weisen jedoch darauf hin, dass es sich um die bereits synthetisierte Verbindung (**36**) handelt.

6.55 Darstellung von [Sn(DFDPA)₂] (**38**)



Zu einer Lösung von 0.547 g (1.25 mmol) Sn[N(SiMe₃)₂]₂ in 10 ml Toluol werden 0.827 g (2.36 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das tiefgelbe Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Pentan

umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Gelber Feststoff. Ausbeute 0.423 g (44%).

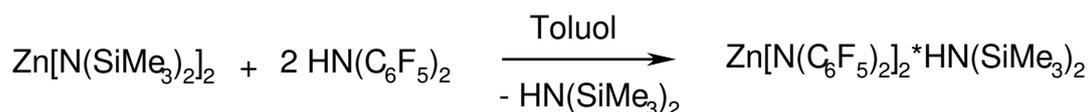
Schmp. 107.6°C

C₂₄F₂₀N₂Sn	FW 814.95	Berechnet	C 35.37	N 3.44	H 0.00
	g/mol				
		Gefunden	C 34.55	N 3.10	H 0.12

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): 142.3 (d, CF_{ortho}, ¹J_{C-F} = 241.1 Hz), 138.3 (d, CF_{meta}, ¹J_{C-F} = 252.3 Hz), 136.9 (d, CF_{para}, ¹J_{C-F} = 248.2 Hz), 124.1 (br s, CNSn) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -151.3 (d, 2F, CF_{ortho}; ³J_{F-F} = 25 Hz, J_{F-Sn} = 117.57 Hz), -162.8 (t, 2F, CF_{meta}; ³J_{F-F} = 25 Hz), -163.3 (t, 1F, CF_{para}; ³J_{F-F} = 25 Hz) ppm.

6.56 Darstellung von [Zn(DFDPA)₂{HN(SiMe₃)₂}] (39)



Zu einer Lösung von 0.708 g (1.83 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ in 10 ml Toluol werden 1.280 g (3.67 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol bei -50°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus heißem Hexan-Toluol (10:1) Gemisch umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Farbloser kristalliner Feststoff. Ausbeute 1.064 g (63%).

Schmp. 157.4°C

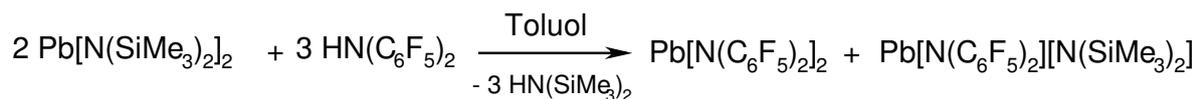
C₃₀H₁₉F₂₀N₃Si₂Zn	FW 923.02	Berechnet	C 39.04	N 4.55	H 2.07
	g/mol				
		Gefunden	C 37.05	N 4.41	H 1.94

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.17 (s, 18H, SiCH₃), 1.02 (br s, 1H, HN) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): 142.1 (d, CF_{ortho}, ¹J_{C-F} = 239.1 Hz), 138.4 (d, CF_{meta}, ¹J_{C-F} = 252.3 Hz), 135.4 (d, CF_{para}, ¹J_{C-F} = 249.2 Hz), 127.2 (br s, CN), 1.2 (s, SiMe₃) ppm.

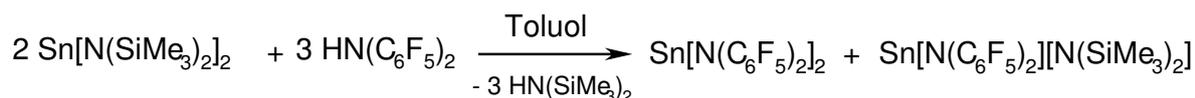
¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -155.5 (d, 2F, CF_{ortho}; ³J_{F-F} = 20 Hz), -164.9 (t, 2F, CF_{meta}; ³J_{F-F} = 20 Hz), -168.6 (t, 1F, CF_{para}; ³J_{F-F} = 20 Hz) ppm.

6.57 Versuch zur Darstellung von $\text{Pb}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$



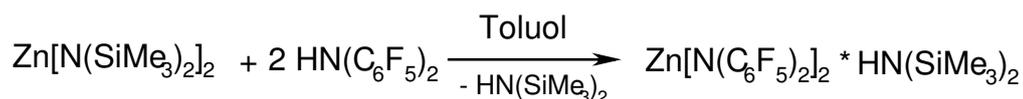
Zu einer Lösung von 0.892 g (1.69 mmol) $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 18 ml Toluol werden 0.590 g (1.69 mmol) DFDPA-H in 7 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Im ^{19}F -NMR Spektrum vom Reaktionsgemisch beobachtet man sechs Signale, wobei ein drei Signale dem disubstituierten Produkt (**37**) zugeordnet werden können. Mehrere Umkristallisiervorgänge aus Pentan lassen das Verhältnis monosubstituiert/disubstituiert etwas steigern, vollständige Trennung wird jedoch nicht erreicht.

6.58 Versuch zur Darstellung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$



Zu einer Lösung von 0.200 g (0.46 mmol) $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 5 ml Toluol werden 0.159 g (0.46 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol bei -40°C zugegeben. Das tiefgelbe Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt und 1 h gerührt. Im ^{19}F -NMR Spektrum vom Reaktionsgemisch werden sechs Signale beobachtet, wobei drei Signale dem disubstituierten Produkt (**38**) zugeordnet werden können. Mehrere Umkristallisiervorgänge aus Pentan lassen das Verhältnis monosubstituiert/disubstituiert etwas steigern, vollständige Trennung wird jedoch nicht erreicht.

6.59 Versuch zur Darstellung von $\text{Zn}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$



Zu einer Lösung von 0.908 g (2.35 mmol) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 10 ml Toluol werden 0.821 g (2.35 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol bei -50°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt und 1 h gerührt. Im ^{19}F NMR Spektrum vom Reaktionsgemisch

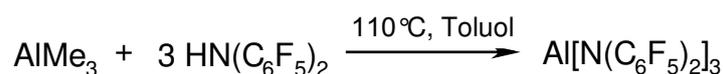
beobachtet man nur 3 Signale des disubstituierten Produktes. Entfernung aller Lösungsmittel und flüchtiger Komponenten im Hochvakuum und Kristallisation aus heißem Hexan-Toluol (10:1) Gemisch gibt das bekannte disubstituierte Produkt (**39**) mit befriedigender Ausbeute.

6.60 Umsetzung von LiAlH₄ mit DFDPA-H

Zu einer Suspension von 0.041 g (1.08 mmol) LiAlH₄ (frisch umkristallisiert aus Et₂O) in 10 ml Toluol werden 1.546 g (4.43 mmol) DFDPA-H in 15 ml Toluol bei –20°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT aufgewärmt und anschließend 25 h bei 95°C gerührt, wobei sich die Lösung braun verfärbt. Es wird eine Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt, wobei große farblose Kristalle entstehen. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im ²⁷Al-NMR Spektrum des Produktes werden zwei Aluminium-Signale beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall zeigt, dass es sich um ein Gemisch aus zwei isostrukturellen Verbindungen [Li⁺(Tol)][HAl(DFDPA)₃] und [Li⁺(Tol)][FAl(DFDPA)₃] im Verhältnis 3:2 handelt.

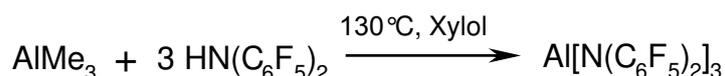
6.61 Darstellung von Aluminium *tris*-(decafluordiphenylamid), Al(DFDPA)₃ APDA

Methode A



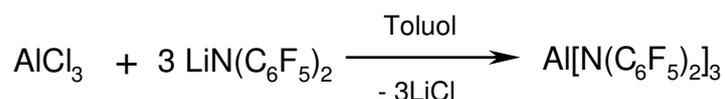
Die Synthese wird analog zur in der eigenen AK etablierten Methode durchgeführt^[163]. Zu einer Lösung von 3.52 g (10.08 mmol) DFDPA-H in 35 ml Toluol werden 0.238 g (3.30 mmol) AlMe₃ bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 64 h bei 105-110°C gerührt (¹⁹F-NMR Reaktionskontrolle). Das Reaktionsgemisch verfärbt sich braun, wobei eine Gasentwicklung während der Reaktion beobachtet wird. Grosse bräunliche Kristalle fallen nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung aus. Die Kristalle werden abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute 0.102 g (2.9%).

Methode B



Al(DFDPA)₃ wird analog zur Methode A aus AlMe₃ und DFDPA-H in o-Xylol synthetisiert. In einem Schlenkkolben werden 0.210 g (2.91 mmol) AlMe₃ und 3.10 g (8.89 mmol) DFDPA-H mit 25 ml o-Xylol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 130-135°C für 90 h erhitzt (¹⁹F-NMR Kontrolle). Grosse bräunliche Kristalle fallen nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung aus. Die Kristalle werden abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer Feststoff. Ausbeute 0.307 g (9.8%).

Methode C



Al(DFDPA)₃ wird aus Li-DFDPA und AlCl₃ in Toluol synthetisiert. Zu einer Lösung von 4.48 g (12.8 mmol) DFDPA-H in 45 ml Toluol werden 8.0 ml der n-BuLi Lösung in Hexan (1.6 M, 12.8 mmol) innerhalb von 1 min bei -50°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei -50 °C weitere 20 min gerührt. Zum erhaltenen Niederschlag von Li-DFDPA wird eine feine Suspension von 0.55 g (4.1 mmol) AlCl₃ in 20 ml Toluol unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und für 18 h bei 75°C gerührt. Das heiße Reaktionsgemisch wird warm filtriert und das Filtrat auf RT abgekühlt. Grosse farblose Kristalle fallen innerhalb von 12 h aus. Die Mutterlösung wird abdekantiert, der Rückstand aus Toluol umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeuten variieren sich zwischen 21% und 47%. Je feiner AlCl₃ ist, desto höher ist die Ausbeute.

Schmp. 167.8°C (Zersetzung), lit. 148°C^[163].

C₃₆AlF₃₀N₃	FW 1071.34	Berechnet	C 40.36	N 3.92
	g/mol			
		Gefunden	C 39.48	N 3.73

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 120.7 (s, C_{ipso}), 137.8 (dm, ¹J_{C-F} = 241.2 Hz, C₆F₅), 138.3 (dm, ¹J_{C-F} = 255.4 Hz, C₆F₅), 143.8 (dm, ¹J_{C-F} = 240.2 Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -161.1 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F, CF_{meta}), -158.6 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 1F, CF_{para}), -153.1 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1520 s, 1507 s, 1211 m, 1182 w, 1096 m br, 1030 s br, 990 s, 802 m br, 764 m, 683 m, 638 w, 619 w, 507 w, 453 w, 440 m cm^{-1} .

6.62 Versuch zur Darstellung von APDA aus $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und DFDPA-H

In einem Kolben werden 0.162 g (0.32 mmol) $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und 0.334 g (0.96 mmol) DFDPA-H mit 15 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei 90°C gerührt. Im ^{19}F -NMR Spektrum des Reaktionsgemisches werden nur Eduktsignale beobachtet.

6.63 Versuch zur Darstellung von APDA aus AlBr_3 und Li-DFDPA

Zu einer Lösung von 0.754 g (2.16 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol werden 1.35 ml der n-BuLi Lösung in Hexan (1.6 M, 2.16 mmol) innerhalb von 1 min bei -60°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei -40°C weitere 20 min gerührt. Zum erhaltenen Niederschlag von Li-DFDPA wird eine Lösung von 0.183 g (0.68 mmol) AlBr_3 in 3 ml Toluol beim Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 17 h bei 70°C gerührt. Das ^{19}F -NMR Spektrum vom Reaktionsgemisch weist darauf hin, dass das Hauptprodukt der Reaktion $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{DFDPA})_3\text{Br}]^-$ ist.

6.64 Umsetzung von APDA mit $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$

In einem Kolben werden 0.100 g (0.1 mmol) APDA mit ca. 2 ml $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$ (frisch abdestilliert von P_4O_{10}) versetzt. Das Gemisch wird 5 min bei 50°C gerührt, wobei sich die Lösung dunkel verfärbt und ein schwarzer Niederschlag ausfällt.

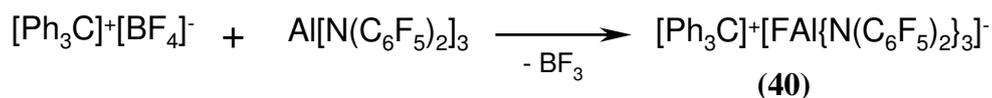
6.65 Umsetzung von APDA mit C_6F_6

In einem Kolben werden 0.100 g (0.1 mmol) APDA mit ca. 2 ml C_6F_6 (frisch abdestilliert von P_4O_{10}) versetzt. Die erhaltene Lösung wird 5 min bei 60°C gerührt. Es werden keine Veränderungen in der NMR-Reaktionskontrolle beobachtet. Nach dem Erwärmen auf 65°C (2 h) fällt aus der Reaktionslösung ein schwarzer Niederschlag aus, der auf die Eduktzersetzung hinweist.

6.66 Umsetzung von APDA mit H₂O

Zu einer Lösung von 0.259 g (0.24 mmol) APDA in 10 ml Toluol werden 0.0022 g (0.121 mmol) H₂O als toluolische Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei RT gerührt. ¹⁹F-NMR Spektrum zeigt, dass nur APDA und DFDPA-H in der Lösung vorliegen. Die Umsetzung mit weiterem H₂O-Equivalent führt nicht zur Bildung neuer Produkte.

6.67 Darstellung von [Ph₃C]⁺[FAl(DFDPA)₃]⁻ (40)



Zu einer Suspension von 1.00 g (0.94 mmol) Al(DFDPA)₃ APDA in 30 ml Toluol werden 0.31 g (0.94 mmol) [Ph₃C]⁺[BF₄]⁻ in 10 ml CH₂Cl₂ bei RT zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch sich tiefrot verfärbt. Gefeuchtetes Universalindikatorpapier verfärbt sich rot im Argongegenstrom, was auf die Freisetzung von BF₃ während der Reaktion hinweist. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol gelöst und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Zu dem Filtrat werden 30 ml Hexan zugesetzt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Der gewonnene gelbe Feststoff zersetzt sich innerhalb von 24 h. Ein brauner Feststoff, der sich nach der Zersetzung entsteht, löst sich nicht in Toluol. Die Lösung von (40) in Toluol kann allerdings bei RT wenigstens drei Tage lang ohne die Zersetzung des Produktes gelagert werden.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.78 (d, 2H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.50 Hz), 7.08 (t, 2H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.75 Hz), 7.38 (t, 1H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.50 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -170.8 (br s, 1F, Al-F), -166.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 12F, CF_{meta}), -164.8 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{para}), -148.8 (d, ³J_{F-F} = 22 Hz, 12F, CF_{ortho}) ppm.

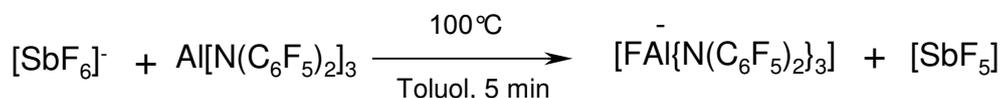
6.68 Umsetzung von APDA mit Ph₃CF

In einem NMR-Röhrchen werden 0.05 g APDA und 0.01 g Ph₃CF mit 0.7 ml C₆D₆ versetzt. ¹H- und ¹⁹F-NMR Spektren des Reaktionsgemisches sind identisch zu den entsprechenden Spektren von (40).

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.78 (d, 2H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.50 Hz), 7.08 (t, 2H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.75 Hz), 7.38 (t, 1H, C₆H₅, ³J_{H-H} = 7.50 Hz) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -170.8 (br s, 1F, Al-F), -166.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 12F, CF_{meta}), -164.8 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{para}), -148.8 (d, ³J_{F-F} = 22 Hz, 12F, CF_{ortho}) ppm.

6.69 Umsetzung von APDA mit [Ph₄P]⁺[SbF₆]⁻



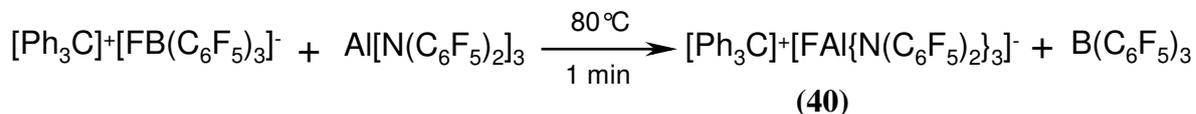
Zu einer Suspension von 0.140 g (0.13 mmol) APDA in 2 ml Toluol wurde 0.075 g (0.13 mmol) [Ph₄P]⁺ [SbF₆]⁻ in 1 ml Toluol bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam aufgewärmt, wobei APDA sich langsam löst. Bei ca. 100°C verfärbt sich die Lösung gelb (nach ca. 5 min) und ein weißer Niederschlag fällt aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert.

¹⁹F-NMR Spektrum von dem Niederschlag:

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆):

δ = -172.3 (br s, 1F, Al-F), -167.5 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 12F, CF_{meta}), -166.2 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{para}), -149.6 (br s, ³J_{F-F} = 22 Hz, 12F, CF_{ortho}) ppm.

6.70 Umsetzung von APDA mit [Ph₃C]⁺[FB(C₆F₅)₃]⁻



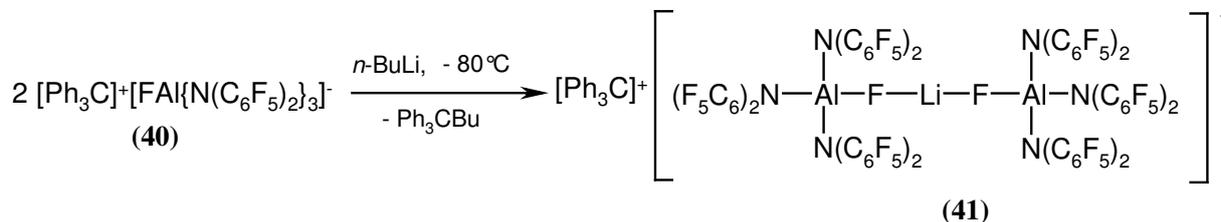
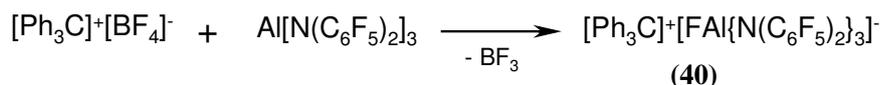
In einem NMR-Röhrchen werden 10 mg (0.013 mmol) Ph₃C⁺ [FB(C₆F₅)₃]⁻ zu 15 mg (0.014 mmol) APDA in 0.7 ml C₆H₆ zugesetzt. Die gelbe Mischung wird 1 min auf 80°C erwärmt. Der weiße Niederschlag von APDA löst sich auf und die Farbe von der Lösung wird gelbbraun. Im ¹⁹F-NMR Spektrum werden Signale von B(C₆F₅)₃, **(40)** und überschüssigem APDA registriert:

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆):

(40): δ = -170.8 (br s, 1F, Al-F), -166.3 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 12F, CF_{meta}), -164.8 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{para}), -148.8 (d, ³J_{F-F} = 22 Hz, 12F, CF_{ortho}) ppm.

B(C₆F₅)₃: δ = -160.3 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{meta}), -141.8 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 3F, CF_{para}), -129.1 (d, ³J_{F-F} = 22 Hz, 6F, CF_{ortho}) ppm.

6.71 Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Al}(\text{DFDPA})_3\text{F-Li-FAI}(\text{DFDPA})_3]^-$ (41)



Zu einer Lösung von dem *in situ* hergestellten (40) (533.5 mg, 0.40 mmol) in 10 ml Toluol werden 0.12 ml (0.20 mmol) 1.6 M *n*-BuLi Lösung in Hexan bei -80°C zugetropft. Die tiefrote Lösung von (40) verfärbt sich orange. Das Reaktionsgemisch wird auf RT langsam aufgewärmt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird beim Aufwärmen gelöst. Beim langsamen abkühlen fallen orange Prismen aus, die abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Oranger kristalliner Feststoff.

Ausbeute 0.287 g (59%).

Schmp. 195.7°C

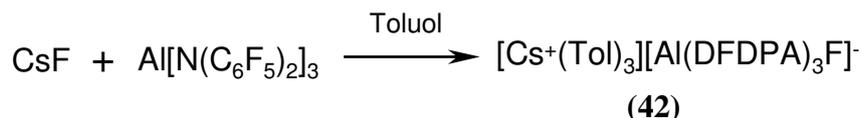
$\text{C}_{91}\text{H}_{15}\text{Al}_2\text{F}_{62}\text{Li}_6$	FW 2430.94	Berechnet	C 44.96	N 3.46	H 0.62
	g/mol				

	Gefunden	C 44.53	N 3.34	H 0.65
--	----------	---------	--------	--------

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.94$ (d, 2H, C_6H_5 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.50$ Hz), 7.04 (t, 2H, C_6H_5 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$ Hz), 7.14 (t, 1H, C_6H_5 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.50$ Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -179.3$ (q, 1F, $^1J_{\text{F}(\text{Al})-\text{Li}} = 94$ Hz, Al-F), -164.2 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 21$ Hz, 12F, CF_{meta}), -162.3 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 6F, CF_{para}), -149.6 (br s, 12F, CF_{ortho}) ppm.

6.72 Darstellung von $[\text{Cs}^+(\text{Tol})_3][\text{Al}(\text{DFDPA})_3\text{F}]^-$ (42)



In einem Kolben werden 0.360 g (0.33 mmol) APDA und 0.102 g (0.66 mmol) CsF mit 10 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 100°C gerührt. Die heiße Lösung wird

vom restlichen CsF abfiltriert. Nach dem Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und mit Pentan gewaschen werden. Die Kristalle werden im Argongegenstrom getrocknet. Weißer kristalliner Feststoff.

Ausbeute 0.330 g (67%).

Schmp. 124.7°C

C₅₇H₂₄AlCsF₃₁N₃	FW 1499.68	Berechnet	C 45.65	N 2.80	H 1.61
	g/mol				
		Gefunden	C 44.89	N 2.76	H 1.68

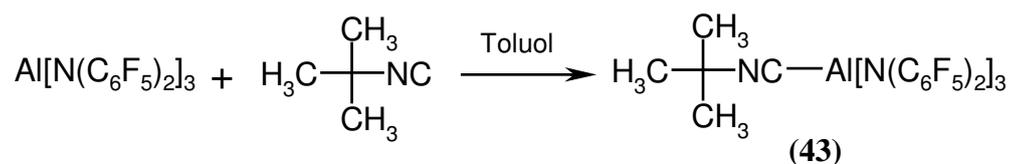
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.10 (s, 3H, CH₃), 6.98-7.17 (m, 5H, C₆H₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -166.3 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 12F, CF_{meta}), -164.0 (t, ³J_{F-F} = 20 Hz, 6F, CF_{para}), -157.4 (br s, 1F, Al-F), -150.4 (br s, 12F, CF_{ortho}) ppm.

6.73 Umsetzung von APDA mit LiF

In einem Kolben werden 0.510 g (0.47 mmol) APDA und 0.05 g (1.93 mmol) LiF mit 10 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 80 h bei 100°C gerührt. Im ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsgemisches werden nur Eduktsignale beobachtet.

6.74 Darstellung von Aluminium *tris*-(decafluorodiphenylamid) – *tert*-Butylisocyanid Addukt, [Al(DFDPA)₃-CN-Bu^t] (43)



Zu einer Suspension von 0.227 g (0.21 mmol) Al(DFDPA)₃ APDA in 5 ml Toluol werden 0.024 g (0.29 mmol) *tert*-Butylisocyanid in 3 ml Toluol bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Auflösen des Eduktes erwärmt (ca. 50°C) und langsam auf RT abgekühlt. Grosse farblose Kristalle fallen aus. Die Mutterlösung wird abdekantiert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.183 g (75%).

Schmp. 186.9°C

C₄₁H₁₀AlF₃₀N₄	FW 1154.47	Berechnet	C 42.65	N 4.85	H 0.79
	g/mol				

Gefunden C 40.38 N 4.54 H 0.93

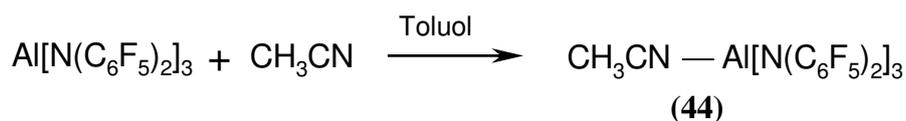
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.73 (s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 30.3 (s, CH₃), 117.3 (br s, C_{ipso} of C₆F₅), 137.8 (dm, ¹J_{C-F} = 237 Hz, C₆F₅), 138.1 (dm, ¹J_{C-F} = 240.1 Hz, C₆F₅), 140.7 (dm, ¹J_{C-F} = 250.4 Hz, C₆F₅)
Die C(CH₃)₃ und CN Signale werden wegen der niedrigen Löslichkeit von (43) in C₆D₆ nicht beobachtet.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.4 (t, ³J_{F-F} = 23 Hz, 2F, CF_{meta}), -159.4 (t, ³J_{F-F} = 23 Hz, 1F, CF_{para}), -148.2 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2440 m br, 2265 m sh ν (C≡N), 1512 s br, 1459 s br, 1377 m sh, 1029 s br, 1012 s, 988 s, 717m sh, 648 m sh cm⁻¹.

6.75 Darstellung von Aluminium *tris*-(decafluorodiphenylamide) – Acetonitril Addukt, [Al(DFDPA)₃-NC-CH₃] (44)



Zu einer Suspension von 0.290 g (0.27 mmol) Al(DFDPA)₃ APDA in 10 ml Toluol werden 0.022 g (0.54 mmol) Acetonitril in 2 ml Toluol bei RT zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bis zum Auflösen des Eduktes erwärmt (ca. 50°C) und langsam auf RT abgekühlt, wobei grosse farblose Kristalle ausfallen. Die Mutterlösung wird abdekantiert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.236 g (78%).

Schmp. 213.5°C

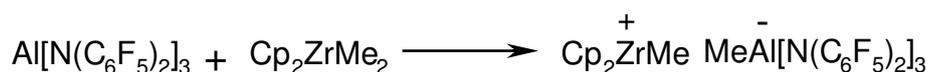
C₃₈H₃AlF₃₀N₄	FW 1112.39	Berechnet	C 41.03	N 5.04	H 0.27
	g/mol				
		Gefunden	C 41.37	N 4.65	H 0.02

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (s, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -163.5 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F, CF_{meta}), -159.4 (t, ³J_{F-F} = 23 Hz, 1F, CF_{para}), -148.5 (d, ³J_{F-F} = 20 Hz, 2F, CF_{ortho}) ppm.

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2648 m br, 2434 m, 2338 m sh (CH₃-C≡N), 2313 m sh ν (C≡N), 1522 s br, 1456 s br, 1377 m sh, 1031 s br, 987 s br, 715 s sh, 648 m sh cm⁻¹.

6.76 Umsetzung von APDA mit Cp₂ZrMe₂



In einem NMR-Röhrchen werden 16 mg (0.015 mmol) APDA in 0.7 ml C₆D₆ zu 5 mg (0.023 mmol) Cp₂ZrMe₂ bei RT zugegeben. Weißer Niederschlag von APDA löst sich auf. Im ¹H-NMR Spektrum werden Signale vom Produkt {Cp₂Zr⁺Me}{MeAl[N(C₆F₅)₂]₃} und überschüssigem Cp₂ZrMe₂ registriert:

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆):

Cp₂ZrMe₂: δ = -0.12 (s, 3H, ZrMe), 5.70 (s, 5H, C₅H₅) ppm.

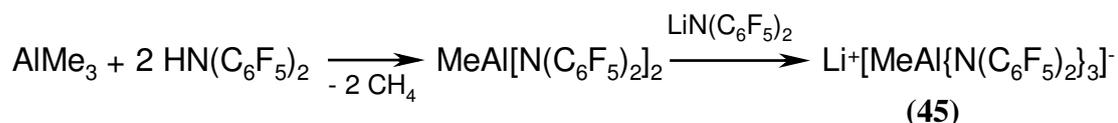
{Cp₂Zr⁺Me}{MeAl[N(C₆F₅)₂]₃}: δ = -0.45 (br s, 3H, AlMe), 0.17 (br s, 3H, ZrMe), 5.61 (s, 10H, C₅H₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): δ = -164.1 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 2F, CF_{meta}), -161.2 (t, ³J_{F-F} = 21 Hz, 1F, CF_{para}), -148.6 (d, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.77 Versuch zur Darstellung von B(DFDPA)₃ aus B(NMe₂)₃ und DFDPA-H

In einem Kolben werden 0.418 g (2.92 mmol) B(NMe₂)₃ mit 3.14 g (9.0 mmol) DFDPA-H versetzt. Das Gemisch wird 100 h bei 130°C gerührt. ¹⁹F-NMR Spektrum zeigt keine Veränderungen im Vergleich zum Edukt.

6.78 Darstellung von Li⁺[MeAl(DFDPA)₃]⁻ (45)



Zu einer Lösung von 1.098 g (3.14 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol werden 0.111 g (1.53 mmol) AlMe₃ als eine 5% Toluol-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 65 h bei 75°C gerührt (¹⁹F-NMR Reaktionskontrolle), wobei eine Gasentwicklung beobachtet wird.

In einem anderen Schlenkkolben wird Li-DFDPA hergestellt. Zu einer Lösung von 0.534 g (1.53 mmol) DFDPA-H in 10 ml Toluol werden bei -60°C 0.96 ml (1.53 mmol) einer 1.6 M n-BuLi Lösung in Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei -60 °C weitere 20 min gerührt. Zum erhaltenen Niederschlag von Li-DFDPA wird bei -60°C die toluolische Lösung

des hergestellten Aluminiumkomplexes zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Das Produkt wird aus dem Rückstand mit heißem Benzol extrahiert. Die ausgefallenen weißen Nadeln werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Farblose Nadeln. Ausbeute 0.773 g (46%).

Schmp. 190.9°C, Zers.

C₃₇H₃AlF₃₀LiN₃	FW 1093.31	Berechnet	C 40.65	N 3.84	H 0.28
	g/mol				
		Gefunden	C 39.53	N 3.65	H 0.34

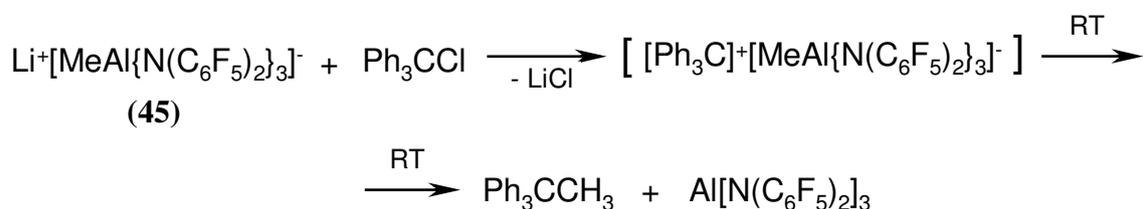
¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.22 (br s, Al-Me) ppm.

¹H-NMR (400.1 MHz, THF-d₈): δ = -0.87 (br s, Al-Me) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, THF-d₈): δ = -9.8 (br s, CH₃-Al), 128.6 (br s, C_{ipso} of C₆F₅), 137.8 (dm, ¹J_{C-F} = 241.2 Hz, C₆F₅), 138.4 (dm, ¹J_{C-F} = 243.4 Hz, C₆F₅), 146.1 (dm, ¹J_{C-F} = 243.4 Hz, C₆F₅) ppm.

¹⁹F-NMR (188.2 MHz, C₆D₆): -161.7 (m, 2F, CF_{meta}), -158.1 (t, ³J_{F-F} = 22 Hz, 1F, CF_{para}), -150.1 (br s, 2F, CF_{ortho}) ppm.

6.79 Umsetzung von Li⁺[MeAl(DFDPA)₃]⁻ mit Ph₃CCl



Zu einer Suspension von 1.133 g (1.04 mmol) (45) in 20 ml Benzol werden 0.318 g (1.14 mmol) Ph₃CCl in 10 ml Benzol tropfenweise bei RT zugegeben, wobei sich die Lösung orange verfärbt. Die Farbe verschwindet nach ca. 10 min. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei RT gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird. ¹⁹F-NMR des Niederschlages ist identisch zum entsprechenden ¹⁹F-NMR Spektrum von APDA. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt. ¹H-NMR Spektrum des zurückgebliebenen Rückstandes stimmt mit dem von Ph₃CCH₃ überein.

6.80 Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ (46)



Die Lösung von 0.210 g (0.16 mmol) (40) in 7 ml Toluol wird wie bereits beschrieben hergestellt. Die erhaltene Lösung wird bei -50°C zu einer Lösung von 0.039 g (0.16 mmol) Cp_2ZrMe_2 in 3 ml Toluol tropfenweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbt. Es wird auf RT aufgewärmt und 1 h gerührt. Alle Lösungsmittel und flüchtige Komponenten werden im Hochvakuum entfernt. Der resultierende Rückstand wird mit Pentan gewaschen, aus heißem Benzol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Weißer kristalliner Feststoff. Ausbeute 0.153 g (73%).

Schmp. 107.5°C (Zersetzung)

$\text{C}_{47}\text{H}_{13}\text{AlF}_{31}\text{N}_3\text{Zr}$	FW 1326.78	Berechnet	C 42.55	N 3.17	H 0.99
	g/mol				
		Gefunden	C 41.76	N 3.31	H 1.08

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.12$ (br s, 3H, Zr-Me), 5.81 (s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.2 MHz, C_6D_6): -163.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 12F, CF_{meta}), -160.61 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 22$ Hz, 6F, CF_{para}), -149.4 (br s, 12F, CF_{ortho}), -148.1 (br s, 1F, AlF) ppm.

7 Ethenpolymerisation

7.1 Reaktionsbedingungen der Ethenpolymerisation

7.1.1 Methode A (Katalysator – Cokatalysator 1:1)

Die Polymerisation von Ethen wird in einem 250 ml Glasrührautoklaven mit einem Kühlmantel und Innenthermometer durchgeführt. Die Apparatur wird mit einer Druckspritze ausgerüstet. Ethen wird mittels einer Säule über Cu-Katalysator (R3-11G-Kat, Fa. BASF) von Sauerstoff und anschließend in der anderen Säule mit Molsieb 3Å von Wasser befreit. Die vorgetrocknete Apparatur wird zweimal bis auf 1 mbar vorevakuiert und mit Ethen gefüllt. Weitere Operationen werden im Gegenstrom von Ethen durchgeführt. Der Reaktor wird mit

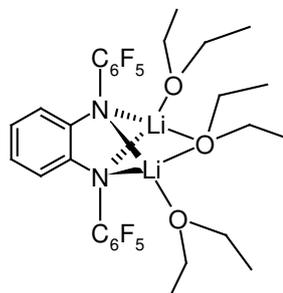
einer Lösung von Triisobutylaluminium (siehe Tab. 31) in 5 ml Toluol bei RT gespült, um Spuren von eventuell absorbierten Wasser zu entfernen. Triisobutylaluminium (TIBA) bleibt im Reaktor und dient als Scavenger während der eigentlichen Polymerisation. Der Glasreaktor wird für die Polymerisation auf T_c temperiert und der Ankerrührer auf 1000 Umin^{-1} eingestellt. Dann wird die Einwage des in 60 ml Toluol gelösten Katalysators mittels einer Spritze im Ethen-Gegenstrom zugegeben. Die Lösung des Aktivators in 60 ml Toluol wird in der Druckspritze vorgelegt. Danach wird der Druck im Autoklaven auf 4.0 bar Ethen (3.0 bar Überdruck) eingestellt und die Lösung ca. 5 min unter Rühren mit Ethen gesättigt. Anschließend wird die Lösung des Cokatalysators mittels einer Druckspritze in einem Schwung zugegeben. Die exotherme Reaktion (Innentemperatur steigt teilweise trotz Kühlung auf 84°C) wird nach t_r min durch Zugabe von Ethanol abgebrochen. Der Inhalt des Reaktors wird zu 200 ml Ethanol mit 10 ml HCL_{Konz} zugegeben. Polyethylen wird nach 10-12 h abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 60°C im Ölpumpenvakuum getrocknet (Tab. 31).

7.1.2 Methode B (Katalysator – MAO System)

In einem vorgetrockneten und mit Ethen gefüllten Glasrührautoklaven (siehe *Methode A*) wird eine Lösung von MAO in 60 ml Toluol im Gegenstrom vom Ethen zugegeben. Der Glasreaktor wird für die Polymerisation auf T_c temperiert und der Ankerrührer auf 1000 Umin^{-1} eingestellt. Die Lösung des Aktivators in 60 ml Toluol wird in der Druckspritze vorgelegt. Danach wird der Druck im Autoklaven auf 4.0 Bar Ethen (3.0 Bar Überdruck) eingestellt und die Lösung ca. 5 min unter Rühren mit Ethen gesättigt. Anschließend wird die Katalysatorlösung mittels einer Druckspritze in einem Schwung zugegeben. Die exotherme Reaktion (die Innentemperatur stieg zeitweise trotz Kühlung bis $T_{\text{max}}^\circ\text{C}$) wird nach t_r min durch Zugabe von Ethanol abgebrochen. Der Inhalt des Reaktors wird zu 200 ml Ethanol mit 10 ml HCL_{Konz} zugegeben. Polyethylen wird nach 10-12 h abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 60°C im Ölpumpenvakuum getrocknet (Tab32).

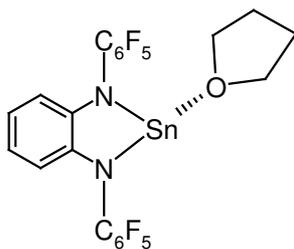
KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

1 Kristallstrukturanalyse von [1,2-(LiNC₆F₅)₂C₆H₄(Et₂O)₃] (18)



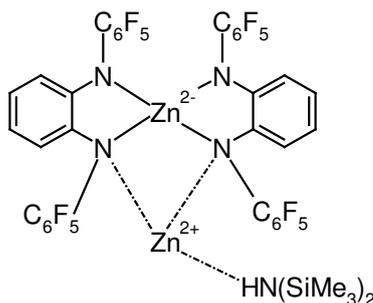
Identification code	soro02	
Habitus, colour	prism, golden yellow	
Crystal size	0.45 x 0.30 x 0.21 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 12.0332(7) Å	α = 90°.
	b = 16.8955(10) Å	β = 104.442(7)°.
	c = 16.2013(10) Å	γ = 90°.
Volume	3189.8(3) Å ³	
Cell determination	8000 reflections	
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₄ F ₁₀ Li ₂ N ₂ O ₃	
Formula weight	674.47	
Density (calculated)	1.404 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.128 mm ⁻¹	
F(000)	1392	
Diffractometer type	STOE IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.12 to 25.96°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -20<=k<=20, -19<=l<=19	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	24824	
Independent reflections	6188 [R(int) = 0.0480]	
Completeness to theta = 25.96°	99.5 %	
Observed reflections	3604[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	6188	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9736 and 0.9446	
Largest diff. peak and hole	0.257 and -0.253 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, U=1.2(1.5)*Ueq(C)	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	6188 / 0 / 429	
Goodness-of-fit on F ²	0.920	
R index (all data)	wR2 = 0.1209	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0413	

2 Kristallstrukturanalyse von $[\{1,2-(\text{NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Sn}(\text{THF})]$ (19)



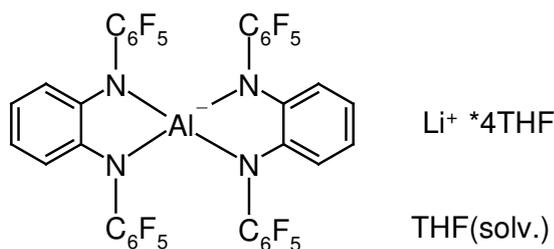
Identification code	soro04	
Habitus, colour	prism, light yellow	
Crystal size	0.45 x 0.15 x 0.12 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 6.2984(5) Å	α = 90°.
	b = 18.7612(13) Å	β = 92.132(10)°.
	c = 9.1901(7) Å	γ = 90°.
Volume	1085.20(14) Å ³	
Cell determination	7224 reflections	
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₂ F ₁₀ N ₂ O Sn	
Formula weight	629.03	
Density (calculated)	1.925 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.282 mm ⁻¹	
F(000)	612	
Diffractometer type	STOE IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	3.41 to 24.99°.	
Index ranges	-7<=h<=7, -21<=k<=20, -9<=l<=10	
Phi-range, increment	0-200, 1°	
Expose time	2 min.	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE TWIN (two matrices)	
Reflections collected	5391 (main individium, no overlap)	
Independent reflections	2668 [R(int) = 0.0319]	
Completeness to theta = 24.99°	75.4 % (twinned crystal)	
Observed reflections	2459[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	2668	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8613 and 0.5961	
Flack parameter (absolute struct.)	0.05(3)	
Largest diff. peak and hole	0.613 and -0.664 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated position, U(H)=1.2(1.5)*Ueq(C)	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	2668 / 1 / 326	
Goodness-of-fit on F ²	0.989	
R index (all data)	wR2 = 0.0766	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0299	

3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Zn}\{1,2\text{-(NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Zn}\{\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (20)



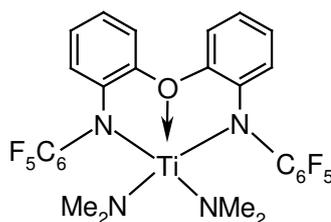
Identification code	soro08	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.48 x 0.24 x 0.15 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 10.9548(9) Å	α = 90°.
	b = 11.4031(7) Å	β = 97.283(7)°.
	c = 22.8338(18) Å	γ = 90°.
Volume	2829.4(4) Å ³	
Cell determination	21468 peaks with Theta 1.7 to 26.2°.	
Empirical formula	C ₅₆ H ₄₂ F ₂₀ N ₅ Si ₂ Zn ₂	
Formula weight	1351.87	
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.999 mm ⁻¹	
F(000)	1362	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.80 to 26.25°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -27<=l<=27	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	23857	
Independent reflections	10819 [R(int) = 0.0307]	
Completeness to theta = 26.25°	98.6 %	
Observed reflections	9004[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	10819	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8477 and 0.7917	
Flack parameter (absolute struct.)	0.003(7)	
Largest diff. peak and hole	0.274 and -0.271 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	10819 / 1 / 791	
Goodness-of-fit on F ²	0.941	
R index (all data)	wR2 = 0.0726	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0309	

4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4\text{Al}\{1,2\text{-(NC}_6\text{F}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2(\text{THF})]$ (21)



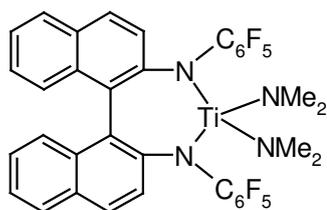
Identification code	soro12	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.21 x 0.09 mm ³	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P n a 2 ₁	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 24.1866(16) Å	α = 90°.
	b = 20.6178(14) Å	β = 90°.
	c = 11.3757(10) Å	γ = 90°.
Volume	5672.8(7) Å ³	
Cell determination	31133 peaks with Theta 1.3 to 23.5°.	
Empirical formula	C ₅₆ H ₄₈ Al F ₂₀ Li N ₄ O ₅	
Formula weight	1270.90	
Density (calculated)	1.488 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.153 mm ⁻¹	
F(000)	2592	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.30 to 25.00°.	
Index ranges	-28<=h<=28, -24<=k<=23, -13<=l<=13	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	59226	
Independent reflections	9963 [R(int) = 0.0385]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Observed reflections	5723[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	9963	
Extinction coefficient	X = 0.0012(3)	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.5954 and 0.5188	
Flack parameter (absolute struct.)	0.1(2)	
Largest diff. peak and hole	0.424 and -0.182 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	9963 / 101 / 786	
Goodness-of-fit on F ²	0.865	
R index (all data)	wR2 = 0.1378	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0500	

5 Kristallstrukturanalyse von Komplex (23)



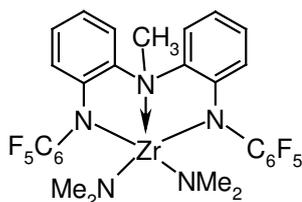
Identification code	soro10	
Habitus, colour	prism, yellow	
Crystal size	0.54 x 0.21 x 0.15 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 14.5127(12) Å	$\alpha = 90.803(10)^\circ$
	b = 11.3638(10) Å	$\beta = 108.143(10)^\circ$
	c = 17.7243(15) Å	$\gamma = 90.503(10)^\circ$
Volume	2777.2(4) Å ³	
Cell determination	7998 peaks with Theta 2 to 26°.	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₀ F ₁₀ N ₄ O Ti	
Formula weight	666.38	
Density (calculated)	1.594 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.406 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Diffractometer type	IPDS1	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.14 to 25.89°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -13<=k<=13, -21<=l<=21	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	27360	
Independent reflections	10059 [R(int) = 0.0603]	
Completeness to theta = 25.89°	93.2 %	
Observed reflections	5990[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	10059	
Extinction coefficient	X = 0.0009(2)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9241 and 0.8639	
Largest diff. peak and hole	0.313 and -0.449 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS1 software	
Data / restraints / parameters	10059 / 0 / 954	
Goodness-of-fit on F ²	0.832	
R index (all data)	wR2 = 0.0786	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0366	

6 Kristallstrukturanalyse von Komplex (25)



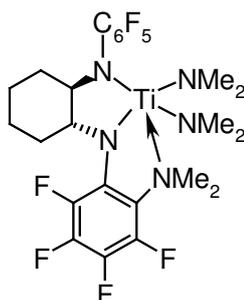
Identification code	soro03	
Habitus, colour	prism, orange	
Crystal size	0.48 x 0.36 x 0.33 mm ³	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 8.9100(5) Å	α = 90°.
	b = 10.9445(5) Å	β = 90°.
	c = 33.9051(12) Å	γ = 90°.
Volume	3306.3(3) Å ³	
Cell determination	8000 peaks	
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₄ F ₁₀ N ₄ Ti	
Formula weight	750.49	
Density (calculated)	1.508 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.349 mm ⁻¹	
F(000)	1520	
Diffractometer type	STOE IPDS	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -12<=k<=13, -37<=l<=39	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	20133	
Independent reflections	5808 [R(int) = 0.0595]	
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %	
Observed reflections	4501 [I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	5808	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8936 and 0.8505	
Flack parameter (absolute struct.)	-0.04(3)	
Largest diff. peak and hole	0.269 and -0.231 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, U=1.2/1.5*Ueq(C)	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	5808 / 0 / 464	
Goodness-of-fit on F ²	0.940	
R index (all data)	wR2 = 0.0961	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0399	

7 Kristallstrukturanalyse von Komplex (26)



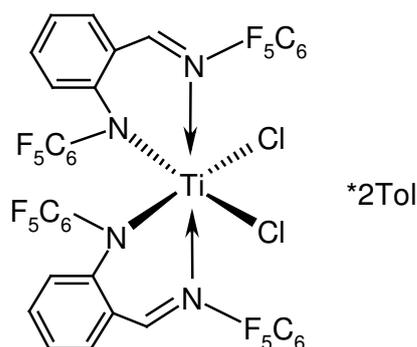
Identification code	den218	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.54 x 0.36 x 0.30 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 8.3687(10) Å	α = 95.469(13)°.
	b = 10.8223(12) Å	β = 91.010(14)°.
	c = 17.4663(19) Å	γ = 111.893(13)°.
Volume	1458.7(3) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2.3 to 26°.	
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₃ F ₁₀ N ₅ Zr	
Formula weight	722.74	
Density (calculated)	1.645 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹	
F(000)	724	
Diffractometer type	IPDS1	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	2.04 to 25.97°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	14512	
Independent reflections	5339 [R(int) = 0.0273]	
Completeness to theta = 25.00°	94.2 %	
Observed reflections	4509 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5339	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.8935 and 0.8581	
Largest diff. peak and hole	0.399 and -0.518 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1 (Brandenburg), STOE IPDS1 software	
Data / restraints / parameters	5339 / 0 / 498	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
R index (all data)	wR2 = 0.0670	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0272	

8 Kristallstrukturanalyse von Komplex (28)



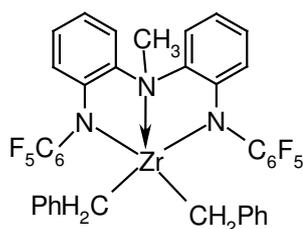
Identification code	soro	
Habitus, colour	prism, yellowish	
Crystal size	0.48 x 0.25 x 0.12 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 8
Unit cell dimensions	a = 23.2799(19) Å	α = 90°.
	b = 11.5208(9) Å	β = 117.819(6)°.
	c = 21.900(2) Å	γ = 90°.
Volume	5194.8(8) Å ³	
Cell determination	42411 peaks with Theta 1.8 to 26.1°.	
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ F ₉ N ₅ Ti	
Formula weight	605.41	
Density (calculated)	1.548 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.418 mm ⁻¹	
F(000)	2480	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.86 to 22.50°.	
Index ranges	-24<=h<=25, -12<=k<=12, -23<=l<=23	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	24780	
Independent reflections	6765 [R(int) = 0.0998]	
Completeness to theta = 22.50°	99.6 %	
Observed reflections	5010[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	6765	
Absorption correction	None	
Largest diff. peak and hole	0.671 and -0.459 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	6765 / 0 / 715	
Goodness-of-fit on F ²	1.107	
R index (all data)	wR2 = 0.1498	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0672	

9 Kristallstrukturanalyse von Komplex (29)



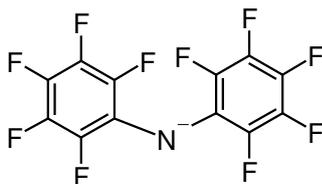
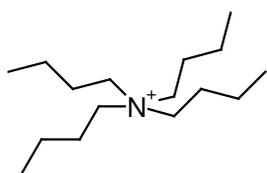
Identification code	soro11	
Habitus, colour	needle, dark red	
Crystal size	0.54 x 0.12 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R -3 c	Z = 18
Unit cell dimensions	a = 26.7623(18) Å	α = 90°.
	b = 26.7623(18) Å	β = 90°.
	c = 38.570(3) Å	γ = 120°.
Volume	23923(3) Å ³	
Cell determination	13854 peaks with Theta 1.4 to 25°.	
Empirical formula	C54.33 H28.67 Cl2 F20 N4 Ti	
Formula weight	1236.28	
Density (calculated)	1.545 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.374 mm ⁻¹	
F(000)	11136	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.37 to 24.99°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 26, -30 ≤ k ≤ 31, -45 ≤ l ≤ 45	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	33290	
Independent reflections	4681 [R(int) = 0.0773]	
Completeness to theta = 24.99°	99.9 %	
Observed reflections	2537 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	4681	
Extinction coefficient	X = 0.00016(2)	
Absorption correction	None	
Largest diff. peak and hole	0.248 and -0.258 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotr. U's, H19 located, isotr. ref.	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	4681 / 109 / 435	
Goodness-of-fit on F ²	0.924	
R index (all data)	wR2 = 0.1304	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0511	

10 Kristallstrukturanalyse von Komplex (31)



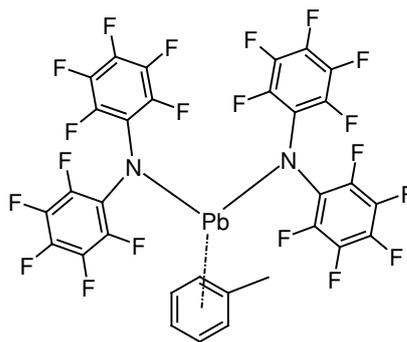
Identification code	den151a	
Habitus, colour	needle, orange	
Crystal size	0.48 x 0.15 x 0.03 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 21.6725(10) Å	α = 90°.
	b = 14.6733(9) Å	β = 91.515(4)°.
	c = 10.4767(5) Å	γ = 90°.
Volume	3330.5(3) Å ³	
Cell determination	18806 peaks with Theta 1.4 to 26°.	
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₂ F ₁₀ N ₂ S Zr	
Formula weight	819.86	
Density (calculated)	1.635 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.481 mm ⁻¹	
F(000)	1640	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.68 to 26.22°.	
Index ranges	-26<=h<=26, -18<=k<=18, -12<=l<=12	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	25870	
Independent reflections	6663 [R(int) = 0.0403]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Observed reflections	4846[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	6663	
Extinction coefficient	X = 0.00049(17)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9303 and 0.8931	
Largest diff. peak and hole	0.308 and -0.321 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinement	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	6663 / 0 / 558	
Goodness-of-fit on F ²	0.931	
R index (all data)	wR2 = 0.0692	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0301	

11 Kristallstrukturanalyse von Bu₄N-DFDPA (35)



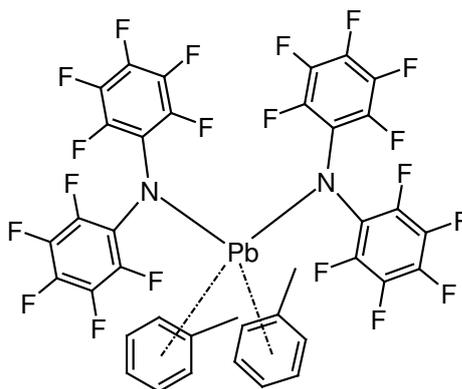
Identification code	soro05	
Habitus, colour	needle, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P \bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 8.6597(12) \text{ \AA}$ $b = 12.0615(16) \text{ \AA}$ $c = 14.383(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 75.023(11)^\circ$ $\beta = 88.185(11)^\circ$ $\gamma = 74.643(10)^\circ$
Volume	1398.4(3) Å ³	
Cell determination	10121 reflections	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₆ F ₁₀ N ₂	
Formula weight	590.59	
Density (calculated)	1.403 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.129 mm ⁻¹	
F(000)	616	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.47 to 26.23°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Data collection software	STOE Win-Xpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	18043	
Independent reflections	5590 [R(int) = 0.0544]	
Completeness to theta = 26.23°	99.4 %	
Observed reflections	3269 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5590	
Extinction coefficient	X = 0.0160(16)	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9923 and 0.9625	
Largest diff. peak and hole	0.189 and -0.172 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, U(H)=1.2(1.5)*Ueq(C)	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	5590 / 0 / 366	
Goodness-of-fit on F ²	0.875	
R index (all data)	wR2 = 0.0976	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396	

12 Kristallstrukturanalyse von [Pb(DFDPA)₂(Tol)] (36)



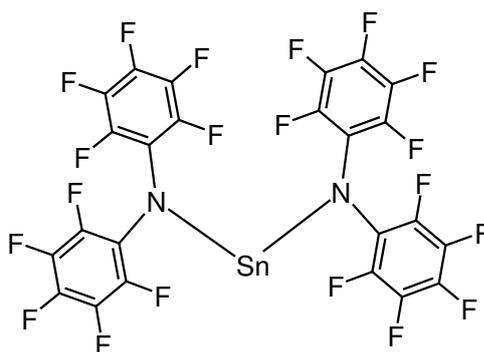
Identification code	soro07	
Habitus, colour	prism, yellowish	
Crystal size	0.36 x 0.14 x 0.11 mm ³	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 11.3041(7) Å	α = 90°.
	b = 16.1256(9) Å	β = 90°.
	c = 16.4140(11) Å	γ = 90°.
Volume	2992.0(3) Å ³	
Cell determination	29112 reflections	
Empirical formula	C ₃₁ H ₈ F ₂₀ N ₂ Pb	
Formula weight	995.58	
Density (calculated)	2.210 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.793 mm ⁻¹	
F(000)	1880	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	153(2) K	
Theta range for data collection	1.77 to 26.21°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Data collection software	STOE Win-Xpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	24166	
Independent reflections	5916 [R(int) = 0.0307]	
Completeness to theta = 26.21°	98.7 %	
Observed reflections	5611 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	5916	
Extinction coefficient	X = 0.00046(5)	
Absorption correction	Integration (XSHAPE optimized faces)	
Max. and min. transmission	0.5683 and 0.2296	
Flack parameter (absolute struct.)	-0.015(3)	
Largest diff. peak and hole	0.317 and -0.579 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotropic U'S	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	5916 / 0 / 489	
Goodness-of-fit on F ²	0.946	
R index (all data)	wR2 = 0.0278	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0140	

13 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Pb}(\text{DFDPA})_2(\text{Tol})_2]$ (37)



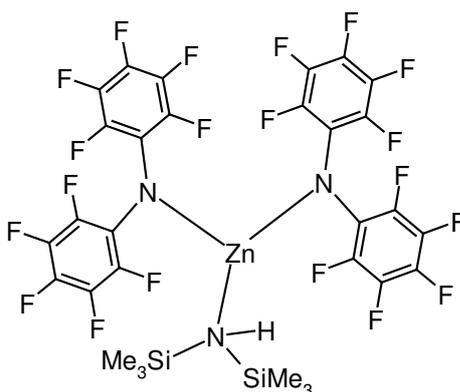
Identification code	soro15a	
Habitus, colour	plate, yellow	
Crystal size	0.34 x 0.28 x 0.21 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 12.5307(4) Å	α = 90°.
	b = 24.5241(5) Å	β = 96.665(3)°.
	c = 26.2729(9) Å	γ = 90°.
Volume	8019.2(4) Å ³	
Cell determination	85574 peaks with Theta 1.5 to 26.2°.	
Empirical formula	C ₈₃ H ₄₀ F ₄₀ N ₄ Pb ₂	
Formula weight	2267.57	
Density (calculated)	1.878 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.335 mm ⁻¹	
F(000)	4360	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.56 to 26.24°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -30<=k<=30, -32<=l<=32	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	97705	
Independent reflections	16108 [R(int) = 0.0625]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Observed reflections	13433 [I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	16108	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.5132 and 0.2812	
Largest diff. peak and hole	0.863 and -1.412 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Claculated, fixed isotr. U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Dimond 2.1, WinGX, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	16108 / 84 / 1166	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
R index (all data)	wR2 = 0.0648	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0276	

14 Kristallstrukturanalyse von (38)



Identification code	soro01	
Habitus, colour	prism, yellow	
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.18 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 12.7876(10) Å	α = 90°.
	b = 12.4779(7) Å	β = 93.100(6)°.
	c = 15.6680(12) Å	γ = 90°.
Volume	2496.4(3) Å ³	
Empirical formula	C ₂₄ F ₂₀ N ₂ Sn	
Formula weight	814.95	
Density (calculated)	2.168 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.195 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Diffractometer type	STOE IPDS-II	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.30 to 26.29°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Data collection software	STOE Win-Expose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE Win-Cell (X-Area)	
Data reduction software	STOE Win-Integrate (X-Area)	
Reflections collected	26059	
Independent reflections	10023 [R(int) = 0.0330]	
Completeness to theta = 26.29°	99.6 %	
Observed reflections	8808 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	10023	
Extinction coefficient	X = 0.0052(3)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8137 and 0.7158	
Flack parameter (absolute struct.)	-0.023(13)	
Largest diff. peak and hole	0.534 and -0.526 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	not present	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS software	
Data / restraints / parameters	10023 / 1 / 848	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
R index (all data)	wR2 = 0.0826	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316	

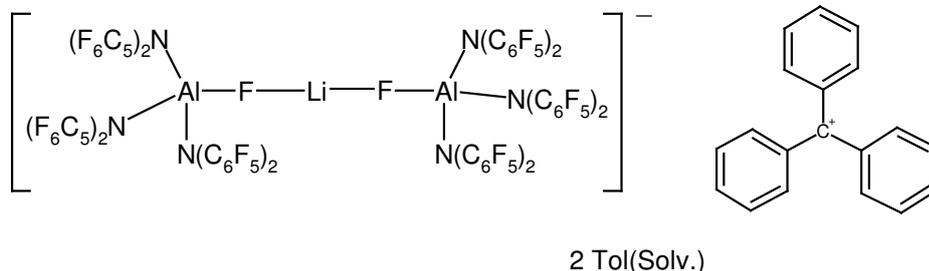
15 Kristallstrukturanalyse von (39)



Identification code	soro08	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.48 x 0.24 x 0.15 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 10.9548(9) Å	α = 90°.
	b = 11.4031(7) Å	β = 97.283(7)°.
	c = 22.8338(18) Å	γ = 90°.
Volume	2829.4(4) Å ³	
Cell determination	21468 peaks with Theta 1.7 to 26.2°.	
Empirical formula	C ₅₆ H ₄₂ F ₂₀ N ₅ Si ₂ Zn ₂	
Formula weight	1351.87	
Density (calculated)	1.587 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.999 mm ⁻¹	
F(000)	1362	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.80 to 26.25°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -27<=l<=27	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	23857	
Independent reflections	10819 [R(int) = 0.0307]	
Completeness to theta = 26.25°	98.6 %	
Observed reflections	9004[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	10819	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8477 and 0.7917	
Flack parameter (absolute struct.)	0.003(7)	
Largest diff. peak and hole	0.274 and -0.271 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	10819 / 1 / 791	
Goodness-of-fit on F ²	0.941	
R index (all data)	wR2 = 0.0726	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0309	

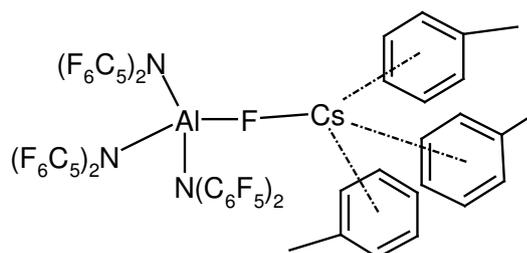
16 Kristallstrukturanalyse von

$[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Al}(\text{DFDPA})_3\text{F-Li-FAl}(\text{DFDPA})_3]^-$ (41)



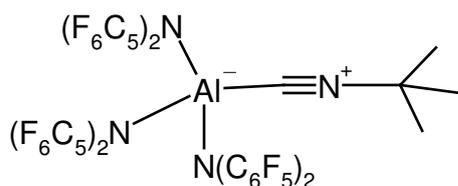
Identification code	den210	
Habitus, colour	prism, orange	
Crystal size	0.41 x 0.34 x 0.28 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 14.4989(14) Å	α = 84.427(13)°.
	b = 18.051(2) Å	β = 73.249(12)°.
	c = 21.909(2) Å	γ = 67.033(12)°.
Volume	5054.8(9) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2 to 50.6°.	
Empirical formula	C105 H31 Al2 F62 Li N6	
Formula weight	2615.26	
Density (calculated)	1.718 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.198 mm ⁻¹	
F(000)	2580	
Diffractometer type	IPDS1	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.94 to 25.00°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -21<=k<=21, -26<=l<=26	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	45908	
Independent reflections	16752 [R(int) = 0.0581]	
Completeness to theta = 25.00°	94.2 %	
Observed reflections	7207[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	16752	
Absorption correction	None	
Largest diff. peak and hole	0.563 and -0.345 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) DIAMOND 2.1, STOE IPDS1 software	
Data / restraints / parameters	16752 / 15 / 1574	
Goodness-of-fit on F ²	0.767	
R index (all data)	wR2 = 0.1210	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0468	

17 Kristallstrukturanalyse von (42)



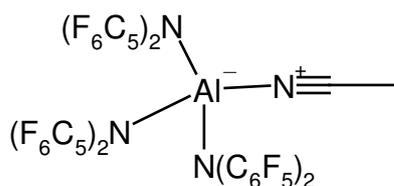
Identification code	den216	
Habitus, colour	irregular, colourless	
Crystal size	0.54 x 0.39 x 0.11 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 13.0294(5) Å	α = 90°.
	b = 26.0373(7) Å	β = 92.421(3)°.
	c = 16.8481(6) Å	γ = 90°.
Volume	5710.6(3) Å ³	
Cell determination	45290 peaks with Theta 1.2 to 26°.	
Empirical formula	C ₅₇ H ₂₄ Al Cs F ₃₁ N ₃	
Formula weight	1499.68	
Density (calculated)	1.744 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.808 mm ⁻¹	
F(000)	2936	
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71069 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.44 to 25.00°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -30 ≤ k ≤ 30, -20 ≤ l ≤ 20	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Reflections collected	40671	
Independent reflections	10044 [R(int) = 0.0279]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Observed reflections	7387 [I > 2σ(I)]	
Reflections used for refinement	10044	
Extinction coefficient	X = 0.0007(2)	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.8731 and 0.6963	
Largest diff. peak and hole	1.296 and -2.473 e.Å ⁻³	
Solution	Patterson methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotropic U's	
Programs used	SHELXS-86 (Sheldrick, 1986) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	10044 / 0 / 827	
Goodness-of-fit on F ²	1.083	
R index (all data)	wR2 = 0.1572	
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0560	

18 Kristallstrukturanalyse von [Al(DFDPA)₃-CN-Bu^t] (43)



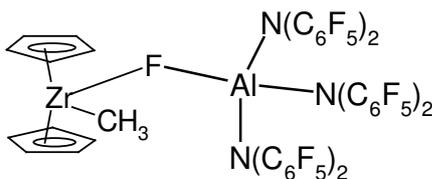
Identification code	den259
Habitus, colour	prism, colorless
Crystal size	0.33 x 0.21 x 0.15 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	Z = 2 a = 11.0496(7) Å α = 76.132(5)° b = 11.2003(7) Å β = 83.514(5)° c = 19.9634(13) Å γ = 61.578(5)°
Volume	2109.5(2) Å ³
Cell determination	25034 peaks with Theta 2 to 26.2°.
Empirical formula	C ₄₁ H ₉ Al F ₃₀ N ₄
Formula weight	1154.50
Density (calculated)	1.818 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.221 mm ⁻¹
F(000)	1132
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.10 to 26.26°.
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -24<=l<=24
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)
Reflections collected	31019
Independent reflections	8444 [R(int) = 0.0270]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Observed reflections	6328 [I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	8444
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	0.346 and -0.267 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, fixed isotropic U's
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	8444 / 0 / 688
Goodness-of-fit on F ²	1.039
R index (all data)	wR2 = 0.1004
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0362

19 Kristallstrukturanalyse von [Al(DFDPA)₃-NC-CH₃] (44)



Identification code	den267	
Habitus, colour	nugget, colourless	
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.25 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 11.5512(14) Å	α = 84.728(13)°.
	b = 13.7744(15) Å	β = 71.409(14)°.
	c = 14.3749(17) Å	γ = 71.218(13)°.
Volume	2052.3(4) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2 to 26°.	
Empirical formula	C _{41.50} H ₇ Al F ₃₀ N ₄	
Formula weight	1158.49	
Density (calculated)	1.875 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.227 mm ⁻¹	
F(000)	1134	
Diffractometer type	IPDS1	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	193(2) K	
Theta range for data collection	1.96 to 25.00°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -16<=k<=16, -17<=l<=17	
Data collection software	STOE Expose	
Cell refinement software	STOE Cell	
Data reduction software	STOE Integrate	
Reflections collected	18642	
Independent reflections	6803 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 25.00°	94.0 %	
Observed reflections	5075 [I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	6803	
Extinction coefficient	X = 0.0026(9)	
Absorption correction	None	
Largest diff. peak and hole	0.379 and -0.376 e.Å ⁻³	
Solution	Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	H's bonded to C38 refined, others calculated	
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS1 software	
Data / restraints / parameters	6803 / 1 / 707	
Goodness-of-fit on F ²	0.967	
R index (all data)	wR2 = 0.0942	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0355	

20 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{FAl}(\text{DFDPA})_3]$ (46)



Identification code	den234
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.38 x 0.25 x 0.15 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	Z = 2 a = 11.8792(6) Å b = 12.9252(7) Å c = 17.8925(9) Å α = 99.266(4)° β = 99.932(4)° γ = 106.161(4)°
Volume	2534.9(2) Å ³
Cell determination	48371 peaks with Theta 1.7 to 26.2°.
Empirical formula	C ₅₃ H ₁₉ Al F ₃₁ N ₃ Zr
Formula weight	1404.91
Density (calculated)	1.841 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.393 mm ⁻¹
F(000)	1380
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.68 to 26.21°.
Index ranges	-14<=h<=14, -15<=k<=16, -22<=l<=22
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)
Reflections collected	55563
Independent reflections	10150 [R(int) = 0.0328]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	7876[I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	10150
Extinction coefficient	X = 0.0052(4)
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9531 and 0.9114
Largest diff. peak and hole	0.314 and -0.438 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Located, isotropic refinement
Programs used	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	10150 / 0 / 879
Goodness-of-fit on F ²	0.974
R index (all data)	wR2 = 0.0783
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1993.
- [2] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Norwood, Chichester, Großbritannien, 1980.
- [3] R. Kempe, *Angew. Chem.* 2000, **112**, 478-504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 468-493.
- [4] J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, J. J. Vittal, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5241-5243.
J. D. Scollard and D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10008-10009.
- [5] C. Cao, J. T. Ciszewski und A. L. Odom, *Organometallics*, 2001, **20**, 5011-5013.
Y. Shi, J. T. Ciszewski, A. L. Odom, *Organometallics*, 2001, **20**, 3967-3969.
I. Bytschkov and S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, 935-946.
J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4382-4390.
- [6] C. H. Winter, *Aldrichimica Acta*, 2000, **33**, 3-11.
- [7] A. E. Kalogeros und E. Eisenbraun, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**, 363-385.
- [8] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science*, 1995, **268**, 861-863.
- [9] V. M. Vlasov, M. I. Terekhova, E. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, G. G. Yakobson, *Org. Chem. USSR*, 1982, **18**, 1807-1813.
- [10] A. R. Campanelli, A. Domenicano, F. Ramondo und I. Hargittai, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 4940-4948 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden..
- [11] M. Kol, R. Schrock, R. Kempe and W. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 4382-4390.
- [12] M. K. Chan, J. S. Kim, D. C. Rees, *Science*, 1993, **260**, 792-794.
- [13] D. R. Click, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Chem. Comm.*, 1999, 633-643.
- [14] A. Khvorost, P. L. Shutov, K. Harms, J. Lorberth, J. Sundermeyer, S. S. Karlov and G. S. Zaitseva, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 885-889.
- [15] A. Khvorost, Dissertation, Philipps Universität, Marburg 2003.
- [16] I. Krossing und I. Raabe, *Angew. Chem.* 2004, **116**, 2116-2142.
- [17] H. Memmler, K. Walsh, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* 1995, **34**, 4062-4068.
- [18] M. Khusniyarov, mündliche Mitteilung.
- [19] P. Chaudhuri, C. Nazari Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermueller und K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 2213-2223.
- [20] E. J. Forbes, R. D. Richardson and J. C. Tatlow, *Chem. Ind.*, 1958, 630-631.
- [21] G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey and J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1768-1771.
- [22] G. Baum and C. Tamborski, *Chem. Ind.*, 1964, 1949-1951.
- [23] R. Koppang, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 3067-3071.
- [24] P. Schutov, mündliche Mitteilung.
- [25] R. Koppang, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **46**, 193-200.
- [26] F. I. Abezgauz and A. V. Sokolov, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 1968, **38**, 2418-2421.
- [27] F. Lautenschlaeger, M. Myhre, F. Hopton and J. Wilson, *J. Heterocycl. Chem.*, 1971, **8**, 241-247.

-
- [28] M. Bellas, D. Price and H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1249-1254.
- [29] B. Neuner, R. R. Schrock, *Organometallics*, 1996, **15**, 5-6.
- R. R. Schrock, C. Cummins, T. Wilhelm, S. Lin, S. M. Reid, M. Kol, W. M. Davis, *Organometallics* 1996, **15**, 1470-1476.
- K. Nomura, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3695-3701.
- C. Rosenberger, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 123-125.
- [30] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanniger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11037-11048.
- R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 1997, **30**, 9-16.
- S. M. Reid, B. Neuner, R. R. Schrock, W. M. Davis, G. E. Greco, R. R. Schrock, *Organometallics*, 1998, **17**, 4077-4089.
- R. R. Schrock, J. Lee, L. C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **270**, 353-362.
- S. W. Seidel, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, 1998, **17**, 1058-1068.
- [31] Z. Ziniuk, I. Goldberg, M. Kol, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 549-551.
- [32] F. V. Cochran, P. J. Bonitatebus and R. R. Schrock, *Organometallics*, 2000, **19**, 2414-2416.
- [33] L. Turculet and T. Don Tilley, *Organometallics*, 2002, **21**, 3961-3972.
- [34] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, E. Van Caemelbecke and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5449-5456.
- [35] P. E. O'Connor, D. J. Morrison, S. Steevens, K. Burrage and D. J. Berg, *Organometallics*, 2001, **20**, 1153-1160.
- [36] G. F. Lanthier, J. M. Miller, *Org. Mass Spec.* 1972, **6**, 89-103.
- [37] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, H. Tanaka, T. Fujita, *Chem. Lett.*, 1999, 1263-1264.
- [38] S. Reinartz, A. F. Mason, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *Organometallics*, 2003, **22**, 2542-2544.
- [39] M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furujiama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3327-3336.
- [40] J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal and N. C. Payne, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **128**, 201-214.
- [41] J. D. Scollard, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* 1997, **16**, 1810-1812.
- [42] F. Guerin, D. H. McConville and J. J. Vittal, *Organometallics* 1996, **15**, 5586-5590.
- [43] R. Baumann, W. M. Davis and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3830-3831.
- R. Baumann and R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **557**, 69-75.
- [44] R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf and W. M. Davis, *Organometallics* 1999, **18**, 3649-3670.
- [45] R. R. Schrock, L.-Ch. Liang, R. Baumann, W. M. Davis, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **591**, 163-173.
- [46] V. C. Gibson and S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 283-315.
- [47] L.-Ch. Liang, R. R. Schrock and W. M. Davis, *Organometallics* 2000, **19**, 2526-2531.
- [48] D. D. Graf, R. R. Schrock, W. M. Davis and R. Stumpf, *Organometallics* 1999, **18**, 843-852.
- [49] L.-Ch. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis and D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5797-5798.
- [50] Y. Yoshida, Sh. Matsui, Y. Takagi, M. Mitani, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka and T. Fujita, *Chem. Lett.*, 2000, 1270-1271.

-
- [51] Y. Yoshida, Sh. Matsui, T. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 4382-4397.
- [52] J. G. Watkin, D. R. Click, *WO Pat. Appl.* 1998, **WO 9845039**.
- [53] P. E. O'Connor, D. J. Berg and T. Barclay, *Organometallics* 2002, **21**, 3947-3954.
- [54] S. Daniele, Ch. Drost, B. Gehrhus, S. M. Hawkins, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Ph. G. Merle and S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2001, **21**, 3179-3188.
- [55] H. Plenio, *Chem. Rev.* 1997, **97**, 3363-3384.
- [56] H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock and M. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 1922-1928.
- [57] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke and H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, **620**, 41-47.
- [58] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 2279-2282.
- [59] K. Hensen, A. Lemke, Th. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. Pulham, R. Gould and S. Harris, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4700-4704.
- [60] M. Gardiner, C. Raston, B. Skelton and A. White, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2795-2803.
- [61] J. Pauls und B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, **627**, 583-588.
- [62] Dr. A. Khvorost, mündliche Mitteilung.
- [63] L. C. Liang, R. R. Schrock and W. M. Davis, *Organometallics*, 2000, **19**, 2526-2531.
- [64] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, C. A. Hijar, B. L. Scott and J. G. Watkin, *Polyhedron*, 2003, **22**, 153-163.
- [65] M. Fan, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Appl. Organomet. Chem.*, 2003, **17**, 549-551.
- [66] R. Baumann, W. M. Davis and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3830-3831.
- [67] R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, L. C. Liang and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 7822-7836.
- [68] P. A. Deck, M. M. Konate, B. V. Kelly and C. Slebodnick, *Organometallics*, 2004, **23**, 1089-1097.
- [69] L. C. Liang, R. R. Schrock and W. M. Davis, *Organometallics*, 2000, **19**, 2526-2531.
- [70] F. Guerin, D. H. McConville and J. J. Vittal, *Organometallics*, 1996, **15**, 5586-5590.
- [71] R. R. Schrock, Ch. C. Cummins, T. Wilhelm, S. Lin, S. M. Reid, M. Kol and W. M. Davis, *Organometallics*, 1996, **15**, 1470-1476.
- [72] S. Daniele, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert and Ph. G. Merle, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2001, **21**, 13-19.
- [73] R. Furuyama, J. Saito, S. Ishii, H. Makio, M. Mitani, H. Tanaka und T. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 4398-4413.
- [74] M. Schubart, L. O'Dwyer, L. H. Gade, W. S. Li and M. McPartlin, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3893-3898.
- [75] S. Tinkler, R. J. Deeth, D. J. Duncalf and A. McCamley, *Chem. Comm.*, 1996, 2623-2624.
- [76] M. Mitani, R. Furujama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, N. Kashiva and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 7888-7889.
- [77] M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furujama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3327-3336 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [78] T. Marks, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1391-1434.

-
- [79] M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Organometallics*, 1993, **12**, 633-640.
- [80] J.-F. Carpentier, A. Martin, D. C. Swenson and R. F. Jordan, *Organometallics*, 2003, **22**, 4999-5010.
- [81] M. Aizenberg, L. Turculet, W. M. Davis, F. Schattenman and R. R. Schrock, *Organometallics*, 1998, **17**, 4795-4812.
- [82] R. Hart, W. Levason, B. Patel and G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2002, **16**, 3153-3159.
- [83] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. V. Kondratenko, A. Yu. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-Ch. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 3047-3057.
- [84] M. Landau, A. Molyneux, W. Zadora-Chrzastowski, *Chem. Ind.*, 1964, **21**, 1949-1951.
- [85] G. R. Giesbrecht, J. C. Gordon, D. L. Clark, C. A. Hijar, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Polyhedron*, 2003, 153-163.
- [86] P. Shutov, Dissertation, Philipps Universität, Marburg 2003.
- [87] O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2000, **626**, 2388-2398.
- [88] M. A. Putzer, A. Dashti-Mommetrz, B. Neumueller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 263-266.
- [89] M. F. Lappert, P. P. Power, A. N. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, E. Howood, Chicester 1980.
- [90] T. Auel, and E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5941-5942.
- [91] A. Gash, P. Rodesiler and E. Amma, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 2429-2434.
- [92] W. Frank and F. Wittmer, *Chem. Ber./Recueil*, 1997, **130**, 1731-1732.
- [93] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, J. Hofmann und G. Müller, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 265-270.
- [94] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke and H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, **620**, 41-47.
- [95] H. Schmidbaur, T. Probst and O. Steigelmann, *Organometallics*, 1991, **10**, 3176-3179.
- [96] H. Schmidbaur, T. Probst, B. Huber, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **365**, 53-60.
- [97] H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 275-307.
- [98] T. Fjeldberg, H. Hope, M. Lappert, P. Power and A. Thorne, *Chem. Comm.*, 1983, 639-641.
- [99] J. Babcock, L. Liable-Sands, A. Rheingold and L. Sita, *Organometallics*, 1999, **18**, 4437-4441.
- [100] R. Chorley, P. Hitchcock, M. Lappert, W. Leung, P. Power and M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **198**, 203-209.
- [101] P. Power, K. Ruhlandt-Senge and S. Shoner, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 5013-5015.
- [102] H. Schumann, J. Gottfriedsen and F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1997, **623**, 1881-1884.
- [103] M. Putzer, A. Dashti-Mommertz, B. Neumueller and K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, **624**, 263-266.
- [104] M. Jansen und T. Jäschke, *Z. Naturforsch.*, 2000, **55 b**, 763-767 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [105] Ch. A. Hunter und J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 5525-5534 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.

-
- [106] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Chem. Commun.*, 1989, 621-623 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [107] C. A. Hunter and X. J. Lu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**(13), 2009-2015 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [108] H. Adams, J. J. Blanco, G. Chessari, Ch. A. Hunter, C. M. R. Low, J. M. Sanderson und J. G. Vinter, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3494-3503.
- [109] N. Adams, A. R. Cowley, S. R. Dubberley, A. J. Sealey, M. E. Skinner and P. Mountford, *Chem. Comm.*, 2001, 2738-2739.
- [110] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zählres and H. Willner, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 490-505.
- [111] M.-Ch. Chen, J. A. S. Roberts and T. J. Marks, *Organometallics*, 2004, **23**, 932-935.
- [112] H. Plenio and R. Diodone *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 356-367.
- [113] H. Hatop, H. W. Roesky, Th. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick and M. Bhattacharjee, *Organometallics*, 1998, **17**, 4326-4328.
- [114] H. Hatop, M. Schiefer, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer and Th. Labahn, *Organometallics* 2001, **20**, 2643-2646.
- [115] A. G. Avent, W.-Y. Chen, C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock and J. D. Smith, *Organometallics*, 1996, **15**, 4343-4345.
- [116] Ph. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J. L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel, *J. Phys: Condensed Matter*, 1990, **2**, 5663-5677.
- [117] N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2985-2986.
- [118] H. Zhu, J. Chai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, D. Vidovic and J. Magul, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3113-3119.
- [119] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 440-444.
- [120] B. Werner, B. Neumüller, *Chem. Ber.*, 1996, **129**, 355-359.
- [121] B. Werner, T. Kräuter, B. Neumüller, *Organometallics*, 1996, **15**, 3746-3751.
- [122] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, **43**, 267-348.
- [123] J. D. Smith, *Adv. Organomet. Chem.*, 1998, **43**, 267-348.
- [124] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith and S. Zhang, *Organometallics*, 2000, **19**, 1190-1193 und Referenzen, die im Artikel zitiert werden.
- [125] J. D. Fisher, M.-Y. Wei, R. Willet and P. J. Shapiro, *Organometallics*, 1994, **13**, 3324-3329.
- [126] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich and O. Meyer, *Organometallics*, 1999, **18**, 1724-1735.
- [127] M. R. Kopp and B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 739-745.
- [128] T. Brackemeyer, G. Erker, R. Fröhlich, J. Prigge and U. Peuchert, *Chem. Ber./Recueil*, 1997, **130**, 899-902.
- [129] Z. Liu, E. Somsook and C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2915-2916 und "supporting information".
- [130] Y.-X. Chen, V. M. Metz, L. Li, Ch. L. Stern and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 6287-6305.
- [131] M.-C. Chen, J. A. Roberts und T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 4605-4625.

-
- [132] B. L. Edelbach, A. K. Rahman, R. J. Lachicotte und W. D. Jones, *Organometallics*, 1999, **18**, 3170-3177.
- [133] I. A. Guzei, R. A. Stockland, R. F. Jordan, *Acta Crystallogr., Sect. C (Cryst. Str. Comm.)*, 2000, **C56**, 635-636.
- [134] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 1955, **67**, 426-427.
- [135] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 1955, **67**, 541-636.
- [136] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 1964, **76**, 545-620.
- [137] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 1708-1710.
- [138] G. Natta, *Angew. Chem.* 1964, **76**, 553-566.
- [139] R. Taube, *Homogene Katalyse*, Berlin, 1988, 198.
- [140] N. Kashiwa, *Polymer Journal*, 1980, **12(9)**, 603-608.
- [141] P. Pino und R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* 1980, **92**, 869-887.
- [142] P. Corradini, V. Barone, R. Fusco, G. Guerra, *Eur. Polym. J.* 1979, **15**, 1133-1141.
- [143] H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, **107**, 1255-1283.
- [144] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 5072-5073.
- [145] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 2975-2976.
- [146] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **81**, 81-86.
- [147] W. P. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **81**, 5312-5316.
- [148] E. J. Arlman und P. Cossee, *J. Catalysis*, 1964, **3**, 99-103.
- [149] R. Jordan, W. Dasher and S. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 1718-1719.
- [150] R. Jordan, R LaPointe, N. Baenziger and G. Hinch, *Organometallics* 1990, **9**, 1539-1545.
- [151] W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. Wild, *Angew. Chem.*, 1985, **97**, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 507-508.
- H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 1143-1171.
- [152] G. J. Britovsek, V. C. Gibson und D. F. Wass, *Angew. Chem.*, 1999, **111**, 448-468.
- [153] W. L. Jolly, *"The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds"*, Prentice-Hall Inc., Engelwood Cliffs, New York 1970.
- [154] W. L. Armarego, D. D. Perrin, *"Purification of laboratory chemicals"*, Butterworth Heimann 4th edition, 1996, ISBN 0 7506 2839 1.
- [155] A. G. Masey, A. J. Park, *J. Organometal. Chem.* 1964, **2**, 245-250.
- J. L. Pohlmann, F. E. Brinckmann, *Z. Naturforsch.* 1965, **20b**, 5-8.
- [156] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* 1961, **94**, 1540-1547.
- [157] D. H. Harris and M. F. Lappert, *Chem. Comm.*, 1974, 895-896.
- [158] H. Buerger, W. Sawodny and U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.*, 1965, **3**, 113-120.
- [159] H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4025-4028.
- [160] W. D. English, *U.S. Patent* 3,052,718 (1962).
- [161] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton* **1960**, 3857-3861.

-
- [162] U. Zucchini, E. Albizzati and U. Giannini, *J. Organometal. Chem.* 1971, **26**, 357-372.
- [163] A. Khvorost, Dissertation, Philipps Universität, Marburg 2003, 188.
- [164] G. R. Clemo, E. C. Dawson, *J. Chem. Soc. A*, 1939, 1114-1116.
- [165] John F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.*, 1988, **41**, 995-1001.
- [166] D. C. Black and N. E. Rothnie, *Aust. J. Chem.*, 1983, **36**, 1141-1147.
- [167] N. L. Allinger and G. A. Youngdale, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1020-1026.
- [168] A. N. Frolov, *Russ. J. Org. Chem.* 1998, **34**, 1047-1051.