

**Beiträge zur Chemie flüchtiger
Metallverbindungen
für die chemische Gasphasenabscheidung**

Hydrazin-basierte *N*-Donor-Liganden und neue Synthesestrategien

Dissertation

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

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)

vorgelegt von

Susanne Elisa Pulz (M.Sc.)

aus Biebental

Marburg an der Lahn 2018

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 2015 bis Oktober 2018 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 01.12.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2018

FÜR MAMA UND PAPA

„Nur wenige wissen, wie viel man wissen muss, um zu wissen, wie wenig man weiß.“

Werner Heisenberg

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

Beiträge zur Chemie flüchtiger Metallverbindungen für die chemische Gasphasenabscheidung

Hydrazin-basierte *N*-Donor-Liganden und neue Synthesestrategien

eigenständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in dieser Arbeit angegebenen Quellen oder Hilfsmittel verwendet. Alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate wurden als solche gekennzeichnet.

Die Dissertation wurde in dieser oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den 23.10.2018

Unterschrift

VORWORT

Die vorliegende Dissertation besteht aus insgesamt sechs Kapiteln. Die ersten drei befassen sich mit der Synthese neuartiger Komplexverbindungen. Dabei standen Komplexe auf Basis von *tert*-Butylhydrazin, Hydrazin-basierten Amidinato- und Guanidinato-Liganden sowie *N*-alkyl-substituierten Triazenido-Liganden im Fokus, welche als potentielle Präkursoren für materialchemische Anwendungen dargestellt wurden.

Im zweiten Teil der Arbeit, welcher die Kapitel vier bis sechs umfasst, werden Synthesestrategien zu bekannten Präkursoren beschrieben. Die in diesen Kapiteln definierten Zielverbindungen werden bereits als etablierte Präkursoren in industriellen Prozessen eingesetzt und technisch hergestellt.

Die allgemeine Einleitung bietet eine Übersicht etablierter Präkursoren und grundsätzlicher Prinzipien chemischer Gasphasenabscheidungen. Alle experimentellen Details, die Literaturstellen und der Anhang wurden aufgrund der Einheitlichkeit in gemeinsamen Teilen zusammengefasst. Jedes Kapitel beginnt mit einer kurzen, eigenständigen Einleitung zum Stand der Literatur, gefolgt von der Diskussion der Ergebnisse und einer zusammengefassten Übersicht. Die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation sowie die allgemeine Zusammenfassung in zwei Sprachen befinden sich vor bzw. nach der Diskussion.

DANKSAGUNG

Bei Prof. Dr. Jörg Sundermeyer bedanke ich mich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation in seinem Arbeitskreis. Durch die Bearbeitung industrienaher Projekte ergab sich für mich ein abwechslungsreicher Arbeitsalltag.

Prof. Dr. Carsten von Hänisch möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die angenehme Kooperation im Projekt „TBAfürPV“ des BMBF danken.

Für die Teilnahme an der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Stolz und Prof. Dr. Andreas Seubert.

Prof. Dr. Kerstin Volz und dem Graduiertenkolleg 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“ bzw. der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Allen Projektpartnern im Rahmen des BMBF-Projekts „TBAfürPV“, vor allem Dr. Manuel Kapitein, danke ich für die interessanten Projektmeetings und bereichernden Diskussionen der Ergebnisse. Außerdem möchte ich mich bei allen Projektpartnern der UMICORE AG bedanken. Ein besonderer Dank geht an Dr. Annika Frey für die nette Kommunikation sowie die Unterstützung und Koordination verschiedener Forschungsprojekte. Auch Dr. Ralf Karch danke ich vor allem für die Begeisterung an meinen Forschungsergebnissen.

Ein großer Dank geht an die Serviceabteilungen, im Besonderen an die Abteilung für Elementaranalyse und Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg für die Durchführung der zahlreichen Analysen.

Dem Team der Kristallstrukturabteilung, M. Marsch, R. Riedel und Dr. K. Harms, danke ich für alle Bemühungen auch die „schönsten“ sublimierten Einkristalle zu vermessen. An dieser Stelle sei ein großer Dank an Alexander Venker für seinen kompetenten Einsatz beim Lösen der Kristalldatensätze gerichtet.

Zudem möchte ich Lisa Hamel für die Messung vieler thermogravimetrischer Analysen und Henrik Schumann für die Messung der Röntgenpulverdiffraktogramme danken. Bertram Peters und Dr. Carsten Donsbach danke ich für die durchgeführten Röntgenfluoreszenzanalysen.

Den Korrekturlesern, Jan Herritsch, Benedikt Klein, Marius Klein, Dr. Nathalie Nett, Jasmin Quentin, Dr. Wolf Schorn, Henrik Schumann, Sebastian Ullrich und Alexander Venker, möchte ich herzlich danken. Durch das Aufbringen zahlreicher Arbeitsstunden wurde dieser Arbeit der Feinschliff verliehen.

Allen Vertiefungsstudenten, Bacheloranden und den zahlreichen Studenten aus AFP und AMP danke ich für die Beiträge zu dieser Dissertation. Insbesondere Adrian und Mirco möchte ich für ihre geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit erwähnen.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des AK 44 möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die Diskussions- und Hilfsbereitschaft, die Oktoberfeste, Ausflüge nach Lich und sonstigen Feten sowie die vielen spaßigen Momente im Arbeitsalltag danken.

Besonderer Dank geht an meine Kaffeeschwestern Jasmin und Lisa (und Anna), mit denen ich die frohsten Stunden verbringen konnte, die mir stets mit Rat und Tat und vor allem mit einem offenen Ohr zur Seite standen. Auch Marius und Henrik möchte ich an dieser Stelle für die vielen Schwätzchen unter freiem Himmel danken. Bei meinem dreijährigen Boxpartner Alex bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit im Labor, die Ü-Ei Pausen und eben für die „beste Box wo gibt“. Für die gemeinsame Zeit bei der ein oder anderen Runde Skat sei insbesondere Sebastian gedankt. Auch Wolf möchte ich an dieser Stelle danken, der mich bereits als Ersti im AGP und bei meiner Bachelorarbeit betreute und mich bis zum Abschluss der Promotion durch viele Ideen und Ratschläge unterstützte.

Den lieben Menschen aus der „Wutbürgerecke“, Anneli, Björn, Eu, Henni, Kimon, Maik, Rigo und allen anderen, danke ich für die zahlreichen abwechslungsreichen und spontanen Treffen und die witzigen und hilfreichen Gespräche.

Meinen Mädels, Jasmin, Nati und Sophie möchte ich danken, dass sie mir seit dem ersten Semester gute Freunde und wertvolle Ratgeber sind. Insbesondere Jasmin, die mit mir den Weg in den AK 44 gegangen ist, möchte ich für die schöne Zeit, die vielen witzigen Augenblicke und das Zuhören in jeder Lebenslage danken.

Caro, Laura und Nati sowie unserer Mentorin Inga vom Scimento Programm danke ich, dass ich mit allen Problemen und Sorgen zu ihnen kommen konnte und mir stets Mut geschenkt wurde.

Meiner Mama Dagmar und meinem Papili Peter möchte für die Unterstützung danken. Die Gewissheit, dass ihr immer für mich da seid und euer entgegengebrachtes Vertrauen haben mir geholfen meinen Weg zu gehen.

Und der größte Dank geht an Jan, den wichtigsten Menschen in meinem Leben, der immer für mich da ist. Nicht nur alle glücklichen Stunden und Erfolge sondern auch die schwierigen Momente hast du mit mir geteilt. Du hast mir geholfen, Entscheidungen zu treffen und Motivation zu finden und wesentlich dazu beigetragen, dass ich nicht aufgegeben habe. Danke für Alles.

BEREITS VERÖFFENTLICHTE TEILE DIESER ARBEIT

Patentanmeldungen

Dialkyltriazenide: Flüchtige Verbindungen von Haupt- und Nebengruppen- sowie Seltenerdelementen auf Basis von Di-tert-butyl- und Methyl-tert-butyltriazenido-Liganden, EP-Anmeldenummer: 17207806.5, UMICORE **2017**.

Verfahren zur Herstellung von Oxido(tetraalkoxido)wolfram-Verbindungen für die Produktion elektrochromer Materialien, EP-Anmeldenummer: 18188479.2, UMICORE **2018**.

Verfahren zur Herstellung von Dialkylamido-Element-Verbindungen über die Umsetzung von Elementhalogeniden, EP-Anmeldenummer: 18193179.1, UMICORE **2018**.

Eine neue Synthese für Bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)wolfram, UMICORE **2018**.

Neuartige Synthese von Li[AltBu₄] und dessen Anwendung als tert-Butylierungsmittel in unpolaren Lösungsmitteln, UMICORE **2018**.

Posterbeiträge

S. E. Pulz, K. Schlechter, W. Schorn, D. Grosse-Hagenbrock, E. Sterzer, K. Volz, W. Stolz, J. Sundermeyer, *New MOVPE Precursor Molecules for Highly Efficient Casting of Nitrogen into III/V-Semiconductor Materials*, Materialforschungstag Mittelhessen, Marburg **2015**.

S. E. Pulz, K. Schlechter, W. Schorn, J. Sundermeyer, *New MOCVD Precursors with Application in the Synthesis of Group III/V-Semiconductor Compounds*, Tagung des GRK 1782, Hofheim **2015**.

S. E. Pulz, W. Schorn, K. Schlechter, E. Sterzer, W. Stolz, K. Volz, J. Sundermeyer, *Alternative Precursor Molecules Applicable in MOVPE Processes for the Efficient Casting of Nitrogen into III/V Semiconductors*, Begutachtung des GRK 1782, Marburg **2016**.

S. E. Pulz, W. Schorn, J. Sundermeyer, *Group 13 MOVPE Precursors Comprising Hydrazine Units in their Backbone*, Wöhler-Tagung, Berlin **2016**.

S. E. Pulz, W. Schorn, K. Schlechter, J. Sundermeyer, *Group 13 Complexes Comprising Hydrazine Units in their Ligand Backbone as Potential MOVPE Precursors*, EuCOMC, Amsterdam **2017**.

S. E. Pulz, F. Schröder, M. Wende, A. Bernhardt, J. Sundermeyer, *Volatile Triazenido Compounds for the Application in ALD and MOVPE Processes*, Materialforschungstag Mittelhessen, Marburg **2018**.

Vortragsbeiträge

S. E. Pulz, *Flüchtige, stickstoffreiche Präkursoren für die Anwendung in MOCVD- und ALD-Prozessen*, Vortrag im Rahmen des anorganisch-chemischen Doktorandenkolloquiums des Fachbereichs Chemie, **08.01.2018**, Marburg.

WEITERE VERÖFFENTLICHUNGEN

Posterbeiträge

H. Schumann, S. E. Pulz, W. Schorn, J. Sundermeyer, *Volatile Cobalt and Ruthenium Complexes Containing Hydrazine Units in their Backbone*, Materialforschungstag Mittelhessen, Gießen **2017**.

H. Schumann, S. E. Pulz, K. Schlechter, L. H. Finger, A. Venker, J. Sundermeyer, *Volatile Homoleptic Guanidinato Ligand Complexes Incorporating two Hydrazine Units in their Backbone*, ICOMC Florenz, **2018**.

Publikationen

E. Sterzer, A. Beyer, L. Nattermann, W. Schorn, K. Schlechter, S. E. Pulz, J. Sundermeyer, W. Stolz, K. Volz, *Novel nitrogen/gallium precursor [Ga(bdma)H₂] for MOVPE*, *J. Cryst. Growth* **2016**, 454, 173-179.

G. Thiele, L. Vondung, C. Donsbach, S. E. Pulz, S. Dehnen, *Organic Cation and Complex Cation-Stabilized (Poly-)Selenides, [Cation]_x(Se)_y: Diversity in Structures and Properties*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2684-2700.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

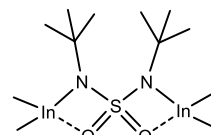
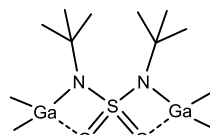
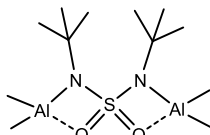
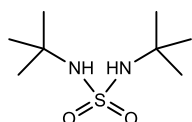
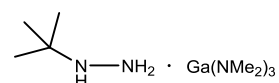
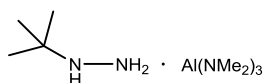
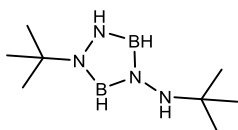
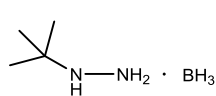
Abb.	Abbildung
ALD	<i>engl.</i> atomic layer deposition, atomares Schichtenwachstum
AK	Arbeitskreis
Ar	aromatischer Substituent
bdma	<i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)acetamidinat
bdmf	<i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)formamidinat
bdmg	<i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)- <i>N''</i> -dimethylguanidinat
Bn	Benzyl, -CH ₂ -C ₆ H ₅
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl, -C ₄ H ₉
<i>s</i> Bu	<i>sec</i> -Butyl, -C ₄ H ₉
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C ₄ H ₉
ca.	circa, etwa
CAS	<i>engl.</i> chemical abstracts service
CVD	<i>engl.</i> chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung
COD	Cyclooctadien, C ₈ H ₁₂
Cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, C ₅ Me ₅
Cp ^{Me}	Methylcyclopentadienyl, C ₅ H ₄ Me
Cy	Cyclohexan, C ₆ H ₁₂ oder Cyclohexyl, -C ₆ H ₁₁
δ	chemische Verschiebung
datg	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> - <i>N''</i> -trimethylguanidinat
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
Dipp	Di- <i>iso</i> -propylphenyl, -C ₆ H ₃ (CH(CH ₃) ₂) ₂
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBAA	Di- <i>tert</i> -butylaminoarsan, (<i>t</i> Bu) ₂ AsNH ₂
DTBH	Di- <i>tert</i> -butylhydrazin, (<i>t</i> Bu)HNNH(<i>t</i> Bu)
EI	<i>engl.</i> electron impact ionization, Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, -C ₂ H ₅
<i>et al.</i>	<i>et alius/ alia</i> bzw. <i>et alii/ aliae</i> , und andere
ESI	<i>engl.</i> electrospray ionization, Elektrosprayionisation
eq	<i>engl.</i> equivalents, Äquivalente
exc.	<i>engl.</i> excess, Überschuss oder überschüssiges
Fa.	Firma
FV	Feinvakuum
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm

GB	Glovebox
h	Stunde
hmds	Hexamethyldisilazanid, -N(SiMe ₃) ₂
HR-MS	<i>engl.</i> high resolution mass spectrometry, hochaufgelöste Massenspektrometrie
HSAB Prinzip	<i>engl.</i> hard and soft acids and bases, Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen
Hz	Hertz, s ⁻¹
I	Kernspinquantenzahl
IR	Infrarot
K	Kelvin
L	monoanionischer N-Donor-Ligand
LAA	Lithiumtetrakisdimethylamidoaluminat, Li[Al(NMe ₂) ₄]
LCD	<i>engl.</i> liquid crystal display, Flüssigkristallanzeige
LIFDI	<i>engl.</i> liquid injection field desorption ionization, flüssig-injizierte Felddesorptionsionisierung
Me	Methyl, -CH ₃
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
M	Mega
mL	Milliliter
MOCVD	<i>engl.</i> metal organic chemical vapour deposition metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
MOVPE	<i>engl.</i> metal organic vapour phase epitaxy metallorganische Gasphasenepitaxie
MS	Massenspektrometrie
[M]	koordinativ abgesättigtes Metallzentrum
NAA	Natriumtetrakisdimethylamidoaluminat, Na[Al(NMe ₂) ₄]
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
Nu	Nukleophil
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, -CH(CH ₃) ₂
<i>n</i> Pr	<i>n</i> Propyl, -C ₃ H ₇
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm	<i>engl.</i> parts per million Einheit der chemischen Verschiebung der Kernspinresonanzspektroskopie
Py	Pyridin, C ₅ H ₅ N
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
<i>p</i> Ts	<i>para</i> -Tosyl, <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂
PVD	<i>engl.</i> physical vapour deposition, Physikalische Gasphasenabscheidung
R	Organischer Substituent
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur

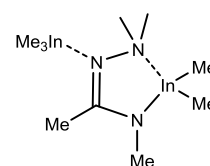
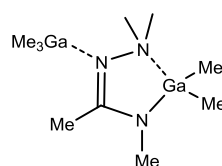
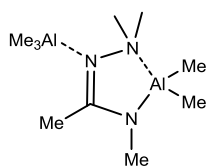
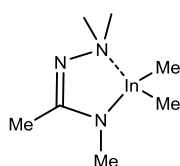
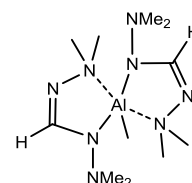
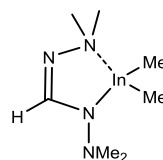
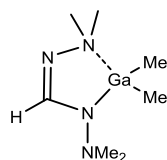
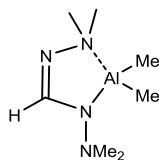
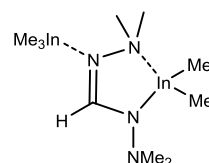
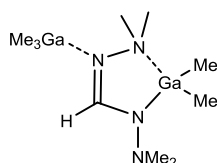
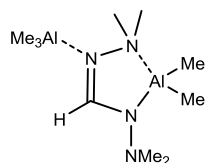
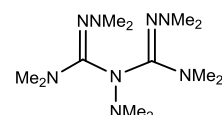
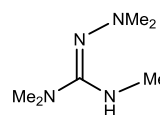
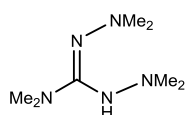
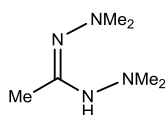
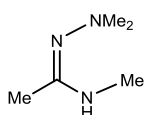
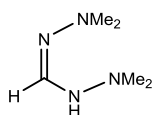
s.	siehe
SDMH	symmetrisches Dimethylhydrazin, 1,2-Dimethylhydrazin
SDTA	<i>engl.</i> simultaneous thermogravimetric analysis simultan gemessener Wärmefluss
sog.	sogenannter, sogenannte, sogenanntes
TBA	<i>tert</i> -Butylarsin, $t\text{BuAsH}_2$
TBH	<i>tert</i> -Butylhydrazin, $(t\text{Bu})\text{HNNH}_2$
TBP	<i>tert</i> -Butylphosphin, $t\text{BuPH}_2$
T_D	<i>engl.</i> decomposition temperature, Zersetzungstemperatur
TFA	Trifluoressigsäure, F_3CCOOH
tfsi	Bis(trifluoromethan)sulfonimid, $-\text{N}(\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2)_2$
TGA	<i>engl.</i> thermogravimetric analysis, thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
THT	Tetrahydrothiophen, $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$
T_M	<i>engl.</i> melting temperature, Schmelztemperatur
T_{MA}	Temperatur der maximalen Abbaugeschwindigkeit
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl, $-\text{SiMe}_3$
u.a.	unter anderem
u.v.m	und viele mehr
UDMH	unsymmetrisches Dimethylhydrazin, 1,1-Dimethylhydrazin
vgl.	vergleiche
w%	Gewichtsprozent
WZMW	Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften
X	anorganischer Substituent
XRD	<i>engl.</i> X-ray diffraction, Einkristallstrukturanalyse
z.B.	zum Beispiel

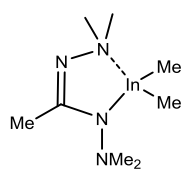
VERBINDUNGSVERZEICHNIS

Kapitel 1: Verbindungen auf Basis von *tert*-Butylhydrazin

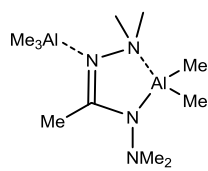


Kapitel 2: Triel-Komplexe auf Basis von Amidinat- und Guanidinat-Liganden

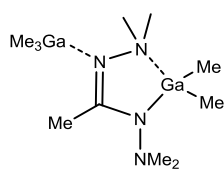




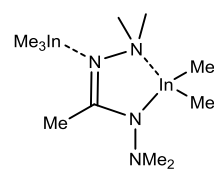
26



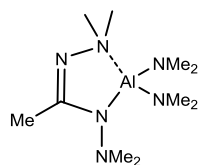
27



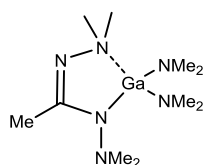
28



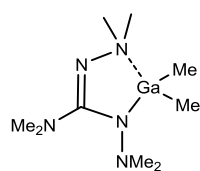
29



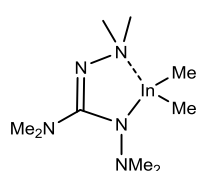
30



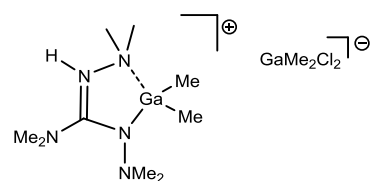
31



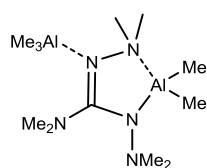
32



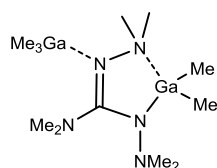
33



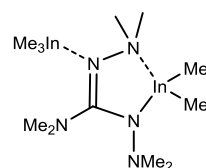
34



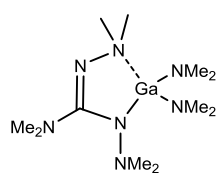
35



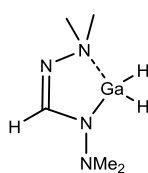
36



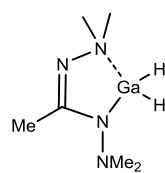
37



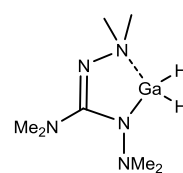
38



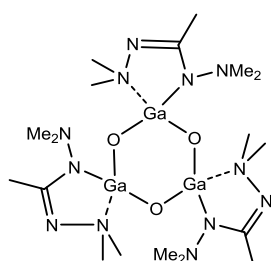
39



40

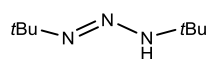


41

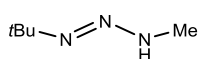


42

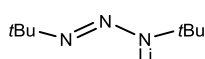
Kapitel 3: Verbindungen auf Basis von Triazenido-Liganden



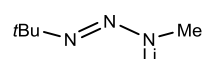
43



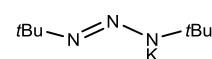
44



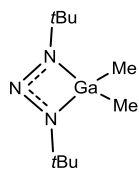
45



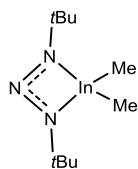
46



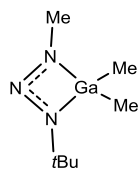
47



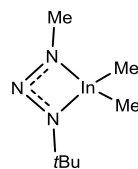
48



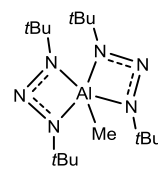
49



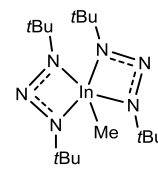
50



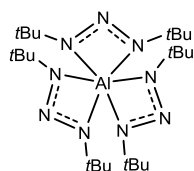
51



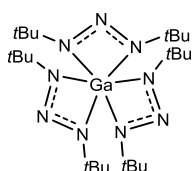
52



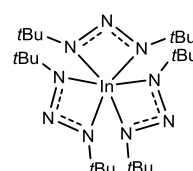
53



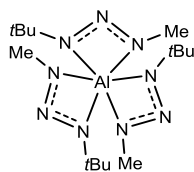
54



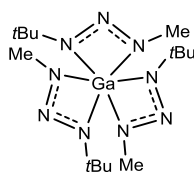
55



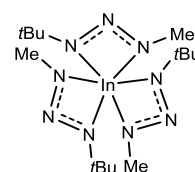
56



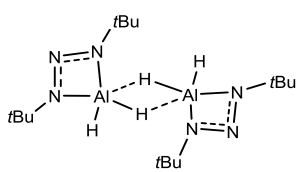
57



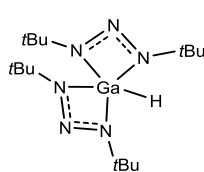
58



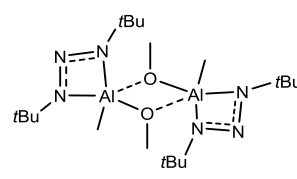
59



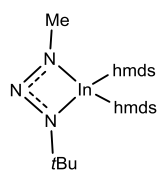
60



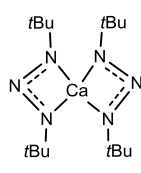
61



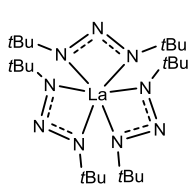
62



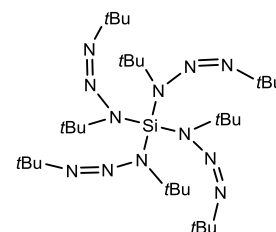
63



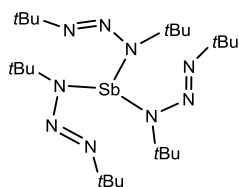
64



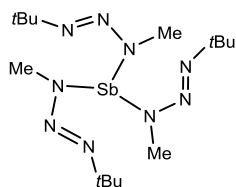
65



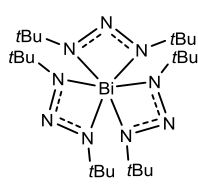
66



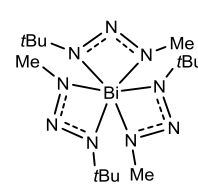
67



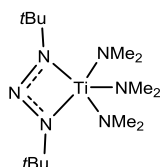
68



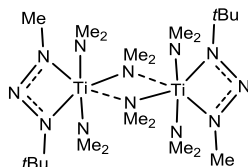
69



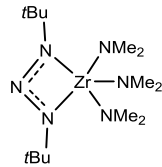
70



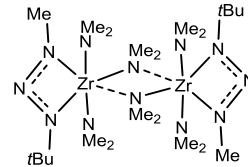
71



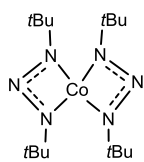
72



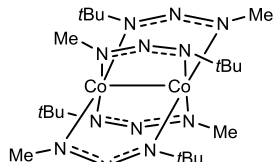
73



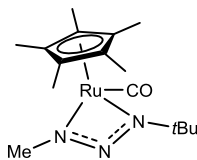
74



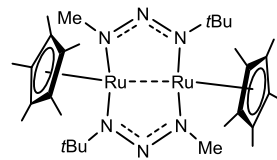
75



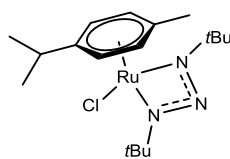
76



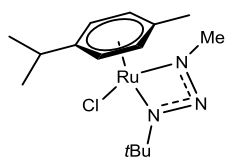
77



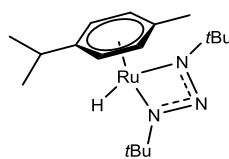
78



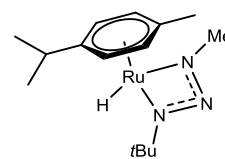
79



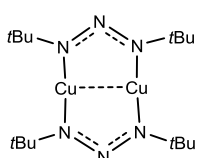
80



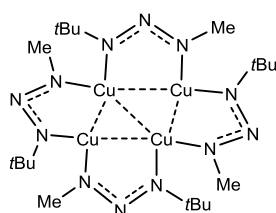
81



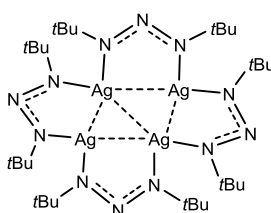
82



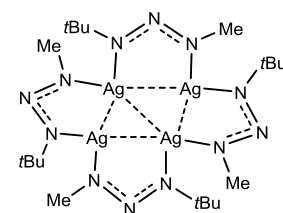
83



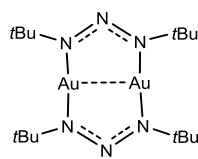
84



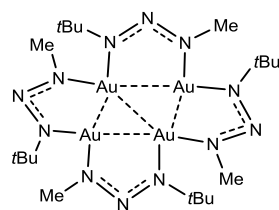
85



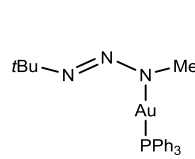
86



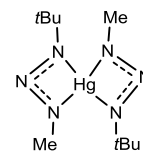
87



88



89



90

Kapitel 4: Wolfram(VI)-oxo-alkoxide und Wolfram(VI)-amide

$[\text{WO}(\text{O}i\text{Pr})_4]$	$[\text{WO}(\text{OsBu})_4]$	$[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$	$[\text{W}(\text{OsBu})_6]$
91	92	93	94
$[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})_2]$	$[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})_{0.5}]_2]$	$[\text{W}(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{NH}_2t\text{Bu})]$	$[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$
95	96	97	98

Kapitel 5: Aluminate als Transferreagenzien

$\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$	$\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$	$\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_3]$
99	100	101	102	103
	$\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}t\text{Bu}_2]$	$\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$	$\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$	
	104	105	106	
$\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})_2]$		$\text{Na}[\text{H}_2\text{Al}(\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---})_2]$		
107		108		

Kapitel 6: Alternative Syntheserouten zu TBP und TBA

	$t\text{BuPH}_2$	$t\text{BuAsH}_2$	
	109	110	
$[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$	$[t\text{BuPCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$	$\text{As}(\text{OPh})_3$	$t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$
111	112	113	114

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG	1
1.1	Vergleich von MOCVD- und ALD-Verfahren	4
1.2	Anforderungen an Präkursoren	7
1.3	Etablierte Präkursoren	9
1.3.1	Präkursorklassen	10
1.3.2	<i>Single-Source</i> Präkursoren	12
1.3.3	Gruppe 13/15 Präkursoren	13
1.3.4	Präkursoren der Refraktärmetalle - Ti, Zr, Ta, W	16
1.3.5	Cobalt- und Ruthenium-basierte Präkursoren	17
1.3.5	Präkursoren der Münzmetalle - Cu, Ag, Au	19
II.	ZIELSETZUNG	21
III.	DISKUSSION	23
1	Verbindungen auf Basis von <i>tert</i>-Butylhydrazin	23
1.1	<i>Tert</i> -Butylhydrazin, das Addukt mit BH ₃ und sein Kondensationsprodukt	25
1.1.1	Dehydrohalogenierung von <i>tert</i> -Butylhydrazin Hydrochlorid	25
1.1.2	Beschreibung von [BH ₃ (<i>t</i> BuNHNH ₂)] (BH ₃ · TBH, 1)	26
1.1.3	Beschreibung des 1,2,4-Triazaborolidins [<i>t</i> Bu(N ₃ B ₂ H ₃)NH/ <i>t</i> Bu] (2)	29
1.1.4	Thermogravimetrischer Vergleich von [TBH · BH ₃] 1 und [<i>t</i> Bu(N ₃ B ₂ H ₃)NH/ <i>t</i> Bu] (2)	31
1.1.5	Synthese von [TBH · Al(NMe ₂) ₃] 3 und [TBH · Ga(NMe ₂) ₃] 4	32
1.2	Di- <i>tert</i> -butylhydrazin und Di- <i>tert</i> -butylsulfodiamid	34
1.2.1	Versuche zur Synthese von Di- <i>tert</i> -butylhydrazin	34
1.2.2	Umsetzung von 1,1-Di- <i>tert</i> -butylsulfodiamid (5) mit MMe ₃ (M = Al, Ga, In)	37
1.3	Zusammenfassung	39
2	Triel-Komplexe auf Basis von Amidinato- und Guanidinato-Liganden	41
2.1	<i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)formamidin (Hbdmf, 9)	44
2.1.1	Optimierte Darstellung von Hbdmf 9	44
2.1.2	Versuche zu einer alternativen Syntheseroute für Hbdmf 9	47
2.2	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N'</i> -methylacetamidin (Hdama, 10) und <i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)acetamidin (Hbdma, 11)	48
2.3	<i>N,N'</i> -Bis(dimethylamino)- <i>N''</i> -dimethylguanidin (Hbdmg, 12)	49
2.4	<i>N</i> -Dimethylamino- <i>N',N''</i> -trimethylguanidin (Hdatg, 13)	53
2.5	Triel-Komplexe auf Basis von <i>N</i> -Amino-Amidinat- und Guanidinat-Liganden	56
2.6	Triel-Komplexe auf Basis von Hbdmf 9	57
2.6.1	Beschreibung der Verbindungen [MMe ₃ {M(bdmf)Me ₂ }] (M = Al 15 , Ga 16 , In 17)	59
2.6.2	Beschreibung der Verbindungen [M(bdmf)Me ₂] (M = Al 18 , Ga 19 , In 20)	62
2.6.3	Beschreibung der Molekülstruktur von [Al(bdmf)Me ₂][Al(bdmf) ₂ Me]	64

2.7 Triel-Komplexe auf Basis von Hdama	10	65	
2.7.1 Beschreibung der Verbindung [In(dama)Me ₂]	22	65	
2.7.2 Beschreibung der Verbindungen [MMe ₃ {M(dama)Me ₂ }] (M = Al	23, Ga 24, In 25)	66	
2.8 Triel-Komplexe auf Basis von Hbdma	11	69	
2.8.1 Beschreibung der Verbindungen [MMe ₃ {M(bdma)Me ₂ }] (M = Al	27, Ga 28, In 29)	69	
2.8.2 Beschreibung der Verbindungen [M(bdma)(NMe ₂) ₂] (M = Al	30, Ga 31)	73	
2.9 Triel-Komplexe auf Basis von Hbdmg	12	74	
2.9.1 Beschreibung der Verbindungen [M(bdmg)Me ₂] (M = Ga	32, In 33)	74	
2.9.2 Beschreibung der Verbindung [Ga(Hbdmg)Me ₂][GaMe ₂ Cl ₂]	34	76	
2.9.3 Beschreibung der Verbindungen [MMe ₃ {M(bdmg)Me ₂ }] (M = Al	35, Ga 36, In 37)	78	
2.9.4 Beschreibung der Verbindung [Ga(bdmg)(NMe ₂) ₂]	38	81	
2.10 Vergleich verschiedener Komplexe mit Amidinat- und Guanidinat-Liganden		82	
2.10.1 Beschreibung der Verbindungen [Ga(L)H ₂] (L = bdmf	39, bdma 40, bdmg 41)	82	
2.10.2 Vergleich der Komplexe [In(L)Me ₂] (L = bdmf	20, dama 22, bdma 26, bdmg 33)	87	
2.10.3 Vergleich der Komplexe [InMe ₃ {In(L)Me ₂ }] (L = bdmf	17, dama 25, bdma 29, bdmg 37)	89	
2.11 Zusammenfassung		91	
3 Verbindungen auf Basis N,N'-dialkylsubstituierter Triazenido-Liganden		93	
3.1 Beschreibung von <i>tert</i> -Butylazid		95	
3.2 N,N'-Dialkylierte Triazene und die entsprechenden Lithium-Verbindungen		98	
3.2.1 Synthese und Beschreibung von H(dbt)	43	98	
3.2.2 Beschreibung der Verbindungen [Li(dbt)]	45, [Li(mbt)]	46 und [K(dbt)]	47
3.2.2		99	
3.3 Triazenido-Verbindungen mit ausgewählten Elementen der Triele		104	
3.3.1 Aluminium-Komplexe auf Basis N,N'-dialkylierter Triazenido-Liganden		106	
3.3.2 Gallium-Komplexe auf Basis N,N'-dialkylierter Triazenido-Liganden		114	
3.3.3 Indium-Komplexe auf Basis N,N'-dialkylierter Triazenido-Liganden		118	
3.3.4 Vergleich der Verbindungen [In(dbt)Me ₂]	49, [In(dbt) ₂ Me]	53 und [In(dbt) ₃]	56
3.3.4		123	
3.3.5 Beschreibung der Verbindungen [Al(dbt)H ₂] ₂	60 und [Ga(dbt) ₂ H]	61	124
3.3.5		124	
3.3.6 Zusammenfassung: Übersicht der Triel-Komplexe auf Basis N,N'-dialkylierter Triazenido-Liganden		127	
3.3.6		127	
3.4 Synthese von Triazenido-Verbindungen über die Eliminierung von Hhmds		129	
3.5 Triazenido-Verbindungen mit Elementen der Tetrele und Pnictogene		131	
3.5.1 Synthese von [Si(dbt) ₄]	66	132	
3.5.1		132	
3.5.2 Synthese von [Sb(dbt) ₃]	67 und [Sb(mbt) ₃]	68	133
3.5.2		133	
3.5.3 Synthese von [Bi(dbt) ₃]	69 und [Bi(mbt) ₃]	70	136
3.5.3		136	
3.6 Triazenido-Verbindungen von Titan und Zirkonium		138	
3.6.1 Heteroleptische N,N'-Dialkyltriazenido-Komplexe des Titans		139	
3.6.1		139	
3.6.2 Heteroleptische N,N'-Dialkyltriazenido-Komplexe des Zirkoniums		140	
3.6.2		140	
3.7 Triazenido-Verbindungen des Cobalts		141	
3.8 Triazenido-Verbindungen des Rutheniums		147	
3.8.1 Vergleich thermischer Eigenschaften der Ruthenium-Triazenido-Komplexe	77-82	153	
3.8.1		153	
3.9 Triazenido-Verbindungen der Münzmetalle – Cu, Ag, Au		155	

3.9.1 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Kupfers	156
3.9.2 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Silbers	160
3.9.3 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Golds	164
3.10 Triazenido-Verbindungen des Platins, des Quecksilbers und des Cers	169
3.10.1 Umsetzungen von [Li(dbt)] 45 und [Li(mbt)] 46 mit [PtCl ₂ (NH ₃) ₂]	169
3.10.2 Beschreibung der Verbindung [Hg(mbt) ₂] 90	170
3.10.3 Triazenido-Verbindungen des Cers	172
3.12 Zusammenfassung	173
4 Wolfram(VI)-oxo-alkoxide und Wolfram(VI)-imido-amide	175
4.1 Elektrochromie	175
4.2 Synthese von Wolfram(VI)-oxo-alkoxiden des Typs [W(O)(OR) ₄]	177
4.2.1 Umsetzungen von WOCl ₄ mit NaOR und ROH in Methylcyclohexan (mit R = <i>i</i> Pr, <i>s</i> Bu)	179
4.2.2 Synthese von [W(N <i>t</i> Bu) ₂ (NH <i>t</i> Bu) ₂] (93)	181
4.2.3 Versuche zur Synthese von [W(O)(N <i>t</i> Bu)(NH <i>t</i> Bu) ₂]	183
4.2.4 Umsetzungen von [W(N <i>t</i> Bu) ₂ (NH <i>t</i> Bu) ₂] (93) mit ROH (mit R = <i>i</i> Pr, <i>s</i> Bu)	185
4.2.5 Synthese von [W(O)(OR) ₄] über die Ammoniak-Route (mit R = <i>i</i> Pr, <i>s</i> Bu)	189
4.2.6 Qualitativer Vergleich verschiedener Chargen von [W(O)(OR) ₄] (mit R = <i>i</i> Pr, <i>s</i> Bu)	191
4.3 Wolfram(VI)-imido-amide des Typs [W(NR) ₂ (NR' ₂) ₂]	197
4.3.1 Abscheidung von Wolframnitrid	197
4.3.2 Synthese von [W(N <i>t</i> Bu) ₂ (NMe ₂) ₂] (98)	197
4.3.3 Entwicklung einer neuen Synthese von [W(N <i>t</i> Bu) ₂ (NMe ₂) ₂] (98)	198
4.4 Zusammenfassung	199
5 Aluminate als Transferreagenzien	201
5.1 Dialkylamido-aluminate – Transfer von Dialkylamidogruppen	203
5.1.1 Synthese von Li[Al(NMe ₂) ₄] (99) und Na[Al(NMe ₂) ₄] (100)	204
5.1.2 Synthese von Li[Al(NEt ₂) ₄] (101), Na[Al(NEt ₂) ₄] (102) und Li[AlH(NEt ₂) ₃] (103)	208
5.1.3 Versuch der Synthese von Na[Al(N <i>t</i> Pr) ₂] ₄]	211
5.1.4 Übertragung von Dimethylamidogruppen auf Elementchloride der Gruppen 13, 14, 15	213
5.1.5 Übertragung von Dimethylamidogruppen auf Refraktärmetallechloride	215
5.1.6 Zusammenfassung	221
5.2 Dihydrido-dialkyl- und Tetraalkyl-aluminate – Transfer von Alkylgruppen	223
5.2.1 Beschreibung der Verbindung Li[AlH ₂ <i>t</i> Bu ₂] (104)	224
5.2.2 Beschreibung der Verbindung Li[Al <i>t</i> Bu ₄] (105)	225
5.2.3 Versuch der Synthese von Na[Al <i>t</i> Bu ₄] und Li[Ga <i>t</i> Bu ₄]	228
5.2.4 Versuch der Synthese von Li[Al <i>t</i> Bu ₄] und Li[AlPh ₄]	231
5.2.5 Synthese von Li[Al(CH ₂ SiMe ₃) ₄] (106)	232
5.2.6 Transferreaktionen ausgehend von Li[Al <i>t</i> Bu ₄] (105)	233
5.3 Reaktion von AlCl ₃ mit den verschiedenartig substituierten Aluminaten	235
5.4 Dihydrido-dialkoxy-aluminate – Transfer von Hydridgruppen	239
5.4.1 Beschreibung von Na[AlH ₂ (OR) ₂] mit R = C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉ 107 , C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉ 108	241

6 Alternative Syntheserouten zu <i>tert</i>-Butylphosphin und <i>tert</i>-Butylarsin	245
6.1 Einführung von <i>tert</i> -Butylgruppen	247
6.1.1 Übertragung einer <i>tert</i> -Butylgruppe als formales Kation	247
6.1.2 Übertragung einer <i>tert</i> -Butylgruppe als formales Anion auf Phosphor	252
6.1.3 Übertragung einer <i>tert</i> -Butylgruppe als formales Anion auf Arsen	254
6.2 Hydridübertragungsreaktionen zu TBP 109 und TBA 110	256
6.2.1 Hydridübertragungsreaktionen zu TBP 109	256
6.2.2 Hydridübertragungsreaktion zu TBA 110	259
6.2.3 Eintopfsynthese zu TBP 109	260
6.3 Untersuchungen zu alternativen Reaktionsmedien	261
6.3.1 Exkurs: Ionische Flüssigkeiten und niedrigschmelzende Salzschnmelzen	261
6.3.2 Untersuchungen zu Reaktionen in Schmelzen	262
6.4 Zusammenfassung	264
IV. ZUSAMMENFASSUNG	265
V. SUMMARY	279
VI. EXPERIMENTELLER TEIL	293
1 Allgemeine Arbeitsvorschriften, Lösungsmittel und Reagenzien	293
2 Analytische Methoden	294
2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	294
2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	295
2.3 Elementaranalytik (CHN(S))	295
2.4 Massenspektrometrie (MS-Spektrometrie)	296
2.5 Kristallstrukturanalyse (XRD)	296
2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)	297
2.7 Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA/SDTA)	297
2.8 Optische Schmelzpunktbestimmungen	298
3 Durchführung der Synthesen	299
VII. LITERATURVERZEICHNIS	399
VIII. ANHANG	419
Kristallographischer Anhang	427

I. EINLEITUNG

Beschichten als industrielles Fertigungsverfahren dient zur Modifikation von chemischen, physikalischen oder elektronischen Eigenschaften verschiedener Substrate, um bestimmte Anforderungen zu erfüllen. Zur Einteilung der Vielzahl an unterschiedlichen Beschichtungsverfahren kann der Aggregatzustand des Ausgangsstoffs herangezogen werden, wobei die vier Kategorien der gasförmigen, flüssigen, gelösten und festen Ausgangsverbindung unterschieden werden.^[1] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Allgemeinen mit der Synthese von Ausgangsverbindungen, den sogenannten Präkursoren, welche gasförmig eingesetzt werden.

Der Prozess der Gasphasenabscheidung als Oberflächenbeschichtungs- bzw. Oberflächenveredlungsverfahren kann wiederum in zwei Techniken unterteilt werden, wobei zwischen CVD (*engl.* chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung) und PVD (*engl.* physical vapour deposition, physikalische Gasphasenabscheidung) unterschieden wird.^[1,2] Im Allgemeinen werden durch PVD- und CVD-Prozesse verschiedene Elemente oder Verbindungen in Form dünner, einheitlicher Schichten auf einem Substrat aus der Gasphase abgeschieden. Beide unterscheiden sich dadurch, wie der Präkursor in die Gasphase gebracht wird.^[2]

Bei PVD-Prozessen erfolgt die Überführung des Präkursors in die Gasphase im Allgemeinen durch physikalische Verfahren. Die vakuumbasierten Prozesse verlaufen entweder durch sogenanntes Sputtern¹ oder Dampfphasenabscheidungen². Sie weisen im Allgemeinen den Vorteil auf, dass hohe Abscheidungsraten realisiert werden können. Jedoch führen diese Prozesse oftmals zur Ausbildung anisotroper Strukturen. Gleichzeitig sind sie kostenintensiv und mit hohem Energieaufwand verbunden, wobei unter anderem die Bereitstellung des Vakuums eine große Schwierigkeit darstellt. Durch die Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung werden gegenüber den physikalischen Prozessen deutlich gleichmäßigere Schichten erreicht. Zum Vergleich sind in Abbildung E1 die Aspektverhältnisse abgeschiedener Schichten im Bezug auf die unterschiedlichen Prozessführungen gezeigt. Im Allgemeinen führen PVD-Prozesse zu geringeren Oberflächenkonformitäten, wodurch das Erreichen von hohen Aspektverhältnissen nicht möglich ist. Hingegen realisieren CVD- bzw. ALD-Prozesse die Abscheidung von gleichmäßigen Schichten, was mit hohen Aspektverhältnissen einhergeht.

¹ Sputtern beschreibt die Kathodenzerstäubung, wobei das induzierte Plasma aus hochenergetischen Teilchen, zumeist Edelgasionen, besteht. Diese werden durch Anlegen einer Spannung zum Target hin beschleunigt und schlagen aus diesem Metallatome heraus, welche sich wiederum auf dem Substrat abscheiden und dort dünne Schichten ausbilden.

² Zu den Verfahren der Dampfphasenabscheidungen gehören beispielsweise Laserstrahl-, Elektronenstrahl- oder Lichtbogenverdampfen.

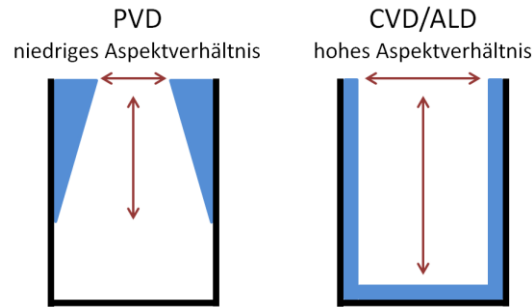
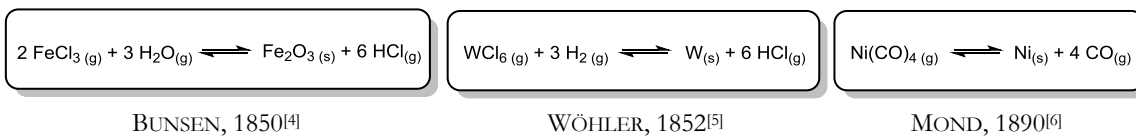


Abbildung E1: Vergleich der abgeschiedenen Schichten (blau) mithilfe von PVD- und CVD- bzw. ALD-Verfahren mit entsprechendem Aspektverhältnis (rot), der Literatur angelehnt.^[3]

Alle CVD-Prozesse gehen von gasförmigen, reaktiven Präkursormolekülen aus, welche über eine chemische Reaktion eine feste Komponente abscheiden. Der Begriff der chemischen Gasphasenabscheidung wurde seit den 1960er Jahren verwendet und gewinnt als industrieller Prozess aufgrund der Belangen der Gesellschaft im heutigen Zeitalter der Mikroelektronik zunehmend an Bedeutung.

Die **historische Entwicklung** dieses Verfahrens beginnt jedoch vermutlich mit der Entdeckung BUNSENS im Jahr 1850, welcher die Bildung roter Kristalle von Eisenoxid ausgehend von gasförmigem Eisenchlorid und Wasserdampf beschrieb.^[4] Lediglich zwei Jahre später berichtete WÖHLER von der Abscheidung von elementarem Wolfram ausgehend von gasförmigem WCl_6 und Wasserstoff.^[5] Es folgte der bekannte MOND-Prozess im Jahr 1890, bei welchem sich hochreines Nickel aus Nickeltetracarbonyl abscheidet.^[6] Diese Entdeckungen gelten beispielhaft für die Entwicklung von chemischen Transportreaktionen bzw. den heute angewandten industriellen CVD-Prozesstechniken (Schema E1).^[2]



Schema E1: Auswahl einiger historisch bedeutsamer Reaktionen im Rahmen von chemischen Gasphasenabscheidungen.

Die heute eingesetzten CVD-Verfahren werden wiederum in folgenden Varianten unterteilt:^[2,7]

- ALD (*engl.* atomic layer deposition, atomares Schichtwachstum),
- MOCVD (*engl.* metal organic CVD, metallorganische CVD),
- MOVPE (*engl.* metal organic vapour phase epitaxy, metallorganische Gasphasenepitaxie)
- APCVD (*engl.* atmospheric pressure CVD, Atmosphärendruck CVD),
- LPCVD (*engl.* low pressure CVD, Niedrigdruck CVD),
- PECVD (*engl.* plasma enhanced CVD, plasmainduzierte CVD),
- PACVD (*engl.* photo assistent CVD, photoinduzierte CVD).

Neben diesen Varianten in sich können die verschiedenen Verfahren zudem untereinander kombiniert werden. Beispielsweise kann ein PACVD-Prozess auch ausgehend von metallorganischen Präkursoren durchgeführt werden. Dies ermöglicht für jedes System bzw. jede mögliche Dünnschicht die Ausarbeitung eines Prozesses, welcher den bestmöglichen Präkursor und die am besten geeignete Aktivierungsmethode umfasst.^[8] Da die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen potentielle Präkursoren für ALD- oder MOCVD-Verfahren darstellen, erfolgt eine detaillierte Unterscheidung dieser beiden Prozesse in Unterkapitel 1.1, während die anderen Methoden lediglich kurz erläutert werden sollen.

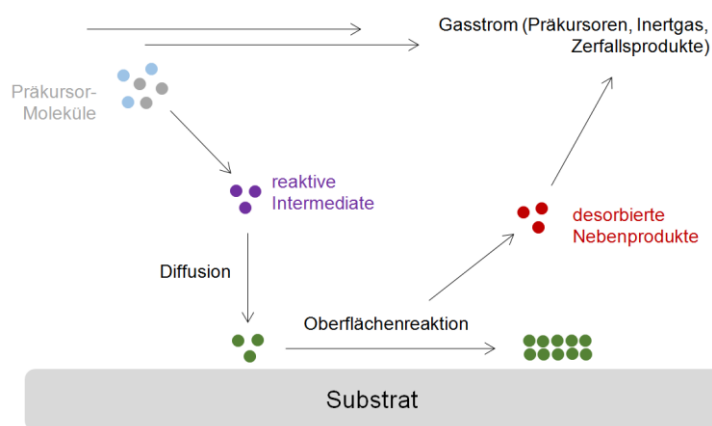
Bei APCVD- und LPCVD-Verfahren handelt es sich um thermische Verfahren, wobei bei erstem die Abscheidung unter Normaldruck, bei zweitem unter erniedrigtem Druck erfolgt. In beiden Fällen kann die jeweilige Prozesstemperatur an das System angepasst werden. Die Dünnschichten scheiden sich bei niedrigem Druck deutlich oberflächengetreuer mit einem hohen Aspektverhältnis ab (vgl. Abbildung E1), die Abscheidungsrate ist jedoch vergleichsweise gering.^[2,9]

Die Aktivierung der Präkursoren bei PECVD- und PACVD-Verfahren erfolgt mithilfe eines Plasmas bzw. durch elektromagnetische Strahlung. Dies weist gegenüber thermischen Verfahren den Vorteil auf, dass die Temperaturen vergleichsweise niedrig gehalten werden können.^[10,11] Vor allem für temperaturinstabile Substrate sind diese Verfahren besonders gut geeignet. Bei dem PACVD-Prozess werden die zur Reaktion bestimmten Gasmoleküle im Plasma dissoziiert, das heißt in Radikale gespalten, und reagieren bei niedrigen Temperaturen zur gewünschten Dünnschicht weiter. Der Nachteil des PACVD-Verfahrens liegt jedoch in derart niedrigen Abscheidungsrate, dass es mit einem hohen Kostenfaktor verbunden ist. Beim PECVD-Verfahren werden hingegen hohe Abscheidungsrate realisiert, jedoch ist es aufgrund der Komplexität von Thermodynamik und Kinetik des Prozesses schwierig, Prozesse anzupassen oder zu optimieren. Zudem kann es durch die sehr niedrigen Temperaturen zur Verunreinigung der Schichten durch nicht abreagierte Edukte kommen. Das am meisten untersuchte System im Rahmen des PECVD-Verfahrens ist die Abscheidung von Silizium ausgehend von Monosilan, wobei der Mechanismus des Zersetzungsprozesses bislang nicht detailliert aufgeklärt oder verstanden wurde.^[7,8,10-12]

1.1 Vergleich von MOCVD- und ALD-Verfahren

Das MOCVD-Verfahren, welches im Hinblick auf ein einkristallines, gitterangepasstes Schichtwachstum auch als MOVPE-Verfahren bezeichnet wird, beschreibt das Ersetzen von klassischen³ Ausgangsmaterialien durch metallorganische Präkursoren. Dazu zählen jedoch nicht nur die „rein metallorganischen“ Verbindungen, mit einer direkten Metall-Kohlenstoff-Bindung, sondern auch verschiedenste Komplexverbindungen mit beispielsweise *N*-Donor- oder *O*-Donor-Liganden.^[2] Diese Präkursoren weisen in der Regel den Vorteil auf, dass sie niedrige Sublimations- oder Siedetemperaturen besitzen und die Prozesse unter milden Bedingungen durchgeführt werden können. Der Unterschied von MOCVD- und ALD-Verfahren, welche beide von metallorganischen Verbindungen ausgehen, liegt in der jeweiligen Prozessführung. Das MOCVD-Verfahren stellt ein kontinuierliches und der ALD-Prozess ein zyklisches Abscheidungsverfahren dar.^[7,13,14] Auf beide Verfahren wird im Folgenden im Detail eingegangen.

Beim MOCVD-Verfahren werden geeignete Präkursormoleküle mithilfe eines Trägergases in den Reaktor eingebracht, wobei sich durch die Bedingungen im Reaktor reaktive Intermediate bilden. Diese diffundieren zur Oberfläche des erhitzten Substrats und infolge einer Oberflächenreaktion scheidet sich das Produkt in Form gleichmäßiger, epitaktischer Schichten ab (Schema E2).

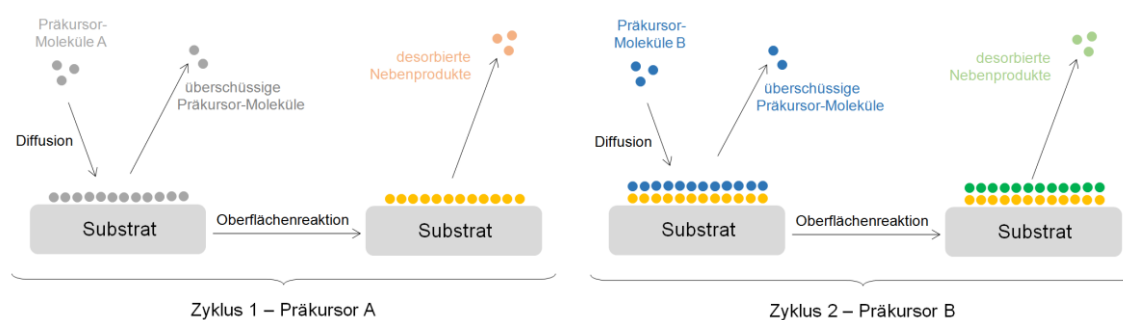


Schema E2: Verlauf eines MOCVD-Verfahrens, der Literatur angelehnt.^[2]

³ Bei den klassischen Präkursoren handelt es sich beispielsweise um Elementhalogenide. Auf unterschiedliche Präkursorklassen wird in Unterkapitel 1.3 näher eingegangen.

Neben dem gewünschten epitaktischen Schichtwachstum kann es aufgrund verschiedener Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auch zur Inselbildung und folglich zu Stufen innerhalb der Schicht kommen. Dadurch leidet die Oberflächenkonformität der Dünnschicht und es wird von einer sogenannten Inhomogenität der Beschichtung gesprochen. Nebenprodukte desorbieren in der Regel und werden mithilfe des Trägergases aus dem Reaktor transportiert. Im MOCVD-Verfahren können sowohl Einkomponentenpräkursoren als auch mehrere im Reaktor nebeneinander vorliegende Präkursoren verwendet werden. Im Rahmen der Beschreibung verschiedener etablierter Präkursoren (Kapitel 1.3) wird auch auf Einkomponentenpräkursoren näher eingegangen.

Das ALD-Verfahren beruht hingegen auf einem stufenweisen Prozess, bei welchem in der Regel zwei unterschiedliche Präkursoren in aufeinander folgenden Zyklen in den Reaktor gebracht werden. Typischerweise findet ein ALD-Prozess in zwei Zyklen mit insgesamt vier Schritten statt, wobei zunächst Präkursor A in den Reaktor geführt wird und zur Substratoberfläche diffundiert. Dort angekommen chemisorbiert der Präkursor als Monolage über eine selbstlimitierende Oberflächenreaktion, während überschüssige Präkursormoleküle und flüchtige Nebenprodukte aus dem Reaktor entfernt werden. Im zweiten Zyklus erfolgt wiederum die Diffusion des zweiten Präkursors B, gefolgt von der Chemisorption einer Monolage als zweite selbstlimitierende Oberflächenreaktion, bevor überschüssige Präkursormoleküle und desorbierte Nebenprodukte wiederum aus dem Reaktor entfernt werden (Schema E3).^[7,13–16] Bei diesem Prozess muss sichergestellt werden, dass die Komponenten nicht nebeneinander vorliegen, da es sonst zu einer unkontrollierbaren Reaktion der Präkursormoleküle untereinander kommen kann.



Schema E3: Übersicht eines ALD-Verfahrens mit zwei unterschiedlichen Präkursoren, in Anlehnung an RITALA und NIINISTÖ.^[14]

Bei der Gegenüberstellung einiger verfahrenstechnischer Merkmale beider Prozessführungen in Tabelle E1 werden die Unterschiede der MOCVD- bzw. ALD-Prozessführung nochmals verdeutlicht.

Der Hauptunterschied liegt darin, dass im Fall des MOCVD-Prozesses Präkursoren im Reaktor gemeinsam vorliegen und miteinander reagieren, was in der Regel zur kontinuierlichen Abscheidung führt. Hingegen werden die Präkursormoleküle im ALD-Prozess in Zyklen in den Reaktor gebracht und zersetzen sich in einer selbstlimitierenden Oberflächenreaktion, was zu einem lagenweisen Schichtwachstum führt. Während die Schichtdicke im MOCVD-Prozess variabel ist und unter anderem von der Durchflussrate abhängt, ist die Schichtdicke im ALD-Verfahren abhängig von der Anzahl der durchgeführten Zyklen. Die Wachstumsinitiation lässt sich im MOCVD-Prozess als Keimwachstum und im ALD-Verfahren als ein kontinuierliches Schichtwachstum beschreiben. Beim Vergleich der Qualität der abgeschiedenen Dünnschicht weist das ALD-Verfahren den Vorteil einer besseren Homogenität auf, jedoch ist dieses Verfahren im Hinblick auf die Durchführung auch deutlich aufwendiger.

Tabelle E1: Gegenüberstellung verfahrenstechnischer Merkmale zur Unterscheidung des MOCVD- und des ALD-Verfahrens.^[2,14]

	MOCVD	ALD
Präkursoren	liegen im Reaktor gemeinsam vor	werden zyklisch in den Reaktor gebracht
Zersetzungsreaktion	Präkursorenreaktion	selbstlimitierende Oberflächenreaktion
Wachstumsmodus	kontinuierliche Abscheidung	stufenweise, Lage für Lage
Schichtdicke	variabel	Monolagenniveau, abhängig von Zyklen
Wachstumsinitiation	Keimwachstum	kontinuierliche Schicht

In beiden Prozessen werden in der Regel Trägergase eingesetzt, durch welche die Präkursoren in den Reaktor eingebracht werden. Dabei ist die Wahl des entsprechenden Trägergases von besonderem Interesse, da dieses nicht nur als inertes Beförderungsmittel, sondern auch als Reaktivgas eingesetzt werden kann. Neben den Edelgasen als reine Trägergase gilt Ammoniak als Stickstoffquelle, aber auch elementarer Stickstoff als gängiges Träger- bzw. Reaktivgas. Auch elementarer Wasserstoff kann als Reaktivgas für Reduktionsreaktionen eingesetzt werden, während mithilfe von Sauerstoff und Ozon oxidische Spezies gebildet werden können. Im Hinblick auf sulfidische Spezies gilt Schwefelwasserstoff als gängiges Reaktivgas, während halogenhaltige Gase aufgrund der hohen korrodierenden Wirkung in der Regel vermieden, aber dennoch in einigen Prozessen eingesetzt werden.^[15,17,18] Auf andere Reaktivgase wie beispielsweise Phosphin und Arsin wird in Kapitel 1.3.1 bei der Betrachtung von Hydriden als Präkursorklasse näher eingegangen.

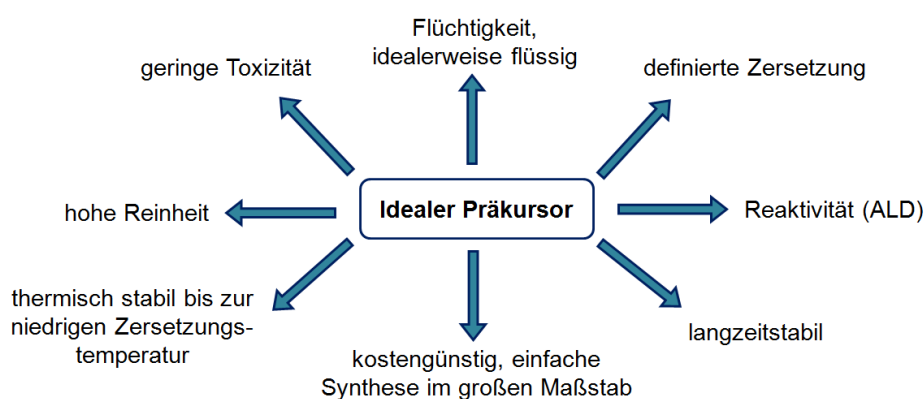
1.2 Anforderungen an Präkursoren

Alle potentiellen Präkursoren müssen gewisse Anforderungen erfüllen, damit sie in CVD-Prozessen eingesetzt werden können. Das Präkursordesign gilt als essentiell für die Entwicklung und Optimierung von ALD- und CVD-Verfahren, da letztendlich die Schichtqualität von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Präkursors abhängt.

Bei allen Beschichtungsverfahren aus der Gasphase steht eine ausreichende Flüchtigkeit des Präkursors im Vordergrund. So sollte ein Präkursor gasförmig vorliegen oder leicht in die Gasphase übergehen. Bei flüssigen Präkursoren kann der Gasstrom durch eine gleichmäßige Verdampfungsrate gut gesteuert werden. Hingegen hängt die Sublimationsrate bei festen Präkursoren stark von ihrer Oberflächenbeschaffenheit, beispielsweise der Partikelgröße, ab. Dies macht das Arbeiten mit festen, sublimierbaren Präkursoren deutlich anspruchsvoller.

Grundsätzlich ist es wichtig, dass der Übergang der Präkursoren in die Gasphase ohne Zersetzungsprozesse stattfindet, was wiederum mit einer gewissen thermischen Stabilität über ein bestimmtes Temperaturfenster⁴ einhergeht. Die thermische Stabilität eines Präkursors stellt eine kritische Größe dar, da eine Balance gefunden werden muss zwischen thermisch stabil genug, um im Reaktor zur Oberfläche zu diffundieren und gleichzeitiger, ausreichender Reaktivität, um sich auf der erhitzten Oberfläche zu zersetzen.

Die vollständige Zersetzung eines Präkursors sollte bei einer möglichst exakt definierten Temperatur stattfinden und sich nicht über einen weiten Temperaturbereich strecken. Beim MOCVD-Verfahren sollte die Zersetzung möglichst nicht derart schnell erfolgen, dass es zur ungünstigen Inselbildung kommt. Im ALD-Prozess hingegen sollte ein Präkursor derart schnell reagieren, dass eine vollständige Chemisorption einer Monolage realisiert wird.^[15,18–20]

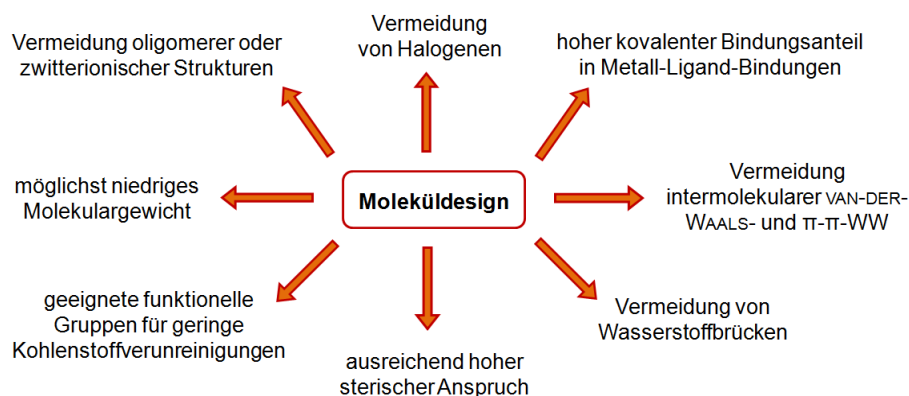


Schema E4: Übersicht verschiedener Eigenschaften eines idealen Präkursors für CVD- und ALD-Verfahren.

⁴ Temperaturfenster beschreibt die ausreichende Temperaturdifferenz zwischen Verdampfungs- und Zersetzungstemperatur und somit die thermische Stabilität über einen bestimmten Temperaturbereich in einem gewissen Zeitraum.

Gasförmige Nebenprodukte ermöglichen die einfache Abfuhr aus dem Reaktor, was relevant für die Vermeidung von Kontaminationen der Schichten ist. Aufgrund dessen sollte die Ausgangsverbindung eine möglichst hohe, zielgerichtete und anwendungsbezogene Reinheit^{5[21]} aufweisen. Zudem sind eine geringe Toxizität zur besseren Handhabung und eine gewisse Langzeitstabilität zur besseren Lagerung wichtig. Eine Synthese im großen Maßstab über eine ökonomisch und ökologisch geeignete Route gilt als weitere Anforderung.^[15,18–20]

Eine Vielzahl der genannten Eigenschaften können durch ein bestimmtes Moleküldesign gesteuert werden. Im Hinblick auf metallorganische Präkursoren ist das Design der eingesetzten Liganden von zentraler Bedeutung, da diese maßgeblich zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie zu den Zerfallswegen der Komplexe beitragen. In Schema E5 ist eine Übersicht einiger Kriterien gezeigt, welche beim Design von Molekülen bzw. Liganden berücksichtigt werden sollten.



Schema E5: Moleküldesign, welches zur Darstellung von potentiellen Präkursoren berücksichtigt werden sollte.

Vor allem die Flüchtigkeit einer Verbindung lässt sich durch eine geringe Molmasse⁶ und das Vermeiden von intermolekularen, attraktiven Wechselwirkungen steuern. Die Verringerung dieser Wechselwirkungen geht außerdem mit niedrigen Schmelz- und Sublimationstemperaturen einher. Eine Art von attraktiven Interaktionen sind VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, weswegen langkettige Alkylsubstituenten vermieden werden sollten. Zudem sollten π - π -Wechselwirkungen durch aromatische Einheiten verhindert werden. Durch Vermeiden von NH- oder OH-Gruppen können Wasserstoffbrückenbindungen umgangen werden.

⁵ Die Reinheit richtet sich nach der jeweiligen Dünnschicht und der entsprechenden Endanwendung. Beispielsweise wird TBA für 13/15-Halbleiternmaterialien von der DOCKWEILER AG mit einem Reinheitsgrad von 99.9999% E.G. spezifiziert.

⁶ Die Beziehung zwischen Molmasse und Dampfdruck wird durch die KNUDSEN-Gleichung zum Ausdruck gebracht. Diese sagt aus, dass der Dampfdruck umgekehrt proportional zu der Quadratwurzel der Molmasse ist. Jedoch ist diese Gleichung nur innerhalb einer Stoffklasse anwendbar, d.h. wenn vergleichbare intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen.^[15]

Die Flüchtigkeit einer Verbindung wird zudem maßgeblich durch die Ausbildung oligomerer oder polymerer Strukturen beeinflusst. Dies kann einerseits durch einen ausreichenden sterischen Anspruch der Liganden, andererseits durch starke σ -Donor-Liganden und unter Umständen auch π -Donor-Liganden zum Herabsetzen der LEWIS-Acidität des Metallzentrums umgangen werden.

Ein weiteres Kriterium, das zur Verringerung von Schmelzpunkten beiträgt, stellt die Molekülsymmetrie dar. Eine niedrige Molekülsymmetrie führt in der Regel zu einer geringeren Gitterenergie im Festkörper, was zu einer gehemmten Kristallisation führen kann. Durch eine zusätzliche Beweglichkeit von funktionellen Gruppen werden entropische Effekte in der Schmelze begünstigt.^[15,18–20]

Auf den Einsatz von Halogensubstituenten im Ligandenrückgrat oder gar metallgebundenen Halogenido-Liganden sollte aufgrund der Bildung korrosiver Nebenprodukte, insbesondere HX, verzichtet werden. Diese setzen die Schichtqualität herab und führen zu Störstellen in der Dünnschicht. Außerdem kann es zur Reaktorkorrosion kommen.

Die Bildung von unerwünschten Kohlenstoffverunreinigungen sollte verhindert werden, da diese zu einer Verschlechterung der Schichtqualität führen. Dies kann unter anderem durch die Abwesenheit direkter Metall-Kohlenstoff-Bindungen oder den Einsatz bestimmter funktioneller Gruppen vermieden werden. Dabei sind beispielsweise *tert*-Butyl-Gruppen im Vergleich zu Methyl-Gruppen trotz des erhöhten Kohlenstoffanteils im Ligandenrückgrat von Vorteil, da diese aufgrund der Möglichkeit der β -H-Eliminierung die bessere Abgangsgruppe darstellen (Schema E6, links).^[4] Andere funktionelle Gruppen hingegen, welche zwar keine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, diese aber in unerwünschten Zerfallswegen bilden, gelten demnach als schlechte Abgangsgruppen (Schema E6, rechts).



Schema E6: Gewünschte Abbaureaktion einer β -H-Eliminierung am Beispiel einer *tert*-butylsubstituierten Metallverbindung (links), unerwünschte Abbaureaktion unter Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung am Beispiel von $[Ta(NEt_2)_5]$ (rechts).^[4,22]

1.3 Etablierte Präkursoren

Bevor auf die Abscheidung von Gruppe 13/15 Verbindungen sowie etablierte Präkursoren der Refraktärmetalle, Cobalt, Ruthenium und der Münzmetalle eingegangen wird, werden im folgenden Unterkapitel einige Präkursorklassen mit ausgewählten Beispielen kurz erläutert.

Aufgrund der Vielfalt an flüchtigen Präkursoren mit einer Vielzahl an Elementen für die Abscheidung reiner Metalle und beispielsweise nitridischen, oxidischen oder sulfidischen Metallverbindungen werden lediglich ausgewählte Beispiele diskutiert.

1.3.1 Präkursorklassen

Die **reinen Metalle** als Präkursorklasse eignen sich im Hinblick auf die Reinheit der Phasen am besten, da keine Verunreinigungen ins System gebracht werden. Beispielsweise wurde die Direktnitridierung für Trielemente beschrieben, wobei elementares Gallium mit Ammoniak bei 1050 °C als Galliumnitrid abgeschieden wird. Jedoch kann die Homogenität der Schichten bei diesen hohen Temperaturen nicht gewährleistet werden, was das industrielle Problem dieser Präkursorklasse repräsentiert. Der Grund liegt in der unglücklichen Kombination sehr hoher Siedetemperaturen der reinen Metalle bei einhergehender geringer Flüchtigkeit und dem häufig thermisch metastabilem Zielmaterial. Dennoch wurde von Systemen reiner Metalle mit vergleichsweise niedrigen Siedetemperaturen berichtet, beispielsweise bei der Abscheidung von CdTe⁷ bei 950 °C oder der Herstellung von CIGS⁸ Solarzellen.^[23–25]

Auch der Einsatz rein **hydridosubstituierter Metall- bzw. Element-Verbindungen** sollte zu geringen Verunreinigungen führen. Bereits in den 1960er Jahren wurde von der Abscheidung von elementarem Aluminium ausgehend von Alan berichtet.^[2] Im Laufe des letzten Jahrhunderts zeigte sich jedoch, dass aufgrund verschiedener Problematiken der Gruppe 13/15-Hydridospezies, welche in Tabelle E2 zusammengefasst sind, alternative Präkursoren favorisiert werden.

Im Allgemeinen lassen sich hydridische Spezies in drei unterschiedliche Gruppen einteilen, wobei die Elemente der 1. und 2. Gruppe salzartige Verbindungen⁹ bilden, während hydridische Übergangsmetall-Spezies oft in Form von nicht-stöchiometrischen Einlagerungsverbindungen vorliegen. Aufgrund dessen ist die Flüchtigkeit einer Vielzahl von hydridischen Spezies nicht gewährleistet. Kovalente Hydride liegen mit den Elementen der Gruppen 13 bis 17 vor, jedoch fällt die Stabilität in der Gruppe mit steigender Atommasse, was sich auf den stärker ionischen Bindungscharakter zurückführen lässt. Dadurch wird die reduktive Eliminierung von Wasserstoff unter Abspaltung des Elements begünstigt.^[4,26,27]

⁷ Der Prozess wurde unter dem Namen CVE (*engl.* combination of vapours of elements) veröffentlicht.^[23]

⁸ Der Begriff CIGS beschreibt die Kombination der Elemente Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel/Selen. CIGS Solarzellen weisen eine direkte Bandlücke auf.

⁹ Die einzige Ausnahme bildet in diesem Fall Beryllium bzw. BeH₂ als sogenanntes „Beryllan“, welches im Festkörper als Polymer vorliegt.^[4]

Tabelle E2: Übersicht der Problematiken von Gruppe 13/15-Hydriden.

Gruppe 13/15 Hydrid	Problematik
Boran	explosiv
Alan	nicht-flüchtiges Polymer oder durch O-, N- oder C- Donoren depolymerisiert
Galan	Zersetzung unterhalb $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder durch zusätzliche Donoren stabilisiert
Indan	bildet kovalentes Netzwerk, aber nicht stabil unter Normalbedingungen
Ammoniak	etabliertes Träger- bzw. Reaktivgas mit schwacher Zersetzungseffizienz
Hydrazin	giftige Flüssigkeit, wasserfrei explosiv (Disproportionierung)
Phosphin	pyrophores Gas mit vergleichsweise hoher Zersetzungstemperatur
Arsin	sehr giftiges Gas mit vergleichsweise hoher Zersetzungstemperatur
Stibin	sehr giftiges Gas, welches bei Raumtemperatur langsam zerfällt
Bismutan	sehr instabile Verbindung, zerfällt unter Normalbedingungen sofort zu Bi und H_2

Als eines der ersten **Metallalkyle** für die Abscheidung von reinem Aluminium wurde in den 1950er Jahren $t\text{Bu}_3\text{Al}$ diskutiert.^[2] Mittlerweile gelten als etablierte Präkursoren beispielsweise die Trimethyl-Verbindungen der Trierle oder späte Übergangsmetallalkyle wie beispielsweise ZnMe_2 , ZnEt_2 , $\text{Zn}t\text{Bu}_2$, CdMe_2 oder HgMe_2 . Diese werden oftmals durch sauerstoffhaltige Donoren oder alternativ mit elementarem Sauerstoff oder Wasserdampf zu oxidischen Spezies umgesetzt. Die alkylsubstituierten Metall-Verbindungen von frühen Übergangsmetallen sind in der Regel nicht stabil genug um in CVD-Prozessen eingesetzt zu werden.^[7,28–32]

Für die gezielte Abscheidung einer carbidischen Spezies wurde beispielsweise $[\text{Cr}(\text{CH}_2(t\text{Bu})_3)_4]$ bei 250 bis $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt. Chromcarbid ist aufgrund des guten Widerstands und der hohen Korrosionsbeständigkeit von Interesse. Aufgrund der hohen Reaktivität des Präkursors kam es jedoch teilweise zu Sauerstoffverunreinigungen.^[33,34]

Im Allgemeinen ergeben sich zwei signifikante Probleme bei dem Einsatz alkylsubstituierter Metall-Verbindungen. Diese liegen meist als pyrophore und oxidationsempfindliche Substanzen vor und die Darstellungsverfahren zu hochreinen Präkursoren sind besonders aufwendig. Generell gilt, dass Alkylsubstituenten, welche den Zerfallsweg der β -H-Eliminierung realisieren können (vgl. Schema E6), Kohlenstoffverunreinigungen minimieren. Dieser Zerfallsweg liefert $[\text{MH}]$ und das entsprechende Olefin, während beispielsweise methylsubstituierte Metall-Verbindungen über einen homolytischen Zerfall in Radikale gespalten werden.

Die **Metallhalogenide** weisen den Vorteil auf, dass sie in großen Mengen leicht zugänglich sind und dem Kriterium der thermischen Stabilität genügen. Von Nachteil ist jedoch einerseits die geringe Flüchtigkeit aufgrund von starken intermolekularen Metall-Halogen-Wechselwirkungen, wie es bei den frühen Übergangsmetallen zu beobachten ist. Andererseits kommt es bei den ausreichend flüchtigen Metallhalogenide, wie beispielsweise GaCl_3 , stets zu korrodierenden Nebenprodukten, welche die Schichtqualität negativ beeinflussen.^[7]

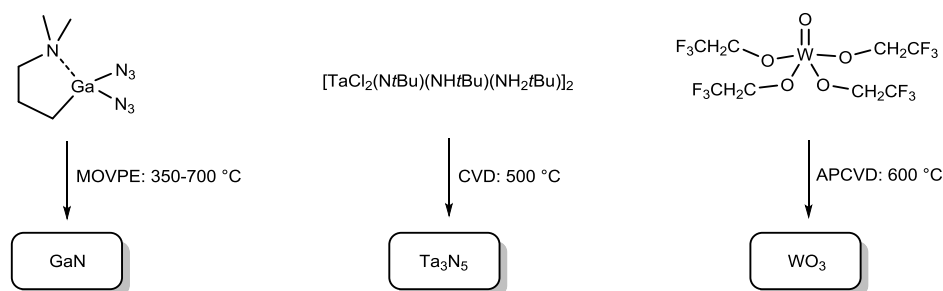
Homo- und heteroleptische Metallamide, vor allem die dimethylamidsubstituierten Verbindungen der Triaele, der Tetraele, der Pnictogene sowie der frühen Übergangsmetallen gelten als etablierte Präkursoren.^[28,35,36] Die Amide der Gruppe 13 und 15 sind leicht zugänglich und weisen eine hohe Flüchtigkeit auf, jedoch liegen die Amide mit Ausnahme von $B(NMe_2)_3$, $P(NMe_2)_3$ und $As(NMe_2)_3$ in Form von Feststoffen vor. Bei den frühen Übergangsmetallamiden liegt $[Ti(NMe_2)_4]$ als gelbe, destillierbare Flüssigkeit vor und zeigt großes Potential als Präkursor zur Abscheidung von oxidischen Dünnschichten, wie beispielsweise TiO_2 . Auch ausgehend der Amide von Zirkonium oder Tantal werden mit entsprechenden Reaktivgasen oxidische Schichten hergestellt. Auf etablierte Präkursoren der Refraktärmetalle wird in Unterkapitel 1.3.4 näher eingegangen. Darüber hinaus wurden entsprechende Silazanide verschiedener Elemente in der Literatur als Präkursoren eingesetzt, beispielsweise bei der Abscheidung von elementarem Bismut ausgehend von $Bi(hmds)_3$.^[37] Auch Silazanide von Übergangsmetallen wurden als Präkursoren beschrieben, wobei bei dieser Klasse in der Regel Siliziumverunreinigungen nicht umgangen bzw. ausgeschlossen werden können.^[38,39]

1.3.2 *Single-Source* Präkursoren

Der Begriff der sogenannten *Single-Source* Präkursoren beschreibt Verbindungen, welche alle Komponenten enthalten, aus denen die spätere Dünnschicht bestehen soll. Der Vorteil besteht also darin, dass lediglich eine Ausgangsverbindung in den Reaktor eingespeist werden muss und die Prozessparameter nur auf diese eine Komponente angepasst werden müssen, da lediglich ein thermo- bzw. photolytischer Schritt benötigt wird.

Als Nachteil gilt jedoch, dass die Stöchiometrie der aufgewachsenen Schicht nur schlecht über äußere Veränderungen wie beispielsweise Durchflusskonzentrationen oder die Molverhältnisse der miteinander reagierenden Komponenten gesteuert werden kann.

Als *Single-Source* Präkursoren wurden für die Abscheidung nitridischer Schichten in der Literatur beispielsweise Amide, Hydrazide, Azide aber auch Amidinat- und Guanidinat-Komplexe diskutiert.^[18,20,40,41] Für die Abscheidung von oxidhaltigen Dünnschichten dienen neben β -Diketonat- und β -Ketoiminat-Komplexen auch Alkoxide.^[18,20,42,43] Carbidische Dünnschichten können durch die Verwendung von alkylsubstituierten Metall-Verbindungen abgeschiedene werden, während für sulfidische Schichten beispielsweise Thiolate eingesetzt werden.^[18,20,44,45] In Schema E7 ist eine Auswahl literaturbekannter *Single-Source* Präkursoren gezeigt.



Schema E7: Auswahl einiger literaturbekannter Single-Source Präkursoren unter Angabe der entsprechenden Verfahren und Prozesstemperaturen.^[40–42]

Der Amidinat-Komplex $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ ¹⁰, welcher von SCHORN im Arbeitskreis SUNDERMEYER synthetisiert werden konnte, wurde in systematischen Studien als CVD-Präkursor für die Abscheidung von Gallium und Stickstoff untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass Stickstoff mit einer höheren Einbaueffizienz als bei 1,1-Dimethylhydrazin abgeschieden und auch Gallium in die Dünnschicht eingebaut wurde. Aufgrund dessen gilt diese Verbindung für verdünnt stickstoffhaltige III/V-Halbleitermaterialien als *Single-Source* Präkursor. Bei den Studien im Arbeitskreis VOLZ/STOLZ wurde $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ stets mit zusätzlichen Präkursoren kombiniert, worauf in Kapitel 2.10.1 näher eingegangen wird.^[46]

1.3.3 Gruppe 13/15 Präkursoren

Die kubische, diamantanaloge Modifikation von Bornitrid wird unter anderem für die Verstärkung von Bauteilen eingesetzt, wobei die Härte bis etwa 600 °C bestehen bleibt. Ebenso bietet die hexagonale, graphenartige Modifikation aufgrund der Temperaturfestigkeit und der chemischen Resistenz verschiedene Anwendungsgebiete. Die Abscheidung kann zum Beispiel durch Ammonolyse von Bortrichlorid erfolgen. Von besonderem Interesse ist die hexagonale Modifikation aufgrund der direkten Bandlücke als Gruppe 13/15-Halbleitermaterial.^[4,47]

Im Allgemeinen zeigen Gruppe 13/15 Halbleitermaterialien außergewöhnliche materialchemische, insbesondere interessante optoelektronische Eigenschaften und werden in verschiedensten Endanwendungen, beispielsweise Photovoltaikanlagen, LEDs oder Wetterradarsystemen eingesetzt. Vor allem die Elemente Aluminium, Gallium und Indium werden in Kombination mit Pnictogenelementen in Form ternärer oder quartärer, epitaktischer Schichten in verschiedenen Stöchiometrien, Modifikationen und Abwandlungen aus der Gasphase abgeschieden, wobei die gewünschten Eigenschaften der Dünnschicht gut gesteuert werden können.^[7,32,48–52]

¹⁰ Die Abkürzung bdma beschreibt ein von SCHORN entwickeltes Ligandensystem: *N,N'*-Bis(dimethylamino)-acetamidinat, wobei die Ligand- und verschiedene Komplex-Synthesen in Kapitel 2 beschrieben sind.

Insbesondere die Bandlücke bzw. Energielücke und die Gitterkonstanten des Halbleitermaterials können über gitterangepasstes, epitaktisches Schichtwachstum derart eingestellt werden, dass Hochleistungs-Solarzellen hergestellt werden können (Abbildung E2). Wirkungsgrade von bis zu 48% können durch diese sogenannten Mehrfachsolarzellen erreicht werden. Um diese Wirkungsgrade zu realisieren ist neben der Wahl der Bandlücke die Wahl der Gitterkonstanten für ein möglichst versetzungsfreies Aufwachsen der Dünnschichten essentiell.^[53]

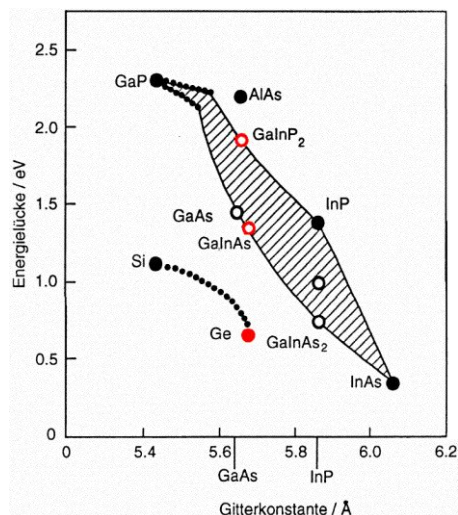


Abbildung E2: Beziehung zwischen Energielücke / eV und Gitterkonstante / Å von ausgewählten Halbleitern bzw. Halbleitermaterialien.^[53]

Im Hinblick auf Gruppe 13 Quellen werden meist hydridische und alkylsubstituierte Verbindungen eingesetzt, wobei auf beide Präkursorklassen bereits in Kapitel 1.3.1 eingegangen wurde. Diese Präkursoren weisen verschiedene Nachteile auf, zum Beispiel die aufwendige Handhabbarkeit aufgrund der pyrophoren Eigenschaft. Darüber hinaus führen die direkten Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu Kohlenstoffverunreinigungen und folglich zu einer verringerten Schichtqualität, weswegen stets nach geeigneten Alternativen gesucht wird.^[26,27,32,54] Wie bereits im Unterkapitel der *Single-Source* Präkursoren diskutiert, werden für die Abscheidung von Gruppe 13/15 Dünnschichten oft Amide, Hydrazide, Azide, Amidinat- und Guanidinat-Komplexe als Präkursoren diskutiert, wobei diese mit Gruppe 15 Präkursoren kombiniert werden. In Abbildung E3 sind ausgewählte literaturbekannte Gruppe 13 Präkursoren gezeigt.

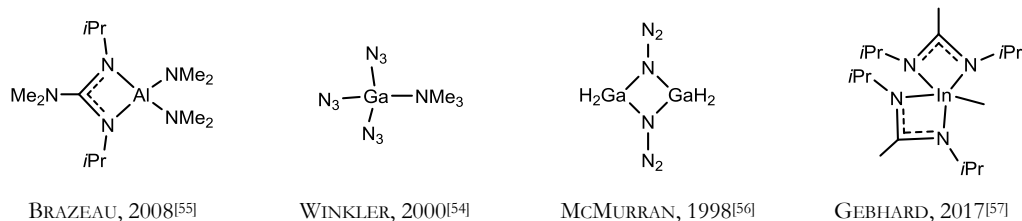


Abbildung E3: Ausgewählte, literaturbekannte, alternative Gruppe 13 Quellen, nach Zentralatom sortiert.

Ammoniak wird bis heute als Stickstoffquelle in Form eines Reaktivgases eingesetzt, was jedoch mit diversen Nachteilen verbunden ist. Neben der korrosiven Wirkung weist Ammoniak eine hohe Zersetzungstemperatur und damit einhergehend eine geringe Zersetzungseffizienz unterhalb von bestimmten Temperaturen auf. So stört der Einsatz von Ammoniak oftmals die Homogenität temperaturempfindlicher Schichten.^[31,32,34,50]

Als Alternative wurden Hydrazine untersucht, welche beim Vergleich verschiedener Bindungsdissoziationsenergien eine labile Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung¹¹ aufweisen.^[58,59] Im direkten Vergleich von Ammoniak und dem unsubstituierten Hydrazin zeigte sich, dass dieses bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden kann und jedes Molekül zudem die doppelte Menge an aktivem Stickstoff bereitstellt (Schema E8).^[34]



Schema E8: Vergleich der Bindungsenthalpien von Hydrazin und Ammoniak als Stickstoffquelle.^[34]

Aufgrund der Explosivität des wasserfreien unsubstituierten N_2H_4 wurden auch substituiertere Hydrazine untersucht, wobei die beiden dimethylsubstituierten Hydrazine¹² niedrige Zersetzungstemperaturen zeigten und deswegen vielfach eingesetzt wurden.^[51,60,61] Aufgrund der niedrigen Einbauraten werden jedoch hohe Flussraten benötigt, was zu kohlenstoffverunreinigten Schichten führte. Das Problem von methylsubstituierten Hydrazinen liegt also vermutlich in den stickstoffgebundenen Methylgruppen, da diese im Zerfallsprozess keine guten Abgangsgruppen darstellen. Dadurch wurde 1,1-Dimethylhydrazin als nicht praktikabel und ökonomisch wenig sinnvoll für den Einsatz in industriellen Fertigungen von optoelektronischen Geräten eingestuft.^[62]

Die niedrige Zersetzungstemperatur von *tert*-Butylhydrazin in Kombination mit deutlich reduzierten Kohlenstoffverunreinigungen rückte dieses Derivat in den Fokus verschiedenster Untersuchungen. Ein weiterer Vorteil ist neben einer geringeren Toxizität die extrem hohe Effizienz des *tert*-Butylhydrazins, da es im Vergleich zum 1,1-Dimethylhydrazin eine deutlich höhere Einbauraten unter gleichen Bedingungen zeigt.^[62–64] Die Vielseitigkeit der Einsatzmöglichkeiten des *tert*-Butylhydrazins wurde durch die Verwendung als Copräkursor in ALD-Verfahren bewiesen. Es diente als Reduktionsmittel für selbstlimitierende Kupfer-^[65] oder Silber-ALD^[66] bei niedrigen Temperaturen.

Die seit längerem bekannten Phosphor- und Arsenquellen stellen Phosphin und Arsin dar, die einfachsten Hydride dieser Elemente (vgl. Tabelle E2). Für die Anwendung in Gruppe 13/15 Multikomponenten-Schichten wurden bereits im Jahr 1986 *tert*-Butylphosphin und *iso*-Butylphosphin als neue, innovative Phosphorquellen für CVD-Prozesse beschrieben.^[26,52,67–69]

¹¹ $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2) = 277.1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3) = 351.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{H}) = 479.5 \text{ kJ/mol}$.^[58,59]

¹² 1,1-Dimethylhydrazin und 1,2-Dimethylhydrazin werden oft durch mit UDMH bzw. SDMh abgekürzt, wobei die Abkürzungen für unsymmetrisches bzw. symmetrisches Dimethylhydrazin stehen. Da beide Moleküle eine bestimmte Symmetrie aufweisen werden die Abkürzungen im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Beide weisen eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur als PH_3 auf.^[26,52,67–69] Auch die Anwendbarkeit von *tert*-Butylarsin mit einer deutlich niedrigeren Zersetzungstemperatur wurde beschrieben. Es wurden ähnliche oder bessere Schichtqualitäten als mit AsH_3 erreicht.^[51,52,70,71] Außerdem sind die beiden niedrigsiedenden Flüssigkeiten, *tert*-Butylphosphin und *tert*-Butylarsin, leichter handhabbar als die gasförmigen, hochgiftigen Präkursoren PH_3 bzw. AsH_3 und führen zu höheren Einbauraten, wodurch die Abfallmenge reduziert wird. Zudem wurde *tert*-Butylphosphin im Hinblick auf eine detaillierte Pyrolysereaktion oder unter theoretischen Gesichtspunkten untersucht, wobei die Zerfallswege von *tert*-Butylphosphin auf einer Siliziumoberfläche unter CVD-Bedingungen und die Adsorptionsmechanismen im Fokus standen.^[72,73]

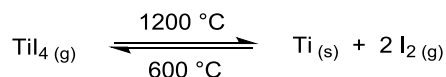
An der Philipps-Universität Marburg wurde Di-*tert*-butylaminoarsan (DTBAA) als alternative Gruppe 15 Quelle untersucht.^[74,75] Die Verbindung wurde erstmalig in einer Veröffentlichung im Jahr 1969 beschrieben.^[76] DTBAA kann ausgehend von $t\text{BuAsCl}_2$ und gasförmigem Ammoniak synthetisiert werden und wurde in MOCVD-Experimenten getestet. Dabei zeigte sich eine vierzimal höhere Stickstoff-Einbauraten des DTBAA im Vergleich zu 1,1-Dimethylhydrazin.

Bei der Abscheidung der höheren Homologen Antimon und Bismut werden die entsprechenden Trihydride SbH_3 und BiH_3 nicht eingesetzt, da ihre Stabilität unter Normalbedingungen nicht gegeben ist. In der Literatur wurden zur Abscheidung dieser Elemente zumeist alkyl- oder amidosubstituierte Verbindungen eingesetzt, beispielsweise SbMe_3 , $\text{Sb}i\text{Pr}_3$, BiMe_3 , $\text{Bi}i\text{Bu}_3$ oder $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{Bi}(\text{hmds})_3$.^[37,52,60] Aber auch Komplexe mit chelatisierenden σ -Donor-Liganden, beispielsweise Amidinat-Liganden, wurden als potentielle Präkursoren diskutiert.^[36]

1.3.4 Präkursoren der Refraktärmetalle - Ti, Zr, Ta, W

Verschiedene Konzepte zur Darstellung von Präkursoren der Refraktärmetalle¹³ wurden in der Literatur bereits verfolgt. Das VAN-ARKE-DE-BOER-Verfahren, eine Transportreaktion, wurde im Jahr 1924 entwickelt und zur Gewinnung und Reinigung von beispielsweise Titan, Zirkonium und Tantal eingesetzt (Schema E9).^[4,77] Heutzutage werden Refraktärmetallhalogenide als CVD-Quellen aufgrund der benötigten hohen Sublimations- und Zersetzungstemperaturen vermieden. ZrCl_4 liegt beispielsweise als schlecht sublimierbare, koordinationspolymere Verbindung vor und zersetzt sich erst ab Temperaturen von über 800 °C.

¹³ Unter Refraktärmetallen (lat. refractarius: widerspenstig) werden die unedlen Metalle der Gruppe 4: Ti, Zr, Hf, Gruppe 5: V, Nb, Ta und Gruppe 6: Cr, Mo, W verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit standen die Dimethylamido-Verbindungen von Ti, Zr und Ta wie auch Alkoxido-Verbindungen des Wolframs im Fokus. Deshalb wird lediglich auf etablierte Präkursoren dieser Elemente detaillierter eingegangen.



Schema E9: VAN-ARKELE-DE-BOER-Verfahren am Beispiel der Aufreinigung von Titan.^[77]

Bei diesen hohen Temperaturen kommt es ausgehend von Refraktärmetallhalogeniden im Rahmen von CVD-Prozessen zu Verunreinigungen, weswegen zunehmend Amido-, Imido- und Alkoxido-Verbindungen, aber auch β -Diketonate, Amidinate und Guanidinate untersucht wurden. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität der reinen Refraktärmetalle sowie der Endanwendung von beispielsweise TiO_2 oder HfO_2 in sogenannten *high-k materials* steht die direkte Abscheidung oxidischer Schichten im Zentrum des Interesses.^[78,79]

Auch die Abscheidung der reinen Metalle oder der Metallnitride wurde untersucht. Hierbei ist die Kontamination durch Sauerstoff problematisch. Zur Abscheidung der unterschiedlichen Refraktärmetallschichten werden in der Regel Präkursoren mit O-Donor- oder N-Donor-Liganden unter Einsatz entsprechender Copräkursoren verwendet.^[20,35,77,80] In Abbildung E4 sind ausgewählte Präkursoren von Titan, Zirkonium, Tantal und Wolfram gezeigt.

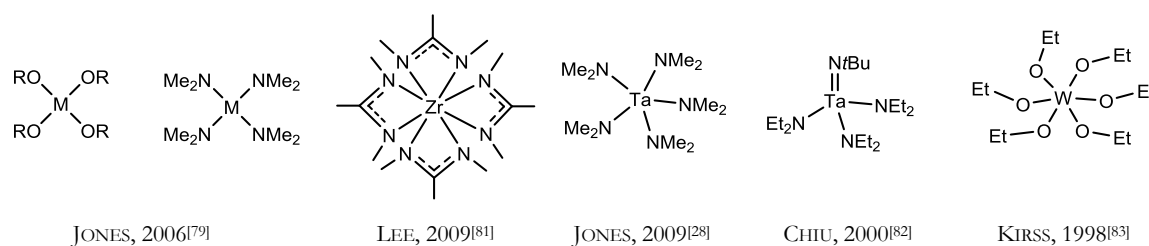


Abbildung E4: Ausgewählte, etablierte Präkursoren zur Erzeugung von Refraktärmetalloxiden oder -nitriden ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$).

1.3.5 Cobalt- und Ruthenium-basierte Präkursoren

Cobaltbasierte Dünnschichten von elementarem Cobalt, Cobaltnitrid und Cobaltoxid zeigen attraktive Eigenschaften beispielsweise für die Anwendung in sogenannten GMR-Geräten¹⁴ oder in Mikroelektroniktechnologien als Interkonnektoren, wobei die Abscheidung sowohl mittels PVD-, CVD- und ALD-Verfahren untersucht wurde.^[84–89] In folgender Abbildung E5 ist eine Übersicht ausgewählter, literaturbekannter Cobalt-Präkursoren gezeigt.

¹⁴ GMR (*engl.* giant magnetoresistance, Riesenmagnetwiderstand) beschreibt einen erhöhten elektrischen Widerstand, welcher als Folge einer oszillierenden Orientierung von Magnetisierungen beobachtet wird.

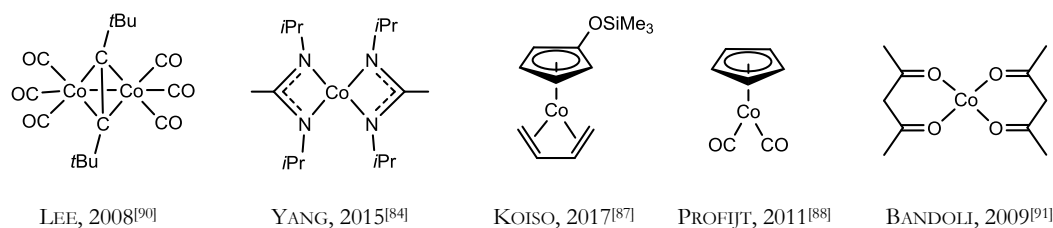


Abbildung E5: Ausgewählte, literaturbekannte Cobalt-Präkursoren.

In der Literatur wurden verschiedene Übersichtsarbeiten untersuchter Präkursoren veröffentlicht, wobei beispielsweise im Jahr 2013 sowohl homoleptische als auch heteroleptische Verbindungen mit Cobalt in verschiedenen Oxidationsstufen diskutiert wurden.^[92]

Darüber hinaus wurden mononukleare und dinukleare Cobalt-Komplexe als Präkursoren diskutiert. Höhernukleare Komplexe werden in der Regel durch Verringerung des sterischen Anspruchs der Liganden erhalten. Es konnten sowohl elementares Cobalt und Cobaltnitrid als homogene Schichten abhängig vom eingesetzten Reaktivgas abgeschieden werden.^[84,93]

Vor allem für feinste Interkonnektorstrukturen im Rahmen von Mikroelektronikanwendungen rückt die Abscheidung von elementarem Ruthenium aus der Gasphase in den Fokus. Die Abscheidung von oxidischen Rutheniumschichten spielt lediglich eine Rolle mit untergeordneter Priorität, da in der Regel die gleichen Ruthenium-Präkursoren unter Verwendung verschiedener Oxidationsmittel eingesetzt werden können. Als übergeordnetes Ziel lässt sich die Abscheidung bei niedrigen Temperaturen mit wenig Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen definieren. Hierfür werden oftmals Ru(0)-Verbindungen eingesetzt, bei welchen einfach dissoziierende Liganden vorliegen.^[94,95]

Die Einteilung von Ruthenium Präkursoren in verschiedene Kategorien kann derart erfolgen, dass zwischen Präkursoren mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen, wie beispielsweise $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Ru}(\text{Cp})_2$, und Komplexen mit O-Donor-Liganden oder N-Donor-Liganden unterschieden wird. Zu den beiden letzteren zählen Ruthenium- β -diketonate, Rutheniumamidinate und -guanidinate.^[94,96–100] Ausgewählte Präkursoren sind in Abbildung E6 gezeigt.

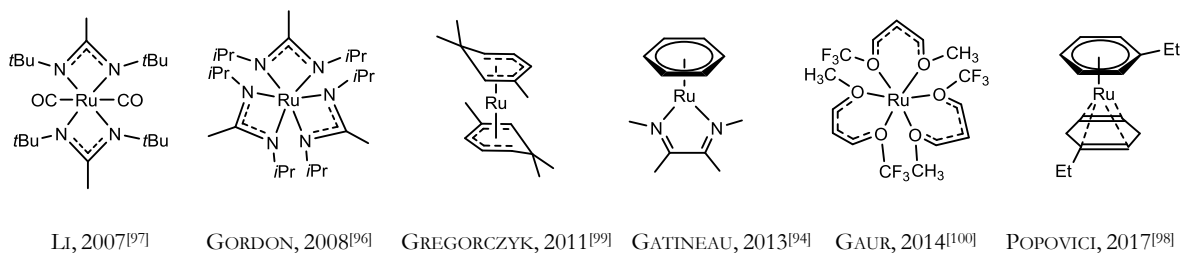


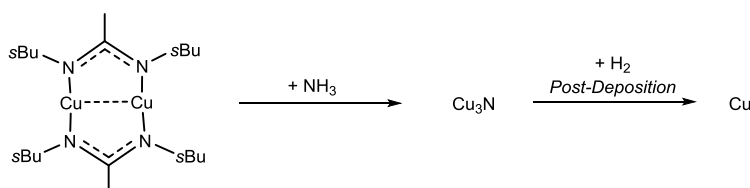
Abbildung E6: Ausgewählte, literaturbekannte Ruthenium-Präkursoren.

1.3.5 Präkursoren der Münzmetalle - Cu, Ag, Au

Die Abscheidung von elementaren Münzmetallen aus der Gasphase wurde aufgrund der Endanwendung als Interkonnektoren in der Mikroelektronik, beispielsweise in Mikroprozessoren, vielfach untersucht. Auch die Anwendung von spezifischen, plasmonischen Sensoren aus Gold-Dünnschichten wurde beschrieben, wobei Gold als hocheffizienter elektronischer und thermischer Leiter ohne Korrosionsneigung gilt.^[101–105]

Die Kombination flüchtiger Komplexe der späten Übergangsmetalle und einer ausreichenden thermischen Stabilität beim Verdampfungsprozess sowie die Zersetzung bei möglichst geringen Temperaturen stellt eine große Herausforderung dar. Zu hohe Zersetzungstemperaturen führen zu Fehlstellen in den häufig temperaturempfindlichen Schichten unter der Metallschicht und somit zur Verschlechterung der Effizienz in der Endanwendung.

Im Fall von Kupfer wurden beispielsweise dinukleare Acetamidinat-Komplexe diskutiert (Schema E10).^[103] Ausgehend von diesem Komplex kann mithilfe von Ammoniak bereits bei 160 °C Cu₃N abgeschieden werden, welches nach seiner Abscheidung (*Post-Deposition*) unter Zufuhr von elementarem Wasserstoff zu elementarem Kupfer reduziert wird.^[103,106]



Schema E10: Beispiel eines Kupfer-Acetamidinat-Komplexes, welcher mithilfe von Ammoniak zur Abscheidung von Cu₃N genutzt und durch anschließende Post-Deposition zu elementarem Kupfer reduziert wurde.^[103]

Abbildung E7 zeigt ausgewählte dinukleare Kupfer-Komplexe mit verschiedenen bicyclischen Amidinat-Liganden oder aber mononukleare β -Diketonat-Komplexe.^[102,106] Bei den Elementen Silber und Gold lag der Fokus auf verschiedenen O-, S-, P- oder N-Donor-Liganden, welche molekulare, mononukleare Komplexe realisieren.^[101,104,107,108]

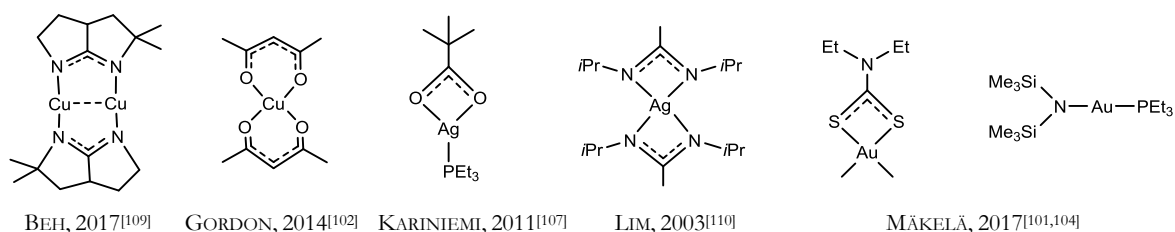


Abbildung E7: Auswahl literaturbekannter Präkursoren mit Münzmetallen für CVD-Prozesse.

II. ZIELSETZUNG

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit (Kapitel 1-3) war die Synthese neuartiger Präkursoren mit stickstoffreichen Ligandensystemen für die Anwendung in ALD- und CVD-Prozessen. Dabei sollten Präkursoren für die Abscheidung der reinen Metalle oder von Metallnitrid- bzw. N-dotierten Schichten entwickelt werden.

Zunächst sollten Verbindungen auf Basis der etablierten Stickstoffquelle *tert*-Butylhydrazin untersucht werden, wobei der Fokus auf der Synthese flüchtiger Bor-Hydrazide sowie der Untersuchung ihrer thermischen Eigenschaften lag (Kapitel 1).

Weiterhin sollten Liganden mit einem amidin- bzw. guanidinbasierten Strukturmotiv dargestellt werden (Kapitel 2). Bei diesen sollte 1,1-Dimethylhydrazin derart im Ligandenrückgrat eingebaut werden, dass mindestens eine schwache Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung als Sollbruchstelle fungiert und somit im Komplex zu einer definierten Zersetzung führt. Zudem sollten die eingebauten Hydrazin-Einheiten die Reduktionsäquivalente im Molekül darstellen. Das Ziel war die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Trielkomplexen mit Amidinat- und Guanidinat-Liganden. Es sollte versucht werden eine qualitative Aussage darüber zu treffen, wie bestimmte Modifikationen im Ligandenrückgrat das Potential der Trielpräkursoren im Hinblick auf die Anwendbarkeit beeinflussen.

Triazenido-Liganden sollten zur Darstellung flüchtiger Verbindung mit ausgewählten Haupt- und Nebengruppenelementen eingesetzt werden (Kapitel 3). Die in der Literatur oftmals mit aromatischen Substituenten beschriebenen Triazenido-Liganden sollten mit *N*-Alkylsubstituenten dargestellt werden um die Molmasse möglichst gering zu halten, geeignete Abgangsgruppen zu generieren und eine hohe Flüchtigkeit der Verbindungen zu realisieren. Dabei stand die Frage im Fokus, ob diese Liganden in der Lage sind, niedrigmolekulare, hetero- und homoleptische Komplexe zu bilden. Die thermischen Eigenschaften der Komplexe sollten untersucht werden, um ihr Potential als CVD-Präkursoren zu ermitteln.

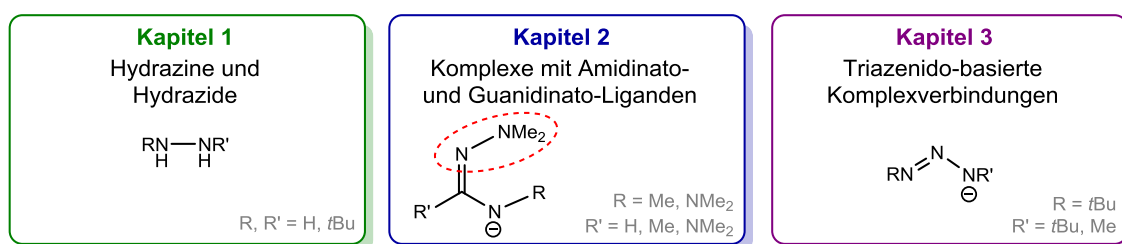


Abbildung Z1: Zuordnung der drei untersuchten *N,N*-alkylsubstituierten Ligandklassen mit labilen *N-N*-Bindungen zu den Kapiteln dieser Arbeit.

Die Zielsetzung des zweiten Teils dieser Arbeit war die Entwicklung bzw. Optimierung von literaturbekannten Syntheserouten zu etablierten ALD- und CVD-Präkursoren (Kapitel 4-6). Dabei standen die Wolfram(VI)-oxo-alkoxide sowie Wolfram(VI)-imido-amide im Fokus, die bereits in Gasphasenabscheidungsprozessen eingesetzt werden (Abbildung Z2). Es sollten technologisch vorteilhafte und wirtschaftlich attraktive Syntheseverfahren entwickelt werden.

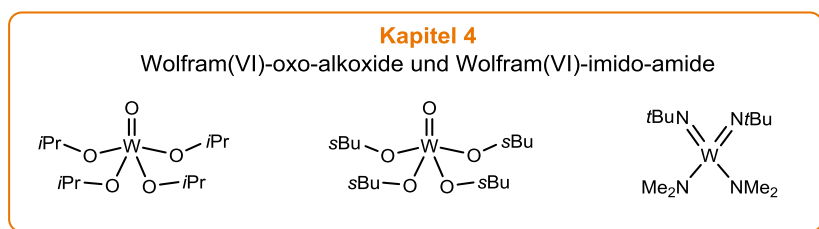
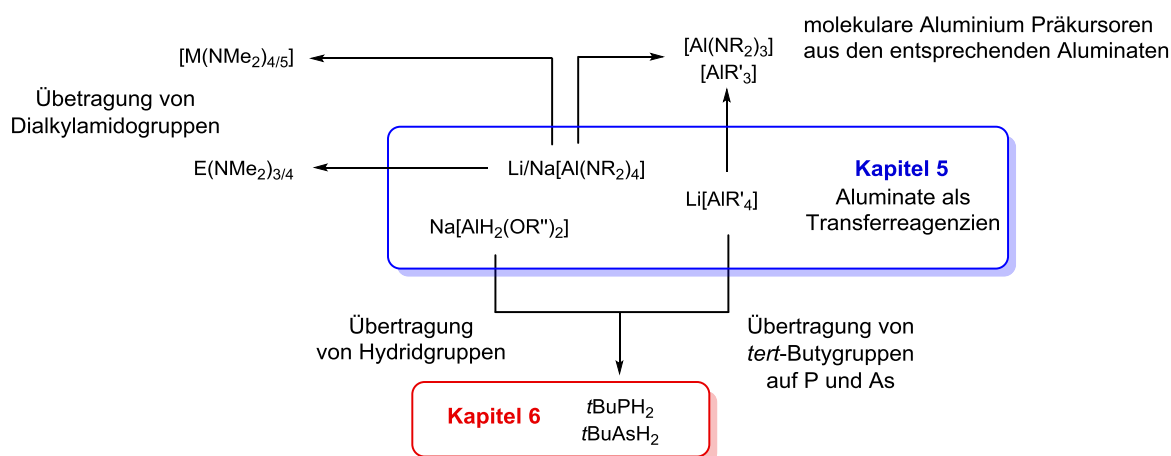


Abbildung Z2: Untersuchte Wolfram(VI)-oxo-alkoxide (links, mittig) und das Wolfram(VI)-imido-amid (rechts), welche über optimierte, industriell attraktive Syntheserouten dargestellt werden sollten.

In Kapitel 5 sollte untersucht werden, ob sich verschiedenartig substituierte Aluminate als Transferreagenzien zur Einführung von Amido- oder Alkylgruppen sowie zur Hydridübertragung eignen. Die literaturbekannten Aluminate sollten dabei über einfache, etherfreie Synthesen mit guten Ausbeuten dargestellt werden, um neue industriell attraktive Reaktanden zu erhalten. Um das Potential der Aluminat-Verbindungen als Reagenzien zur Übertragung funktioneller Gruppen zu untersuchen sollten diese mit verschiedenen Elementchloriden umgesetzt werden (Schema Z1). Im Fokus stand neben verschiedenen Zielverbindungen, wie etwa Refraktärmetallamide, auch die Syntheseoptimierung bzw. die Entwicklung alternativer Syntheserouten zu *tert*-Butylphosphin und *tert*-Butylarsin (Kapitel 6).



Schema Z1: Verschiedenartig substituierte Aluminate (blauer Kasten) als Transferreagenzien für die Übertragung von Dialkylamido-, Alkyl- und Hydridgruppen ($\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{R}' = \text{tBu, CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{OR}'' = \text{Glykolat}$ oder Diglykolat, $\text{E} =$ ausgewähltes Hauptgruppenelement, $\text{M} =$ Refraktärmetall).

III. DISKUSSION

1 VERBINDUNGEN AUF BASIS VON *TERT*-BUTYLHYDRAZIN

Neben Ammoniak und 1,1-Dimethylhydrazin gilt *tert*-Butylhydrazin (TBH) als etablierte Stickstoffquelle für chemische Gasphasenabscheidungen. Auch der Einsatz von Verbindungen substituierter Hydrazine bzw. Hydrazide in Kombination mit Trielen als sog. *Single-Source* Präkursoren wurde mehrfach diskutiert.^[32,111,112] Hydrazide können als monoanionische $[\text{R}_2\text{NNR}]^-$,^[113] dianionische $[\text{R}_2\text{NN}]^{2-}$ bzw. $[\text{RNNR}]^{2-}$,^[114] trianionische $[\text{RNN}]^{3-}$ und tetraanionische $[\text{NN}]^{4-}$ ^[115] Ligandensysteme fungieren. Auch neutrale Hydrazine $[\text{R}_2\text{NNR}_2]$ können als Liganden eingesetzt werden, welche im Allgemeinen in vier unterschiedlichen Bindungsmodi agieren können (Abbildung 1.1).^[116]

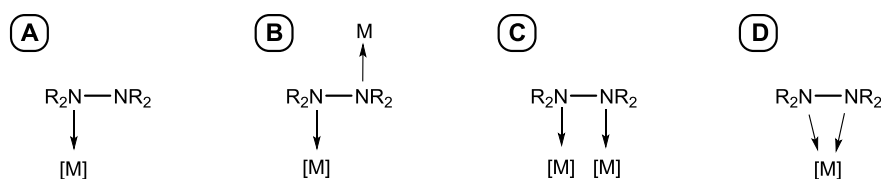
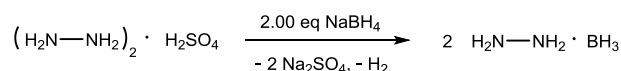


Abbildung 1.1: Unterschiedliche Bindungsmodi von Hydrazinen, mit $\text{R} = \text{H}$, alkyl, aryl; $[\text{M}] = \text{abgesättigtes Metall}$. A: monodentat („end-on“), B: cis-verbrückend, C: trans-verbrückend, D: bidentat („side-on“).^[116]

Das einfachste Boran-Addukt $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$ auf Basis des unsubstituierten Hydrazins war Bestandteil jüngster Veröffentlichungen, da Moleküle mit dem Strukturmotiv B-N-H als vielversprechende Verbindungen für die chemische Wasserstoffspeicherung gelten.^[117–119] Die Synthese des Hydrazin-Boran-Addukts geht von Hydrazin-Hemisulfat und NaBH_4 aus und erfolgt unter Eliminierung von Wasserstoff (Schema 1.1).^[118]



Schema 1.1: Synthese von $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$.^[118]

Zudem wurde das Boran-Addukt des 1,1-Dimethylhydrazins beschrieben, wobei die beiden Koordinationsmöglichkeiten, einerseits über das basischere (Abbildung 1.2, Isomer A), andererseits über das sterisch günstigere Stickstoffatom (Abbildung 1.2, Isomer B) diskutiert wurden. Über spektroskopische Studien wurde die Koordination der BH_3 -Einheit am primären Stickstoffatom (Isomer B) belegt, welches somit die besseren Donoreigenschaften zeigt.^[120]

Die Synthese erfolgt ausgehend von freiem 1,1-Dimethylhydrazin und Diboran, wobei keine Nebenprodukte entstehen.^[120] Weitere Boran-Addukte, beispielsweise von Silylhydrazinen wurden in analoger Weise dargestellt.^[121,122] Verschiedene synthetische Zugänge zu Hydrazin-Boran-Addukten wurden im Hinblick auf die Anwendung als Reduktionsmittel 1961 patentiert.^[123] Bekannt sind auch verschiedenartig substituierte Diorganoborylhydrazide, u. a. das monomere RNH-NH-BPh₂ mit R = C₆H₅CO, CH₃CO, (C₆H₅)₂P(O), die über die Umaminierung von Ph₂BNPh₂ dargestellt wurden.^[124,125] Außerdem wurden Bis(diorganoboryl)hydrazide beschrieben, welche über die Salzeliminierungsrouten synthetisiert und auf ihre Dimerisierungsneigung hin untersucht wurden.^[126] Eine andere Route erfolgte über die Spaltung von Stannazanen des Typs R₂NN(SnMe₃)₂.^[127]

Addukte auf Basis substituierter Hydrazine und der höheren Homologen des Bors wurden vielfach diskutiert.^[128–130] Praktisch jede Kombination aus substituierten Hydrazinen und Trielen ist möglich, da die Addukte auf einfache Weise zugänglich sind (Abbildung 1.2).^[113,131,132]

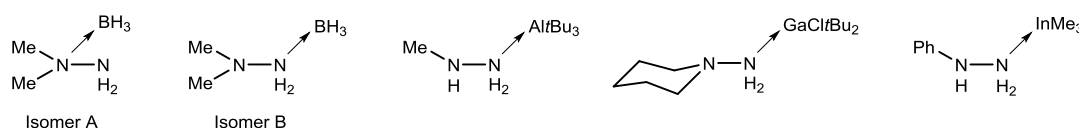


Abbildung 1.2: Ausgewählte, literaturbekannte Hydrazin-Triell-Addukte.^[113,131,132]

Hydrazido-Verbindungen werden meist ausgehend von den Addukten erhalten, weswegen wiederum etliche Kombinationen aus verschiedenartig substituierten Hydrazid- und Triell-Einheiten möglich sind. Dabei werden unterschiedliche Ringsysteme erhalten, welche beispielsweise Al₂N₂-, Ga₂N₂- und In₂N₂-Einheiten und zwei exocyclisch stehenden Stickstoff-Stickstoff-Bindungen aufweisen.^[113,131,132] Auch fünfgliedrige Systeme mit dem zentralen Strukturmotiv von M₂N₃ mit einer endo- und einer exocyclischen Hydrazin-Einheit sowie M₂N₄-Systeme, wurden diskutiert.^[112,114,131,133] Bei Hydraziden mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten können mehrkernige, teilweise nicht-flüchtige Verbindungen entstehen.^[129,134] Beispielsweise führt die Umsetzung von Hydrazin mit GaMe₃ zu einem vierkernigen System,^[111] die Reaktion von Methylhydrazin und GaMe₃ bei erhöhten Temperaturen zu einer octanuklearen Verbindung.^[135] Die Abhängigkeit der Ringgröße von Cyclogallazanen und dem sterischen Anspruch der Substituenten wurde in der Literatur diskutiert.^[136] Auch ausgehend von TBH wurden Addukte, u. a. [TBH·Ga/Bu₃] untersucht.^[137] Darüber hinaus wurden verschiedene Hydrazide, u. a. das oligomere [MeGa-NH-N/Bu]_n, isoliert und charakterisiert.^[111]

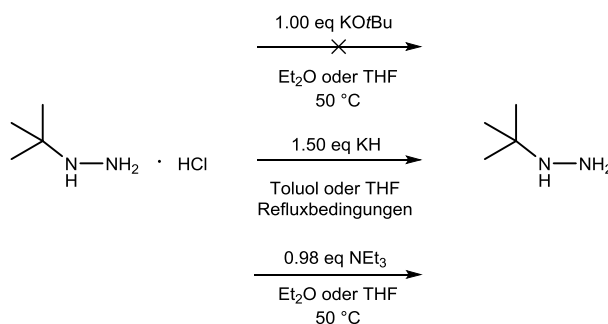
¹⁵ Umgesetzt wird R₂NN(SnMe₃)₂ mit R'BX₂ (R' = Alkyl, X = Halogen) unter Abspaltung von Me₃SnX.

1.1 *Tert*-Butylhydrazin, das Addukt mit BH_3 und sein Kondensationsprodukt

1.1.1 Dehydrohalogenierung von *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid

Das technisch hergestellte *tert*-Butylhydrazin Hydrochlorid ($TBH \cdot HCl$) kann im Vergleich zu freiem *tert*-Butylhydrazin (TBH) relativ kostengünstig erworben werden.^[138,139] Seit dem ersten Bericht von reinem *tert*-Butylhydrazin aus dem Jahr 1940^[140] wurden vereinzelt Möglichkeiten der Deprotonierung von $TBH \cdot HCl$, vor allem mithilfe von Natrium- und Kaliumbasen, diskutiert.^[141–143] Auch GROSSE-HAGENBROCK beschrieb in seiner Dissertation verschiedene Reaktionen zur Freisetzung von *tert*-Butylhydrazin sowie die dabei aufgetretenen Probleme.^[144] In der Literatur wurde neben Synthesen mit *in situ* generiertem TBH auch ein Beispiel einer wiederholten Destillation zur Isolierung von *tert*-Butylhydrazin ohne Angabe von Ausbeute oder Reinheit diskutiert.^[141,143] Um *tert*-Butylhydrazin destillativ aufzureinigen, wäre die Verwendung einer PODBIELNIAK-Apparatur denkbar.^[145]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, freies TBH in Lösung zu generieren und als Stammlösung bekannter Konzentration weiter umzusetzen. Zunächst wurde die literaturbekannte Umsetzung mit $KOtBu$ sowohl in Et_2O als auch in THF bei leicht erhöhten Temperaturen durchgeführt.^[141] Weder eine Destillation noch das Einsetzen des Filtrats als Stammlösung war erfolgreich, da neben freiem TBH auch *tert*-Butanol generiert wurde. Zudem ist die Umsetzung nicht vollständig, weswegen ein stöchiometrischer Einsatz in Folgereaktionen nicht gewährleistet ist. In einem weiteren Versuch wurde $TBH \cdot HCl$ mit KH erfolgreich deprotoniert, jedoch ist diese Reaktion aufgrund der kostenintensiveren Base und auch wegen der harschen Reaktionsbedingungen nicht die Methode der Wahl.

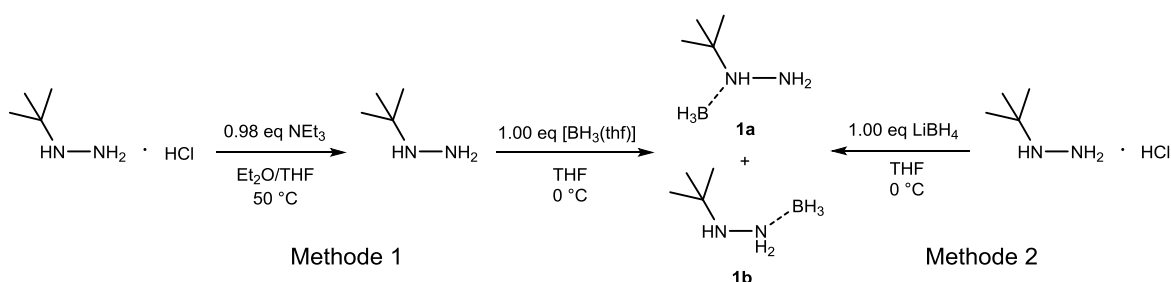


Schema 1.2: Untersuchte Reaktionen zum Erhalt einer Stammlösung von TBH ausgehend von $TBH \cdot HCl$.

Eine alternative, geeignete Möglichkeit der Freisetzung von TBH aus TBH·HCl ist die Reaktion mit NEt₃ in THF oder Et₂O (Schema 1.2). Durch den Einsatz des NEt₃ im geringen Überschuss kann nicht reagiertes TBH·HCl mit dem Nebenprodukt NEt₃·HCl durch Filtration entfernt werden. Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen kann die Konzentration der Stammlösung bestimmt werden. Dies erfolgte durch die Zugabe einer bekannten Menge eines internen Standards, beispielsweise Tetramethylsilan.

1.1.2 Beschreibung von [BH₃(*t*BuNHNH₂)] (BH₃·TBH, **1**)

Die Darstellung des Boran-Addukts von TBH [BH₃(*t*BuNHNH₂)] (**1**) kann über zwei unterschiedliche Syntheserouten erfolgen. Eine Route geht vom freien TBH aus, welches mit [BH₃(thf)] bei 0 °C im äquimolaren Verhältnis umgesetzt wird (Schema 1.3, Methode 1). Die farblose Lösung wurde bis zur Hälfte eingengt und bei -84 °C gelagert, wobei das Produkt weder in Form von Kristallen, noch pulverförmig erhalten werden konnte. Da bei dieser Synthese aber keine Nebenprodukte entstehen, kann das Rohprodukt von **1** durch Eindampfen der Lösung als farbloser Feststoff erhalten werden.



Schema 1.3: Zwei mögliche Syntheserouten zur Darstellung von **1**, welches als Isomergemisch (**1a:1b** = 50:50) vorliegt, spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Auch durch die Umsetzung von TBH·HCl mit LiBH₄ im äquimolaren Verhältnis in THF und ebenfalls bei 0 °C kann das Boran-Addukt **1** generiert werden (Schema 1.3, Methode 2). Die Triebkraft der Reaktion ist neben der Entstehung von LiCl die Bildung von elementarem Wasserstoff. Nach einem Lösungsmittelwechsel zu Et₂O kann ausgefallenes LiCl über eine Filtration entfernt werden.

Wird Methode 2 direkt in Et₂O ohne Lösungsmittelwechsel durchgeführt kommt es lediglich zum unvollständigen Umsatz, was auf die schlechte Löslichkeit der Edukte zurückzuführen ist. Als kostengünstige Alternative zu LiBH₄ kann NaBH₄ eingesetzt werden, wodurch das in THF schlecht lösliche und somit leichter abtrennbare Nebenprodukt NaCl gebildet wird.^[146,147] Die entsprechenden Rohprodukte, welche aus den beiden Routen erhalten wurden, können durch Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C aufgereinigt werden.

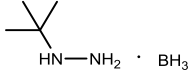
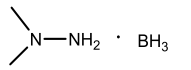
Die Vorteile von Methode 2 sind die Einsparung einer Synthesestufe sowie von Reagenzien, da das freie TBH nicht generiert werden muss. Desweiteren kann das bei Methode 1 verwendete $[\text{BH}_3(\text{thf})]$ aufgrund der Thermolyse-Instabilität mit $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$, einem Produkt aus der Spaltung von THF mit BH_3 , verunreinigt sein. Die Ausbeuten beider Methoden unterscheiden sich jedoch nur wenig.¹⁶

$[\text{TBH} \cdot \text{BH}_3]$ **1** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{11}B -NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Zudem wurde **1** thermoanalytisch und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. In allen NMR-Spektren ist ein doppelter Signalsatz zu beobachten, welcher auf das Isomerengemisch zurückzuführen ist.¹⁷ Die chemische Verschiebung der beiden Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta_{\text{B}} = -16.4$ bzw. -17.6 ppm sind vergleichbar mit der chemischen Verschiebung des Anions $[\text{BEt}_4]^-$ ($\delta_{\text{B}} = -17.5$ ppm). Diese deutliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu bekannten Boran-Addukten mit Silylhydrazinen lässt sich durch den positiven induktiven Effekt der *tert*-Butylgruppe erklären.^[121,148] Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich die Signale der *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{H}} = 0.45$ bzw. 0.91 ppm beobachten. Außerdem wurden die NH- bzw. NH_2 -Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 2.78$ und 2.84 ppm sowie bei $\delta_{\text{H}} = 3.97$ und 4.18 ppm detektiert. Die borgebundenen Wasserstoffatome werden bei $\delta_{\text{H}} = 2.14$ ppm als breites Quartett beobachtet, wobei das Aufspaltungsmuster auf die Kernspinquantenzahl des ^{11}B -Kerns ($I = 3/2$) zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 99$ Hz liegt im typischen Bereich für neutrale Boran-Addukte.^[149]

Im EI-Massenspektrum konnte der Molekülionenpeak hochaufgelöst bei 101.1248 m/z mit einer relativen Intensität von 6% detektiert werden. Die intensitätsstärksten Signale lassen sich jedoch dem freien TBH (88.0999 m/z), *tert*-Butylamin (73.0768 m/z), einer *tert*-Butylgruppe (57.0706 m/z) und dem Fragment BN_2H_2 (41.0396 m/z) zuordnen.

Im IR-Spektrum zeigen sich charakteristische Banden, welche mit dem Boran-Addukt des 1,1-Dimethylhydrazins verglichen werden können (Tabelle 1.1).^[120]

Tabelle 1.1: Gegenüberstellung verschiedener IR-Banden von **1** und $[\text{Me}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{BH}_3]$; Angaben in cm^{-1} .^[120]

Schwingungen		
ν N-H/C-H	3356-2965	3300-2940
ν B-H	2377, 2325, 2276	2382, 2369, 2265
δ N-H/C-H	1609-1373	1610-1371
δ B-H	1158	1164
B-H-Kipp	885	885

¹⁶ Ausbeute Methode 1: 57%, Ausbeute Methode 2: 66%.

¹⁷ Unabhängig von der Syntheseführung lagen die beiden Isomere stets in einem Verhältnis von 50:50 vor.

Bei den Wellenzahlen von 3356 bis 2965 cm^{-1} zeigen sich schwache Banden, welche den N-H- und C-H-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Die entsprechenden Deformationsschwingungen werden bei 1609 bis 1310 cm^{-1} beobachtet, während die drei starken Banden bei 2377, 2325 und 2276 cm^{-1} B-H-Streckschwingungen zugeordnet werden können. Die Deformations- und Kipp-Schwingungen der BH_3 -Einheit liegen bei 1158 und 885 cm^{-1} . Geeignete Kristalle für die Strukturanalyse konnten durch Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 1.3 gezeigt. Die Verbindung **1** kristallisiert in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

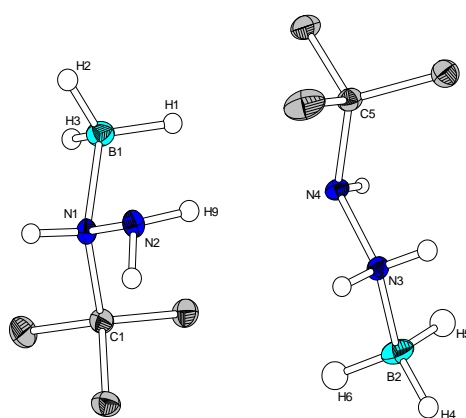


Abbildung 1.3: Molekülstruktur von $[\text{TBH} \cdot \text{BH}_3]$ **1** im Festkörper. Das links dargestellte Isomer wird als Isomer **1a**, das rechts dargestellte als Isomer **1b** bezeichnet. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sowie einige Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel / °: N1-N2: 1.4589(12), N1-B1: 1.6199(15), B1-H1: 1.128(13), B1-H2: 1.117(15), N1-C1: 1.5308(14), N3-N4: 1.4540(14), N3-B2: 1.6022(17), N4-C5: 1.4883(13), B2-H4: 1.098(14), B2-H5: 1.110(14), N2-N4: 3.1910(13), N4-H9: 2.343(16), H1-B1-N1: 105.11(68), H1-B1-H2: 111.80(99), H5-B2-N3: 106.05(82), H4-B2-H5: 111.220(98), N2-H9-N4: 156.9(13).

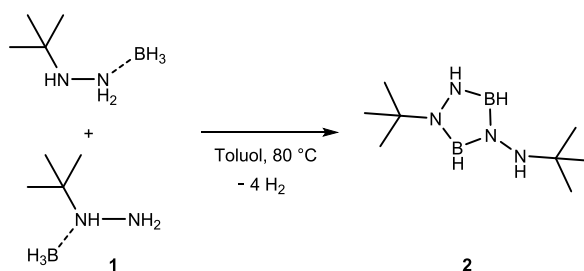
Die Verbindung liegt sowohl in Lösung als auch im Festkörper als Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 vor. Dabei ist die BH_3 -Einheit einerseits über die NH/Bu -, andererseits über die NH_2 -Funktion gebunden. Die Bindungslänge N1-B1 ist im Vergleich zu N3-B2 deutlich verlängert, was auf eine schwächere Bindung aufgrund des stärker abgeschirmten und weniger ausgeprägten Donorcharakters des Stickstoffatoms zurückzuführen ist. Die Bindungslängen zwischen den Bor- und den Wasserstoffatomen können als identisch beschrieben werden. Das jeweilige Boratom ist leicht verzerrt pseudotetraedrisch umgeben, wobei die Bindungswinkel zwischen 105 und 111° liegen. Auch alle vier Stickstoffatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei N1 und N3 eine Koordinationszahl von vier, N2 und N4 eine Koordinationszahl von drei aufweisen.

Zwischen den Isomeren lässt sich eine Wasserstoffbrückenbindung (N4-H9: 2.343(15) Å) beobachten.^[150] Diese intermolekulare Bindung könnte eine Triebkraft der Bildung des Isomerenmischs darstellen. Ein Vergleich mit literaturbekannten Bindungslängen und -winkeln zeigt deutliche Übereinstimmungen. In der Literatur werden u. a. Kristallstrukturen von Boran-Addukten mit Silylhydrazinen,^[121] Addukten mit größeren Ligandeneinheiten^[151] oder $[\text{RBH}_3]^-$ -Liganden^[149,152] diskutiert. Darüber hinaus ist eine Vielzahl an cyclischen Strukturen bekannt, welche eine BH_2 - oder BH -Einheit beinhalten, worauf in der Diskussion der Molekülstruktur von **2** eingegangen wird.

Es wurde versucht, die Reaktion (Schema 1.3, Methode 2) auf LiAlH_4 zu übertragen, um ein $\text{TBH} \cdot \text{AlH}_3$ -Addukt zu generieren. Dabei kam es bereits bei -78°C zu einer unkontrollierbaren Reaktion mit einer extrem starken Gasentwicklung. Aufgrund der höheren hydridischen Basizität des LiAlH_4 im Vergleich zum LiBH_4 kann von der Generierung von mindestens einem Äquivalent Wasserstoff ausgegangen werden. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung ließ sich kein Produkt identifizieren, sondern lediglich eine unselektive Reaktion beobachten. Aus dem Rückstand konnte kein Produkt sublimiert werden. Im EI-Massenspektrum wurde kein Hinweis auf das gewünschte Addukt oder ein mögliches oligomeres Folgeprodukt gefunden.

1.1.3 Beschreibung des 1,2,4-Triazaborolidins $[\text{tBu}(\text{N}_3\text{B}_2\text{H}_3)\text{NHtBu}]$ (**2**)

Ausgehend von $[\text{TBH} \cdot \text{BH}_3]$ **1** konnte durch Erhitzen einer toluolischen Lösung auf 80°C für 24 Stunden Verbindung **2** synthetisiert werden (Schema 1.4). Bei der Reaktion wurde eine starke Gasentwicklung von entstehendem Wasserstoff beobachtet. Andere Nebenprodukte fielen nicht an und die Ausbeute betrug 97%. Das Kondensationsprodukt **2** konnte im Feinvakuum bei 65°C sublimiert werden.



Schema 1.4: Synthese des 1,2,4-Triazaborolidins $[\text{tBu}(\text{N}_3\text{B}_2\text{H}_3)\text{NHtBu}]$ (**2**) ausgehend von $[\text{TBH} \cdot \text{BH}_3]$ **1**.

Das Produkt **2** wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert sowie auf die thermischen Eigenschaften und mittels Kristallstrukturanalyse untersucht. Dabei zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen¹⁸ sowie zwei für die beiden NH-Protonen¹⁹, wobei das tieffeldverschobene Signal bei $\delta_{\text{H}} = 5.64$ ppm dem Wasserstoffatom der endocyclischen NH-Funktion zugeordnet werden kann und mit dem Borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ nahezu übereinstimmt.^[153] Die borgebundenen Wasserstoffatome wurden nicht detektiert, jedoch können die B-H-Streckschwingungen im IR-Spektrum bei Wellenzahlen von 2387 und 2282 cm^{-1} beobachtet werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei $\delta_{\text{B}} = 23.6$ bzw. 25.3 ppm detektiert, welche im Vergleich zu den Verschiebungen des Boran-Addukts **1** deutlich ins Tieffeld verschoben sind. Dies lässt sich einerseits durch die angenommene sp^2 -Hybridisierung des Bors, andererseits durch die Verringerung der Koordinationszahl und die niedrigere Elektronendichte aufgrund der kovalent gebundenen Stickstoffatome erklären. Diese stimmt annähernd mit der chemischen Verschiebung des $[\text{B}(\text{NMe}_2)_3]_2$ überein.^[154]

Einkristalle für die Strukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 1.4 gezeigt. Die Verbindung **2** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* mit je acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

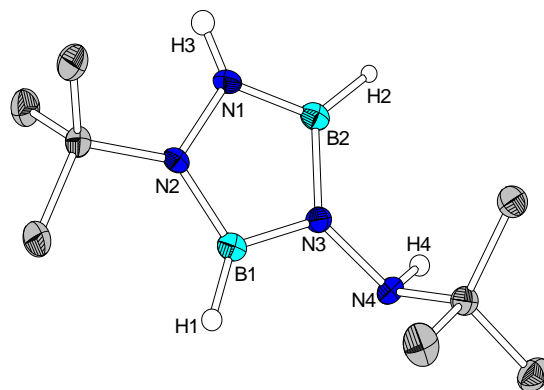


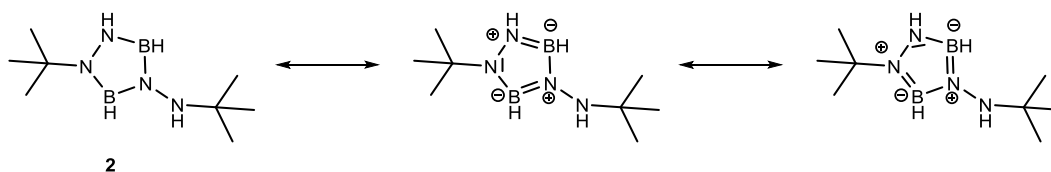
Abbildung 1.4: Molekülstruktur von $[\textit{t}\text{Bu}(\text{N}_3\text{B}_2\text{H}_3)\text{NH}\textit{t}\text{Bu}]$ (**2**) im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: N1-N2: 1.4206(14), N3-N4: 1.4374(13), B1-N2/B1-N3: 1.4114(17)/1.4364(17), B2-N1/B2-N3: 1.3965(17)/1.4335(17), B1-H1: 1.087(14), N1-H3: 0.868(17), B1-N3-B2: 108.78(10), N2-B1-N3: 106.75(11), B1-N3-N4: 123.46(10), B1-N2-N1-B2: 0.80(13), N1-B2-N3-B1: 0.00(14).

¹⁸ $\delta_{\text{H}} = 1.07, 1.08$ (je 9 H, CMe_3) ppm, gemessen in C_6D_6 , 300 K, 300 MHz.

¹⁹ $\delta_{\text{H}} = 3.50, 5.64$ (je 1 H, NH) ppm, gemessen in C_6D_6 , 300 K, 300 MHz.

Verbindung **2** weist ein nahezu planares fünfgliedriges Ringsystem bestehend aus zwei Bor- und drei Stickstoffatomen auf. Die jeweiligen Innenwinkel liegen zwischen 106° und 108° und entsprechen somit annähernd denen eines gleichmäßigen Fünfecks. Sowohl die Bor- als auch die Stickstoffatome weisen eine Koordinationszahl von drei auf, wodurch eine sp^2 -Hybridisierung als Modell angenommen werden kann. Daraus kann gefolgert werden, dass starke B-N- π -Wechselwirkungen vorliegen, wodurch der Ring einen quasi-aromatischen Charakter mit einem delokalisierten 6π -Elektronensystem besitzt. Die mesomeren Grenzformeln von **2** sind in Schema 1.5 gezeigt.

Das B_2N_3 -Ringsystem weist eine endo- und eine exocyclische Stickstoff-Stickstoff-Bindung auf. Das Stickstoffatom der exocyclischen Hydrazin-Einheit, an welches die *tert*-Butylgruppe gebunden ist, steht mit etwa 7° aus der Ringebene heraus. Bindungslängen in vergleichbaren Systemen, z. B. in einem B_2N_3 -Ring, welcher in ein Käfigmolekül eingebunden ist, sind innerhalb des Ringsystems etwas länger. Dies ist auf die bereits erwähnten starken π -Wechselwirkungen in **2** zurückzuführen.^[155] Dieser Effekt der kürzeren Bindungslängen sowie die Planarität wurde bereits in ähnlichen molekularen Verbindungen beschrieben, u. a. in $B_2N_2S_1$ - oder $B_2N_1S_2$ -Systemen oder in tricyclischen B_4N_8 -Netzwerken.^[156–158] Auch das molekulare pentamethylsubstituierte 1,2,4-Triazaborolidin-System wurde in der Literatur diskutiert.^[156] In bekannten sechsgliedrigen Bor-Stickstoff-Ringsystemen gehören die im Ring gebundenen Stickstoffatome einem sehr viel starreren Ligandengerüst an.^[159–163] Darüber hinaus sind auch sechsgliedrige Systeme basierend auf Hydrazin-Liganden bekannt.^[115,164]



Schema 1.5: Mesomere Grenzformeln von **2** zur Veranschaulichung des delokalisierten 6π -Elektronensystems.

1.1.4 Thermogravimetrischer Vergleich von $[TBH \cdot BH_3]$ **1** und $[tBu(N_3B_2H_3)NHtBu]$ (**2**)

Abbildung 1.5 zeigt die TGA- und SDTA-Kurven von **1** und **2**. Die Ergebnisse sind außerdem in Tabelle 1.2 gegenübergestellt. Beide Verbindungen zeigen in der TGA einen einstufigen Abbau mit einem Gesamtmasseabbau von 90 bzw. 100%. Die maximale Abbaugeschwindigkeit liegt jeweils unterhalb von 200°C .

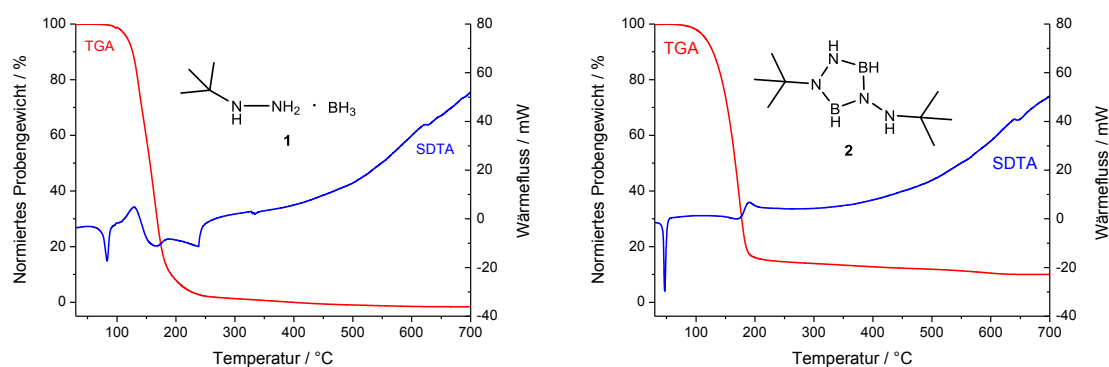


Abbildung 1.5: Vergleich der TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von [TBH·BH₃] **1** (links) und [tBu(N₃B₂H₃)NHtBu] (**2**) (rechts) (jeweils im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

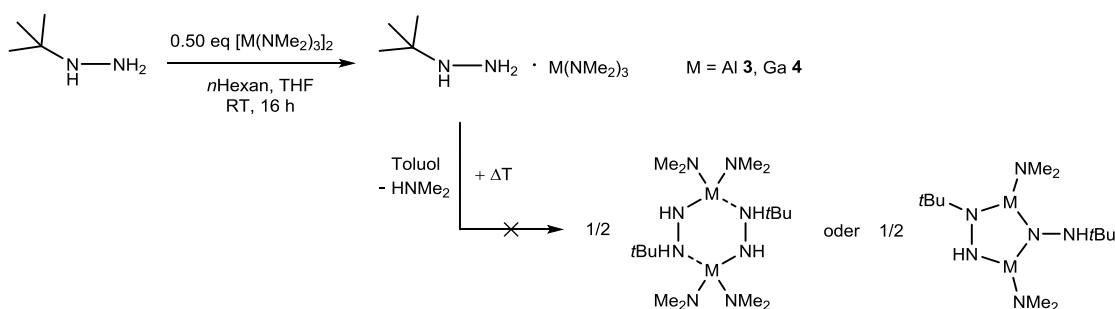
Ab einer Temperatur von 500 °C lässt sich kein signifikanter Masseabbau mehr beobachten. Anhand der SDTA-Kurve zeigt sich bei [TBH·BH₃] **1** mit 75 °C eine deutlich höhere Schmelztemperatur im Vergleich zu [tBu(N₃B₂H₃)NHtBu] (**2**) mit 44 °C. Diese können anhand der Signale mit endothermem Wärmefluss beobachtet werden und wurden optisch bestätigt. Der exotherme Zersetzungsvorgang beginnt bei [TBH·BH₃] **1** bei 138 °C und bei [tBu(N₃B₂H₃)NHtBu] (**2**) bei 180 °C. Rückstände aus den TGA-Analysen konnten aufgrund des großen Gesamtmasseabbaus weder isoliert noch charakterisiert werden.

Tabelle 1.2: Ergebnisse von TGA und SDTA von **1** und **2**.

	[TBH·BH ₃] 1	[tBu(N ₃ B ₂ H ₃)NHtBu] (2)
3%-Abbau / °C	109.8	106.7
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	135.9/164.6	173.5
Gesamtmasseabbau / %	100	89.9
T _{M(Onset)} / °C	74.9	44.0
T _{D(Onset)} / °C	83.1	180.1

1.1.5 Synthese von [TBH·Al(NMe₂)₃] **3** und [TBH·Ga(NMe₂)₃] **4**

Ausgehend von der zuvor beschriebenen Stammlösung von TBH wurden die Addukte **3** und **4** dargestellt (Schema 1.6). Die Edukte [M(NMe₂)₃]₂ (M = Al, Ga) wurden analog zur Literatursynthese dargestellt.^[165,166] Die Amide wurden in *n*-Hexan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit TBH in THF versetzt. Die Synthese verläuft ohne die Bildung von Nebenprodukten und die beiden Addukte wurden mit Ausbeuten von 92% (**3**) und mit 87% (**4**) in Form von farblosen Feststoffen erhalten.



Schema 1.6: Umsetzung von freiem TBH mit $[M(NMe_2)_3]_2$ ($M = Al, Ga$) zu den Addukten **3** und **4** und untersuchte, nicht erfolgreiche Folgereaktionen.

Die 1H -NMR-Spektren der beiden Addukte **3** und **4** zeigen jeweils zwei Signale im Verhältnis 9:18, wodurch ein Gemisch aus Isomeren in beiden Fällen ausgeschlossen werden kann. In Abbildung 1.6 sind zum Vergleich das Spektrum von $[TBH \cdot Al(NMe_2)_3]$ **3** und das Spektrum des Edukts $[Al(NMe_2)_3]_2$ gezeigt, wobei sich das Integralverhältnis von 2:1 aufgrund der Dimerisierung des Edukts nicht unterscheidet und somit die Adduktbildung lediglich über die chemische Verschiebung beobachtet werden kann.

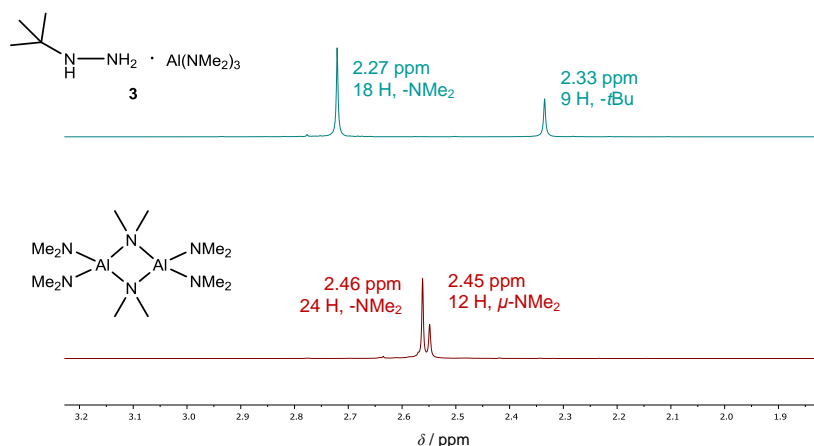


Abbildung 1.6: Vergleich der 1H -NMR-Spektren von $[TBH \cdot Al(NMe_2)_3]$ **3** (oben, blau) und $[Al(NMe_2)_3]_2$ (unten, rot) (gemessen in Benzol- d_6 , 300 MHz, 300 K).

Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren werden lediglich drei Signale detektiert, wobei zwei der *tert*-Butylgruppe und eines den chemisch äquivalenten NMe_2 -Gruppen zugeordnet werden können. Aufgrund des sterischen Anspruchs ist es wahrscheinlich, dass die koordinative Bindung über das weniger abgeschirmte, aber auch weniger basische Stickstoffatom erfolgt. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen in beiden Fällen lediglich verschiedene Fragmente, nicht aber die Molekülionenpeaks. Der Versuch Kristalle für die Strukturanalyse aus Toluol, *n*Hexan oder THF zu erhalten, führte stets zum Auskristallisieren der Edukte $[M(NMe_2)_3]_2$, deren Strukturen seit 1990 bekannt sind.^[167]

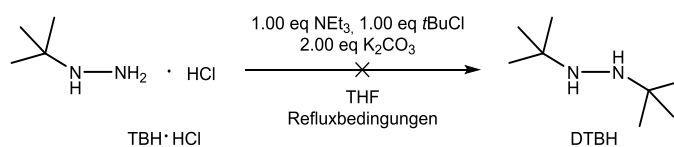
Dies könnte auf eine hohe Instabilität der Addukte sowohl im Feststoff als auch in Lösung hindeuten oder durch eine höhere Kristallisationsneigung der Edukte erklärt werden. Beide synthetisierten Verbindungen waren nicht lagerbar und zersetzten sich unter Schutzgasatmosphäre sichtbar innerhalb weniger Wochen.

Als Folgereaktion wurde untersucht, ob die Eliminierung von HNMe_2 zum Ringschluss führt. Jedoch konnte auch unter harschen Bedingungen - in Toluol unter Rückflussbedingungen für mehrere Tage - keine Eliminierung von HNMe_2 realisiert werden. Es wurden stets die entsprechenden Addukte oder die Edukte zurück isoliert.

1.2 Di-*tert*-butylhydrazin und Di-*tert*-butylsulfodiamid

1.2.1 Versuche zur Synthese von Di-*tert*-butylhydrazin

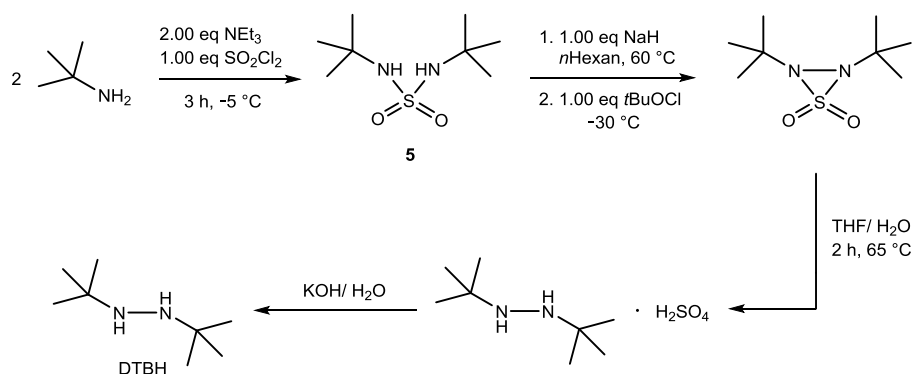
Das symmetrische 1,2-Di-*tert*-butylhydrazin (DTBH) wurde als weiteres substituiertes Hydrazin-System untersucht. Ein erster Versuch, DTBH zu synthetisieren ging von $\text{TBH} \cdot \text{HCl}$ aus, welches mit Triethylamin, *tert*-Butylchlorid sowie zwei Äquivalenten K_2CO_3 in THF unter Rückflussbedingungen umgesetzt wurde.



Schema 1.7: Versuchte Synthese von 1,2-Di-*tert*-butylhydrazin (DTBH) ausgehend von $\text{TBH} \cdot \text{HCl}$.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Öls konnte die Bildung von DTBH nicht beobachtet werden. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.00$ ppm könnte einer *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden, jedoch stimmt die chemische Verschiebung weder mit der des einfach, noch der des zweifach substituierten, symmetrischen oder asymmetrischen *tert*-Butylhydrazins überein.^[144,168] Zudem zeigen sich weitere Signale im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, woraus auf eine unselektive Reaktion geschlossen werden kann. Diese Syntheseroute wurde nicht weiter verfolgt.

In der Literatur wurde von einem synthetischen Zugang berichtet, bei dem DTBH über drei Stufen dargestellt werden kann. Die von USACHEV *et al.* im Jahr 2003 publizierte Synthese ist in Schema 1.8 dargestellt.^[168]

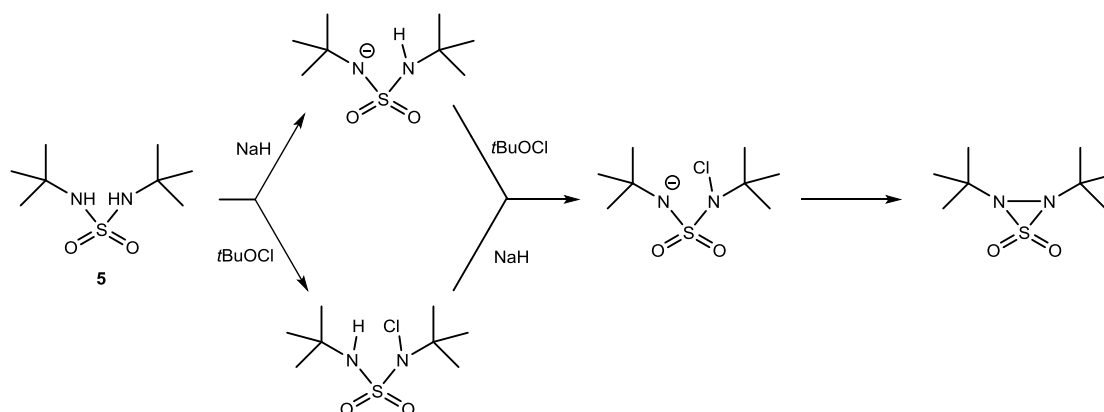


Schema 1.8: Synthese von DTBH ausgehend von *tert*-Butylamin nach USACHEV *et al.*^[168]

Gemäß Literaturvorschrift sollte eine Steigerung der Ausbeute möglich sein, falls das labile Intermediat 1,2-Di-*tert*-butylthiadiaziridindioxid nicht isoliert wird.^[168] In der ersten Stufe, welche problemlos nachvollzogen werden konnte, werden *tert*-Butylamin und Triethylamin in DCM bei -16 °C vorgelegt und mit zuvor destilliertem Sulfurylchlorid versetzt. Dabei kommt es neben einer starken Wärmeentwicklung auch zur starken Raumentwicklung. Die entstandene Suspension wurde mit einer 5%-igen wässrigen Salzsäure-Lösung versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels der organischen Phase konnte 1,2-Di-*tert*-butylsulfodiamid (**5**) mit einer Ausbeute von 37% isoliert werden.²⁰ Das Zwischenprodukt **5** wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert.^[168,169] Die Durchführung der Synthese im großen Maßstab war problemlos möglich, sofern die starke Wärme- und Raumentwicklung berücksichtigt wird. Erstmals wurde das Sulfodiamid **5** von STOWELL im Jahr 1967 synthetisiert.^[170] Die Struktur der Verbindung im Festkörper wurde kristallographisch von ATWOOD *et al.* 1982 aufgeklärt.^[171]

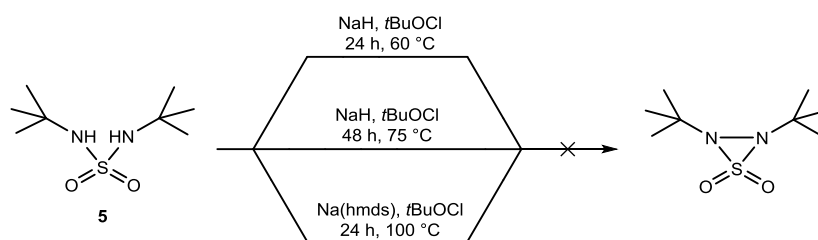
Die zweite Stufe des vorgeschlagenen Mechanismus sollte durch Umsetzung des Sulfodiamids **5** mit NaH und *tert*-Butylhypochlorit zum Thiadiaziridindioxid führen. Dafür wurde zunächst *tert*-Butylhypochlorit ausgehend von *tert*-Butanol und Natriumhypochlorit unter Lichtausschluss in Wasser und Essigsäure nach Literaturvorschrift dargestellt.^[172,173] Für die Bildung des Thiadiaziridins wurden in der Literatur zwei mögliche Mechanismen diskutiert (Schema 1.9).^[169]

²⁰ Die Literaturausbeuten von **5** lagen bei 65 bzw. 71% und wurden demnach nicht annähernd erreicht.^[168,169]



Schema 1.9: Zwei mögliche Mechanismen zur Darstellung des 1,2-Di-*tert*-butylthiadiaziridindioxids.

Die Syntheseroute zu Thiadiaziridindioxid wurde zunächst analog zur Literatur durchgeführt. Dabei wurde das Sulfodiamid **5** mit NaH in *n*-Hexan bei 60 °C umgesetzt und anschließend bei –16 °C mit *t*BuOCl versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zudem in gleichen Teilen H₂O und THF zum Sieden erhitzt, bevor es mit Et₂O extrahiert wurde. Dabei wurde jedoch lediglich das Edukt **5** zurückgewonnen, das gewünschte Produkt konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden. Auch durch veränderte Reaktionsbedingungen einer längeren Reaktionszeit oder höherer Reaktionstemperaturen fand keine Umsetzung statt. Als Alternative zu NaH, welches aufgrund der Unlöslichkeit in *n*-Hexan als schlechtes Deprotonierungsreagenz gilt, wurde die Synthese mit Na(hmde) in Toluol durchgeführt. Vor Zugabe von *t*BuOCl wurde ein Lösungsmittelwechsel zu *n*-Hexan durchgeführt, um eine Chlorierung des Toluols^[174] zu vermeiden und ansonsten in analoger Weise verfahren.²¹ Jedoch wurde auch beim Einsatz des alternativen Deprotonierungsreagenzes lediglich das Sulfodiamid **5** zurückgewonnen.



Schema 1.10: Nicht erfolgreiche Synthesen zum Di-*tert*-butylthiadiaziridindioxid.

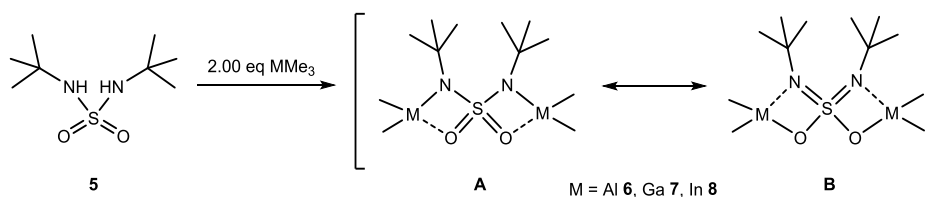
²¹ *tert*-Butylhypochlorit gilt als selektives Chlorierungsmittel für Toluol zur Darstellung von Chlortoluol, wobei in der Literatur je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Isomerenverhältnisse von *ortho*- zu *para*-Chlortoluol beschrieben werden.^[174]

Die literaturbekannte Synthese zum Zielprodukt 1,2-Di-*tert*-butylhydrazin konnte nicht nachvollzogen werden, da die zweite Stufe nicht erfolgreich realisiert werden konnte. Es wurden keine weiteren Untersuchungen zur Darstellung des symmetrisch substituierten Hydrazins durchgeführt.

1.2.2 Umsetzung von 1,1-Di-*tert*-butylsulfodiamid (**5**) mit MMe_3 ($M = Al, Ga, In$)

Ausgehend vom Sulfodiamid **5**, welches über zwei NH-Funktionen verfügt, wurden Umsetzungen mit jeweils zwei Äquivalenten MMe_3 ($M = Al, Ga, In$) untersucht. Das Sulfodiamid **5** wurde bereits in der Literatur als Ligandensystem eingesetzt, wobei auch Komplexe des Aluminiums untersucht wurden.^[175,176]

Dazu wurde **5** mit $MAlH_4$ ($M = Li, Na$) umgesetzt, wodurch die Bildung komplexer, einfach geladener Anionen des Typs $\{Al[SO_2(N^tBu)_2]_2\}^-$ beobachtet wurde, welche im Festkörper in Form polymerer Stränge vorliegen.^[175,176] Molekulare Verbindungen mit Trielen konnten nicht gefunden werden und sollen Bestandteil dieses Abschnitts sein.



Schema 1.11: Untersuchte Reaktionen des Sulfodiamids **5** mit MMe_3 ($M = Al, Ga, In$) jeweils im Verhältnis 1:2.

Je ein Äquivalent des Sulfodiamids **5** wurde mit zwei Äquivalenten MMe_3 ($M = Al, Ga, In$) in Toluol umgesetzt. Die Triebkraft dieser Reaktionen war die Bildung von Methan, welches bei Temperaturen zwischen 0 °C und 10 °C aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Nach 16 Stunden Reaktionszeit und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum konnten die Komplexe als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 76% (**6**), 89% (**7**) und 79% (**8**) erhalten werden. Eine einfache Deprotonierung des Sulfodiamids **5** durch die Umsetzung der jeweiligen Edukte im Verhältnis 1:1 ist nicht realisierbar, da diese Reaktionen stets zu einem Gemisch aus dem eingesetzten und dem dinuklearen Sulfodiamid führen.

Die dinuklearen Komplexe **6**, **7** und **8** mit dem verbrückenden Diiminosulfato-Liganden wurden mittels 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht. In den jeweiligen 1H -NMR-Spektren lassen sich für **6** und **8** jeweils zwei (Verhältnis 18:12), für **7** drei Signale (Verhältnis 18:6:6) beobachten.

Dabei lässt sich das tieffeldverschobene Signal im aliphatischen Bereich den *tert*-Butylgruppen zuordnen.²² Beim Aluminium-Komplex **6** wurden die metallgebundenen Methylgruppen am weitesten im Hochfeld detektiert, beim Indium-Komplex **8** vergleichsweise tieffeldverschoben. Bei **6** und **8** sind die metallgebundenen Methylgruppen isochron, während beim Gallium-Komplex **7** zwei Singulets im Verhältnis von 6:6 beobachtet werden.²³

Kristalle der Verbindungen konnten weder aus Toluol, noch aus *n*Hexan bei Raumtemperatur oder tiefen Temperaturen erhalten werden. Es ist anzunehmen, dass die Zentralatome jeweils eine verzerrt tetraedrische Anordnung mit einer Koordinationszahl von vier bevorzugen, wodurch sich eine Struktur mit drei kantenverknüpften Tetraedern ausbildet. Bei den Verbindungen sind zwei mesomere Strukturen möglich (Schema 1.11 A/B).

Der Versuch, die Komplexe im Feinvakuum zu sublimieren war nicht erfolgreich, da bereits bei Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C eine Zersetzung beobachtet werden konnte. Die thermogravimetrischen Analysen (Abbildung 1.7) der drei Verbindungen zeigen für **6** und **7** einen einstufigen, für **8** einen zweistufigen Verlauf mit einem Gesamtmasseverlust größer 70%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.3 gegenübergestellt.

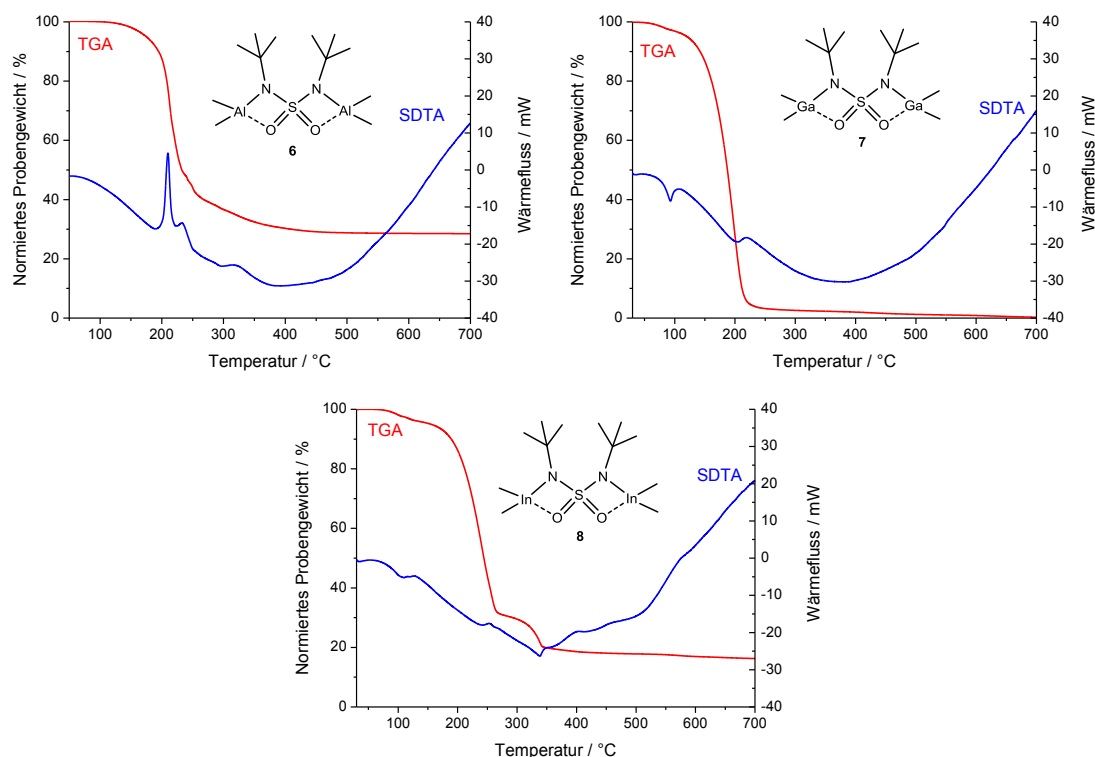


Abbildung 1.7: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von den Komplexen $[(AlMe_2)_2SO_2(NtBu)_2]$ (**6**) (oben links), $[(GaMe_2)_2SO_2(NtBu)_2]$ (**7**) (oben, rechts) und $[(InMe_2)_2SO_2(NtBu)_2]$ (**8**) (unten, mittig), jeweils im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

²² δ_H = **6**: 1.29, **7**: 1.22, **8**: 1.26 (je 18 H, CM_e_3) ppm, jeweils in C_6D_6 , 300 K, 300 MHz.

²³ δ_H = **6**: 0.31, **7**: 0.04/0.14, **8**: 0.21 (je 12 H bzw. 6:6 H, MMe_2) ppm, jeweils in C_6D_6 , 300 K, 300 MHz.

Tabelle 1.3: Ergebnisse von TGA und SDTA der Verbindungen **6**, **7** und **8**.

	$[(\text{AlMe}_2)_2\text{SO}_2(\text{N}t\text{Bu})_2]$ (6)	$[(\text{GaMe}_2)_2\text{SO}_2(\text{N}t\text{Bu})_2]$ (7)	$[(\text{InMe}_2)_2\text{SO}_2(\text{N}t\text{Bu})_2]$ (8)
3%-Abbau / °C	161.1	97.9	116.8
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	198.9	198.5	240.8/338.5
Gesamtmasseabbau / %	71.7	99.5	83.7
$T_{\text{M(Onset)}}$ / °C	-	81.8	86.5
$T_{\text{D1(Onset)}}$ / °C	202.2	201.9	244.1
$T_{\text{D2(Onset)}}$ / °C	224.0	-	311.6
$T_{\text{D3(Onset)}}$ / °C	298.3	-	-

Aus keiner Messung konnte ein Rückstand isoliert werden, weswegen keine Aussage über ein mögliches Zersetzungsprodukt getroffen werden kann. Während der Aluminium-Komplex **6** keine definierte Schmelztemperatur aufweist, zeigen die entsprechende Gallium- und Indium-Verbindung Schmelztemperaturen unter 100 °C. Beim Gallium-Komplex kann der große Gesamtmasseabbau durch Verdampfen der flüssigen Phase vor der Zersetzung erklärt werden. Im Allgemeinen zeigen alle drei Verbindungen mehrere ineinander übergehende Zersetzungsprozesse, welche sowohl exo- als auch endotherm sind.

1.3 Zusammenfassung

Auf Basis von *tert*-Butylhydrazin konnten zwei neue Bor-Wasserstoff-Verbindungen synthetisiert werden, welche vollständig charakterisiert und auf ihre thermischen Eigenschaften hin untersucht wurden. Dabei zeigte das Boran-Addukt **1** eine höher liegende Schmelztemperatur als das 1,2,4-Triazaborolidin $[t\text{Bu}(\text{N}_3\text{B}_2\text{H}_3)\text{NH}t\text{Bu}]$ (**2**), welches sich zudem bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zersetzt. Bei dem Versuch $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ bzw. $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ mit *tert*-Butylhydrazin zu kombinieren, konnten die entsprechenden Addukte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese ließen sich allerdings nicht in einer thermisch kontrollierten Kondensationsreaktion zu analogen Ringverbindungen umsetzen.

Die Synthese des 1,1-Di-*tert*-butylhydrazins ausgehend von 1,1-Di-*tert*-butylsulfodiamid (**5**) war nicht erfolgreich, jedoch konnte das Sulfodiamid mit Elementen der Triaele kombiniert werden. Die synthetisierten Komplexe der Form $[(\text{MMe}_2)_2\text{SO}_2(\text{N}t\text{Bu})_2]$ (M = Al **6**, Ga **7**, In **8**) konnten in guten Ausbeuten erhalten und mittels gängigen Analysemethoden charakterisiert werden, eignen sich jedoch aufgrund der Zersetzung bei der Sublimation nicht zur Verwendung als Präkursoren für die Gasphasenabscheidung. Neben der thermischen Instabilität, konnten nach der thermischen Zersetzung weder nitridische, sulfidische oder oxidische Abbauprodukte nachgewiesen werden.

Diskussion

Verbindungen auf Basis von tert-Butylhydrazin

2 TRIEL-KOMPLEXE AUF BASIS VON AMIDINATO- UND GUANIDINATO-LIGANDEN

Im folgenden Kapitel werden Triel-Komplexe mit unterschiedlichen hydrazinbasierten Ligandensystemen diskutiert. Diese enthalten das zentrale Strukturmotiv eines Amidins oder Guanidins (Abbildung 2.1). Auf die synthetischen Zugänge, die Charakterisierung und die Beschreibung dieser Liganden wird in den entsprechenden Unterkapiteln näher eingegangen.

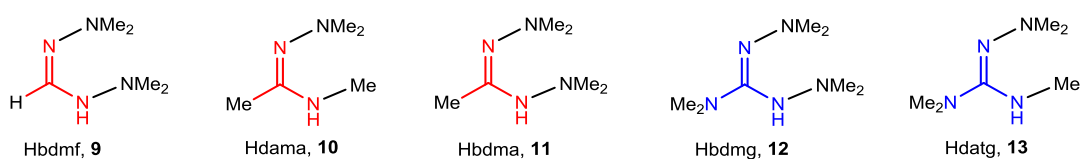
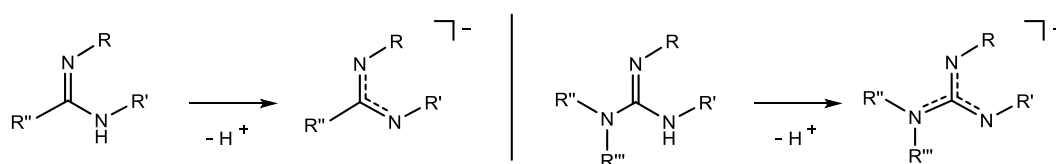


Abbildung 2.1: Untersuchte Liganden auf Basis von Amidin- (rot) und Guanidin- (blau) Strukturmotiven, von links nach rechts: (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)formamidin (Hbdfm, **9**), (H)-N-Dimethylamino-N'-methylacetamidin (Hdama, **10**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)acetamidin (Hbdma, **11**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)-N"-dimethylaminoguanidin (Hbdmg, **12**), (H)-Dimethylamino-N',N"-trimethylguanidin (Hdatg, **13**).

Monoanionische Amidinate und Guanidinate stellen seit langem bekannte und vielseitig untersuchte Ligandengerüste für Komplexe mit verschiedenen Anwendungsgebieten dar.^[177–180]

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, wurden Amidinat- und Guanidinat-Komplexe aufgrund interessanter thermischer Eigenschaften, beispielsweise einer hohen Flüchtigkeit, als potentielle Präkursoren für Gasphasenabscheidungen beschrieben und bereits erfolgreich in solchen Experimenten getestet.^[57,181] Auch katalytische oder pharmazeutische Einsatzgebiete wurden in der Literatur diskutiert.^[182–186]

Amidine, welche als Imino-Carbonsäureamide angesehen werden, können im alkalischen Medium bei Vorhandensein einer NH-Funktion zu monoanionischen Amidinato-Liganden deprotoniert werden. Das entstehende Anion liegt resonanzstabilisiert vor und die Ladung ist über die NCN-Einheit delokalisiert. Monoanionische Guanidinato-Liganden stellen hingegen den Idealtyp heteroatomstabilisierter Carbeniumionen dar. Die negative Ladung ist über die komplette zentrale CN₃-Einheit delokalisiert (Schema 2.1).^[177,179,187–189]



Schema 2.1: Grundstruktur eines Amidins (links) und eines Guanidins (rechts) sowie die Deprotonierung beider Spezies zu den resonanzstabilisierten Anionen.^[180]

Neben monoanionischen Amidinato- und Guanidinato-Liganden sind auch di- und trianionische sowie neutrale Ligandensysteme basierend auf diesen beiden Strukturmotiven bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit standen aber nur die monoanionischen Systeme im Fokus, da diese in der Regel zu mono- oder dinuklearen Komplexen führen, während di- und trianionische amidin- bzw. guanidinabgeleitete Liganden die Ausbildung von polynuklearen Netzwerken begünstigen.^[180,190,191]

Die untersuchten monoanionischen Liganden können in Metallkomplexen verschiedene Bindungsmodi einnehmen (Abbildung 2.2). Die chelatisierende Koordination B ist der am häufigsten beobachtete Bindungsmodus. Zudem können Amidinato- und Guanidinato-Liganden monodentat A oder verbrückend C fungieren. In wenigen Beispielen wurde eine Kombination aus chelatisierendem und monodentatem Bindungsmodus D beobachtet.^[179,180]

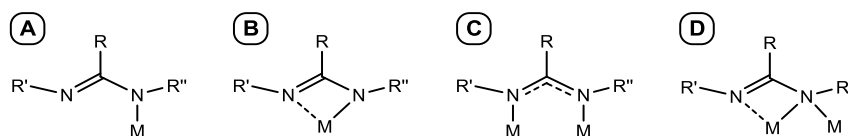
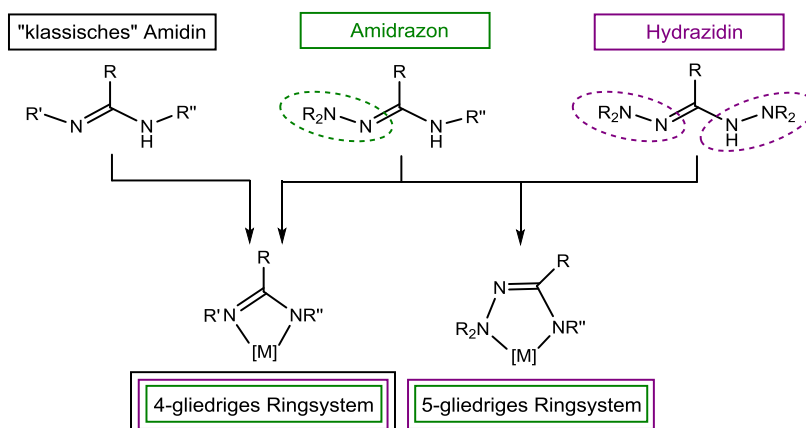


Abbildung 2.2: Bindungsmodi in Amidinat- und Guanidinat-Komplexen.^[192–194]

Durch die Variation der Substituenten werden Amidinato- und Guanidinato-Liganden mit variablem sterischen Anspruch sowie unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften erhalten. Klassische Amidinato- und Guanidinato-Liganden führen in der Regel zu Chelatkomplexen mit einem zentralen viergliedrigen Ringsystem. Die Erweiterung des klassischen Liganden mit einer zusätzlichen NR_2 -Einheit führt formal zu Amidrazonen, die Kombination des Grundgerüsts mit zwei Hydrazineinheiten zu Hydrazidinen. Beide Liganden sind in der Lage, neben viergliedrigen Komplexen auch fünfgliedrige Chelatkomplexe zu bilden (Schema 2.2).



Schema 2.2: Am Beispiel von Amidinen gezeigte Abgrenzung klassischer Amidine, Amidrazone und Hydrazidine, wobei erstere ausschließlich zu viergliedrigen, Amidrazone und Hydrazidine auch zu fünfgliedrigen Chelatkomplexen führen, $\text{R}' = \text{Alkyl}$, NR'' , $\text{R} = \text{Alkyl}$.

SCHORN beschreibt im Rahmen seiner Dissertation den Liganden Hbdma **11**, welcher die Kombination eines Acetamidins und zwei Dimethylhydrazin-Einheiten darstellt.^[195] Die Intention bestand darin, durch den Einbau von schwachen Stickstoff-Stickstoff-Bindungen Sollbruchstellen²⁴ für einen definierten Zersetzungsweg zu gewährleisten.^[58,59] Neben zahlreichen Übergangsmetall-Komplexen auf Basis von Hbdma **11** konnte SCHORN auch eine Reihe von Komplexen mit Elementen der Triele synthetisieren.^[195–197] Triel-Komplexe mit gewöhnlichen *N*-Organo-Amidinato- und Guanidinato-Liganden wurden in der Literatur vielfach untersucht, wobei in Abbildung 2.3 einige ausgewählte Beispiele gezeigt werden.

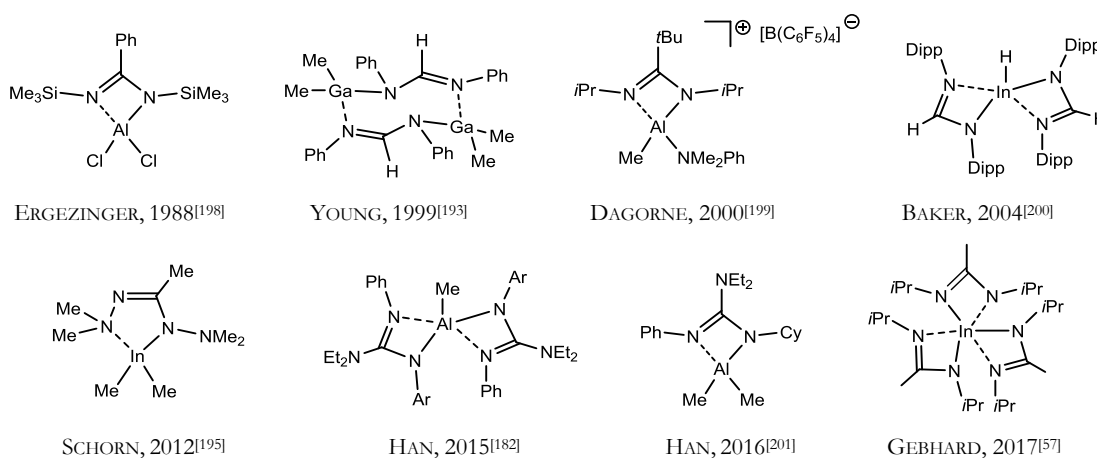


Abbildung 2.3: Ausgewählte literaturbekannte Triel-Komplexe auf Basis von monoanionischen Amidinato- und Guanidinato-Liganden. Abkürzungen für Substituenten sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen.

Neben den zahlreichen Variationen, welche am Ligandenrückgrat vorgenommen werden können, wurden Amidinato- und Guanidinato-Liganden sowohl in homoleptischen als auch in heteroleptischen Triel-Komplexen und darüber hinaus als at-Komplexe in der Literatur beschrieben. Über unterschiedliche Substituenten am Ligandengerüst kann der sterische Anspruch und die elektronischen Ligandeneigenschaften gesteuert werden. Dadurch wird wiederum beeinflusst, ob homoleptische Komplexe realisierbar sind und welche [M]-Einheiten stabilisiert werden können. Die im Allgemeinen hohe Stabilität von Amidinat- und Guanidinat-Komplexen lässt sich auf die harten Stickstoff-Donoratome zurückführen, welche nach dem HSAB-Prinzip stabile Bindungen mit relativ harten LEWIS-Säuren eingehen. Ein detaillierter Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Triel-Komplexe mit literaturbekannten Verbindungen erfolgt in den entsprechenden Unterkapiteln.

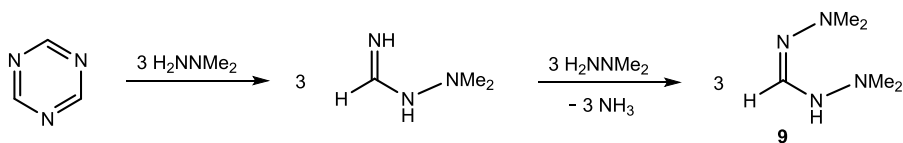
²⁴ Beim Vergleich der entsprechenden Bindungsenthalpien können N-N-Einfachbindungen ($\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2) = 277.1 \text{ kJ/mol}$) verglichen mit N-C- ($\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3) = 315.2 \text{ kJ/mol}$) und N-H-Bindungen ($H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{N}-\text{H}) = 479.5 \text{ kJ/mol}$) einfacher gespalten werden.^[58,59]

2.1 *N,N'*-Bis(dimethylamino)formamidin (**9**)

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei unterschiedliche, literaturbekannte Syntheserouten zu hydrazinbasierten Amidinen diskutiert. Neben der ringöffnenden Hydrazinolyse eines Triazins,^[202] der Reaktion eines Nucleophils mit *O*-alkyliertem Amidiniummethylsulfat nach SMITH^[203] oder mit Amidoestern nach GOL'DIN^[204] können Amidrazone bzw. Hydrazidine über diverse andere Routen dargestellt werden. Eine weitere Möglichkeit stellt beispielsweise die Umsetzung von Nitrilen mit Natriumhydraziden dar. Eine gute Übersichten der synthetischen Zugänge zu Amidinen und Amidrazonen wurde in der Literatur zusammengefasst.^[179,195,205]

Bereits im Jahr 1957 berichteten GRUNDMANN und KREUZBERGER von der Verbindung *N,N'*-Bis(dimethylamino)formamidin (**9**), auch 2,2-Dimethylhydrazan genannt.^[202] Sie beschrieben eine Synthese ausgehend von *s*-Triazin, welches im Verhältnis von eins zu sechs Äquivalenten mit 1,1-Dimethylhydrazin umgesetzt wurde. Da bei Raumtemperatur nur eine moderate Gasentwicklung zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde auf 115 °C erhitzt und das Produkt als farbloses Öl erhalten.^[202]

Das unsubstituierte *s*-Triazin kann durch die säurekatalysierte Trimerisierung von Cyanwasserstoff dargestellt werden.^[202] Es weist eine Schmelztemperatur von 86 °C und eine Siedetemperatur von 114 °C auf und zersetzt sich oberhalb von 600 °C wiederum zu Cyanwasserstoff. *s*-Triazin ist sehr flüchtig und reagiert in Gegenwart von Wasser rasch unter Bildung von Formamidin. Im Allgemeinen sind Triazine empfindlich gegenüber nucleophilen Angriffen und reagieren unter Ringöffnung z.B. mit primären Aminen unter Bildung von Formamidinen. Die stufenweise Reaktion von *s*-Triazin mit 1,1-Dimethylhydrazin ist in Schema 2.3 gezeigt.^[206]



Schema 2.3: Stufenweise Synthese von **9** ausgehend von *s*-Triazin und 1,1-Dimethylhydrazin.

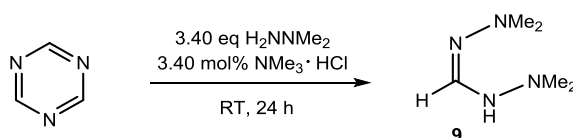
2.1.1 Optimierte Darstellung von **9**

Die Synthesevorschrift aus dem Jahr 1957 konnte in Vorarbeiten von BRAKHAGE in der eigenen Arbeitsgruppe nicht nachvollzogen werden, da der Umsatz nie vollständig war und stets ein großer Anteil des einfachsubstituierten Zwischenprodukts Dimethylformimidohydrazid (Schema 2.3) vorlag.

Die Synthese wurde zunächst derart weiter entwickelt, dass durch den Einsatz von NH_4Cl als Katalysator eine vollständige Umsetzung in Benzol bei Raumtemperatur beobachtet wurde. Die Ausbeute lag bei 66%, während die Reaktionszeit mehrere Wochen betrug.^[207]

Eine weitere Syntheseoptimierung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit, wobei der Einsatz von Benzol vermieden wurde. Als Katalysator der hier untersuchten lösungsmittelfreien Synthese wurde $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ eingesetzt, was zum einen die Reaktionszeit deutlich verkürzte und andererseits zu einer Ausbeutesteigerung auf 81% führte.

Die Ausbeutesteigerung lässt sich dadurch erklären, dass beim Einsatz von $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$ eine Substitution von NMe_2 -Einheiten verhindert wird. Es wurde zudem NMe_4Cl als nicht-protischer Katalysator eingesetzt, wobei die Reaktion zwar stattfand, aber die Ausbeute lediglich 41% betrug. Ohne Katalysator reagiert das *s*-Triazin nur sehr langsam ab und die Reaktion stoppt beim einfachsubstituierten Zwischenprodukt Dimethylformimidohydrazid, da die Abgangstendenz der NH_2 -Einheit zu gering ist.



Schema 2.4: Optimierte Synthese zur Darstellung von Hbdmf **9**. Mengenangabe des Katalysators bezieht sich auf die eingesetzte Menge von 1,1-Dimethylhydrazin.

Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden im Feinvakuum bei 0 °C entfernt, da das Produkt bereits bei Raumtemperatur sublimiert. Die Aufreinigung kann folglich entweder durch Sublimation unter leicht vermindertem Druck oder durch fraktionierte Destillation erfolgen, da die Schmelztemperatur bei 28 °C liegt.

Das Produkt **9** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Außerdem wurde Hbdmf **9** thermogravimetrisch und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich insgesamt vier Singulets erkennen. Dabei befindet sich das Signal der CH-Einheit tieffeldverschoben bei $\delta_{\text{H}} = 7.22$ ppm. Aufgrund des teilweise überlagernden Restprotonensignals von Benzol- d_6 kann dieses Signal lediglich mit 0.6 integriert werden. Das Signal des NH-Wasserstoffatoms wurde als breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 5.98$ ppm detektiert. Die entsprechende NH-Bande im IR-Spektrum kann bei 3271 cm^{-1} beobachtet werden. Die Signale der beiden NMe_2 -Gruppen werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.05$ bzw. 2.44 ppm detektiert. In einer ^1H -NMR-Messung bei erhöhten Temperaturen konnte bis 343 K keine vollständige Koaleszens der Signale der NMe_2 -Gruppen beobachtet werden, lediglich eine Annäherung auf $\delta_{\text{H}} = 2.08$ bzw. 2.29 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signale, die beiden NMe_2 -Gruppen bei $\delta_{\text{C}} = 47.0$ bzw. 48.8 ppm und das CH-Kohlenstoffatom bei $\delta_{\text{C}} = 151.5$ ppm. Im EI-Massenspektrum wurde der freie Ligand in Hochauflösung und im ESI-Spektrum die zweifach protonierte Form $[\text{M}+\text{H}]^+$ des Liganden detektiert. Aufgrund der Schmelztemperatur von 28 °C und der damit verbundenen problematischen Probenvorbereitung zeigte die Elementaranalytik Abweichungen bis zu 3% auf.

Bei der Lagerung von **9** kam es nach einigen Wochen zu einer deutlichen Gelbfärbung, jedoch lieferten erneute spektroskopische Untersuchungen keine Anzeichen auf eine Zersetzung.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte einen einstufigen Abbau, wobei ab 100 °C keine signifikante Änderung des Gesamtmasseabbaus von 80% beobachtet wurde. Die Schmelztemperatur wurde bei 27.3 °C und die einsetzende Zersetzung bei etwa 80 °C detektiert. Eine Abbildung der entsprechenden TGA/SDTA-Messkurven befindet sich im Anhang.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Sublimation bei Raumtemperatur unter Normaldruck erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

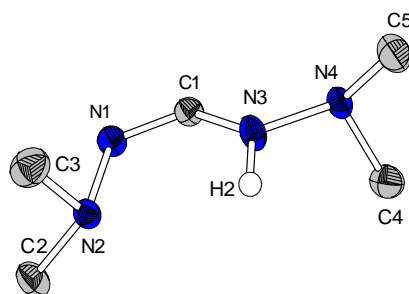
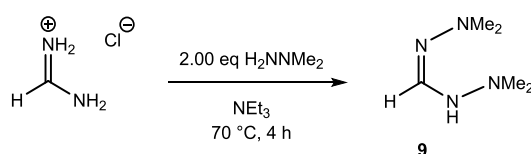


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von Hbdmf **9** im Festkörper. Alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und -winkel / °: N1-N2: 1.460(1), N3-N4: 1.422(1), N1-C1: 1.284(1), N3-C1: 1.353(1), N3-H2: 0.83(1), N1-C1-N3: 129.0(1), C1-N1-N2: 111.48(8), C1-N3-N4: 115.70(8), N2-N1-C1-N3: 2.5(2), N1-C1-N3-N4: 167.6(1), C1-N1-N2-C3: 96.8(1).

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Generell liegen alle Bindungslängen und -winkel im literaturbekannten Bereich.^[208–210] Die langen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen N1-N2 und N3-N4 können als Sollbruchstellen in entsprechenden Komplexverbindungen betrachtet werden. Der Winkel am zentralen Kohlenstoffatom N1-C1-N3 liegt mit $129.00(9)^\circ$ im Bereich einer trigonal planaren Konfiguration. Die C1-N1-Bindung ist deutlich kürzer als die von C1-N3 und kann somit als Doppelbindung beschrieben werden. Dies korreliert zum einen mit dem stickstoffgebundenen Proton H2, welches zu dem Stickstoffatom N3 eine Bindungslänge von $0.8339(141)$ Å aufweist und zum anderen mit dem etwas aufgeweiteten Winkel C1-N3-N4 im Vergleich zu C1-N1-N2.

2.1.2 Versuche zu einer alternativen Syntheseroute für Hbdmf **9**

Eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von Hbdmf **9** erfolgte ausgehend vom Formamidin Hydrochlorid, welches zunächst in Triethylamin als Lösungsmittel vorgelegt und mit zwei Äquivalenten 1,1-Dimethylhydrazin umgesetzt wurde (Schema 2.5).



Schema 2.5: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Hbdmf **9** ausgehend von Formamidin Hydrochlorid.

Bei dieser Synthese handelt es sich um eine reine Verdrängungsreaktion von Ammoniak ohne zusätzliche Ringöffnung. Dies versprach zunächst den Vorteil, dass weniger Nebenprodukte als bei der Synthese ausgehend von *s*-Triazin entstehen und folglich eine höhere Ausbeute gewährleistet sein sollte. Zudem konnte auf einen zusätzlichen Katalysator verzichtet werden, da das eingesetzte Edukt ein Äquivalent HCl mitbringt.

Bei Raumtemperatur konnte lediglich eine langsame Reaktion beobachtet werden. Aufgrund dessen wurde das Reaktionsgemisch unter Rückflussbedingungen erhitzt, bis die Bildung von Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden konnte.²⁵ Das Produkt wurde im Zweiphasensystem aufgearbeitet und aus Dichlormethan isoliert. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass es sich beim isolierten Öl um das Produkt handelt, welches jedoch mit Triethylamin verunreinigt war. Diese Restspuren von Triethylamin verhinderten zudem die Kristallisation des Produkts **9**. Auch das Ausweichen auf *n*Hexan als Lösungsmittel und der stöchiometrische Einsatz von Triethylamin führte stets zum verunreinigten Produkt. Die Möglichkeit der destillativen Aufreinigung schied aufgrund der geringen Siedepunktunterschiede von **9**, Triethylamin und *n*Hexan aus.

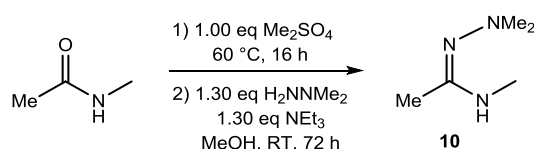
Ein Vergleich der beiden synthetischen Zugänge zeigt, dass die Route ausgehend von *s*-Triazin bevorzugt ist, da auf den Einsatz einer Hilfsbase verzichtet werden kann und das erhaltene Produkt eine höhere Reinheit aufweist.

²⁵ Ammoniak wurde durch die Blaufärbung eines feuchten pH-Papiers nachgewiesen, welches in die Atmosphäre des Reaktionsgemischs gehalten wurde.

2.2 *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidin (*Hdama*, **10**) und *N,N'*-Bis(dimethylamino)acetamidin (*Hbdma*, **11**)

Die Verbindung *N*-Dimethylamino-*N'*-methylacetamidin (*Hdama*, **10**) wurde in der Literatur unter dem Namen Methylamidrazon beschrieben. Der synthetische Zugang wurde von SMITH *et al.* bereits im Jahr 1981 ausgehend von Methylacetamid diskutiert und von SCHORN im Rahmen seiner Dissertation optimiert.^[195,203]

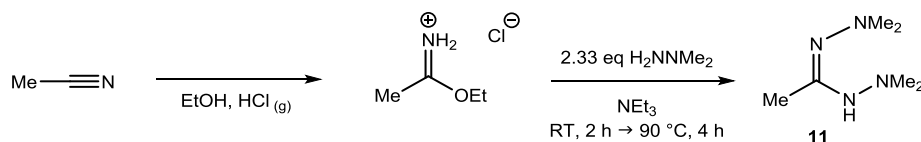
Die Darstellung von **10** erfolgte angelehnt an diese beiden Vorschriften ausgehend vom Methylacetamid, welches zunächst mit Dimethylsulfat *O*-methyliert wurde, um eine Abgangsgruppe zu generieren. Anschließend erfolgte ohne Isolierung des Zwischenprodukts die Reaktion mit 1,1-Dimethylhydrazin in Gegenwart einer Hilfsbase und Methanol (Schema 2.6).



Schema 2.6: Darstellung von *Hdama* **10** ausgehend von Methylacetamid.

GOL'DIN *et al.* beschrieben im Jahr 1969 die Verbindung *Hbdma* **11** unter dem Namen 1,1,5,5-Tetramethylacetylhydrazidin. Die Synthese erfolgte ausgehend von Iminoestern und 1,1-Dimethylhydrazin und wurde von SCHORN optimiert.^[195,204]

Hbdma **11** wurde angelehnt an die bekannte synthetische Route gemäß Schema 2.7 ausgehend von Acetimidoethylesterhydrochlorid durch Umsetzung mit 1,1-Dimethylhydrazin und Triethylamin als Hilfsbase dargestellt. Das Edukt wurde angelehnt an eine Vorschrift von 1891 ausgehend von Acetonitril, Ethanol und Chlorwasserstoffgas synthetisiert.^[195,211–214]



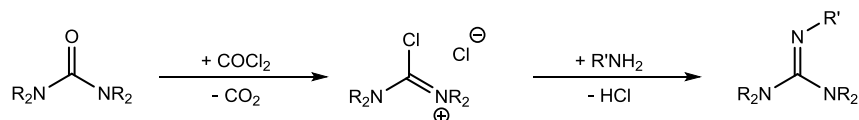
Schema 2.7: Syntheseroute zur Darstellung von *Hbdma* **11**.

Die beiden Produkte **10** und **11** wurden jeweils nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im basischen Zweiphasensystem aufgearbeitet und anschließend zur Aufreinigung fraktioniert destilliert. Die Ausbeuten betragen nach der Destillation 65% (**10**) bzw. 71% (**11**) und die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie.

2.3 *N,N'*-Bis(dimethylamino)-*N''*-dimethylguanidin (Hbdmg, 12)

Im Allgemeinen können fünf unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung von pentasubstituierten Guanidinen unterschieden werden:

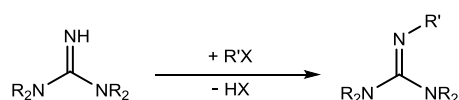
1) Umsetzung von VILSMEIER-Reagenzien^[215,216]



Schema 2.8: Kondensation von Aminen mit VILSMEIER-Reagenzien.

Chlorformamidiniumchloride, welche ausgehend von Harnstoff und Phosgen synthetisiert werden können, gelten als am stärksten aktivierte Derivate von Harnstoffen und werden im zweiten Schritt mit Aminen umgesetzt. Die Syntheseführung ausgehend von einem VILSMEIER-ähnlichen Reagenz wird für die Darstellung von Hbdmg **12** gewählt (Schema 2.13).

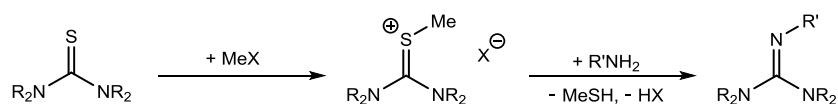
2) Alkylierung eines tetrasubstituierten Guanidins^[217,218]



Schema 2.9: Alkylierung eines tetrasubstituierten Guanidins.

Bei dieser vergleichsweise einfachen Syntheseführung ist neben einer Mehrfachalkylierung auch die HX-Eliminierung des Alkylierungsmittel R'X mit Guanidin als Base problematisch. Deswegen kann diese Synthese nicht vielseitig, sondern lediglich für ausgewählte Produkte eingesetzt werden.

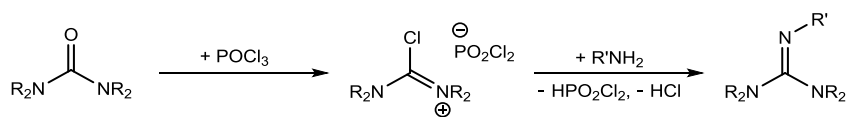
3) RATHKE-Synthese^[219,220]



Schema 2.10: RATHKE-Synthese ausgehend von einem substituierten Thiobarnstoff.

Bei der Syntheseroute nach RATHKE wird zunächst mithilfe von Methyljodid bzw. Methylsulfat das entsprechende Methylthiuroniumsalz dargestellt, welches über eine Kondensationsreaktion mit Aminen unter Abspaltung von Methanthiol zum Guanidin umgesetzt werden kann.

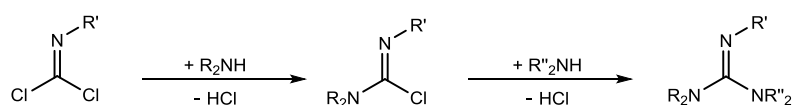
4) BREDERECK-Methode^[221]



Schema 2.11: Synthetischer Zugang zu pentasubstituierten Guanidinen nach BREDERECK.

Bei dem synthetischen Zugang zu pentasubstituierten Guanidinen nach BREDERECK werden zunächst Harnstoffe durch Umsetzung mit POCl_3 aktiviert und anschließend mit einem primären Amin umgesetzt.

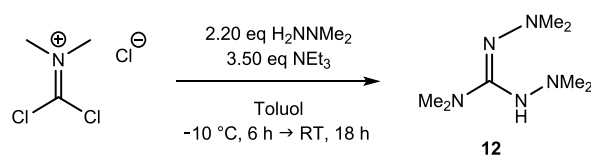
5) Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Amin^[222]



Schema 2.12: Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Amin.

Diese Syntheseroute ist zur Darstellung asymmetrischer Guanidine bevorzugt, da das intermediäre Chlorformamidin isoliert und im zweiten Schritt mit einem zweiten sekundären Amin umgesetzt werden kann. Die Synthese des Chlorformamidins muss nicht über die hier gezeigte erste Stufe erfolgen, sondern kann beispielsweise über ein entsprechendes Harnstoffderivat verlaufen.

Als erster Vertreter eines Liganden basierend auf dem Strukturmotiv eines Guanidins wurde Hbdmg **12** synthetisiert. Die Syntheseroute der nicht literaturbekannten Verbindung wurde im eigenen Arbeitskreis entwickelt.^[223] Die Darstellung erfolgte gemäß Schema 2.13 ausgehend von Dichloromethylendimethyliminiumchlorid, welches mit einem Überschuss an 1,1-Dimethylhydrazin und Triethylamin als Hilfsbase in Toluol bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wurde. Mechanistisch handelt es sich um eine zweifache nukleophile Substitution (Schema 2.14). Dieser synthetische Zugang zum pentasubstituierten Guanidin **12** fällt unter die Kategorie der Kondensation sogenannter VILSMEIER-Reagenzien.^[224]



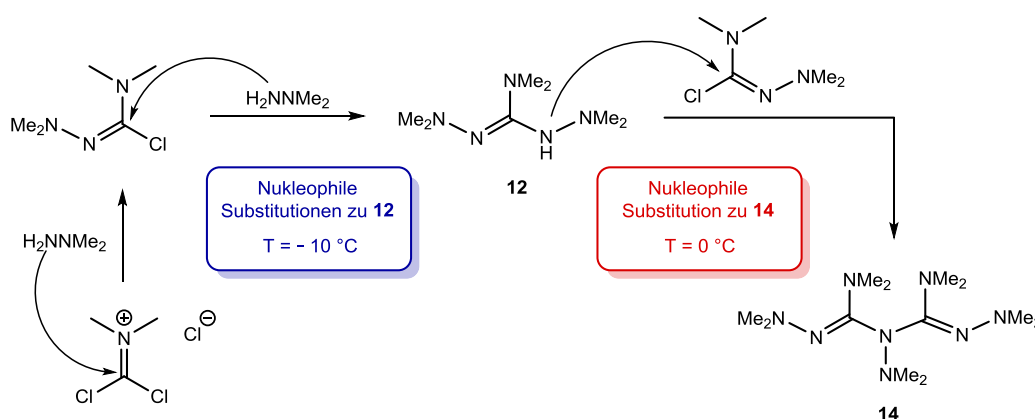
*Schema 2.13: Synthese zu Hbdmg **12**.*

Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen wurde eine Vielzahl an Umsetzungen ausgehend vom Dichloromethyldimethyliminiumchlorid mit 1,1-Dimethylhydrazin unter Variation von Reaktionstemperatur und -zeit, aber auch unter Einsatz verschiedener Hilfsbasen durchgeführt. Eine Übersicht der Experimente ist in Tabelle 2.1 gezeigt.

Tabelle 2.1: Reaktionsbedingungen zur Ermittlung der optimalen Vorschrift zur Darstellung von Hbdmg **12**. Die optimierte Synthese ist farbig hinterlegt.

Äquivalente Iminiumchlorid : Hydrazin	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur/-zeit	Base	Beobachtung/Ausbeute
1.00 : 2.00	Toluol	0 °C, 5 h → RT, 16 h	NEt ₃	- Nebenprodukt 14 (s. Schema 2.14)
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 10 min → RT, 6 h	NEt ₃	-
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 9 h → RT, 9 h	NEt ₃	15%
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 12 h → RT, 12 h	NEt ₃	17%
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 12 h → RT, 60 h	NEt ₃	18%
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 5 h → RT, 18 h	NEt ₃ /KOH	90%
1.00 : 2.20	Toluol	-60 °C, 6 h → RT, 6 h	NEt ₃	30%
1.00 : 2.20	NEt ₃	-10 °C, 1 h → RT, 16 h	-	30%
1.00 : 2.20	THF	-60 °C, 6 h → RT, 16 h	DBU	12%
1.00 : 2.20	Toluol	-10 °C, 6 h → RT, 6 h	PhLi in <i>n</i> Bu ₂ O	-

Die Synthese von Hbdmg **12** sollte unbedingt bei einer Temperatur von -10 °C durchgeführt werden, da bei der Syntheseführung bei 0 °C eine weitere nukleophile Substitution zum Nebenprodukt **14** begünstigt und demnach die Ausbeute von Hbdmg **12** deutlich reduziert wird (Schema 2.14).



Schema 2.14: Zweifache nukleophile Substitution ausgehend von Dichloromethyldimethyliminiumchlorid zum Zielprodukt Hbdmg **12** und die weiterführende Reaktion zum Nebenprodukt **14** bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C. Der Übersichtlichkeit halber sind Hilfsbasen und entstehende Nebenprodukte nicht gezeigt.

Bei der Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam es stets zu Ausbeuteeinbußen, was sich dadurch erklären lässt, dass die Substitutionsreaktionen bei tiefen Temperaturen noch nicht stattfinden und beim schnellen Erwärmen die Reaktion unselektiv wird. Dies wurde anhand einer Braunfärbung des Reaktionsgemischs beobachtet. Letztere lässt sich auch dann erkennen, wenn die Reaktionszeit von mindestens sechs Stunden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht eingehalten wird. Eine längere Reaktionszeit unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen zeigte keinen positiven Einfluss auf die Ausbeute.

Neben einer exakten Temperatur-Zeit-Kontrolle ist die Wahl der eingesetzten Hilfsbase besonders wichtig, da es sich bei Hbdmg **12** um eine Verbindung mit hoher Basizität handelt. Aufgrund dessen kann es zum Auskristallisieren des Hydrochlorids von **12** (Hbdmg·HCl) kommen, was im Rahmen der Bachelorarbeit von SCHUMANN beobachtet wurde.^[223] Es ist also notwendig, Triethylamin als Hilfsbase während der Synthese einzusetzen um durch das Ausfällen von Triethylammoniumchlorid die Triebkraft der Reaktion zu steuern. Das Produkt kann jedoch lediglich durch die Aufarbeitung mit Kaliumhydroxid im Zweiphasensystem vollständig frei von Restspuren HCl erhalten werden. Das Entfernen von HCl mit KOH aufgrund der hohen Basizität von Guanidinen wurde auch in der Literatur beschrieben.^[225] Der Einsatz von alternativen Basen, beispielsweise von PhLi in $n\text{Bu}_2\text{O}$ oder DBU in THF, führte zu keinem positiven Einfluss in der Reaktion zum Hbdmg **12**.

Aufgrund dieser Ergebnisse sind die Reaktionsbedingungen von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ für sechs Stunden und anschließendem Aufarbeiten mit KOH im Zweiphasensystem die Methode der Wahl. Das Rohprodukt wurde unter vermindertem Druck von 0.01 mbar und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ destillativ aufgereinigt und mit einer Ausbeute von 90% als farbloses Öl erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie mittels Elementaranalyse.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich insgesamt vier Singuletts beobachten, wobei die drei Signale im aliphatischen Bereich den NMe_2 -Gruppen zugeordnet werden können. Das stickstoffgebundene Wasserstoffatom wurde aufgrund der geringen Abschirmung als breites Signal tieffeldverschoben detektiert.

Das Nebenprodukt **14**, welches bei der Syntheseführung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsteht (Schema 2.14), fällt in Form farbloser Kristalle an, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden.

Die Molekülstruktur von **14** im Festkörper ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die Kristalle wurden aus der öligen Phase des Produkts **12** erhalten. Daher wurde keine weitere Analytik von **14** durchgeführt. Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Blöcke im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

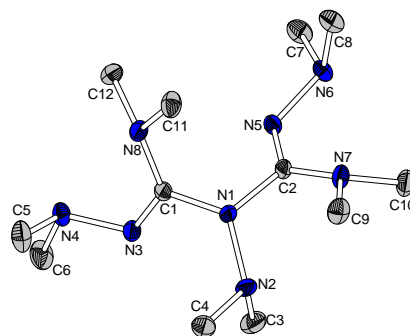


Abbildung 2.5: Molekülstruktur des Nebenprodukts **14** aus der Synthese von Hbdmg **12** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet, Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: N1-N2: 1.425(1), N3-N4: 1.446(1), N5-N6: 1.437(1), C1-N3: 1.288(1), C1-N8: 1.389(2), C2-N5: 1.292(1), C2-N7: 1.381(1), C1-N1-C2: 117.18(8), C1-N3-N4: 116.19(9).

Alle Stickstoffatome, mit Ausnahme von N1, N3 und N5, sind mit je drei Bindungspartnern verzerrt trigonal pyramidal umgeben, während N1 leicht verzerrt trigonal planar und N3 bzw. N5 von zwei Bindungspartnern in Winkeln von knapp 120° umgeben ist. Auch die beiden Kohlenstoffatome C1 und C2 sind trigonal planar mit je drei Stickstoffatomen umgeben, wobei die im Vergleich kürzeren Bindungen C1-N3 und C2-N5 einen Doppelbindungscharakter aufweisen. Die Bindungslängen und -winkel liegen im literaturbekannten Bereich vergleichbarer organischer Moleküle.^[226–229]

2.4 N-Dimethylamino-N',N''-trimethylguanidin (Hdatg, **13**)

Als weiteres guanidinbasiertes Ligandengerüst wurde (H)-N-Dimethylamino-N',N''-trimethylguanidin (Hdatg, **13**) untersucht. Dieses im Vergleich zu **12** asymmetrische Guanidin ist ein Konstitutionsisomer zum Amidin Hbdma **11** (Abbildung 2.6).

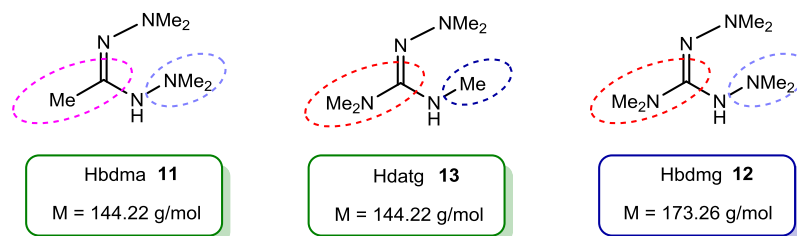
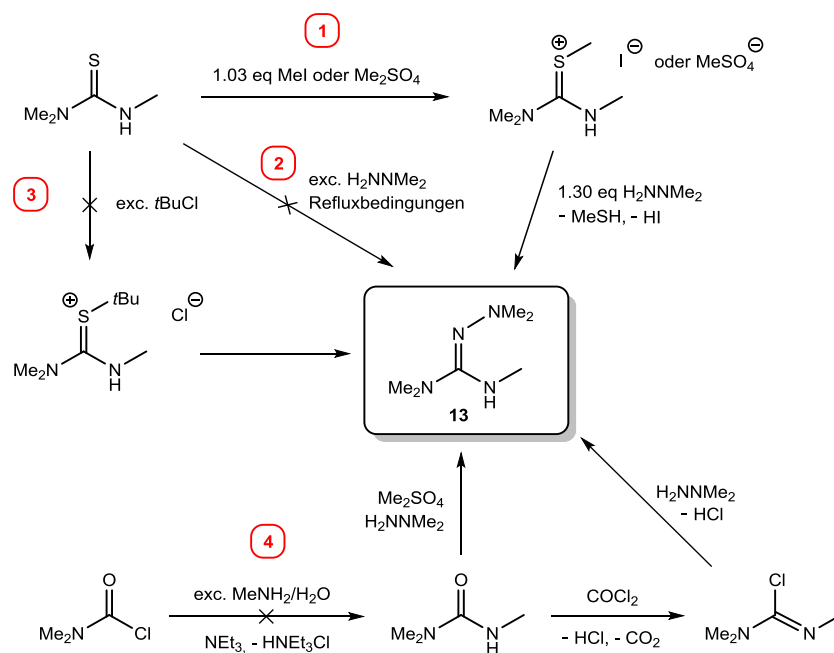


Abbildung 2.6: Gegenüberstellung von Hbdma **11**, Hdatg **13** und Hbdmg **12**.

Zur Darstellung von **13** wurden unterschiedliche Syntheserouten untersucht, welche als Übersicht in Schema 2.15 gezeigt sind und in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert werden.



Schema 2.15: Übersicht aller untersuchten Syntheserouten zur Darstellung von Hdatg **13**.

Die erste Syntheseroute, welche dem synthetischen Zugang der RATHKE-Methode zugeordnet werden kann, wurde von BRAKHAGE im eigenen Arbeitskreis entwickelt und im Rahmen dieser Arbeit optimiert.^[207] Die Synthese ging aus von Trimethylthioharnstoff, welches in Dichlormethan mit einem geringen Überschuss an Methyljodid oder Dimethylsulfat bei 0 °C umgesetzt wurde (Schema 2.15, Route 1). Das Methylthioniumsalz, welches als Zwischenprodukt nach Gefriertrocknen als gelber Feststoff vorlag, wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden im ¹H-NMR-Spektrum in Chloroform-*d*₁ insgesamt vier Signale beobachtet, wobei das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 9.00$ ppm der NH-Funktion entspricht. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.58$ ppm wurde die NMe-Funktion als Singulett und bei $\delta_{\text{H}} = 3.24$ ppm die NHMe-Einheit als Dublett detektiert. Die NMe₂-Gruppe wurde erwartungsgemäß bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 3.45$ ppm beobachtet.

Die Umsetzung des Methylthioniumsalzes mit 1,1-Dimethylhydrazin erfolgte in Acetonitril bei einer Temperatur von 40 °C, während die Aufarbeitung mittels KOH im Zweiphasensystem durchgeführt wurde. Das gewünschte Produkt konnte mit einer Ausbeute von 69% in Form einer farblosen, destillierbaren Flüssigkeit erhalten und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik und hochaufgelöster EI-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Trotz zweifacher Destillation und Lagerung von **13** unter Schutzgasatmosphäre wurde innerhalb weniger Wochen eine Zersetzung mittels NMR-Spektroskopie festgestellt (Abbildung 2.7).

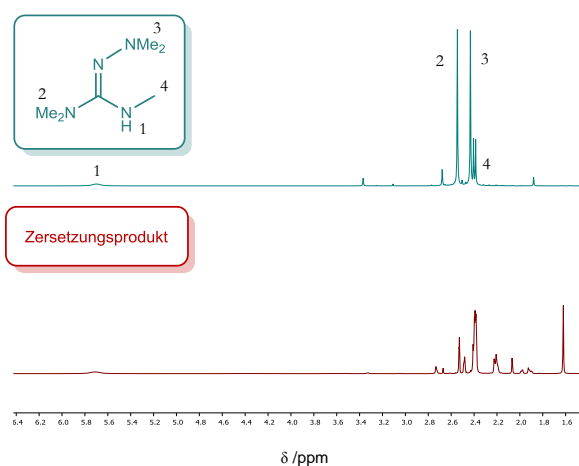


Abbildung 2.7: Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von Hdatg **13** nach Destillation (oben, blau) und nach wenigen Wochen (unten, rot) trotz Lagerung unter Schutzgasatmosphäre (je Benzol- d_6 , 300 K, 300 MHz).

Als Alternative wurde versucht, Trimethylthioharnstoff mit 1,1-Dimethylhydrazin in einer lösungsmittelfreien Synthese unter Rückflussbedingungen umzusetzen (Schema 2.15, Route 2). Dabei fand jedoch keine Reaktion statt und die Edukte wurden zurückgewonnen.

Es wurde außerdem untersucht, ob ausgehend von Trimethylthioharnstoff mithilfe von *tert*-Butylchlorid anstelle von Methyljodid oder Dimethylsulfat eine geeignete Abgangsgruppe für die anschließende Umsetzung mit 1,1-Dimethylhydrazin generiert werden kann (Schema 2.15, Route 3). Dabei wurde jedoch weder bei äquimolarer Umsetzung, noch bei der Umsetzung mit einem Überschuss an *tert*-Butylchlorid eine Reaktion beobachtet.

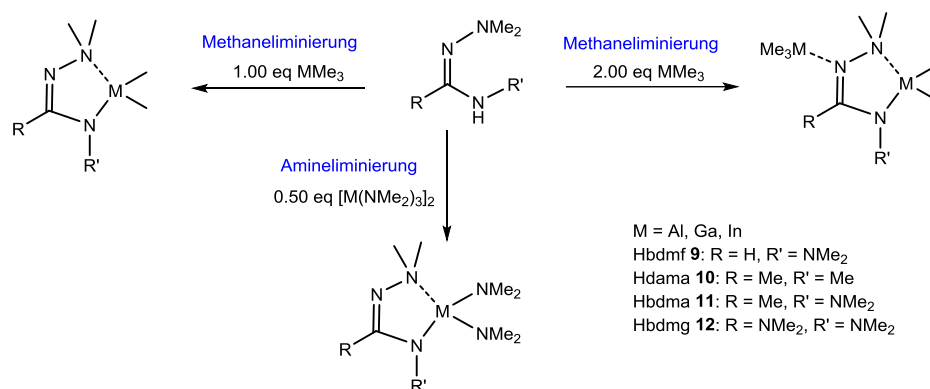
Darüber hinaus wurde die Umsetzung von Dimethylcarbamylochlord mit Methylamin in Ether untersucht (Schema 2.15, Route 4). Diese erfolgte analog zur Synthese des *iso*-propylsubstituierten Hdapa²⁶, welche im eigenen Arbeitskreis entwickelt wurde.^[195,230] Methylamin wurde als 40%-ige wässrige Lösung eingesetzt, wobei einerseits ohne Hilfsbase und andererseits mit Triethylamin als Hilfsbase gearbeitet wurde. Die Aufarbeitung erfolgte mittels KOH im Zweiphasensystem, jedoch konnte aus der organischen Phase kein einheitliches Produkt erhalten werden. Dies lässt sich auch durch die hohe Basizität erklären, wodurch es zum Ausfallen des Hydrochlorids oder des Guanidiniumsulfats kommen kann. Eine Isolierung aus der organischen Phase kann nur dann gewährleistet werden, wenn das Produkt vollständig frei von HCl ist. Auch die Umsetzung des methylierten Zwischenprodukts mit 1,1-Dimethylhydrazin in einer Eintopfsynthese war nicht erfolgreich.

Die Synthese der Verbindung **13** konnte über die im Arbeitskreis entwickelte Route nach Art einer RATHKE-Synthese erfolgreich realisiert werden. Jedoch konnte **13** nicht als Ligand für Triel-Komplexe eingesetzt werden, da sich die Verbindung nach wenigen Wochen zersetzte.

²⁶ Hdapa: (H)-*N*-Dimethylamino-*N'*-*iso*-propylacetamidin.

2.5 Triel-Komplexe auf Basis von *N*-Amino-Amidinat- und Guanidinat-Liganden

Im Folgenden werden Triel-Komplexe vorgestellt, welche auf den erfolgreich synthetisierten Liganden (L) Hbdmf **9**, Hdama **10**, Hbdma **11** und Hbdmg **12** basieren und sich anhand ihres sterischen Anspruchs am zentralen Kohlenstoffatom unterscheiden. Aufgrund der NH-Funktion der Liganden stand einerseits die Route der Methaneliminierung und somit die Verbindungen des Typs $[MLMe_2]$ und $[MMe_3\{MLMe_2\}]$ im Fokus. Andererseits wurden über die Route der Amineliminierung auch Verbindungen des Typs $[ML(NMe_2)_2]$ synthetisiert. In Schema 2.16 ist eine Übersicht der unterschiedlichen Reaktionen gezeigt, wobei die Beschreibung der Verbindungen in den nachfolgenden Unterkapiteln erfolgt.



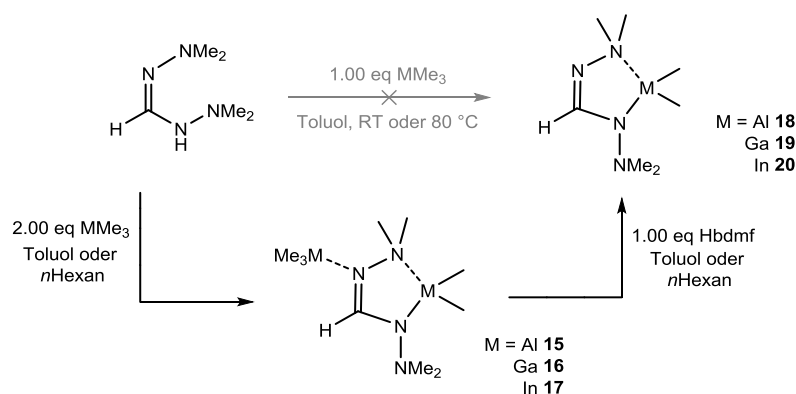
Schema 2.16: Übersicht der untersuchten Reaktionen zu Verbindungen auf Basis der Amidinat- und Guanidinat-Liganden über die Route der Methan- bzw. Amineliminierung.

Ausgehend von den Neutralliganden können über die Route der Wasserstoffeliminierung Alkanal und Gallan komplexiert werden, wobei dieser Reaktionspfad in Kapitel 2.10.1 beim Vergleich verschiedener Dihydridogallanen diskutiert wird. Die Route der Salzeliminierung wurde lediglich am Rande untersucht, wobei die entsprechenden Lithium-Verbindungen stets *in situ* ausgehend vom Neutralliganden und *n*BuLi oder Li(hmds)²⁷ dargestellt und mit entsprechenden Trielchloriden bzw. gemischtsubstituierten Methyltrielchloriden umgesetzt wurden.

²⁷ Die Umsetzung der Neutralliganden mit LiH, NaH oder KH führten aufgrund der geringen Löslichkeit der Reagenzien nicht zu den gewünschten Alkaliverbindungen der Liganden.

2.6 Triel-Komplexe auf Basis von Hbdfm **9**

Ausgehend von Hbdfm **9** wurden Verbindungen des Typs $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2\}]$ **15-17** und $[\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2]$ **18-20** jeweils mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ synthetisiert. Die Strategie war es, zunächst die Umsetzungen von **9** mit MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) im äquimolaren Verhältnis durchzuführen, um zu den fünfgliedrigen Chelatkomplexen **18-20** zu gelangen. Die Synthesen wurden bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Es wurden keine selektiven Reaktionen beobachtet, sondern stets ein zweiter, intensitätsschwächerer Signalsatz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf das Vorliegen der Addukte **15-17** deutete. Die Ursache des Gemischs liegt in der geringen Abschirmung des Imin-Stickstoffatoms, wodurch die Bildung der Addukte $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2\}]$ als Nebenreaktion zu beobachten ist. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ führte nicht zur Steigerung der Selektivität. Vielmehr kam es neben den gewünschten Komplexen **18-20** auch zur Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{bdfm})_2\text{Me}]$ (Kapitel 2.6.3, Abbildung 2.14). Zwar wurden als Hauptprodukte die Komplexe **18-20** erhalten, jedoch unter keiner der gewählten Bedingungen selektiv.

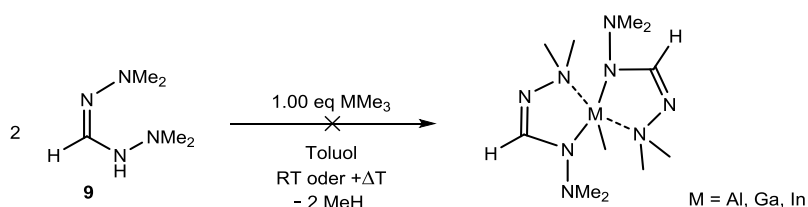


Schema 2.17: Synthese der Verbindungen des Typs $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2\}]$ **15-17** sowie des Typs $[\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2]$ **18-20**. Die selektive Route ist in schwarz, die unselektive Route in grau dargestellt.

Eine alternative Methode zur Darstellung der Verbindungen $[\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2]$ **18-20** erfolgte ausgehend von den entsprechenden Addukten $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdfm})\text{Me}_2\}]$ **15-17**, die selektiv durch die Umsetzungen von Hbdfm **9** mit MMe_3 im Verhältnis 1:2 synthetisiert werden konnten. Dabei wurde entweder in Toluol oder *n*Hexan gearbeitet, wobei eine Gasentwicklung von entweichendem Methan zu beobachten war.

Bei den Umsetzungen der Addukte **15-17** mit einem weiteren Äquivalent Hbdfm **9**, bei welchen erneut die Bildung von Methan die Triebkraft darstellte, wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Reaktionskontrolle die Vollständigkeit des Umsatzes überprüft. Die über diese Route dargestellten Verbindungen werden in Kapitel 2.6.1 bzw. Kapitel 2.6.2 beschrieben.

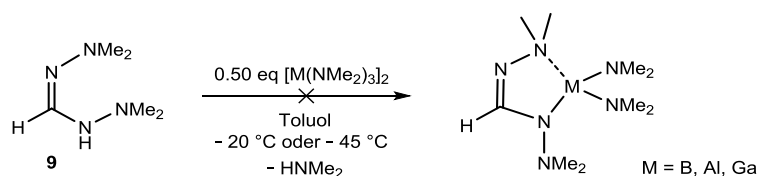
Es wurde zudem untersucht, ob die Verbindungen des Typs $[M(\text{bdmf})_2\text{Me}]$ selektiv dargestellt werden können (Schema 2.18). Dazu wurden je zwei Äquivalente Hbdmf **9** mit einem Äquivalent MMe_3 in Toluol zur Reaktion gebracht.



Schema 2.18: Unselektive Synthesen zu den Komplexen des Typs $[M(\text{bdmf})_2\text{Me}]$.

Diese Reaktionen waren jedoch nicht selektiv. Die Umsetzungen bei Raumtemperatur blieben auf der Stufe der heteroleptischen Verbindungen $[M(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ stehen und es kam zu keiner weiteren Eliminierung von Methan. Erhöhte Reaktionstemperaturen führten hingegen zu diversen Nebenreaktionen, wobei in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Vielzahl an sich überlagernden Signalen beobachtet wurde.

Weiterhin waren die Reaktionen zu heteroleptischen, bis(dimethylamido)substituierten Verbindungen des Typs $[M(\text{bdmf})(\text{NMe}_2)_2]$ über die Route der Amineliminierung nicht selektiv (Schema 2.19).



Schema 2.19: Unselektive Synthesen zu Verbindungen des Typs $[M(\text{bdmf})(\text{NMe}_2)_2]$.

Alle Reaktionen waren trotz der Durchführung bei tiefen Temperaturen unselektiv, was anhand der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der nach Aufarbeitung erhaltenen Rückstände beobachtet wurde. Aus diesen isolierten Rückständen der Reaktionsgemische konnte im Fall von Bor oder Aluminium keine flüchtige Verbindung durch Sublimation isoliert werden. $[\text{Ga}(\text{bdmf})(\text{NMe}_2)_2]$ sublimierte hingegen bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum, jedoch mit einer Ausbeute von lediglich 7%. Diese Umsetzungen wurden daher nicht optimiert.

2.6.1 Beschreibung der Verbindungen $[MMe_3\{M(bdmf)Me_2\}]$ ($M = Al$ **15**, Ga **16**, In **17**)

Die Verbindungen des Typs $[MMe_3\{M(bdmf)Me_2\}]$ **15-17** ($M = Al, Ga, In$) wurden mittels 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Zudem konnten Einkristalle von **16** und **17** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die 1H -NMR-Spektren der drei Komplexe **15-17** sind in Abbildung 2.8 gegenübergestellt, wobei jeweils fünf Signale beobachtet werden. Das Signal, welches am weitesten tieffeldverschoben bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H \sim 8$ ppm detektiert wurde, lässt sich der CH-Funktion zuordnen. Im aliphatischen Bereich zwischen $\delta_H \sim 2-3$ ppm liegen jeweils die NMe_2 -Gruppen des Ligandenrückgrats, während hochfeldverschoben bei negativen chemischen Verschiebungen die metallgebundenen Methylgruppen beobachtet werden.

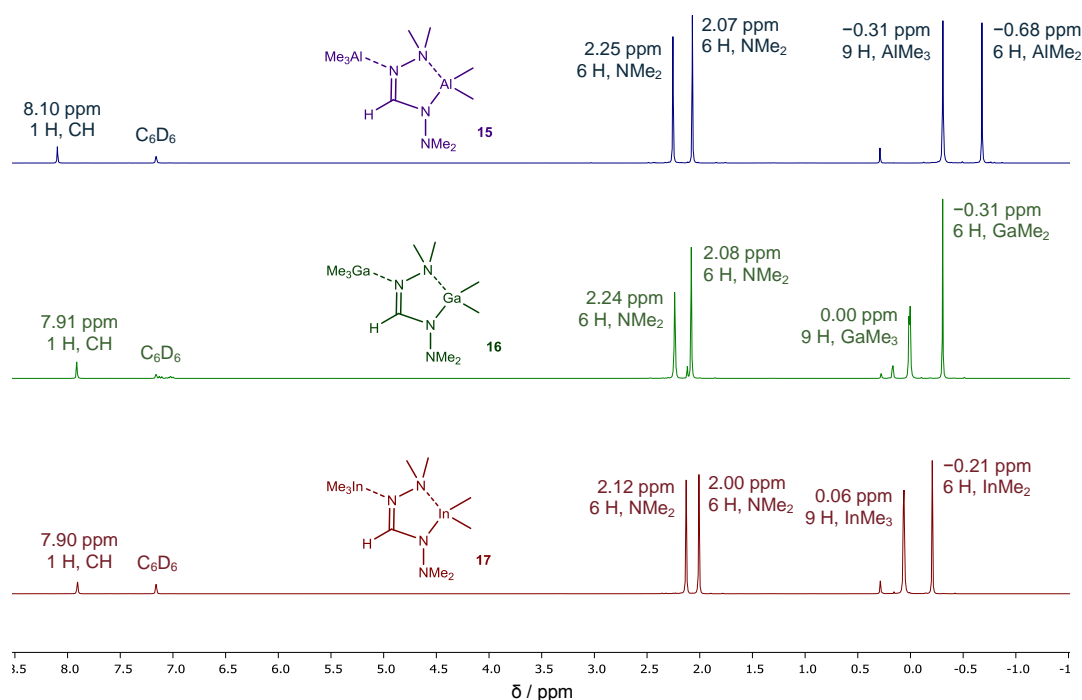


Abbildung 2.8: Gegenüberstellung der 1H -NMR-Spektren von $[AlMe_3\{Al(bdmf)Me_2\}]$ **15** (oben, blau), $[GaMe_3\{Ga(bdmf)Me_2\}]$ **16** (mittig, grün) und $[InMe_3\{In(bdmf)Me_2\}]$ **17** (unten, rot), jeweils gemessen in Benzol- d_6 , 300 K, 300 MHz (das Signal bei 0.29 ppm lässt sich Schläffert zuordnen).

Der Vergleich der 1H -NMR-Spektren zeigt, dass sich die chemischen Verschiebungen der Signale des Ligandengerüsts nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Hingegen lässt sich bei den metallgebundenen Methylgruppen der Trend einer Tieffeldverschiebung der Signale vom Aluminium zum Indium beobachten. Begründen lässt sich dies durch den zunehmenden Ionenradius von Aluminium zu Indium, wodurch die Elektronendichte an den Protonen aluminiumgebundener Methylgruppen erhöht und im Fall des Indiums niedriger ist.

In den EI-massenspektrometrischen Untersuchungen wurden nicht die entsprechenden Addukte als Molekülenpeak, sondern lediglich die Fragmente $[M(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ in Hochauflösung detektiert. Die Ursache liegt in der labil gebundenen, koordinierten MMe_3 -Einheit, welche unter den extremen EI-Bedingungen abgespalten wird.

Einkristalle von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **16** konnten aus einer toluolischen Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden, während $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **17** im statischen Feinvakuum bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ einkristallin sublimiert wurde. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 2.9 gezeigt.

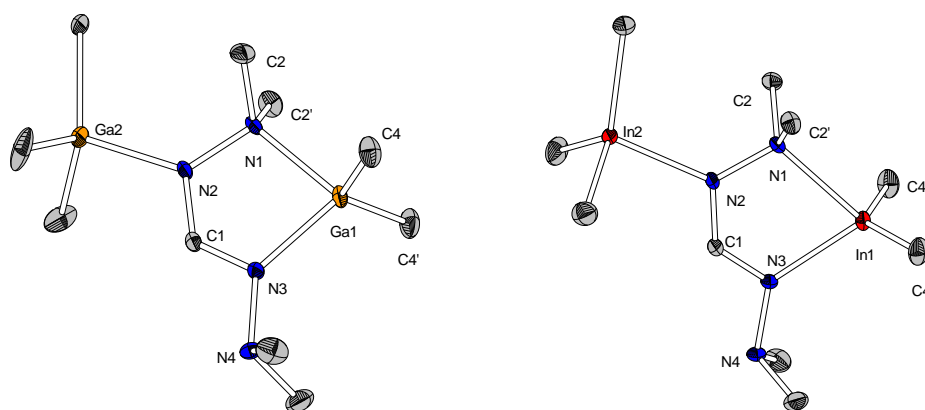


Abbildung 2.9: Molekülstrukturen von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **16** (links) und $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **17** (rechts). Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet, während Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet sind. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^\circ$ (**16/17**): M1-N1: 2.124(2)/2.347(2), M1-N3: 1.972(2)/ 2.188(2), N1-N2: 1.459(3)/ 1.463(2), N3-N4: 1.439(3)/1.443(2), M2-N2: 2.077(2)/2.289(2), N1-M1-N3: 79.78(9)/72.90(6), C4-M1-C4: 123.83(9)/ 135.47(6), C5-M2-N2: 111.15(11)/107.81(7).

Der Gallium-Komplex **16** kristallisierte in Form farbloser Blöcke, während die Indium-Verbindung **17** als farblose Nadeln vorlag. Beide Komplexe kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils ein halbes Molekülfragment, welches durch die Spiegelung entlang der M1-N1-N2-M2 Ebene vervollständigt wird.

Die Koordination der Metallatome lässt sich jeweils als verzerrt tetraedrisch beschreiben, wobei Ga1 bzw. In1 jeweils von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen und Ga2 und In2 von einem Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen koordiniert ist. In beiden Strukturen lässt sich als zentrales Strukturmotiv ein fünfgliedriges Ringsystem beobachten. Der größere Ionenradius des Indiums im Vergleich zum Gallium macht sich in den deutlich längeren Bindungslängen und zudem im deutlich spitzeren Bisswinkel des chelatisierenden Liganden N1-M1-N3 bemerkbar. Andere signifikante Unterschiede in Bindungslängen oder -winkeln lassen sich nicht beobachten, wobei alle Längen und Winkel im literaturbekannten Bereich liegen.^[57,231–233]

Die thermischen Eigenschaften von **15-17** wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Die Kurven sind in Abbildung 2.10 und die Ergebnisse in Tabelle 2.2 gezeigt.

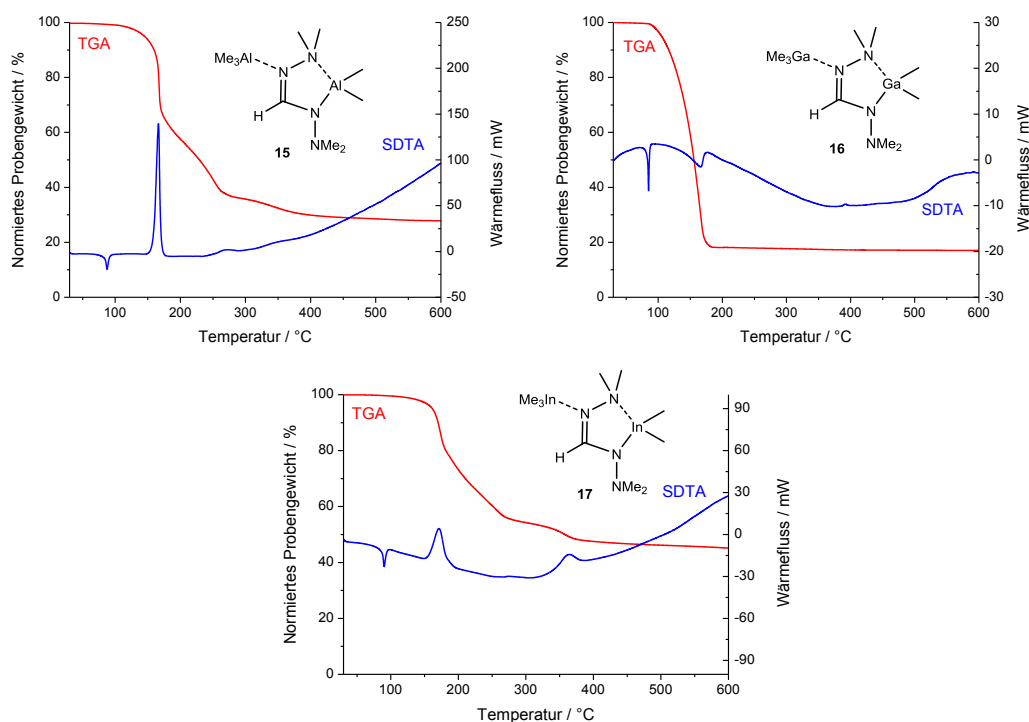


Abbildung 2.10: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **15** (oben, links), **16** (oben, rechts) und **17** (unten) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Alle drei Verbindungen weisen eine definierte Schmelztemperatur bei ungefähr 85 °C auf, welcher anhand eines Signals mit endothermem Wärmefluss in der SDTA-Kurve vor dem 3%-Abbau zu beobachten ist und optisch bestätigt wurde. Der Masseabbauprozess aller drei Verbindungen verläuft jeweils einstufig ohne Plateau, jedoch zersetzen sich die Verbindungen **15** und **17** in mindestens zwei ineinander übergehenden Zersetzungsprozessen, während bei **16** nur ein endothermer Zersetzungsprozess zu beobachten ist. Zudem liegt die Zersetzungstemperatur des Gallium-Komplexes deutlich niedriger als die von **15** oder **17**. Der Verlauf der SDTA-Kurve von **16** weist darauf hin, dass wahrscheinlich GaMe₃ in einer endothermen Dissoziation abgespalten wird, bevor die exotherme Zersetzung eintritt. Der Gesamtmasseabbau variiert stark zwischen etwa 73% für **15**, 62% für **16** und 83% für **17**.

Tabelle 2.2: Ergebnisse von TGA und SDTA von [MMe₃{M(bdmf)Me₂}] **15-17**.

[MMe ₃ {M(bdmf)Me ₂ }]	M = Al 15	M = Ga 16	M = In 17
3%-Abbau / °C	123.8	99.1	151.6
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	166.9	165.7	173.0
Gesamtmasseabbau / %	72.9	82.7	61.7
T _M (Onset) / °C	84.0	83.3	87.2
T _D (Onset) / °C	159.7, 254.6	137.5	155.9, 340.9

Die Rückstände aus den thermogravimetrischen Analysen des Aluminium-Komplexes **15** und des Indium-Komplexes **17** wurden isoliert und mittels RPD untersucht. Im ersten Fall wurde das Vorliegen von AlN und im zweiten Fall elementares Indium durch den Vergleich mit Literaturdaten nachgewiesen, wobei das Röntgenpulverdiffraktogramm von letzteren in Abbildung 2.11 gezeigt ist.^[234,235] Bei ersterem konnte nicht geklärt werden, ob Stickstoff aus dem Präkursor oder aus der Stickstoffatmosphäre der Glovebox stammte.

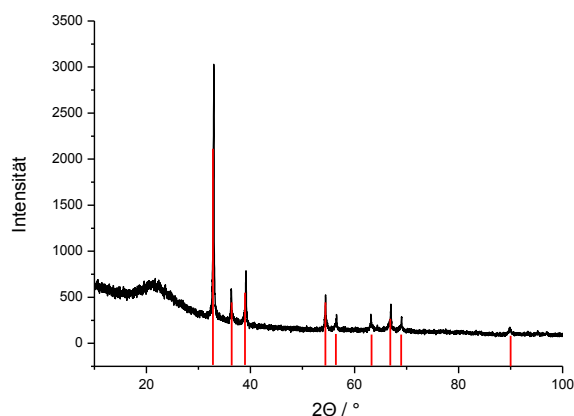


Abbildung 2.11: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands aus der thermogravimetrischen Analyse von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **17** mit Vergleich einer Modifikation (tetragonales System, Raumgruppe: I_4/mmm) elementaren Indiums (rot).^[235]

2.6.2 Beschreibung der Verbindungen $[\text{M}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ ($M = \text{Al}$ **18**, Ga **19**, In **20**)

Die Verbindungen $[\text{M}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **18-20** wurden aus der Reaktion der entsprechenden Addukte $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **15-17** mit einem Äquivalent Hbdmf **9** in Ausbeuten von 73% (**18**), 53% (**19**) und 89% (**20**) als farblose, sublimierbare Feststoffe erhalten. Die Produkte wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. In den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden wie erwartet vier Signale beobachtet, wobei das Signalmuster sowie die Trends der chemischen Verschiebungen denen der Addukte **15-17** entsprechen. In den EI-Massenspektren wurden wie erwartet die Molekülionenpeaks der Komplexe **18-20** detektiert, wobei das Fragmentmuster des jeweiligen Spektrums mit denen der Addukte übereinstimmt.

Zudem wurde $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **20** mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit wird letztere in Kapitel 2.10.2 diskutiert. Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse von **20** konnten aus einer toluolischen Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. **20** liegt im Festkörper als Koordinationspolymer vor, wobei jeweils über das iminische Stickstoffatom das Indiumatom eines benachbarten Komplexmoleküls koordiniert ist (Abbildung 2.12).

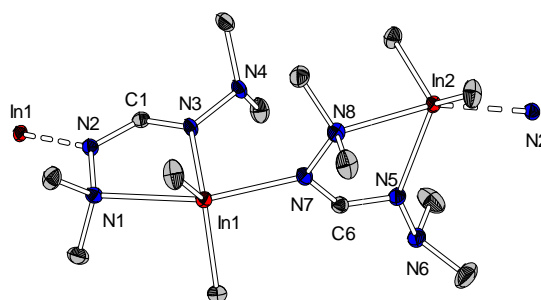


Abbildung 2.12: Molekülstruktur von **20** im Festkörper. Abgebildet sind zwei Moleküle des Koordinationspolymers. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: In1-N1: 2.574(1), In1-N3: 2.238(1), In1-N7: 2.417(1), N1-N2: 2.024(1), N3-N4: 1.447(2), In2-N2: 2.342(1), In2-N5: 2.187(1), In2-N8: 2.686(1), N5-N6: 1.449(2), In1-N1-N2-C1: 90.1(1).

Jedes Indiumatom ist folglich fünffach von je drei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen koordiniert. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb eines Komplexmoleküls sind vergleichbar mit denen der Molekülstruktur von **17** und Literaturdaten, die im vorherigen Abschnitt angegeben wurden.^[57,232,233] Die Bindungen der iminischen Stickstoffatome zu den Indiumatomen In1-N7 und In2-N2 sind im Vergleich zur dativen Bindung In1-N1 kurz. Dies deutet darauf hin, dass die intermolekularen Indium-Stickstoff-Bindungen etwas stärker als die intramolekularen Indium-Stickstoff-Bindungen sind. Eine Verzerrung im Molekülgerüst wird deutlich bei der Betrachtung des Diederwinkels In1-N1-N2-C1, welcher ungefähr 90° beträgt. Durch das Vorliegen der Verbindung **20** als Koordinationspolymer entstehen Stränge von aneinandergereihten [In(bdmf)Me₂]-Einheiten, welche entlang der a-Achse deckungsgleich sind. Zwei benachbarte Stränge weisen keine intermolekularen Wechselwirkungen zueinander auf. Die Stränge des Koordinationspolymers im Festkörper sind in Abbildung 2.13 gezeigt.

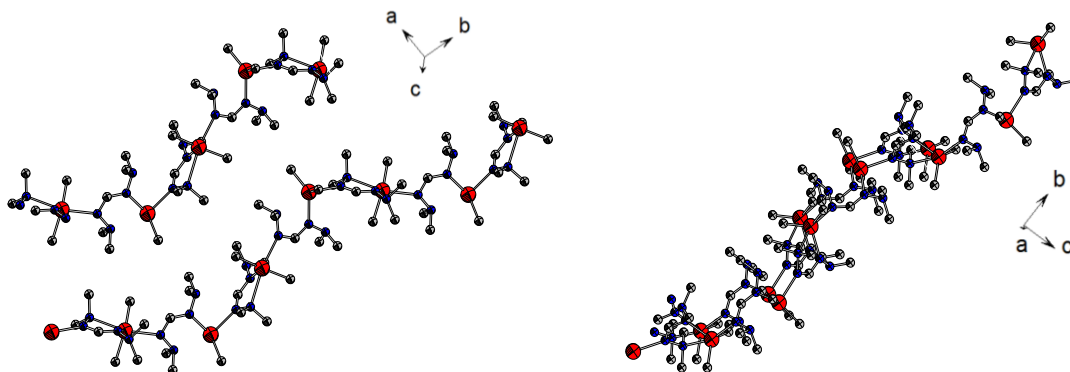


Abbildung 2.13: Darstellung des Koordinationspolymers von **20** im Festkörper, wobei die Stränge durch aneinandergereihte [In(bdmf)Me₂]-Einheiten gebildet werden. Links: Zwei nebeneinander liegende Stränge, rechts: Blick entlang der a-Achse mit deckungsgleichen Strängen.

2.6.3 Beschreibung der Molekülstruktur von $[Al(bdmf)Me_2][Al(bdmf)_2Me]$

Aus der Reaktion des Neutralliganden Hbdmf **9** und $AlMe_3$ in Toluol bei 80 °C konnten nach Aufarbeitung des Reaktionsgemischs bei Raumtemperatur Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Zielverbindung $[Al(bdmf)Me_2]$ **18** als auch $[Al(bdmf)_2Me]$ **21** in der Elementarzelle kokristallisierten (vgl. Unterkapitel 2.6). Die Struktur im Festkörper ist in Abbildung 2.14 gezeigt.

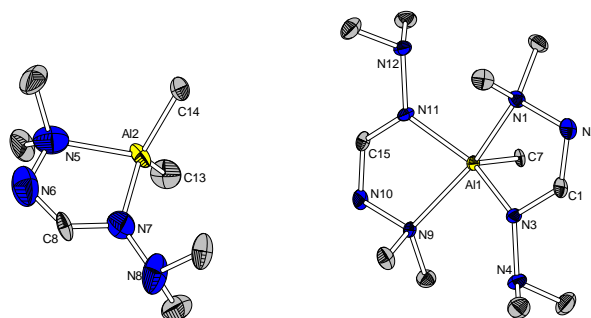
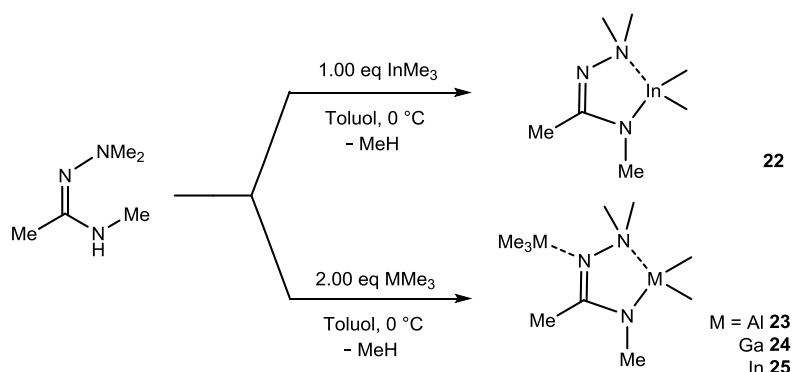


Abbildung 2.14: Molekülstruktur von $[Al(bdmf)Me_2]$ **18** und $[Al(bdmf)_2Me]$ **21** als Cokristallisat. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Der Datensatz zeigte lediglich eine unzureichende Qualität. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Al1-N1: 2.117(3), Al1-N3: 1.920(3), N1-N2: 1.471(5), N3-N4: 1.438(4), N1-Al1-N3: 78.0(1), N1-Al1-N11: 93.1(1), N1-Al1-C7: 101.1(1), C15-N10-N9-Al1: 19.4(3), Al2-N5: 2.094(5), Al2-N7: 1.84(5), Al2-C14: 1.959(4), N5-Al2-N7: 82.3(2), N5-Al2-C14: 108.6(2), N5-N6-C8-N7: 0.1(7).

Die Verbindungen kokristallisieren in Form farbloser Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Während das Zentralatom Al1 fünffach koordiniert vorliegt, bedingt durch zwei chelatisierende Liganden und eine aluminiumgebundene Methylgruppe, weist Al2 eine Koordinationszahl von vier auf. Die Koordination des Al1 lässt sich als verzerrt quadratisch pyramidal beschreiben, wobei die Bisswinkel des jeweiligen Ligandenrückgrats bei ungefähr 78° und die Winkel zwischen den Liganden bei ungefähr 93° liegen. Die Bindungslängen innerhalb der beiden Liganden unterscheiden sich nicht signifikant. Das jeweilige Ligandenrückgrat liegt jeweils nahezu planar vor. Das zentrale Al2 ist mit einer Koordinationszahl von vier verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Bisswinkel ist mit 82° deutlich spitzer als beispielsweise der Winkel N5-Al2-C14, aber aus sterischen Gründen im Vergleich zu dem von $[Al(bdmf)_2Me]$ etwas aufgeweitet. Das Ligandenrückgrat liegt wiederum nahezu planar vor. Sowohl vierfach als auch fünffach koordinierte Aluminiumatome sind literaturbekannt, auch mit Formamidinato-Liganden. Die beobachteten Längen und Winkel liegen im literaturbekannten Bereich.^[198,201,236,237]

2.7 Triel-Komplexe auf Basis von Hdama 10

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Verbindungen auf Basis von Hdama **10** synthetisiert. Die Verbindung $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22** konnte aus dem Neutralliganden **10** und einem Äquivalent InMe_3 , die Verbindungen des Typs $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ **23-25** durch die Umsetzung von **10** mit zwei Äquivalenten MMe_3 dargestellt werden (Schema 2.20). Alle Reaktionen wurden in Toluol durchgeführt, wobei die Zugabe des Neutralliganden jeweils tropfenweise bei 0 °C erfolgte.



Schema 2.20: Umsetzung von Hdama **10** mit einem Äquivalent InMe_3 zur Darstellung von **22** sowie Darstellung der Verbindungen des Typs $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ **23-25**.

2.7.1 Beschreibung der Verbindung $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22**

Der Indium-Komplex **22** wurde mit einer Ausbeute von 92% in Form eines sublimierbaren, farblosen Feststoffs erhalten und mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse werden zum Vergleich in Kapitel 2.10.2 diskutiert. Außerdem konnten durch Sublimation bei 45 °C im statischen Feinvakuum Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden (Abbildung 2.15).

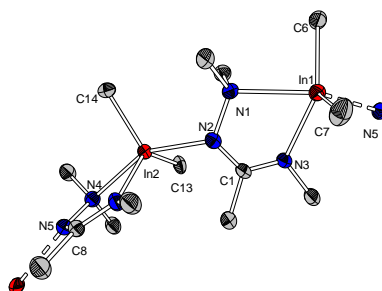
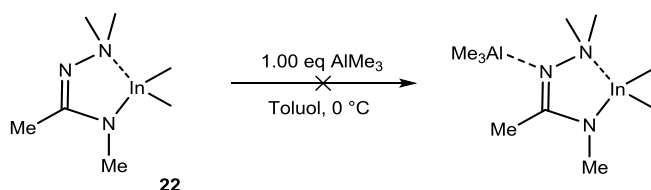


Abbildung 2.15: Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Dargestellt sind zwei $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ -Fragmente des Koordinationspolymers. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: In1-N1 : 2.495(6), In1-N3 : 2.221(6), In2-N2 : 2.469(6), In2-C14 : 2.175(8), N1-In1-N3 : 68.1(2), N2-In2-C13 : 88.6(3), N1-N2-C1-N3 : 2.2(1).

[In(dama)Me₂] **22** kristallisiert in Form farbloser Quader im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In analoger Weise zu [In(bdmf)Me₂] **20** (Kapitel 2.6.2) liegt die Verbindung **22** im Festkörper als Koordinationspolymer, bestehend aus [In(dama)Me₂]-Einheiten, vor. Diese sind aufgrund der geringen Abschirmung des iminischen Stickstoffatoms über eine koordinative Bindung dieses Stickstoffatoms zum benachbarten Indiumatom verbunden. Jedes Indiumatom ist somit fünffach von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen einer Komplexeinheit sowie einem Stickstoffatom der benachbarten Komplexeinheit koordiniert. Im Vergleich zum [In(bdmf)Me₂] **20** lässt sich eine deutlich längere Bindungslänge von In²⁺-N² beobachten, welche sich auf die Substitution am zentralen Kohlenstoffatom C1 zurückführen lässt und dementsprechend beim Acetamidin aufgrund sterischer Effekte länger ist als im Formamidin.

Ausgehend von [In(dama)Me₂] **22** wurde versucht, ein gemischtes Addukt der Form [AlMe₃{In(dama)Me₂}] zu synthetisieren, wobei der Indium-Komplex **22** mit AlMe₃ in Toluol bei 0 °C umgesetzt wurde (Schema 2.21).



Schema 2.21: Nicht erfolgreiche Darstellung von [AlMe₃{In(dama)Me₂}].

Der aus Toluol isolierte Feststoff wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei mehrere überlagernde Signale im aliphatischen sowie im Bereich negativer chemischer Verschiebungen beobachtet wurden. Dies zeigt nicht die gewünschte Bildung des Addukts, sondern lässt auf eine Übertragung von Methylgruppen schließen. Einkristalle konnten durch Sublimation im Feinvakuum bei 60 °C erhalten werden, jedoch war der Datensatz aufgrund des Vorliegens von Mischkristallen verschiedener Verbindungen nicht lösbar.

2.7.2 Beschreibung der Verbindungen [MMe₃{M(dama)Me₂}] (M = Al **23**, Ga **24**, In **25**)

Ausgehend von Hdama **10** konnten drei Addukte des Typs [MMe₃{M(dama)Me₂}] **23-25** jeweils in Form farbloser Feststoffe in Ausbeuten von 88% (**23**), 67% (**24**) und 71% (**25**) synthetisiert werden. Diese sublimieren im Feinvakuum bei 60 °C, wobei Einkristalle von **24** für die Kristallstrukturanalyse auf diesem Wege erhalten wurden.

Die beiden anderen Komplexe **23** und **25** konnten ebenfalls kristallin sublimiert werden, jedoch waren die Kristalle von **23** nicht messbar, während Einkristalle von **25** derart verzwilligt vorlagen, dass der Datensatz nicht gelöst werden konnte.

Die Verbindungen **23-25** wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigten den analogen Trend, der bereits anhand $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ (Kapitel 2.6.1) diskutiert wurde. Dabei waren die Signale der metallgebundenen Methylgruppen des Aluminium-Komplexes im Vergleich zum Gallium- und Indium-Komplex deutlich in das Hochfeld verschoben, was sich auf den geringeren Ionenradius des Aluminiumatoms zurückführen lässt. In den EI-Massenspektren wurden aufgrund von Fragmentierungen jeweils das $[\text{M}(\text{dama})\text{Me}_2]$ -Fragment als Molekülionenpeak detektiert.

In Abbildung 2.16 ist die Molekülstruktur von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ **24** im Festkörper gezeigt. Die Verbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit je acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Komplexmoleküle.

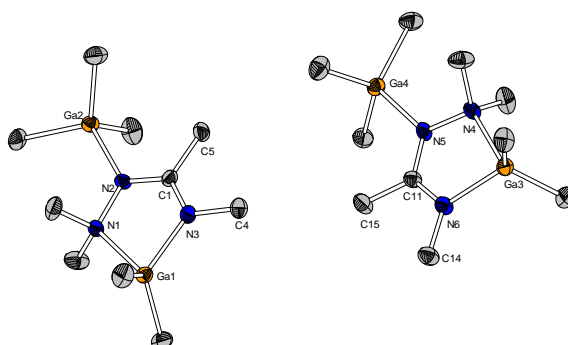


Abbildung 2.16: Molekülstruktur von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ **24** im Festkörper. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ga1-N1: 2.096(2), Ga1-N3: 1.9362(17), N1-Ga1-N3: 80.30(8), N1-N2-C1-N3: 1.2(3), Ga3-N4: 2.09(1), Ga4-N6: 1.9413(18), N4-Ga3-N6: 80.77(8), N4-N5-C11-N6: 4.6(3).

Alle Galliumatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, Ga1 und Ga3 von je zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen, Ga2 bzw. Ga4 von je einem Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen. Der Bisswinkel des Liganden an den Zentralatomen Ga1 und Ga3 beträgt etwa 80° und ist somit gleich groß wie der Bisswinkel in $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **16** (Abbildung 2.9). Das Ligandenrückgrat liegt mit Diederwinkeln zwischen $1\text{-}5^\circ$ nahezu planar vor. Beim Vergleich der Bindungslängen Ga2-N2 von **16** und **24** zeigt sich erwartungsgemäß, dass die des Formamidinato-Liganden aufgrund der geringeren Abschirmung des iminischen Stickstoffatoms etwas kürzer ist als die des Acetamidins. Andere signifikante Unterschiede wurden weder beim Vergleich mit der Molekülstruktur von **16**, noch mit Literaturdaten gefunden.^[231–233]

Die Verbindungen **23-25** wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Die entsprechenden Messkurven sind in Abbildung 2.17 dargestellt, während eine Übersicht der Daten in Tabelle 2.3 gezeigt ist.

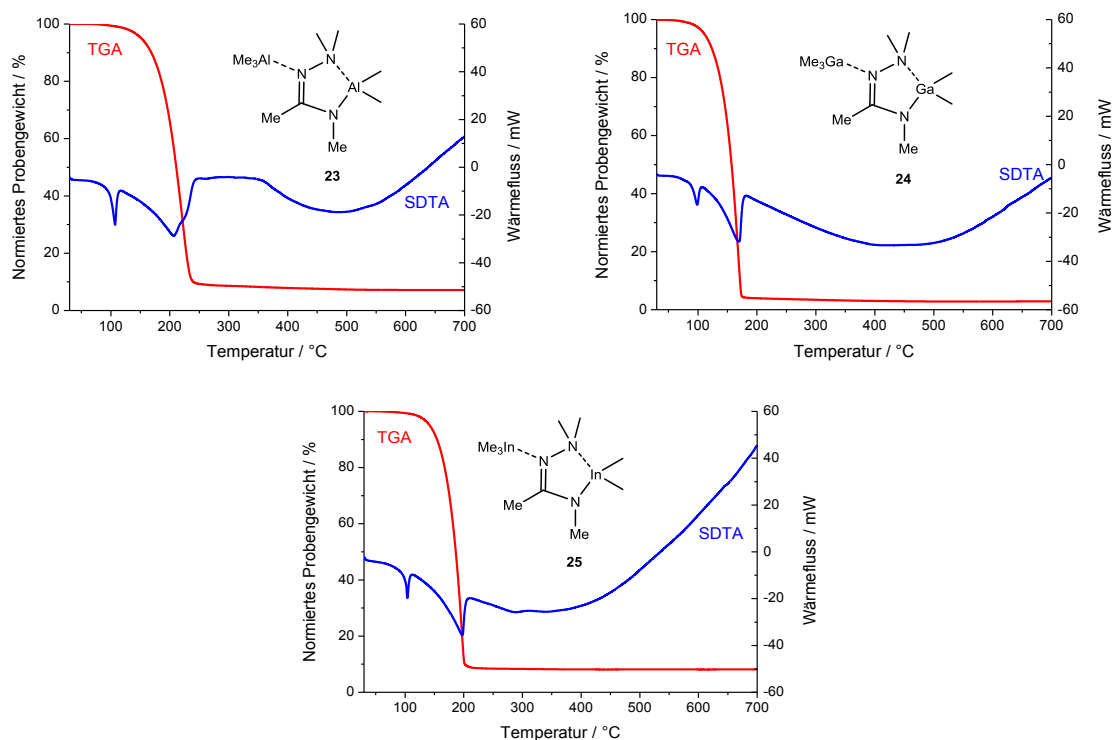


Abbildung 2.17: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[AlMe_3\{Al(dama)Me_2\}]$ **23** (oben, links), $[GaMe_3\{Ga(dama)Me_2\}]$ **24** (oben, rechts) und $[InMe_3\{In(dama)Me_2\}]$ **25** (unten) (jeweils im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Die drei Verbindungen zeigen jeweils eine einstufige Kurve im Bezug auf den Masseverlust mit einem jeweiligen Gesamtmasseabbau von über 90%. Aufgrund dessen konnte in keinem Fall ein Rückstand aus den Messungen für RPD-Untersuchungen isoliert werden. In allen drei SDTA-Kurven können zwei Signale mit endothermem Wärmefluss beobachtet werden, wobei der erste vor dem bestimmten 3%-Abbau liegt. Diese Signale können jeweils einem Schmelzprozess zugeordnet werden und wurden optisch bestätigt. Die Schmelztemperatur liegt im Fall des Gallium-Komplexes **24** ungefähr 10 °C niedriger als die von **23** und **25**, welche beide bei ungefähr 100 °C schmelzen. Alle drei Verbindungen zeigen einen endothermen Zersetzungsprozess, welcher bei Komplex **24** ungefähr 15 °C früher als der des Aluminium- **23** und ungefähr 25 °C niedriger als der des Indium-Komplexes **25** einsetzt. Aufgrund der Resultate der massenspektrometrischen Untersuchungen liegt es nahe, die endotherme Zersetzung der Dissoziation der Metall-Stickstoff-Bindung (Me_3M-N) zuzuordnen. Der Trend, dass sich das Gallium-Addukt im Vergleich zu den entsprechenden Aluminium- bzw. Indium-Komplexen bei niedrigeren Temperaturen zersetzt, lässt sich auch bei anderen Komplexen des Typs $[MMe_3\{M(L)Me_2\}]$ beobachten.

Tabelle 2.3: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[MMe_3\{M(dama)Me_2\}]$ **23-25**.

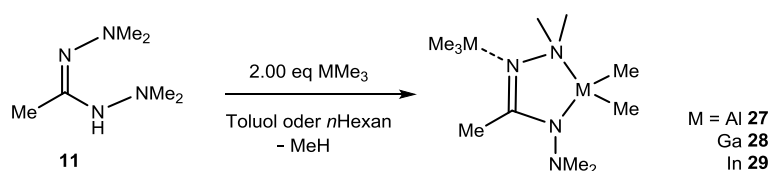
$[MMe_3\{M(dama)Me_2\}]$	M = Al 23	M = Ga 24	M = In 25
3%-Abbau / °C	139.7	102.0	133.1
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	221.4	169.1	197.2
Gesamtmasseabbau / %	93.0	96.9	91.9
$T_{M(Onset)}$ / °C	98.1	89.7	100.2
$T_{D(Onset)}$ / °C	146.4	129.9	156.1

2.8 Triel-Komplexe auf Basis von Hbdma **11**

Die Umsetzungen von Hbdma **11** mit einem Äquivalent MMe_3 zu den Verbindungen des Typs $[M(bdma)Me_2]$ wurden bereits in der Dissertation von SCHORN beschrieben, welcher darüber hinaus zeigen konnte, dass der Ligand **11** zur Darstellung einer Vielzahl an Komplexen mit Haupt- und Nebengruppenelementen geeignet ist.^[195,196] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese von $[In(bdma)Me_2]$ **26** zur Untersuchung der thermogravimetrischen Eigenschaften reproduziert, wobei die Ergebnisse zur besseren Vergleichbarkeit erst in Kapitel 2.10.2 beschrieben sind. Außerdem wurden die Verbindungen des Typs $[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$ untersucht, welche von SCHORN nur am Rande diskutiert wurden.

2.8.1 Beschreibung der Verbindungen $[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$ (M = Al **27**, Ga **28**, In **29**)

Die Reaktionen von Hbdma **11** mit zwei Äquivalenten MMe_3 in Toluol oder *n*Hexan führten gemäß Schema 2.22 zu den Verbindungen $[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$ **27-29**. In analoger Weise zu den bereits diskutierten Addukten des Liganden Hdama **10** kommt es zunächst zur Eliminierung eines Äquivalents Methan unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Rings, an den das zweite Äquivalent MMe_3 über das iminische Stickstoffatom koordiniert ist.

Schema 2.22: Synthese der Verbindungen des Typs $[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$ **27-29**.

Die Komplexe **27-29** wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert.

Zudem werden im Rahmen dieser Arbeit die Kristallstrukturen der Verbindungen²⁸ sowie die durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen erstmalig beschrieben.

In den ¹H-NMR-Spektren lassen sich jeweils fünf Signale erkennen, wobei analoge Trends zu den bereits diskutierten Spektren der Verbindungen [MMe₃{M(bdmf)Me₂}] **27-29** bzw. [MMe₃{M(dama)Me₂}] **23-25** zu beobachten sind. Dabei waren die metallgebundenen Methylgruppen mit zunehmendem Ionenradius des Zentralatoms jeweils weiter in das Tieffeld verschoben, was sich auf die abnehmende Elektronendichte zurückführen lässt. In den ¹³C-NMR-Spektren wurden jeweils sechs Signale detektiert, wobei die Methylgruppen des Ligandenrückgrats im aliphatischen Bereich bei etwa $\delta_C = 16$ bzw. 48 ppm zu finden sind. Bei chemischen Verschiebungen zwischen $\delta_C = -5$ und -1 ppm wurden die metallgebundenen Methylgruppen detektiert, während das quartäre Kohlenstoffatom am weitesten tieffeldverschoben in Form eines sehr intensitätsschwachen Signals lediglich in den Spektren von **27** und **29** detektiert wurde.

In den EI-Massenspektren wurden wiederum nur die Verbindungen des Typs [M(bdma)Me₂] mit Hochauflösung detektiert, da die koordinierte MMe₃-Einheit unter EI-Bedingungen abgespalten wird. Als Alternative wurden LIFDI-MS-Messungen durchgeführt, jedoch konnten auch bei dieser Methode keine Molekülionenpeaks detektiert werden.

Einkristalle der Verbindungen **27-29** wurden von SCHORN jeweils aus toluolischen Lösungen bei -24 °C erhalten. **27-29** kristallisieren alle im orthorhombischen Kristallsystem in den Raumgruppen *Pbca* für [AlMe₃{Al(bdma)Me₂}] **27** und [GaMe₃{Ga(bdma)Me₂}] **28** und *Pnma* für [InMe₃{In(bdma)Me₂}] **29** und in jedem Fall mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen im Festkörper sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.18 bis Abbildung 2.20 zu finden.

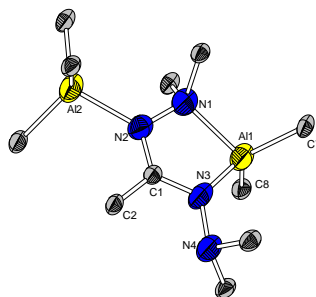


Abbildung 2.18: Molekülstruktur von [AlMe₃{Al(bdma)Me₂}] **27** im Festkörper. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide sind mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Al1-N1: 2.015(3), Al1-N3: 1.883(3), Al1-C7: 1.952(4), N1-N2: 1.479(5), N3-N4: 1.448(4), Al2-N2: 2.042(3), N1-Al1-N3: 81.9(1), N1-Al1-C7: 109.9(1), N1-N2-C1-N3: 4.4(5).

²⁸ Die Datensätze der Kristallstrukturen wurden von SCHORN erhalten.

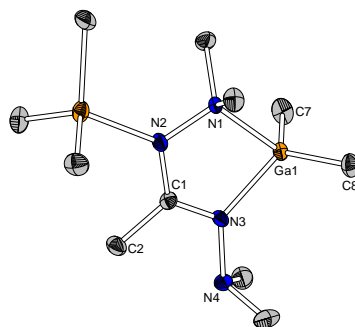


Abbildung 2.19: Molekülstruktur von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2\}]_{28}$ im Festkörper. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ga1-N1: 2.087(3), Ga1-N3: 1.955(3), Ga1-C7: 1.964(5), N1-N2: 1.472(4), N3-N4: 1.442(5), Ga2-N2: 2.104(3), N1-Ga1-N3: 79.6(1), N1-Ga1-C7: 107.7(2), N1-N2-C1-N3: 5.4(5).

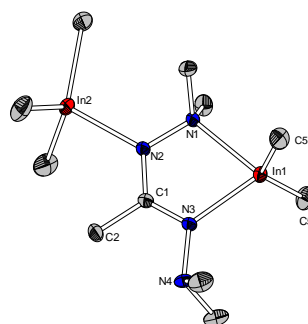


Abbildung 2.20: Molekülstruktur von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2\}]_{29}$ im Festkörper. In der asymmetrischen Zelle befindet sich jeweils ein halbes Molekülfragment, welches durch Spiegelung entlang der In1-N1-N2-In2-Ebene vervollständigt wird. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: In1-N1: 2.322(2), In1-N3: 2.178(2), In1-C7: 2.150(2), N1-N2: 1.460(3), N3-N4: 1.448(3), In2-N2: 2.328(2), N1-In1-N3: 72.78(8), N1-In1-C7: 105.26(6).

Alle Metallatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Bindungswinkel um M1 mit 70° bis 110° stark vom idealen Tetraeder abweichen, während die Winkel um M2 nur zwischen 100° und 110° betragen. Erwartungsgemäß nimmt der Bisswinkel N1-M1-N3 vom Aluminium-, über das Gallium- zum Indiumatom ab, was sich durch den größeren Ionenradius erklären lässt. Darauf zurückzuführen ist auch der beobachtete Trend, welcher bei den Bindungslängen M1-N1, M1-N3 und M2-N2 zu beobachten ist. Alle Metall-Stickstoff-Bindungen werden mit zunehmendem Ionenradius länger, wobei dieser Trend bei der Bindung von N2 über das iminische Stickstoffatom am deutlichsten ausgeprägt ist. Das jeweilige Ligandenrückgrat ist in den Molekülstrukturen von **27** und **28** nahezu planar, mit aufgespannten Diederwinkeln von bis zu 5° , während der Diederwinkel im Fall von **29** mit 0° nahezu ideal planar ist.

Die drei Verbindungen **27-29** wurden mittels TGA und SDTA untersucht, wobei die entsprechenden Messkurven in Abbildung 2.21 und eine Gegenüberstellung der Ergebnisse in Tabelle 2.4 gezeigt sind.

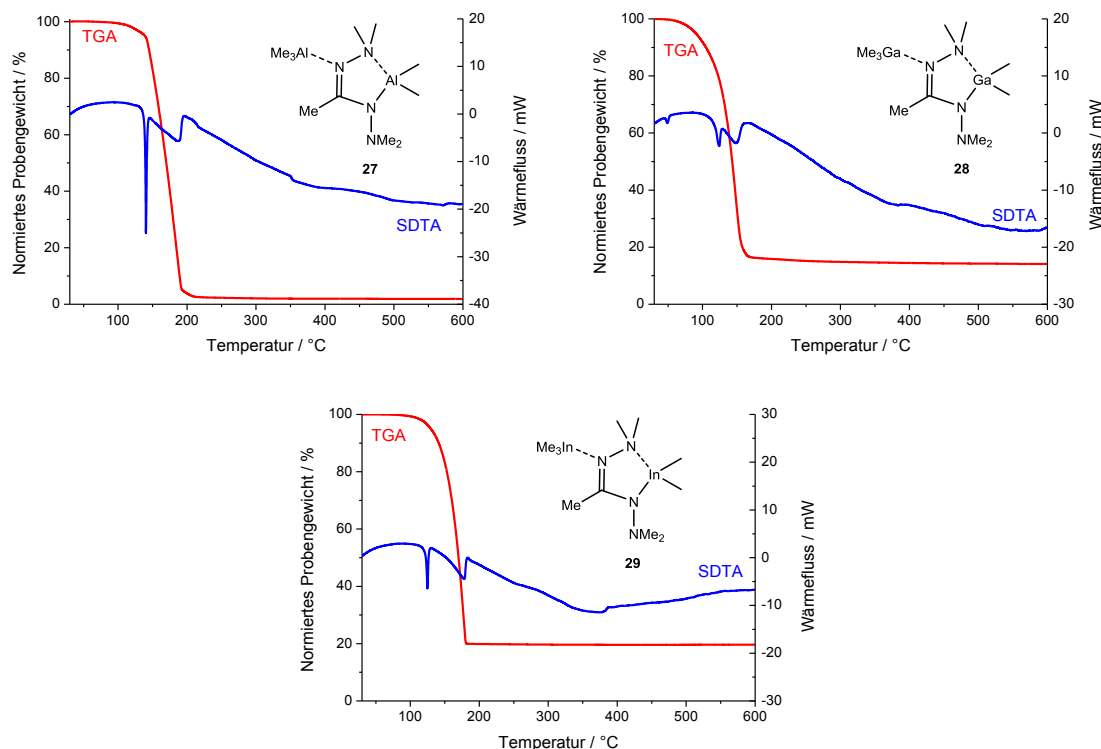


Abbildung 2.21: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[AlMe_3\{Al(bdma)Me_2\}]$ **27** (oben, links), $[GaMe_3\{Ga(bdma)Me_2\}]$ **28** (oben, rechts) und $[InMe_3\{In(bdma)Me_2\}]$ **29** (unten) jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

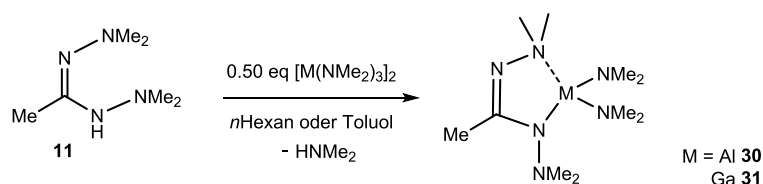
Die drei Verbindungen zeigen in den TGA-Kurven jeweils einen einstufigen Abbau, wobei der entsprechende Gesamtmasseabbau jeweils bei über 80% liegt. Aufgrund dieses hohen Gesamtmasseabbaus konnten keine Rückstände für weitere Untersuchungen isoliert werden. Anhand des gemessenen Wärmeflusses wurde für jede Verbindung eine definierte Schmelztemperatur in Form eines Signals mit endothermem Wärmefluss vor dem 3%-Abbau beobachtet. Die Schmelztemperaturen liegen im Fall des Aluminium-Komplexes **27** und des Indium-Komplexes **29** bei über 100 °C, während die Gallium-Verbindung **28** eine sehr niedrige Schmelztemperatur von 45.9 °C aufweist, der optisch bestätigt wurde. Der Gallium-Komplex **28** bleibt während der Messung über einen weiten Temperaturbereich in der flüssigen Phase stabil, während sich **27** und **29** kurz nach dem Aufschmelzen zersetzen. Der Zersetzungsprozess von **28** beginnt ungefähr 30 °C früher als die von **27** und **29**, wobei alle Zersetzungsprozesse als Signale mit endothermem Wärmefluss beobachtet werden. Dieser Trend der deutlich niedrigeren Schmelztemperatur sowie des niedriger einsetzenden Zersetzungsprozesses wurde bereits bei den Addukten $[MMe_3\{M(dama)Me_2\}]$ **23-25** beobachtet.

Tabelle 2.4: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$ **27-29**.

$[MMe_3\{M(bdma)Me_2\}]$	M = Al 27	M = Ga 28	M = In 29
3%-Abbau / °C	127.5	81.1	122.4
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	185.0	148.4	177.9
Gesamtmasseabbau / %	98.3	85.8	80.4
$T_{M(Onset)}$ / °C	139.1	45.9	122.8
$T_{D(Onset)}$ / °C	149.6	116.9	151.2

2.8.2 Beschreibung der Verbindungen $[M(bdma)(NMe_2)_2]$ (M = Al **30**, Ga **31**)

Die Umsetzung von Hbdma **11** mit den Tris(dimethylamido)-Verbindungen des Aluminiums und des Galliums wurden von SCHORN in Et_2O beschrieben, wobei **30** und **31** als farblose Öle erhalten wurden.^[195] Die Synthese wurde alternativ in *n*Hexan bzw. Toluol durchgeführt, wodurch beide Verbindungen in Form farbloser Kristalle isoliert wurden (Schema 2.23).



Schema 2.23: Darstellung von $[Al(bdma)(NMe_2)_2]$ **30** und $[Ga(bdma)(NMe_2)_2]$ **31** über die Amineliminierungsroute.

Die beiden Ausgangsverbindungen $[M(NMe_2)_3]_2$ (M = Al, Ga) wurden nach der literaturbekannten Synthese in *n*Hexan dargestellt.^[165,166] Die Synthesen zu den beiden gewünschten Produkten **30** und **31** wurden bei 0 °C durchgeführt und die Zielverbindungen wurden nach abgeklungener Gasentwicklung mit Ausbeuten von 90% bzw. 72% aus der Reaktionslösung isoliert, indem das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt wurde. Die Charakterisierung erfolgte mittels 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Von **30** und **31** konnten geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse aus einer toluolischen Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 2.22 dargestellt.

Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das jeweilige Zentralatom ist verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Dabei liegt der Bisswinkel des Liganden bei etwa 80° und ist im Fall des Aluminiums aufgrund des kleineren Ionenradius etwas größer.

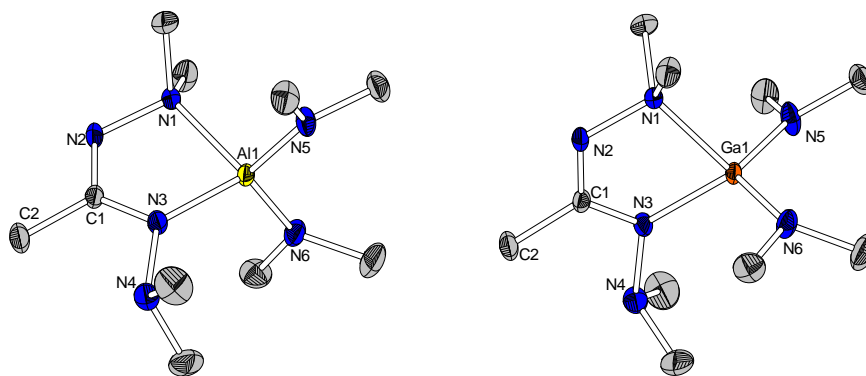


Abbildung 2.22: Molekülstrukturen im Festkörper von **30** (links) und **31** (rechts). Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° (**30/31**): M1-N1: 2.007(1)/2.072(1), M1-N3: 1.8803(9)/1.9355(9), M1-N5: 1.7933(9)/1.7939(9), N1-N2: 1.482(1)/1.472(1), N3-N4: 1.443(1)/1.439(1), N1-M1-N3: 82.39(4)/80.27(4), N1-M1-N5: 110.47(4)/110.94(4), N5-M1-N6: 115.10(4)/115.49(5), N1-N2-C1-N3: 2.6(1)/ 2.2(2), N2-N1-M1-N3: 16.42(6)/17.58(7).

Die beiden endo- und exocyclischen Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen können als lange Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen beschrieben werden und unterscheiden sich nicht signifikant von den bisher diskutierten Bindungen.^[238,239] Das Ligandenrückgrat liegt in beiden Verbindungen nahezu planar vor, während das Zentralatom jeweils leicht aus dieser Ebene heraus steht.

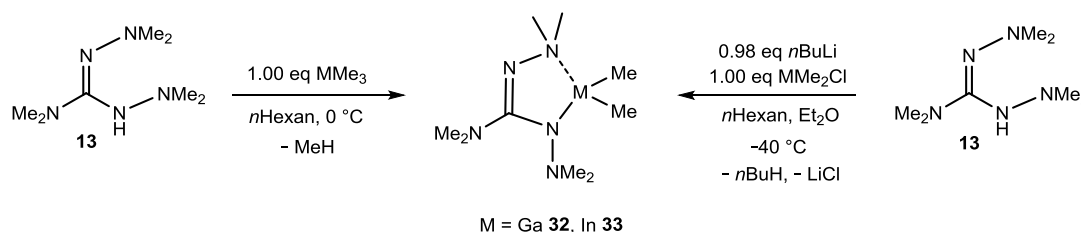
Die Syntheseführung zu $[\text{In}(\text{NMe}_2)_3]$ war aufgrund der hohen Instabilität der Verbindung nicht erfolgreich. Die Darstellung von $[\text{In}(\text{NMe}_2)_3]$ *in situ* ausgehend von InCl_3 und LiNMe_2 in Et_2O und anschließende Umsetzung mit Hbdma **11** führte stets zur Isolierung von LiNMe_2 . Als Alternative wurde die Route der Salzeliminierung untersucht, wobei zunächst $[\text{InCl}(\text{NMe}_2)_2]$ *in situ* dargestellt und mit $[\text{Li}(\text{bdma})]$ versetzt wurde. Dies führte jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt.

2.9 Triel-Komplexe auf Basis von Hbdmg **12**

2.9.1 Beschreibung der Verbindungen $[\text{M}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ ($M = \text{Ga}$ **32**, In **33**)

Analog zu dem bereits beschriebenen synthetischen Zugang zu den Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{L})\text{Me}_2]$ wurde Hbdmg **12** mit GaMe_3 und InMe_3 umgesetzt. Die Synthese erfolgte zunächst in Toluol bei 0 °C unter einer Methaneliminierung, jedoch wurden die beiden gewünschten Produkte **32** und **33** lediglich in Form farbloser Öle erhalten, da das eingesetzte Lösungsmittel die Kristallisation verhinderte. Beim Einsatz von *n*-Hexan als alternatives Lösungsmittel wurden **32** und **33** als farblose Feststoffe mit Ausbeuten von jeweils ungefähr 70% isoliert.

Darüber hinaus wurde die Route der Salzeliminierung untersucht, wobei $\text{Li}(\text{bdmg})$ *in situ* ausgehend von Hbdmg und $n\text{BuLi}$ hergestellt wurde. Die Umsetzungen mit GaMe_2Cl bzw. InMe_2Cl erfolgten in einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und $n\text{Hexan}$ bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die Ausbeuten der beiden Komplexe **32** und **33** bei lediglich 57% bzw. 37% lagen.



Schema 2.24: Methan- bzw. Salzeliminierungsroute zur Darstellung von $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **32** und $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33**.

Die Verbindungen **32** und **33** wurden mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse untersucht. Zudem wurde der Indium-Komplex **33** mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Diese wird in Kapitel 2.10.2 zum Vergleich verschiedener Verbindungen des Typs $[\text{In}(\text{L})\text{Me}_2]$ diskutiert.

In den ^1H -NMR-Spektren lassen sich jeweils vier Signale beobachten, wobei die drei im aliphatischen Bereich den NMe_2 -Einheiten des Ligandenrückgrats und das hochfeldverschobene Signal den metallgebundenen Methylgruppen zugeordnet werden können. In Abbildung 2.23 sind die ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **32**, $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33** und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ **26** zum Vergleich gezeigt.

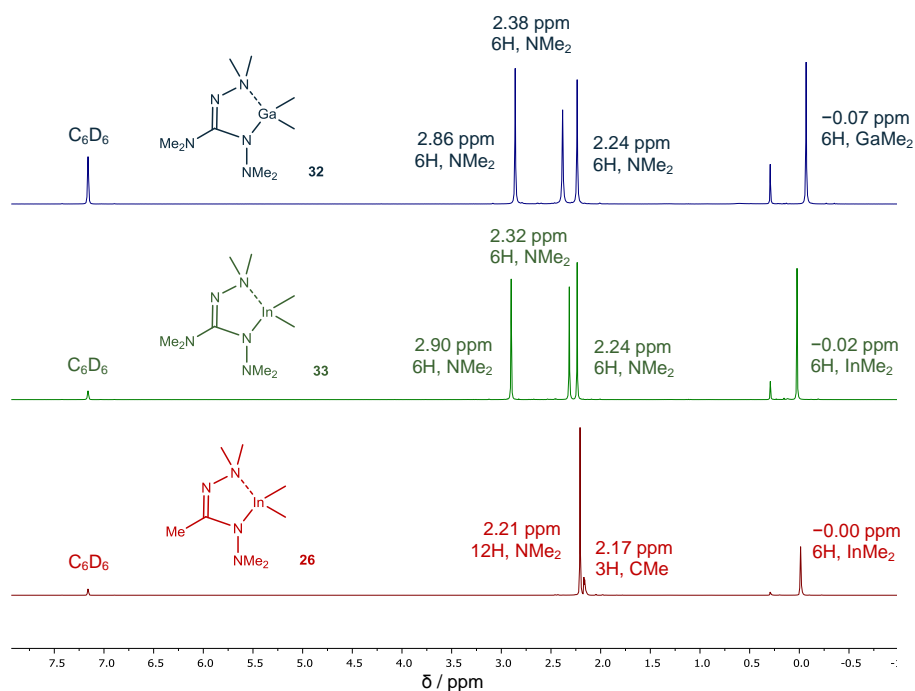
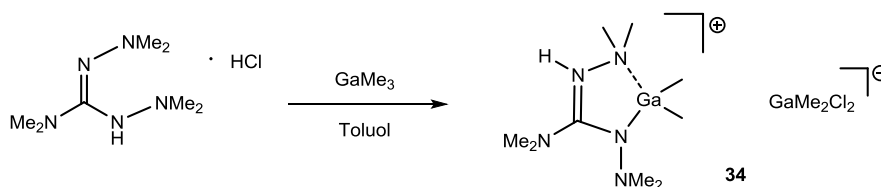


Abbildung 2.23: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **32** (oben, blau), **33** (mittig, grün) und **26** (unten, rot), jeweils in Benzol- d_6 , 300 K, 300 MHz. Das Signal bei 0.29 ppm lässt sich Schliff fett zuordnen.

Die chemische Verschiebung der metallgebundenen Methylgruppen unterscheidet sich zwischen den beiden Indium-Verbindungen **26** und **33** nicht signifikant, während das Signal der MMe_2 -Einheit des Gallium-Komplexes **32** aufgrund der erhöhten Elektronendichte wegen des geringeren Ionenradius hochfeldverschoben detektiert wurde. Besonders auffällig ist, wie bereits durch SCHORN beschrieben, dass die NMe_2 -Einheiten des $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ **26** nicht als getrennte Singulets beobachtet wurden.^[195] Dies wurde durch einen Isochronieeffekt begründet, welcher im vergleichbaren Komplex $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33** nicht beobachtet wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Signale der beiden NMe_2 -Einheiten in **33** bis auf 0.06 ppm annähern, dennoch werden die beiden Singulets als grundliniengetrennte Signale beobachtet.

2.9.2 Beschreibung der Verbindung $[\text{Ga}(\text{Hbdmg})\text{Me}_2][\text{GaMe}_2\text{Cl}_2]$ **34**

Ausgehend von Hbdmg **12**, welche spektroskopisch rein aber nicht destillativ aufgereinigt war, wurde eine Umsetzung mit GaMe_3 in Toluol durchgeführt. Dabei war es nicht möglich einen in Toluol oder *n*Hexan löslichen Feststoff oder ein gewünschtes Produkt durch Sublimation zu isolieren.



Schema 2.25: Nicht-stöchiometrische Bildung des salzartigen Nebenprodukts $[\text{Ga}(\text{Hbdmg})\text{Me}_2][\text{GaMe}_2\text{Cl}_2]$ **34**.

Der erhaltene Rückstand nach Eindampfen des Reaktionsgemischs wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, wobei geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse erhalten werden konnten. Die Molekülstruktur von **34** im Festkörper ist in Abbildung 2.24 gezeigt. Die Strukturanalyse zeigte, dass es aufgrund von Restspuren Hydrochlorid, was auf die Synthese von **12** zurückzuführen ist, zur Bildung der ionischen Verbindung **34** kam. Dadurch wurde die Löslichkeit in Toluol oder *n*Hexan sowie die Sublimierbarkeit unter Laborbedingungen verhindert.

Die Verbindung **34** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

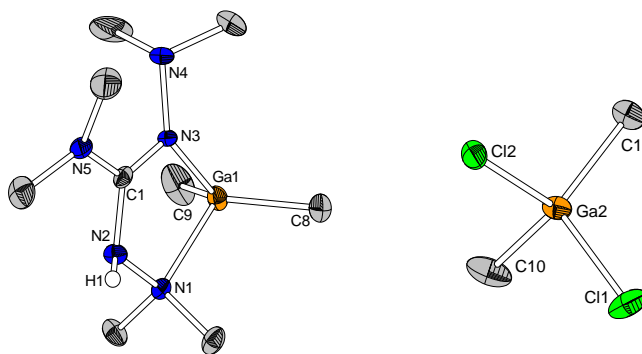


Abbildung 2.24: Molekülstruktur von **34** im Festkörper. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ga1-C8: 1.950(4), Ga1-N1: 2.111(3), Ga1-N3: 1.982(4), N1-N2: 1.441(4), N3-N4: 1.435(5), C1-N2: 1.372(5), C1-N5: 1.337(5), Ga2-Cl1: 2.271(1), Ga2-C10: 1.975(6), C8-Ga1-C9: 123.0(2), N1-Ga1-N3: 81.04(13), N1-N2-C1: 118.0(3), Cl1-Ga2-C10: 107.0(2), N1-N2-C1-N3: 6.1(5).

Beide Galliumatome liegen vierfach koordiniert vor, wobei Ga1 verzerrt tetraedrisch von zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen mit Bindungswinkeln zwischen 81° (N1-Ga1-N3) und 123° (C8-Ga1-C9) umgeben ist. Der Bisswinkel des Liganden ist mit etwa 81°, trotz des am iminischen Stickstoffatom gebundenen Protons, genauso weit aufgespannt, wie in nicht protonierten Systemen. Auch Ga2 weist mit Bindungswinkeln zwischen 102° und 107° eine verzerrt tetraedrische Koordination von zwei Kohlenstoff- und zwei Chloratomen auf. Durch die Protonierung des Ligandenrückgrats am iminischen Stickstoffatom ist [Ga(Hbdmg)Me₂] insgesamt positiv geladen, mit [GaMe₂Cl₂] als Gegenion. Dieses Anion wurde bereits in verschiedensten, literaturbekannten Trielsalzen diskutiert. Die in Struktur **34** gefundenen Bindungslängen und -winkel stimmen mit Literaturdaten überein.^[188,240] In Abbildung 2.25 werden Bindungslängen und -winkel der Molekülstruktur von **34** mit vergleichbaren, bereits veröffentlichten Molekülstrukturen verglichen.^[241,242]

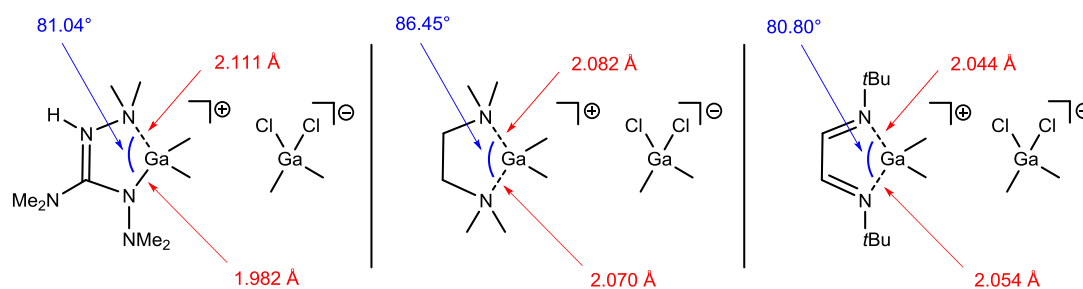
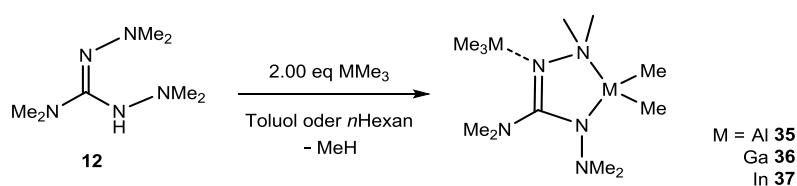


Abbildung 2.25: Vergleich der Bindungslängen / Å (rot) und -winkel / ° (blau) der Molekülstruktur von **34** mit literaturbekannten Molekülstrukturen. Standardabweichungen der Längen- bzw. Winkelangaben sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.^[241,242]

Hierbei zeigte sich, dass der N-Ga-N-Bindungswinkel einer mit TMEDA stabilisierten GaMe₂-Einheit (Abbildung 2.25, mittig) am weitesten aufgespannt ist, während die Winkel in Verbindung **34** sowie in dem 1,4-Diaza-System (Abbildung 2.25, rechts) deutlich spitzer sind. Dies lässt sich durch die Verzerrung des Ligandenrückgrats durch die Doppelbindungen sowie die stärkeren Donoreigenschaften der Stickstoffatome erklären. Anhand der Bindungslängen Ga-N, welche in den beiden literaturbekannten Strukturen annähernd gleich sind, lässt sich erkennen, dass die positive Ladung hier deutlich stärker delokalisiert vorliegt, während in **34** zwischen kovalentem und koordinativem Bindungscharakter unterschieden werden kann.

2.9.3 Beschreibung der Verbindungen [MMe₃{M(bdmg)Me₂}] (M = Al **35**, Ga **36**, In **37**)

Die Umsetzung von Hbdmg **12** mit zwei Äquivalenten MMe₃ führt wiederum zu den Verbindungen des Typs [MMe₃{M(bdmg)Me₂}] **35-37** (Schema 2.26).



Schema 2.26: Umsetzungen von Hbdmg **12** mit zwei Äquivalenten MMe₃ unter Methaneliminierung.

Die Verbindungen **35-37** wurden in Form farbloser, sublimierbarer Feststoffe in Ausbeuten mit jeweils etwa 70% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Zudem konnten Einkristalle für die Strukturanalyse von **35** und **37** erhalten werden, wobei [AlMe₃{Al(bdmg)Me₂}] **35** durch langsames Entfernen des Lösungsmittels der toluolischen Lösung bei Raumtemperatur und [InMe₃{In(bdmg)Me₂}] **37** aus Toluol bei -24 °C kristallisierte. In den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren zeigte sich der analoge Trend wie bei den Verbindungen [MMe₃{M(L)Me₂}] (vgl. beispielsweise Abbildung 2.8). Auch in den Massenspektren zeigte sich, dass wiederum lediglich die Fragmente [M(bdmg)Me₂] in Hochauflösung detektiert wurden.

Die Aluminium-Verbindung **35** kristallisierte in Form farbloser Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. **37** kristallisierte auch im monoklinen System, jedoch in Form farbloser Blöcke in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **35** und **37** sind in Abbildung 2.26 bzw. Abbildung 2.27 gezeigt.

In beiden Molekülstrukturen lässt sich die Koordination beider Metallatome als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Hierbei ist Al1 bzw. In1 jeweils von zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben, während Al2 bzw. In2 von einem Stickstoff- und drei Kohlenstoffatomen koordiniert ist. Die Bisswinkel der Liganden liegen mit 82° für **35** und 72° für **37** in dem bereits beobachteten Bereich für die vergleichbaren Liganden im Rahmen dieses Kapitels und folgten dem bereits diskutierten Trend, dass mit steigendem Ionenradius der Bisswinkel kleiner wird.

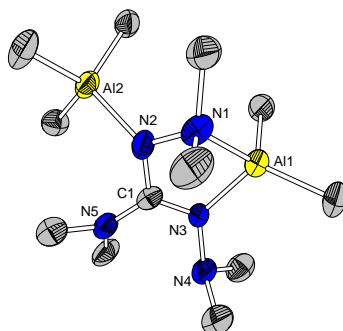


Abbildung 2.26: Molekülstruktur von $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{bdmg})\text{Me}_2\}]$ **35** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^\circ$: Al1-N1: 2.002(6), Al1-N3: 1.91(1), Al2-N2: 2.021(4), N1-N2: 1.47(1), N3-N4: 1.459(7), N1-Al2-N3: 82.1(3), N1-N2-N3-Al1: 26.9(3), N1-N2-C1-N3: 29.2(8), N3-C1-N2-Al1: 137.1(6).

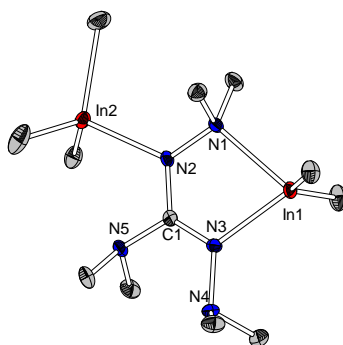


Abbildung 2.27: Molekülstruktur von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2\}]$ **37** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^\circ$: In1-N1: 2.310(2), In1-N3: 2.180(1), In2-N2: 2.320(1), N1-N2: 1.461(2), N3-N4: 1.442(2), N1-In2-N3: 72.78(5), N1-N2-N3-In1: 169.3(2), N1-N2-C1-N3: 3.0(2), N3-C1-N2-In1: 175.0(1).

Besonders auffällig ist die starke Verzerrung des Ligandenrückgrats in der Molekülstruktur **35**, welche mit ungefähr 30° deutlich stärker verzerrt ist, als beispielsweise das Ligandenrückgrat in Molekülstruktur **37** mit etwa 3° . Dies lässt sich durch den kürzeren Abstand zwischen iminischen Kohlenstoffatom und koordinierender AlMe_3 -Einheit erklären und den daraus resultierenden stärker repulsiven Wechselwirkungen zu den beiden benachbarten Dimethylamino-Einheiten.

Demnach führt ein erhöhter sterischer Anspruch des Liganden, vor allem die zusätzliche Dimethylamino-Einheit am zentralen Kohlenstoffatom, zu einer Verzerrung des Ligandenrückgrats, welches in vergleichbaren Komplexen stets annähernd planar vorliegt.

Darüber hinaus wurden die drei Verbindungen **35-37** mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, wobei die Ergebnisse in Tabelle 2.5 gegenübergestellt und die entsprechenden Messkurven in Abbildung 2.28 abgebildet sind.

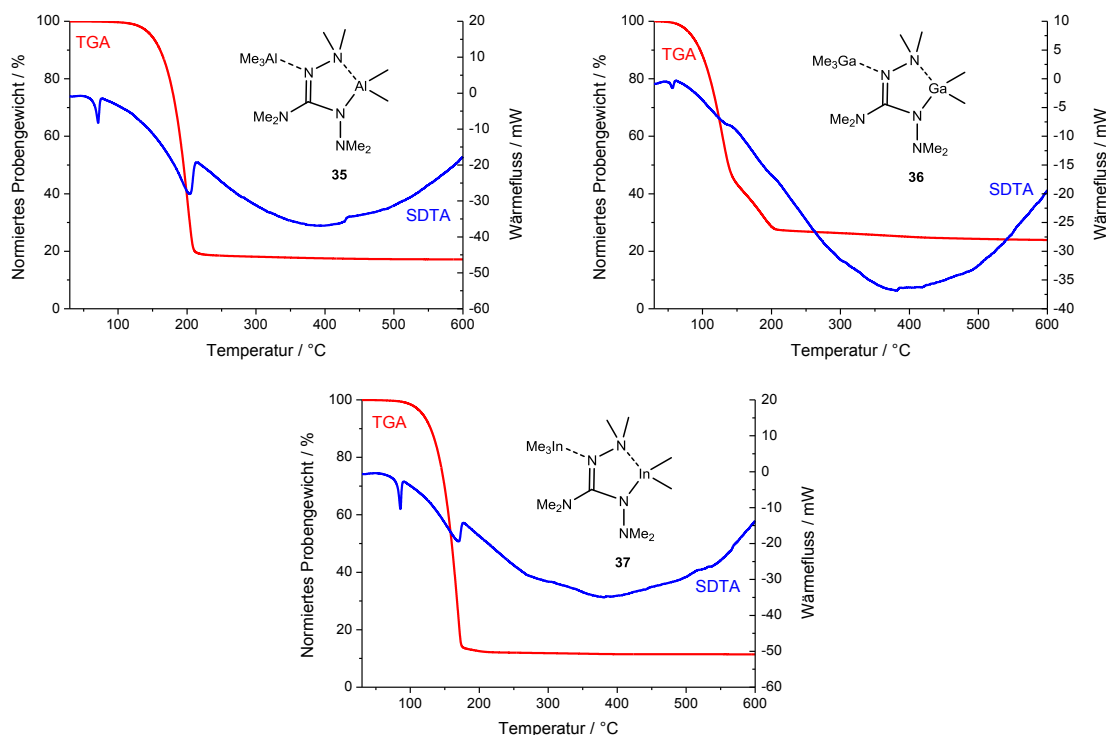


Abbildung 2.28: Vergleich der TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[AlMe_3\{Al(bdmg)Me_2\}]$ **35** (oben, links), $[GaMe_3\{Ga(bdmg)Me_2\}]$ **36** (oben, rechts) und $[InMe_3\{In(bdmg)Me_2\}]$ **37** (unten) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

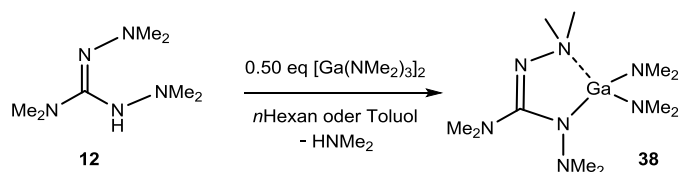
Alle drei TGA-Kurven zeigen einen einstufigen Abbau mit einem jeweiligen Gesamtmasseabbau zwischen 75 und 90%. Jede Verbindung weist eine definierte Schmelztemperatur auf, welche anhand eines endothermen Wärmefflusses vor dem 3%-Abbau beobachtet werden kann. Die Schmelztemperatur des Gallium-Komplexes **36** liegt mit etwa 52 °C deutlich niedriger als die des Aluminium- **35** und Indium-Komplexes **37**. Auch die Zersetzungstemperatur lässt sich anhand eines einsetzenden Signals mit endothermem Wärmeffluss beobachten und liegt bei **36** deutlich niedriger als die von **35** und **37**, was wiederum mit den bereits diskutierten Trends übereinstimmt. So befindet sich der Gallium-Komplex **36** über fast 50 °C in der flüssigen Phase bevor der Zersetzungsprozess eintritt, während die Aluminium-Verbindung **35** über einen Bereich von fast 100 °C in der flüssigen Phase stabil bleibt, bevor sie sich zersetzt und die maximale Abbaugeschwindigkeit bei 200 °C erreicht ist.

Tabelle 2.5: Ergebnisse von TGA und SDTA von $[MMe_3\{M(bdmg)Me_2\}]$ **35-37**.

$[MMe_3\{M(bdmg)Me_2\}]$	M = Al 35	M = Ga 36	M = In 37
3%-Abbau / °C	139.6	76.9	109.9
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	201.5	128.9	169.6
Gesamtmasseabbau / %	82.8	76.0	88.5
$T_{M(Onset)}$ / °C	65.4	51.8	81.2
$T_{D(Onset)}$ / °C	168.3	99.3	130.8

2.9.4 Beschreibung der Verbindung $[Ga(bdmg)(NMe_2)_2]$ **38**

Hbdmg **12** wurde analog zu den bereits beschriebenen Reaktionen mit $[Al(NMe_2)_3]_2$ bzw. $[Ga(NMe_2)_3]_2$ umgesetzt. Die Reaktionen wurden in *n*Hexan oder Toluol bei 0 °C durchgeführt (Schema 2.27).



Schema 2.27: Umsetzungen von Hbdmg **12** mit $[Al(NMe_2)_3]_2$ bzw. $[Ga(NMe_2)_3]_2$.

Der Gallium-Komplex **38** konnte als schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum. Die Verbindung **38** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich vier Signale beobachten, welche im Verhältnis von 12:6:6:6 in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 2.9\text{-}2.3$ ppm zu finden sind. Hingegen wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fünf Signale detektiert, die Signale der NMe_2 -Gruppen zwischen $\delta_{\text{C}} = 40.8\text{-}49.4$ ppm und das tieffeldverschobene Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei $\delta_{\text{C}} = 167.2$ ppm.

In der thermogravimetrischen Analyse ist ein einstufiger Abbau mit einem Gesamtmasseabbau von etwa 70% zu beobachten (Abbildung 2.29). Die Schmelztemperatur der Verbindung **38** konnte anhand eines Signals mit endothermem Wärmefluss bei einer Temperatur von knapp 41 °C beobachtet werden, welche weit unterhalb des 3%-Abbaus liegt.

Aufgrund der sehr niedrig liegenden Schmelztemperatur war es nicht möglich Kristalle von **38** durch Sublimation zu erhalten. Die Zersetzungstemperatur lag bei etwa 143 °C und lässt sich anhand eines Signale mit endothermem Wärmefluss beobachten. Trotz eines Gesamtmasseabbaus von 73% konnte kein Rückstand für weitere Untersuchungen isoliert werden.

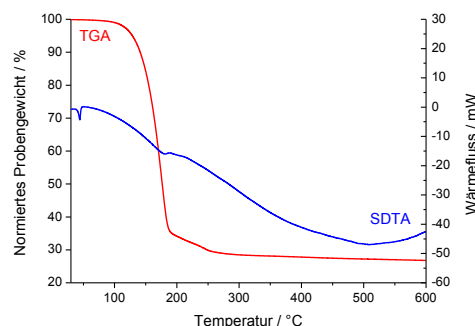


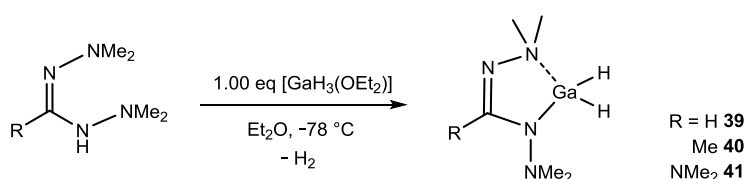
Abbildung 2.29: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von **38** (im Bereich von 25-600 °C, 5 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Die Umsetzung von **12** mit $[Al(NMe_2)_3]_2$ war nicht selektiv, obwohl die Reaktion mehrmals bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen - tiefere Temperaturen, andere Lösungsmittel oder längere Reaktionszeiten - wiederholt wurde. Die Bildung von $[Al(bdmg)(NMe_2)_2]$ konnte zwar beobachtet werden, jedoch zeigten sich in den entsprechenden 1H -NMR-Spektren stets mehrere Fremdsignale, welche nicht genauer identifiziert werden konnten. Das Isolieren des Produkts durch selektives Auskristallisieren oder Sublimieren war nicht erfolgreich. In den NMR-Spektren und mittels Kristallstrukturanalyse wurde lediglich das Edukt $[Al(NMe_2)_3]_2$ nachgewiesen, wobei die Struktur in der Literatur bereits aufgeklärt wurde.^[167]

2.10 Vergleich verschiedener Komplexe mit Amidinat- und Guanidinat-Liganden

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Komplexe verglichen, welche jeweils das gleiche Strukturmotiv aufweisen, sich aber in den entsprechenden Liganden unterscheiden. Dadurch soll eine Aussage darüber getroffen werden können, welches Ligandenrückgrat zur Darstellung flüchtiger Verbindungen für eine potentielle Anwendung am besten geeignet ist.

2.10.1 Beschreibung der Verbindungen $[Ga(L)H_2]$ (L = *bdmf* **39**, *bdma* **40**, *bdmg* **41**)



Schema 2.28: Synthese der Gallium-Dihydrido-Komplexe **39**, **40** und **41** ausgehend von *in situ* gebildetem Gallan.

Die Gallium-Dihydrido-Komplexe **39-41** können ausgehend von dem Gallan-Etherat und dem entsprechenden Neutralliganden synthetisiert werden (Schema 2.28), wobei die Synthese von SCHORN im Rahmen seiner Dissertation entwickelt wurde.^[195] Das eingesetzte Gallan wurde ausgehend von GaCl₃ und einem Überschuss LiH synthetisiert, wobei zunächst *in situ* LiGaH₄ entsteht und anschließend mit GaCl₃ umgesetzt wird.^[243-246] Bei dieser Reaktion ist eine genaue Temperaturkontrolle notwendig, da sich sowohl das LiGaH₄ als auch das GaH₃ autokatalytisch zu elementarem Gallium zersetzen können. Die Struktur des Gallans, in polymerer Form oder als Boran-analoges Dimer, wurde in der Literatur bereits diskutiert.^[243,244]

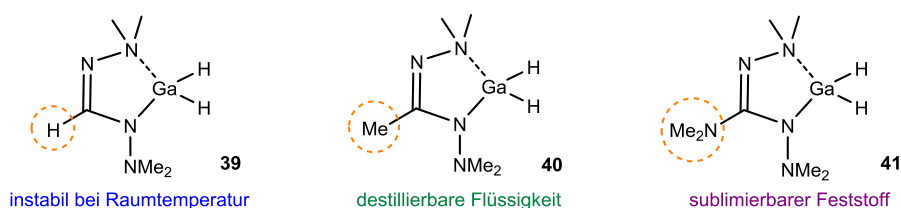


Abbildung 2.30: Vergleich der Gallium-Dihydrido-Komplexe **39**, **40** und **41**.

Die Verbindung [Ga(bdmf)H₂] **39** konnte zwar in Form eines farblosen Öls isoliert werden, jedoch zeigte sich innerhalb weniger Minuten eine Graufärbung der Produktcharge. Dies lässt sich mit dem Ausfallen von elementarem Gallium aufgrund einer einsetzenden Zersetzung begründen. Der Komplex **39** konnte zwar mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, entzog sich jedoch aufgrund der hohen Instabilität anderen analytischen Methoden. SCHORN beschrieb die Verbindung [Ga(bdma)H₂] **40** als destillierbare, langzeitstabile Flüssigkeit. Diese wurde mittels gängigen analytischen Methoden charakterisiert und es konnten geeignete Einkristalle für die Strukturanalyse bei -84 °C aus *n*Hexan erhalten werden. Die Verbindung **40** wurde im 20 g Maßstab hergestellt und von der Arbeitsgruppe VOLZ/STOLZ auf das Potential als MOCVD-Präkursor untersucht.

CVD-Untersuchungen im AK VOLZ/STOLZ zeigten, dass **40** als *Single-Source* Präkursor beschrieben werden kann, da auch ohne den Einsatz einer zusätzlichen Galliumquelle Gallium eingebaut wird.²⁹ Darüber hinaus zeigte der Komplex **40** im Vergleich zu 1,1-Dimethylhydrazin eine höhere Einbau-Effizienz von Stickstoff in Form von verdünntem Nitrid für Ga(NAs). Jedoch wurde auch ein unerwünschter Kohlenstoff-Einbau beobachtet, welcher sich auf die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen im Ligandengerüst zurückführen lässt.^[46]

²⁹ Als zusätzliche Galliumquelle bzw. Präkursor wurde in den systematischen Studien GaMe₃ verwendet. Es zeigte sich bei gleichzeitigem Einsatz von [Ga(bdma)H₂] **40** und GaMe₃ ein Konkurrenzverhalten an der Oberfläche, da der N-Einbau durch das entsprechende Verhältnis der beiden Galliumquellen gesteuert, jedoch nicht durch die Variation des Verhältnisses von GaMe₃/1,1-Dimethylhydrazin beeinflusst werden konnte.^[46]

Die Verbindung $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{H}_2]$ **41** wurde als farbloser, sublimierbarer, niedrigschmelzender Feststoff isoliert und mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse, thermogravimetrischer Analyse und Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

Die beiden galliumgebundenen Wasserstoffatome lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 5.45$ ppm beobachten, wobei im IR-Spektrum eine ausgeprägte Gallium-Wasserstoff-Schwingung bei einer Wellenzahl von 1868 cm^{-1} detektiert wurde. Der Molekülionenpeak wurde im EI-Massenspektrum in Hochauflösung bei 243.0967 m/z mit einer relativen Intensität von 32.4% detektiert. Zudem lassen sich verschiedene Fragmente, beispielsweise $[\text{GaNNMe}_2]$ bei 128.9935 m/z oder $[\text{GaH}_2]$ bei 71.0611 m/z beobachten, während das $[\text{NMe}_2]$ -Fragment bei 44.0502 m/z als Basispeak detektiert wurde.

Kristalle für die Strukturanalyse wurden durch Sublimation im statischen Feinvakuum bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. **41** liegt im Festkörper in unterschiedlichen Isomeren vor, wobei sich diese am Me_2NNGa -Rückgrat unterscheiden. In Abbildung 2.31 ist die Molekülstruktur von **41** im Festkörper gezeigt.

Die Koordination am Zentralatom lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben, wobei der Bisswinkel des Ligandenrückgrats mit etwa 80° spitzer ist als der Winkel H1-Ga1-H2 mit knapp 122° . In vergleichbaren Molekülstrukturen auf Basis dieses Guanidinat-Liganden liegt der Bisswinkel im gleichen Bereich, ist jedoch fast 10° spitzer als im vergleichbaren $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ **40**. Dies lässt sich auf die bessere Delokalisierung der negativen Ladung über das Ligandenrückgrat von **41** zurückführen. Die Ga-H- liegen bei 1.53 bzw. 1.55 \AA , die Ga-N-Bindungen zwischen 1.93 bzw. 2.00 \AA , was einerseits mit **40**,^[195] andererseits mit literaturbekannten verzerrt tetraedrisch koordinierten GaH_2 -Spezies übereinstimmt.^[247–250]

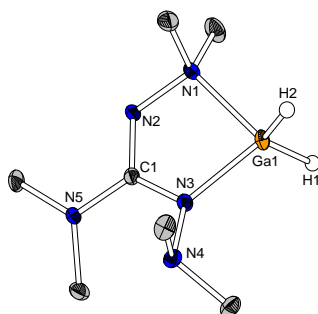


Abbildung 2.31: Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{H}_2]$ **41**. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / \AA und -winkel / $^\circ$: Ga1-H1 : $1.55(2)$, Ga1-N1 : $2.032(2)$, Ga1-N3 : $1.933(2)$, N1-N2 : $1.474(2)$, N3-N4 : $1.431(2)$, H1-Ga1-H2 : $121.5(13)$, N1-Ga1-N3 : $81.9(1)$, H1-Ga1-N1 : $111.6(1)$, N1-N2-C1-N3 : $11.4(2)$, N1-N2-N3-Ga1 : $15.71(9)$, C1-N2-N3-N5 : $179.6(3)$.

Gallium-Dihydrido-Verbindungen sind nicht nur als mononukleare Spezies literaturbekannt, sondern auch in Form von dinuklearen,^[251] trinuklearen^[252,253] oder tetranuklearen^[251] Verbindungen. Auch in fünffach koordinierten GaH₂-Einheiten, beispielsweise mit einem tridentaten Amido-diamin-Liganden,^[254] oder in Amin-Addukten von GaH₃^[251,252] und Guanidin-GaH₃-Addukten^[191] wurden in der Literatur ähnliche Bindungslängen beobachtet. Das Ligandenrückgrat liegt nahezu planar vor, während das Galliumatom mit ungefähr 15° aus dieser Ebene heraus steht. Intermolekulare Wechselwirkungen lassen sich nicht beobachten.

Die thermogravimetrische Analyse der Verbindung **41** zeigt einen einstufigen Abbau mit einem Gesamtmassenabbau von etwa 78%. Die Schmelztemperatur von 42 °C lässt sich durch die Messung des Wärmeflusses anhand eines Signals mit endothermem Wärmefluss weit vor dem 3%-Abbau beobachten und wurde optisch bestätigt. Der endotherme Zersetzungsprozess setzt etwas über 100 °C ein, wobei die maximale Abbaugeschwindigkeit bei etwa 130 °C erreicht ist. Ein Rückstand konnte nicht isoliert und demnach nicht weiter untersucht werden.

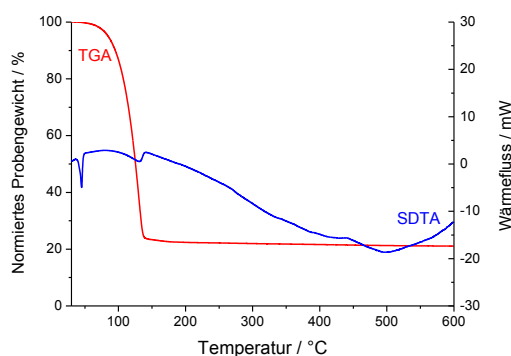
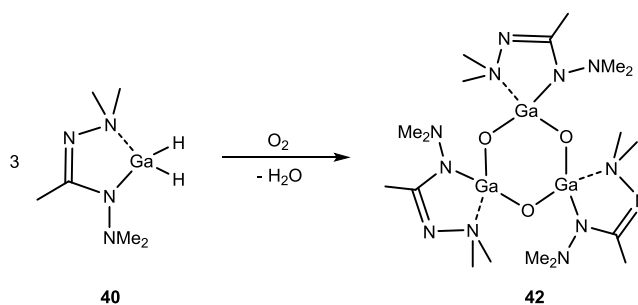


Abbildung 2.32: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von **41** (im Bereich von 25-600 °C, 5 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Beim Isolieren des flüssigen [Ga(bdma)H₂] **40** aus dem MOCVD-Bubbler konnten bei Raumtemperatur nach einiger Zeit farblose Einkristalle erhalten werden. Während die überstehende Phase mittels ¹H-NMR-spektroskopischer und EI-massenspektrometrischer Untersuchung als **40** identifiziert werden konnte, unterlag dieses einer Sauerstoffkontamination (Schema 2.29). Die resultierende Molekülstruktur von **42** im Festkörper ist in Abbildung 2.33 gezeigt.



Schema 2.29: Verbindung **42** ausgehend von der flüssigen Verbindung **40**.

Die Verbindung kristallisierte in Form farbloser Plättchen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich je ein halbes Komplexmolekül, welches durch eine Spiegelung entlang der Ebene senkrecht zur Ga1-O2-Achse vervollständigt wird.

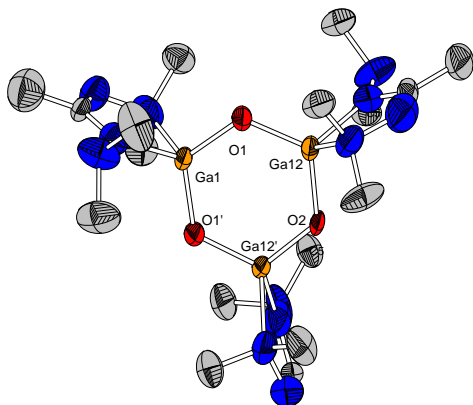


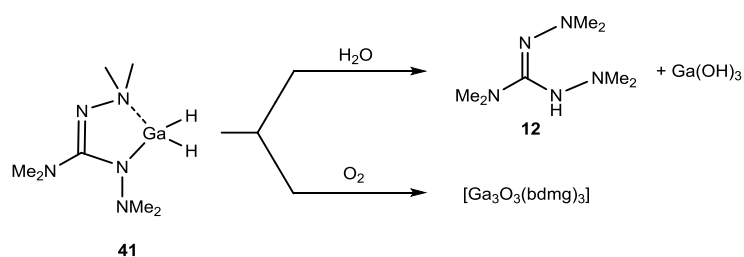
Abbildung 2.33: Molekülstruktur von $[Ga_3O_3(bdma)_3]$ **42** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet, während Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet sind. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ga1-O1: 1.793(5), Ga12-O1: 1.794(6), Ga12-O2: 1.788(4), Ga1-N5: 2.16(2), Ga1-N7: 1.9(1), Ga12-N1: 2.16(1), Ga12-N3: 1.864(9), O1-Ga1-O2: 117.1(2), Ga1-O1-Ga12: 122.7(3), N1-Ga12-N3: 81.1(4), N5-Ga1-N7: 80.2(6), Ga1-O1-Ga12-O2: 5.2(5), O1-Ga12-O2-Ga12: 3.2(6).

Jedes Galliumatom ist von zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die N-Ga-N- ungefähr 80° , die O-Ga-O-Winkel ungefähr 120° aufweisen. Als zentrales Strukturmotiv lässt sich ein Sechsring, bestehend aus drei Gallium- und drei Sauerstoffatomen, beobachten. Alle Innenwinkel des Sechsrings liegen zwischen 117 und 123° , wobei die Ga-O-Ga-Winkel jeweils weiter aufgespannt sind. Das Ringsystem ist mit Diederwinkeln zwischen -3 bzw. -7° leicht gewellt. Zwei der drei NMe_2 -Donoren liegen oberhalb, ein NMe_2 -Donor unterhalb der Ga_3O_3 -Ringebene. Daraus ergibt sich die Möglichkeit eines zweiten Isomers, bei welchem alle NMe_2 -Donoren auf einer Seite der Ga_3O_3 -Ebene liegen.

In der Literatur wurden neben Ga_3O_3 -Sechsringen mit verzerrt tetraedrisch umgebenen Galliumatomen,^[255,256] auch Ga_4O_4 -Heterokubane^[257–259] oder Ga_4O_4 -Strukturen mit einem cyclischen Kern^[260] beschrieben. In diesen Fällen liegen die Bindungslängen mit ungefähr 1.9 - 2.0 Å im Vergleich zu **42** verlängert vor. Auch in einem Ga_2O_2 -Vierringsystem liegen die Ga-O-Bindungslängen gestreckt vor.^[261,262] Die kürzeren Bindungen in Verbindung **42** lassen sich durch den starken Donorcharakter des Amidinato-Liganden erklären. In einem literaturbekannten Acenaphthen-System, welches die Galliumatome in einem Ga_2O_2 -Ring stabilisiert, verkürzen sich die Ga-O-Bindungslängen auf etwa 1.85 Å und nähern sich somit denen in Verbindung **42** an.^[263] Darüber hinaus werden in der Literatur verschiedene Ga-O-Käfigverbindungen diskutiert.^[256,264]

Die Kristalle von $[\text{Ga}_3\text{O}_3(\text{bdma})_3]$ **42** wurden isoliert, mit *n*Pentan gewaschen und getrocknet. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigte eine Vielzahl an überlagernden Signalen im aliphatischen Bereich, was sich durch das Vorliegen des Isomerengemischs begründen lässt. Es war jedoch nicht möglich, die entsprechenden Signalsätze den beiden Isomeren zuzuordnen. Der Moleküllionenpeak konnte im EI-Massenspektrum hochaufgelöst bei 684.1519 m/z beobachtet werden. Im IR-ATR-Spektrum wurden signifikante Ga-O-Schwingungen ($557, 516, 459, 412, 372\text{ cm}^{-1}$) beobachtet, welche mit Literaturdaten übereinstimmen.^[265–269] Zudem wurde die Verbindung **42** mittels Elementaranalyse charakterisiert.

Durch zwei Gegenexperimente wurde überprüft, ob $[\text{Ga}_3\text{O}_3(\text{bdma})_3]$ **42** durch die Kontamination mit Sauerstoff oder doch aufgrund von Spuren von Wasser entstand, wobei der Guanidinat-Komplex $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{H}_2]$ **41** für weitere Reaktionen eingesetzt wurde (Schema 2.30).



Schema 2.30: Umsetzungen des Gallium-Dihydro-Guanidinate **41** mit Wasser und mit Sauerstoff.

Die Umsetzung von **41** mit Wasser führt selektiv zur Rückbildung des freien Liganden **12** und $\text{Ga}(\text{OH})_3$, wobei ersteres mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt wurde. Außerdem wurde das Edukt im EI-Massenspektrum nicht mehr detektiert. Die Umsetzung des Komplexes **41** mit Sauerstoff in *n*Hexan führte hingegen zum Ausfallen eines farblosen Feststoffs, welcher im IR-ATR-Spektrum anhand vergleichbarer Ga-O-Schwingungen als $[\text{Ga}_3\text{O}_3(\text{bdmg})_3]$ identifiziert werden konnte.

2.10.2 Vergleich der Komplexe $[\text{In}(\text{L})\text{Me}_2]$ ($\text{L} = \text{bdmf}$ **20**, dama **22**, bdma **26**, bdmg **33**)

Es wurden vier Komplexe des Typs $[\text{In}(\text{L})\text{Me}_2]$ synthetisiert (Abbildung 2.34), wobei $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22** und $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ **26** bereits von SCHORN beschrieben wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen reproduziert und im Hinblick ihrer thermischen Eigenschaften mit $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **20** und $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33** verglichen (Abbildung 2.35 bzw. Tabelle 2.6).

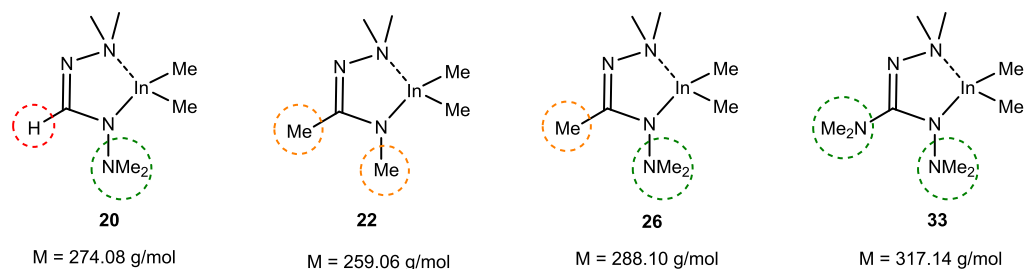


Abbildung 2.34: Vergleich der Komplexe $[In(L)Me_2]$ mit $L = bdmf$ **20**, $dama$ **22**, $bdma$ **26** und $bdmg$ **33**.

Beim Vergleich der thermischen Eigenschaften zeigt sich, dass mit steigender Molmasse zwei gegenläufige Trends beobachtet werden. Während die Schmelztemperatur bei **22** am höchsten liegt und es sich bei **26** bereits um einen niedrigschmelzenden Feststoff handelt, wurde bei **33** keine Schmelztemperatur detektiert. Dem gegenüber steht eine Zersetzungstemperatur, welche erwartungsgemäß mit höherer Molmasse steigt und bei **33** mit 154 °C am höchsten liegt. Während sich **26** bei einer Temperatur von etwa 130 °C zersetzt, unterscheiden sich die Zersetzungstemperaturen von **20** und **22** mit etwa 113 °C nicht. In allen drei Fällen zeigten sich sowohl der Schmelz- als auch der Zersetzungsprozess anhand von Signalen mit endothermem Wärmefluss in der SDTA Kurve. Die endothermen Zersetzungsprozesse lassen sich vermutlich durch Dissoziationsreaktionen erklären, was aber nicht belegt werden konnte. Anhand der EI-massenspektrometrischen Untersuchungen lässt sich jeweils das $[InMe_2]$ -Fragment als Basispeak bei $m/z = 144.9508$ beobachten, jedoch können anhand des Fragmentmusters keine Rückschlüsse auf den Zersetzungspfad gezogen werden.

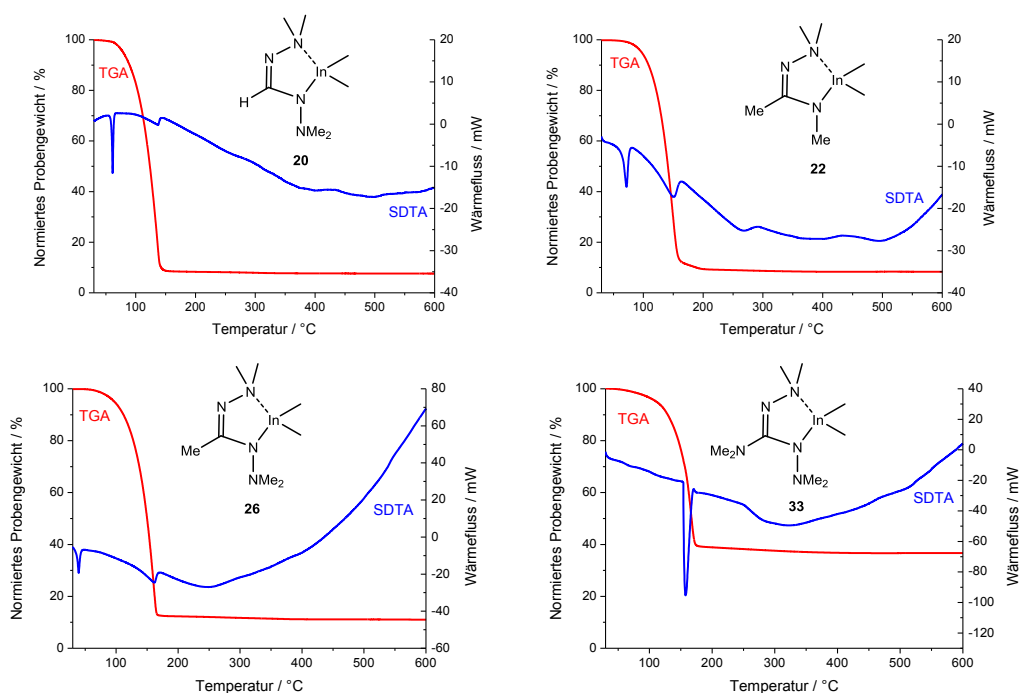


Abbildung 2.35: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **20** (oben, links), **22** (oben, rechts), **26** (unten, links), **33** (unten, rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Der Gesamtmasseabbau liegt bei den Verbindungen **20**, **22** und **26** bei ungefähren 90% und bei **33** deutlich niedriger bei etwa 60%. Dies lässt sich dadurch erklären, dass **20**, **22** und **26** schmelzen und eine größere Menge vor der Zersetzung in die Gasphase übergeht, im Gegensatz zu **33**, welches vor der Zersetzung sublimiert. Die maximalen Abbaugeschwindigkeiten sind abhängig vom Zersetzungsprozess und steigen somit wiederum mit steigender Molmasse.

Die Molmasse der jeweiligen Verbindung und das Vorliegen im Festkörper beeinflussen deutlich die thermischen Eigenschaften, wobei auch die Symmetrie der Verbindung einen Einfluss hat, was beispielsweise anhand der gleichen Zersetzungstemperatur, aber unterschiedlichen Molmassen von **20** und **22** zu beobachten ist. Dieser Trend wurde in der Literatur anhand von *iso*-propylsubstituierten Amidinato-Indium-Komplexen bereits diskutiert.^[57]

Tabelle 2.6: Ergebnisse von TGA und SDTA von $[M(L)Me_2]$ **20**, **22**, **26** und **33**.

	$[In(bdmf)Me_2]$ 20	$[In(dama)Me_2]$ 22	$[In(bdma)Me_2]$ 26	$[In(bdmg)Me_2]$ 33
3%-Abbau / °C	72.9	89.6	87.6	96.1
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	136.8	149.2	160.6	165.4
Gesamtmasseabbau / %	92.2	91.4	88.9	63.4
$T_{M(Onset)}$ / °C	59.5	64.1	36.1	-
$T_{D(Onset)}$ / °C	113.4	113.4	130.7	154.0

2.10.3 Vergleich der Komplexe $[InMe_3\{In(L)Me_2\}]$ ($L = bdmf$ **17**, $dama$ **25**, $bdma$ **29**, $bdmg$ **37**)

Neben den Verbindungen des Typs $[In(L)Me_2]$ **20**, **22**, **26** und **33**, welche im Kapitel 2.10.2 miteinander verglichen wurden, wurden auch die vier synthetisierten Verbindungen des Typs $[InMe_3\{In(L)Me_2\}]$ **17**, **25**, **29** und **37** mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht. Eine Übersicht der Verbindungen ist in Abbildung 2.36 gezeigt.

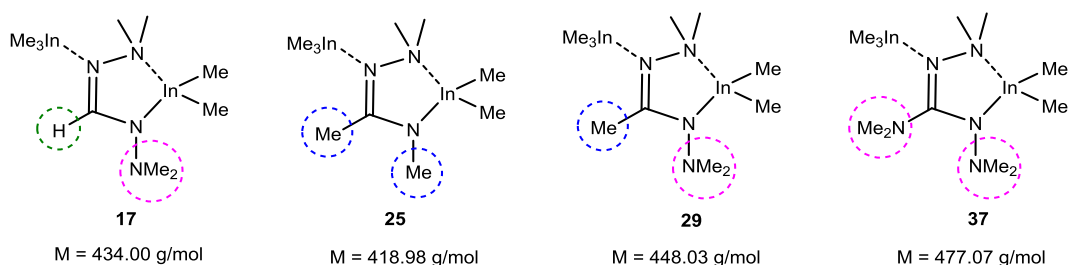


Abbildung 2.36: Gegenüberstellung der Verbindungen des Typs $[InMe_3\{In(L)Me_2\}]$ **17**, **25**, **29** und **37**.

Die vier abgebildeten Indium-Komplexe liegen alle als sublimierbare Feststoffe vor, wobei die Molekülstrukturen von **17**, **29** und **37** aufgeklärt wurden. Diese liegen im Festkörper jeweils molekular vor und zeigen keine starken intermolekularen Wechselwirkungen.

Die Messkurven der durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen sind zum besseren Vergleich in Abbildung 2.37 gezeigt und die Ergebnisse in Tabelle 2.7 gegenübergestellt.

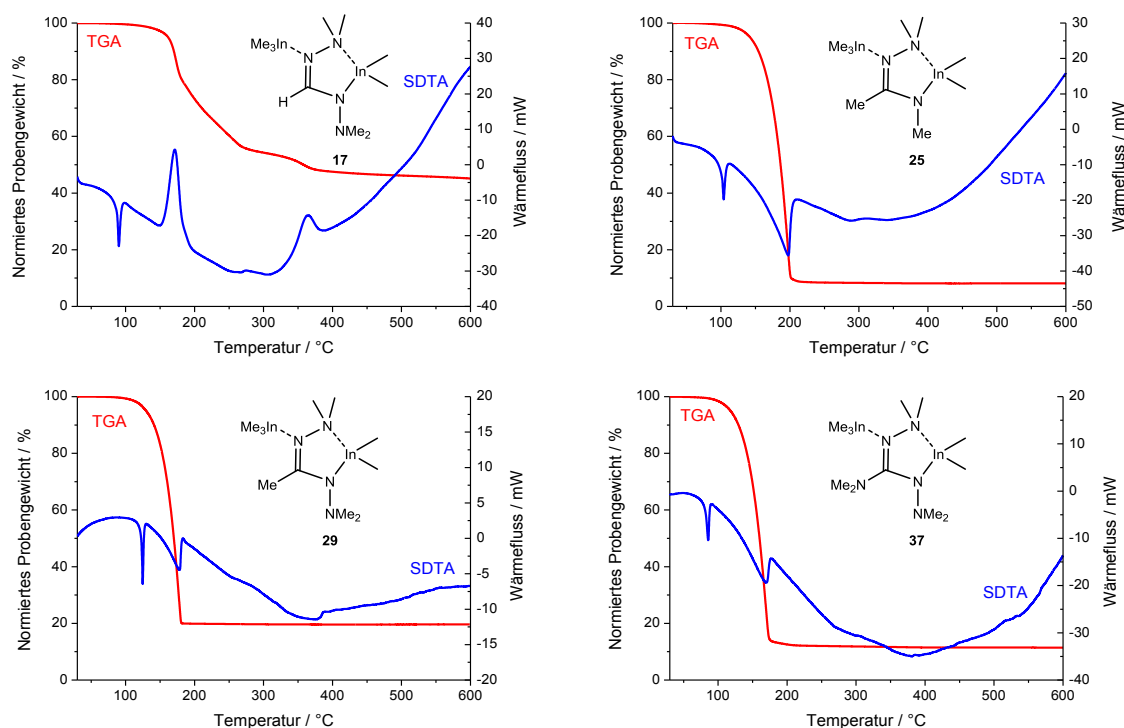


Abbildung 2.37: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **17** (oben, links), **25** (oben, rechts), **29** (unten, links), **37** (unten, rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

In den SDTA-Kurven zeigt sich, dass die vier Verbindungen **17**, **25**, **29** und **37** jeweils eine definierte Schmelztemperatur aufweisen, welche anhand eines Signals mit endothermem Wärmefluss vor dem 3%-Abbau beobachtet werden kann. Die Schmelztemperatur liegt entgegen den Erwartungen aus den in Unterkapitel 2.10.2 diskutierten Trends bei Verbindung **37** mit etwa 80 °C am niedrigsten, gefolgt von **17** mit ungefähr 87 °C. Die Schmelztemperatur von **25** wurde bei 100 °C detektiert, während **29** mit fast 123 °C die höchste Schmelztemperatur aufweist.

Bei näherer Betrachtung der jeweiligen Zersetzungstemperaturen zeigte sich der Trend, dass diese bei **37** am niedrigsten ist, gefolgt von Verbindung **29**. Bei den Komplexen **17** und **25** unterscheidet sich die Temperatur des einsetzenden Zersetzungsprozesses nicht signifikant und liegt mit jeweils etwa 156 °C am höchsten. Besonders auffällig ist allerdings, dass sich die Verbindungen **25**, **29** und **37** in einem endothermen Prozess zersetzen, während **17** zwei exotherme Zersetzungsprozesse aufweist.

Da bei den hier verglichenen Komplexen keine Unterschiede in den jeweiligen Festkörperstrukturen als Ursache herangezogen werden kann, wird der unerwartete Trend neben der Molmasse und der Symmetrie auch auf die Stabilität eines gebildeten Intermediats bei der Zersetzung zurückgeführt. Ein intermediäres Carbeniumion wird beispielsweise bei **37** besser stabilisiert als bei **17** und **25**.

Tabelle 2.7: Ergebnisse von TGA und SDTA von $[MMe_3\{M(L)Me_2\}]$ **17**, **25**, **29** und **37**.

$[MMe_3\{M(L)Me_2\}]$	L = bdmf 17	L = dama 25	L = bdma 29	L = bdmg 37
3%-Abbau / °C	151.6	133.1	122.4	109.9
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	173.0	197.2	177.9	169.6
Gesamtmasseabbau / %	61.7	91.9	80.4	88.5
$T_{M(\text{Onset})}$ / °C	87.2	100.2	122.8	81.2
$T_{D(\text{Onset})}$ / °C	155.9, 340.9	156.1	151.2	130.8

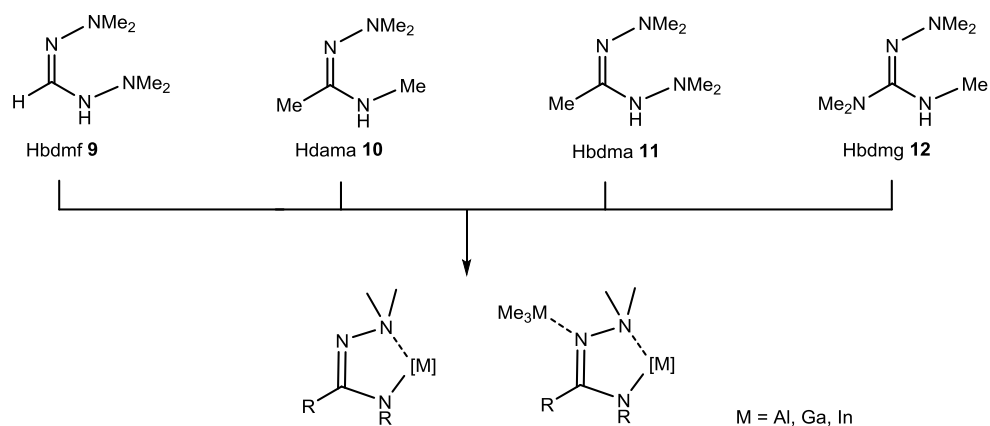
2.11 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die fünf unterschiedlichen Liganden Hbdmf **9**, Hdama **10**, Hbdma **11**, Hbdmg **12** und Hdatg **13**, welche auf einem Formamidin-, Acetamidin- oder Guanidin-Strukturmotiv basieren, vorgestellt und diskutiert. Diese heben sich von klassischen Ligandensystemen dahingehend ab, dass 1,1-Dimethylhydrazin als Basis im Ligandenrückgrat eingebaut ist. Die Liganden wurden über einfache organische Synthesen ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten synthetisiert und in guten Ausbeuten in Form destillierbarer Flüssigkeiten erhalten. Die Ausnahme stellt Hbdmf **9** dar, welches als sublimierbarer, kristalliner Feststoff vorlag. Hdatg **13** konnte zwar über eine einstufige Synthese dargestellt werden, erwies sich jedoch als eine nicht lagerbare Verbindung.

Hbdmf **9**, Hdama **10**, Hbdma **11** und Hbdmg **12** wurden als Liganden für Triel-Komplexe eingesetzt und auf diese Weise wurden MMe_2 -, MH_2 - und $M(NMe_2)_2$ -Einheiten stabilisiert (Schema 2.31). Bei allen Umsetzungen wurde die Ausbildung eines fünfgliedrigen Ringsystems beobachtet, wobei eine Vielzahl an Verbindungen mit gängigen analytischen Methoden sowie Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten.

Diskussion

Triel-Komplexe auf Basis von Amidinato- und Guanidinato-Liganden

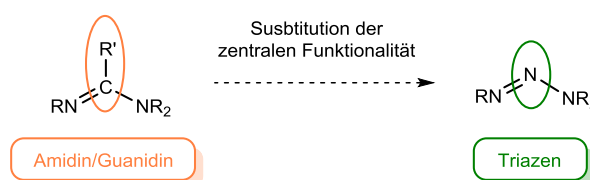


Schema 2.31: Übersicht der synthetisierten Liganden auf Basis eines Amidins oder Guanidins und schematische Darstellung eines fünfgliedrigen Chelatkomplexes, wobei [M] ein koordinativ abgesättigtes Trielement darstellt.

Alle synthetisierten Komplexe zeigten eine gute Sublimierbarkeit, wobei selbst die im Festkörper vorliegenden Koordinationspolymere $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **20** und $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22** im Feinvakuum sublimieren. Durch eine Reihe an thermogravimetrischen Analysen konnten die unterschiedlichen Liganden in analogen Triel-Komplexen miteinander verglichen und somit das Potential für die Anwendung in Gasphasenabscheidungsprozessen abgeschätzt werden. Dabei zeigte sich, dass bei dem Formamidinat-System die Abschirmung des iminischen Stickstoffatoms derart herab gesetzt ist, dass es sowohl aufgrund der umständlichen Syntheseführung zu verschiedenen Komplexen als auch bei den thermogravimetrischen Eigenschaften nicht mit den Acetamidinat-Systemen konkurrieren kann. Die Einführung einer Dimethylamino-Einheit am zentralen Kohlenstoffatom zum Guanidinat-Liganden erhöht den sterischen Anspruch und die Molmasse entsprechender Komplexe, wodurch beispielsweise die Schmelztemperaturen in analogen Verbindungen deutlich höher lagen. Die Stabilisierung im Ligandenrückgrat führt jedoch zu besser definierten Zersetzungsprozessen. Durch verschiedenste Modifikationen des Liganden konnten jedoch keine flüssigen Komplexverbindungen dargestellt werden, was ein Nachteil für die Anwendung in CVD-Prozessen darstellt. Alle im Rahmen dieses Kapitels synthetisierten Komplexe weisen im Vergleich zu etablierten Präkursoren wie beispielsweise den Trimethylmetall-Verbindungen verschiedene Vorteile auf, beispielsweise, dass kein Komplex selbstentzündliches Verhalten zeigt. Durch die Synthese verschiedener Metallkomplexe auf Basis von Formamidinat-, Acetamidinat- und Guanidinat-Systemen konnte die Vielfalt dieser Liganden in Kombination mit Trielen gezeigt werden.

3 VERBINDUNGEN AUF BASIS N,N' -DIALKYLSUBSTITUIERTER TRIAZENIDO-LIGANDEN

Triazene zeichnen sich durch das Strukturmotiv von drei benachbarten Stickstoffatomen aus, wobei je nach Lage der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung ein terminales Stickstoffatom monosubstituiert und eins disubstituiert vorliegt. In Schema 3.1 ist die Beziehung zwischen den Strukturmotiven von Amidinen bzw. Guanidinen und den im Rahmen dieses Kapitels untersuchten Triazenen gezeigt. Die Substitution der zentralen Kohlenstoffeinheit führt lediglich im Fall von Formamidinen ($R' = H$) zum Erhalt der molaren Masse. Ausgehend von anderen Amidinen und Guanidinen verringert sich diese jedoch. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften von Triazenen lassen sich nur über die Funktionalisierung an den terminalen Stickstoffatomen steuern.



Schema 3.1: Strukturelle Beziehung zwischen Amidinen bzw. Guanidinen und Triazenen ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$).

In analoger Weise zu den in Kapitel 2 diskutierten Amidinato- und Guanidinato-Liganden stellen Triazenido-Liganden monoanionische Systeme dar, welche in Bezug auf ihre koordinativen Fähigkeiten als stickstoffanalogue Verbindungen zu Carboxylat-Anionen anzusehen sind. Auf Basis des HSAB-Prinzips gelten Triazenido-Verbindungen als relativ harte Donor-Liganden.^[270] Triazenido-Liganden sind in der Lage das Zentralatom über verschiedene Koordinationsmodi zu binden (Abbildung 3.1). Neben einer monodentaten Koordination (A) von monoanionischen Triazenido-Liganden, können diese auch chelatisierend (B) oder verbrückend (C) an ein oder zwischen zwei Zentralatomen koordinieren. Zudem wurde in der Literatur von einer sog. polyhapto- π -Interaktion arylsubstituierter Triazene berichtet (D).^[271,272]

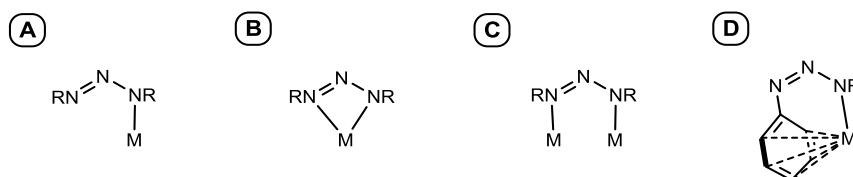


Abbildung 3.1: Verschiedene Koordinationsmodi monoanionischer Triazene, $R = \text{aryl, alkyl}$. A: monodentat, B: chelatisierend bzw. bidentat, C: verbrückend, D: polyhapto- π -Interaktion arylsubstituierter Triazene.^[179,271]

Bei der chelatisierenden Koordination kommt es stets zur Ausbildung von viergliedrigen Ringen, bestehend aus dem Zentralatom und drei Stickstoffatomen. Hingegen führt die verbrückende Koordination zu fünfgliedrigen Ringsystemen von zwei Metall- und drei Stickstoffatomen. Die Ausbildung von dinuklearen, trinuklearen, tetranuklearen oder polynuklearen Verbindungen ist in der Regel begünstigt. In Abbildung 3.2 sind typische Struktur motive auf Basis von Triazenido-Liganden mit entsprechenden literaturbekannten Beispielen gezeigt.

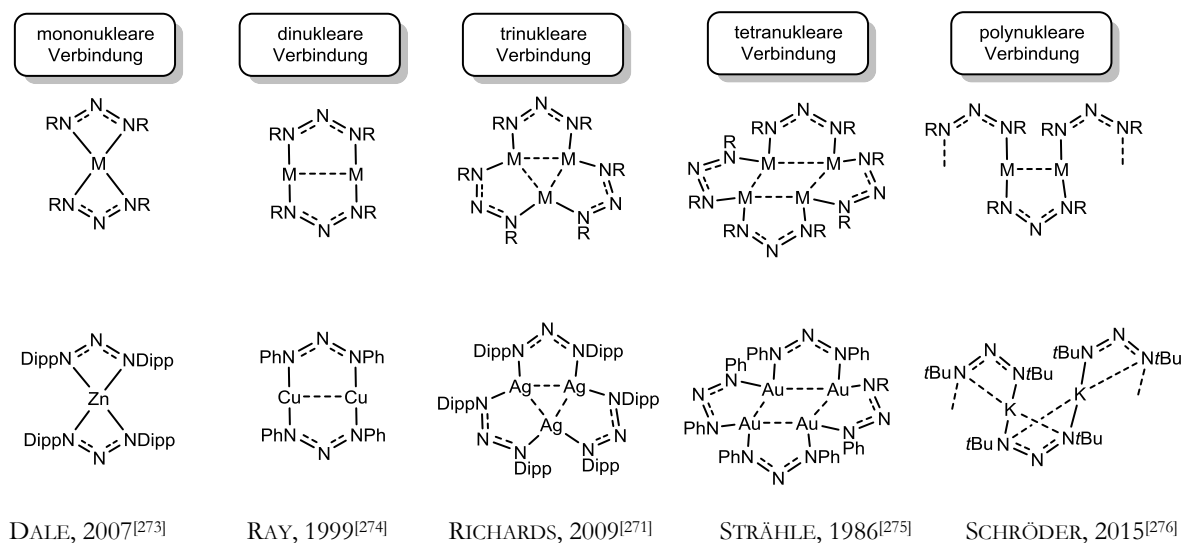


Abbildung 3.2: Typische Struktur motive von Triazenido-Komplexen mit literaturbekannten Beispielen.

Trotz der häufig sehr einfachen Darstellungsmethoden von Triazenen wurden diese nicht derart tiefgehend in der Literatur untersucht, wie die verwandten Amidin- und Guanidin-Systeme. Bereits 1866 wurde von GRIESS das Diphenyltriazin unter dem Namen Diazoamidobenzol als Nebenprodukt bei der Synthese von Anilingelb entdeckt.^[277] Jedoch wurde früh auch von einer hohen Reaktivität und Explosivität dieser Substanzklasse, vor allem beim Einsatz von Alkylsubstituenten, berichtet. DIMROTH stieß im Jahr 1906 beim „Fabnden nach Verbindungen, die an der Grenze der Existenzfähigkeit stehen“ auf Dimethyltriazin.^[278] Dieses wurde ausgehend von Methylazid und Methylmagnesiumiodid synthetisiert und zersetzte sich bereits bei der Synthese teilweise unter Gasentwicklung. Zur Komplexsynthese wurden vermehrt Triazenido-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten eingesetzt.^[271,273,274,279,280]

In der Literatur wurde der synthetische Zugang zu dialkyl- oder diarylsubstituierten Triazenen einerseits ausgehend von organischen Aziden und Lithiumorganylen beschrieben, andererseits sind auch die Umsetzungen mit GRIGNARD-Reagenzien zu entsprechenden Magnesium-Triazenido-Verbindungen literaturbekannt.^[281–283]

Die Neutralliganden werden in der Regel durch wässrige Aufarbeitung erhalten, wie beispielsweise von SMITH und MICHEJDA im Rahmen von Untersuchungen tautomerer Gleichgewichte von ethyl- und methylsubstituierten Triazenen berichtet wurde.^[281,282,284] Es wurde jedoch auch die *in situ* Darstellung von Lithium- bzw. Magnesium-Aryltriazenido-Verbindungen diskutiert, die als Transmetallierungsreagenz eingesetzt wurden.^[285]

Zwei weitere Synthesemöglichkeiten sind ausschließlich für diarylsubstituierte Triazene realisierbar. So führt eine Diazotierung und anschließende Kupplung mit Anilinen in wässriger Lösung von NaNO₂ und HCl zu einem Triazen der Form ArNNN(H)Ar. Die zweite Route stellt der Diazotransfer und Kupplung von Anilinen mit Isoamylnitrit in Et₂O dar.^[281,286]

Trisubstituierte Triazene der Form RNNNR'R'' können wiederum ausgehend von Lithiumorganyle, GRIGNARD-Reagenzien oder Diazoniumsalzen mit einem sekundären Amin dargestellt werden.^[281,287]

Arylsubstituierte Triazene liegen in der Regel in Form von Feststoffen vor, wobei unter anderem die Molekülstruktur von [(C₆F₅)NNN(H)(C₆F₅)₂ eine Dimerbildung infolge von Wasserstoffbrücken zeigte.^[270] Auch polymere Ketten von Triazen-Liganden im Festkörper wurden in der Literatur, beispielsweise im Fall des Diphenyltriazens, beobachtet.^[279]

Im folgenden Unterkapitel wird zunächst *tert*-Butylazid, welches im Rahmen dieser Arbeit als Edukt zur Triazensynthese eingesetzt wird, näher beschrieben.

3.1 Beschreibung von *tert*-Butylazid

Im Jahr 2005 wurde von BRÄSE *et al.* eine Publikation mit dem Titel „Organische Azide - explodierende Vielfalt bei einer einzigartigen Substanzklasse“ veröffentlicht, in dem sowohl die physikochemischen Eigenschaften, synthetischen Zugänge und auch der Einsatz organischer Azide in Folgereaktionen beschrieben wurde.^[288] Um die hohe Reaktivität und die Explosionsgefahr organischer Azide einstufen zu können, wurden zwei Kriterien formuliert (Abbildung 3.3). Bei beiden Bedingungen handelt es sich um empirische Grenzen der Explosivität.^[288]

1)	$\frac{\text{Anzahl(N-Atome)} + \text{Anzahl(O-Atome)}}{\text{Anzahl(C-Atome)}} < 3$
2)	Gewichtsanteil an azidischem Stickstoff > 25 w%

Abbildung 3.3: Kriterien zur Einstufung der Explosivität organischer Azide.^[288]

Beiden Kriterien zufolge ist das in diesem Kapitel behandelte *tert*-Butylazid als explosionsgefährlicher Stoff einzustufen. Das *tert*-Butylazid liegt als farblose, destillierbare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 79 °C vor und weist eine vergleichsweise hohe Abspaltungstemperatur von N₂ von etwa 550 °C auf.^[289] Dennoch sollte beim Umgang mit Aziden im Labor berücksichtigt werden, dass eine Explosion thermisch, photolytisch, chemisch oder mechanisch ausgelöst werden kann.^[290–292] Demnach sollten unbedingt saubere Reagenzien, Lösungsmittel und Glasgeräte ohne starke Kratzspuren verwendet werden. Auch sollten eine intensive Lichteinstrahlung und zu hohe Temperaturen vermieden sowie das Arbeiten in verdünnten Lösungen realisiert werden. Ein Bericht darüber, dass es bei der Darstellung oder Handhabung von *tert*-Butylazid zu einem Unfall gekommen ist, wurde in der Literatur nicht gefunden. Unter der Bedingung, dass alle Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden ist der Umgang mit *tert*-Butylazid auch in großen Mengen von mehreren 100 g möglich.^[292]

BRÄSE *et al.* benennen insgesamt fünf synthetische Zugänge zu organischen Aziden. Dazu gehören neben den in Abbildung 3.4 dargestellten schematischen Zugängen der Einführung einer N₃-Einheit (Substitution oder Addition), einer N₂-Einheit (Diazotransfer), eines Stickstoffatoms (Diazotierung) oder der Spaltung von Triazenen, die Darstellung organischer Azide über eine Azid-Umlagerung.^[288,293]

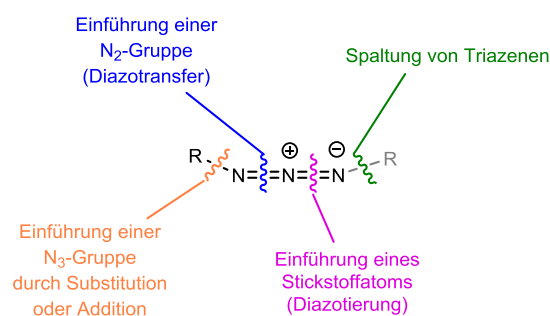
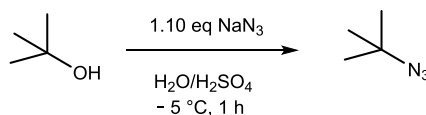


Abbildung 3.4: Schematisch dargestellte, literaturbekannte synthetische Zugänge zu organischen Aziden.

Seit Mitte der 1960er Jahre wurde von verschiedenen synthetischen Zugängen zu *tert*-Butylazid berichtet. Eine Darstellung erfolgte ausgehend von *tert*-Butylchlorid, welches mit NaN₃ unter Verwendung von ZnCl₂ als Katalysator in Kohlenstoffdisulfid als Lösungsmittel umgesetzt wurde.^[294] Bei einer alternativen Synthese wurde *tert*-Butylnitrat in Dimethylformamid mit LiN₃ umgesetzt.^[295] Beide Routen sind mit verschiedenen Komplikationen bzw. Problemen verbunden. Beispielsweise wurde von unvollständigen Reaktionen oder einer unvollständigen Abtrennung von Nebenprodukten, auch bei den Reaktionen von NaN₃ mit *tert*-Butylchlorid oder -bromid, berichtet.^[294,296]

Um Kohlenstoffdisulfid als Lösungsmittel zu vermeiden wurde als Synthese der Wahl die Route von BOTTARO *et al.* untersucht. Diese geht von *tert*-Butanol aus, welches mit NaN_3 in einem Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure umgesetzt wird (Schema 3.2).^[289]



Schema 3.2: Darstellung von *tert*-Butylazid, angelehnt an die literaturbekannte Synthese von BOTTARO *et al.*^[289]

Bei der Synthese wurde NaN_3 portionsweise in ein Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure gegeben, welches auf -5 °C gekühlt wurde. Dabei wurde *in situ* Stickstoffwasserstoffsäure gebildet, weswegen auf eine großzügige Verdünnung geachtet wurde. Die reine Stickstoffwasserstoffsäure liegt als äußerst explosive, farblose Flüssigkeit vor. Sie kann aber problemlos gehandhabt werden, sobald diese in wässriger Lösung eine Konzentration von 20 mol% unterschreitet.^[4]

Bei 0 °C wurde anschließend *tert*-Butanol zu der Suspension getropft, wodurch sich eine farblose, klare Reaktionslösung bildete. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur, erfolgte die Aufarbeitung im entstandenen Zweiphasensystem.

Dabei konnte das Rohprodukt über einen Scheidetrichter direkt isoliert werden, da dieses als organische Phase vorlag. Es ist darauf zu achten, dass die wässrige Phase umgehend neutralisiert wird, um überschüssige Stickstoffwasserstoffsäure zu quenchen.³⁰ Nach Trocknen des *tert*-Butylazids, beispielsweise über Na_2SO_4 , wurde dieses im statischen Feinvakuum umkondensiert und mit einer Ausbeute von 70% erhalten.

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wobei die Daten mit der Literatur übereinstimmen.^[289,297]

³⁰ Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs sollte außerdem darauf geachtet werden, dass eingesetztes *tert*-Butanol vollständig abgetrennt wird, da dieses zu einer Sauerstoff-Kontamination im ppm-Bereich in den potentiellen Präkursoren führen kann, was wiederum zu Problemen in einer möglichen Endanwendung führen würde. In der Literatur wurde das synthetisierte *tert*-Butylazid auf Restspuren von *tert*-Butanol untersucht, jedoch konnte kein Hinweis auf Verunreinigungen in dem Produkt beobachtet werden.^[289]

3.2 *N,N'*-Dialkylierte Triazene und die entsprechenden Lithium-Verbindungen

Ausgehend von *tert*-Butylazid wurden die beiden Triazene (H)-Di-*tert*-butyltriazen (H(dbt), **43**) und (H)-Methyl-*tert*-butyltriazen (H(mbt), **44**) dargestellt (Abbildung 3.5).

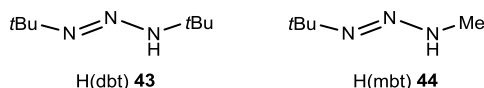
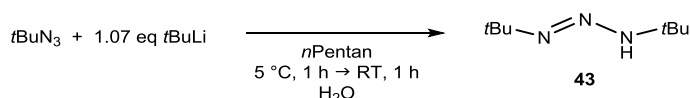


Abbildung 3.5: Ausgehend von *tert*-Butylazid dargestellte Triazene **43** und **44**.

Im Rahmen der Untersuchungen von BRAND und ROBERTS zu der elektronischen Konfiguration von 1,3-Dialkyltriazenyl-Radikalen wurde in einer Fußnote erwähnt, dass H(dbt) **43** ausgehend von *tert*-Butylazid und *tert*-Butyllithium unter wässriger Aufarbeitung synthetisiert wurde. Es wurden jedoch weder experimentelle noch spektroskopische Details genannt.^[298]

3.2.1 Synthese und Beschreibung von H(dbt) **43**

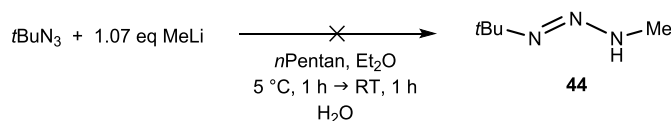
Bei der Synthese zu H(dbt) **43** wurde *tert*-Butylazid in *n*Pentan bei 5 °C mit einem geringen Überschuss *tert*-Butyllithium umgesetzt (Schema 3.3). Die Reaktionstemperatur sollte nicht niedriger gewählt werden, da die Reaktion unter 0 °C nicht stattfindet. Durch wässrige Aufarbeitung wurde der Neutralligand generiert, welcher aus der organischen Phase des entstandenen Zweiphasensystems isoliert wurde.



Schema 3.3: Synthese von H(dbt) **43**.

Das Produkt, welches als farblose Flüssigkeit vorlag, wurde nach fraktionierter Destillation bei 60 mbar und 70 °C mit Ausbeuten von 32% erhalten und mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie, hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalytik charakterisiert. In den ¹H-NMR-Spektren in Benzol-*d*₆, THF-*d*₈, Chloroform-*d*₁ und Toluol-*d*₈ wurden jeweils zwei Signale beobachtet, ein Singulett der *tert*-Butylgruppen im aliphatischen Bereich und ein breites Singulett für die NH-Funktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 6.72$ ppm. Dass die beiden *tert*-Butylgruppen isochron sind kann zwei Ursachen haben: Entweder es findet ein auf der ¹H-NMR-Zeit-Skala schneller Protonenaustausch zwischen den beiden Stickstoffpositionen statt oder die Verbindung liegt in Form eines Dimers vor. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurde jeweils ein Signal beobachtet, da das Signal des quartären Kohlenstoffatoms aufgrund einer zu geringen Intensität nicht detektiert wurde.

Es wurde versucht den Neutralliganden H(mbt) **44** in analoger Weise darzustellen, indem *tert*-Butylazid mit einer etherischen Lösung von Methylithium umgesetzt wurde (Schema 3.4).

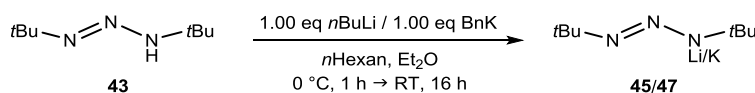


Schema 3.4: Nicht erfolgreiche Synthese zu H(mbt) **44**.

Dabei wurde das Ausfallen eines farblosen Feststoffs aus einer schwach gelben Reaktionslösung beobachtet. Die Aufarbeitung erfolgte derart, dass zunächst *n*Pentan und Et₂O im Feinvakuum entfernt wurden und der ölige Rückstand im Zweiphasensystem aus *n*Pentan und Wasser aufgearbeitet wurde. Das erhaltene farblose Öl zeigte in der NMR-spektroskopischen Untersuchung neben den erwarteten Signalen von **44** eine Vielzahl weiterer Signale, was auf eine unselektive Reaktion oder eine Zersetzung hindeutete. Eine Isolierung des gewünschten Produkts durch Destillation war nicht erfolgreich. Eine mögliche Ursache für die nicht erfolgreiche Synthese könnte der Ether im System sein, welcher aufgrund der Verfügbarkeit des Lithiumorganyls in Et₂O nicht vermieden werden kann. Der Neutralligand konnte ausgehend von der entsprechenden Lithium-Triazenido-Verbindung erhalten werden, was im Verlauf des folgenden Unterkapitels diskutiert wird.

3.2.2 Beschreibung der Verbindungen [Li(dbt)] **45**, [Li(mbt)] **46** und [K(dbt)] **47**

Die Darstellung der Verbindungen [Li(dbt)] **45**, [Li(mbt)] **46** und [K(dbt)] **47** wurde untersucht, um diese in Komplexsynthesen über die Route der Salzmetathese einzusetzen. Eine Möglichkeit zur Darstellung von Alkalimetall-Verbindungen stellt die Umsetzung von dem entsprechenden Neutralliganden und einer Alkalibase, u. a. *n*BuLi oder Benzylkalium, dar.³¹ Die Umsetzung von H(dbt) **43** mit *n*BuLi wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Et₂O und *n*Hexan durchgeführt, während bei der Reaktion mit Benzylkalium lediglich Et₂O eingesetzt wurde. Beide Reaktionen wurden bei 0 °C durchgeführt.

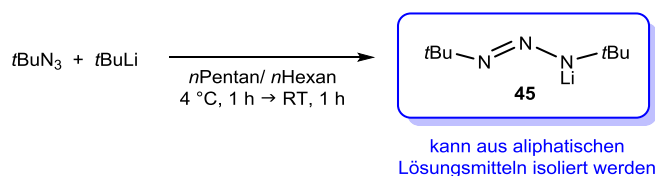


Schema 3.5: Synthese von [Li(dbt)] **45** und [K(dbt)] **47** ausgehend von H(dbt) **43**.

³¹ Diese Umsetzungen wurden erstmalig von SCHRÖDER (AG SUNDERMEYER) durchgeführt und konnten im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden.^[276]

Nach Filtration der jeweiligen Reaktionsgemische wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und die Produkte bei 50 °C im Feinvakuum getrocknet um koordinierende Ether-Moleküle zu entfernen. [Li(dbt)] **45** und [K(dbt)] **47** wurden in Form von farblosen Feststoffen mit Ausbeuten von 95% bzw. 85% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse, wobei die Analytik der Verbindungen erst im nachfolgenden Abschnitt diskutiert wird.

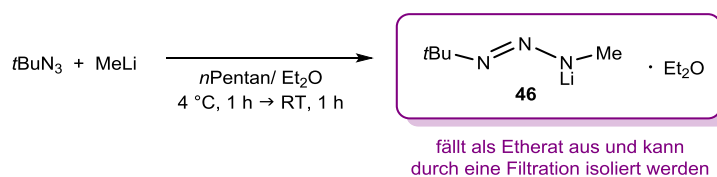
Zur Optimierung der Synthese der Lithium-Triazenido-Verbindungen wurden [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **47** in einer einstufigen Synthese ausgehend von *tert*-Butylazid und dem entsprechenden Lithiumorganyl dargestellt und ohne wässrige Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Die einstufigen Synthesen weisen die Vorteile auf, dass sowohl Reagenzien als auch Arbeitsschritte, beispielsweise eine Destillation, eingespart werden.



Schema 3.6: Einstufige Synthese der Lithium-Triazenido-Verbindung **45**.

Bei der Synthese sollte darauf geachtet werden, dass *t*BuLi, nicht wie bei der Darstellung des Neutralliganden **43** im Überschuss, sondern im äquimolaren Verhältnis eingesetzt wird. Überschüssiges Lithiumorganyl kann aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln nicht mehr aus dem Produkt entfernt werden (Abbildung 3.6). Die Isolierung von **45** erfolgte aus dem Gemisch von *n*Pentan und *n*Hexan mit einer Ausbeute von 83%.

Bei der Reaktion zu [Li(mbt)] **46** ausgehend von *tert*-Butylazid und MeLi in Et₂O kann das gewünschte Produkt **46** nicht in analoger Weise aus der Reaktionslösung erhalten werden. Bei der Zugabe des Lithiumorganyls wurde das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet, der mittels Filtration abgetrennt wurde. Nach Trocknen im Feinvakuum zeigte sich anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung, dass es sich um das Etherat von **46** handelte.



Schema 3.7: Synthese der Lithium-Triazenido-Verbindung **46**.

Das gewünschte Produkt **46** konnte lediglich durch Trocknen im Feinvakuum bei 70 °C für mehrere Stunden vollständig etherfrei erhalten werden, wobei dieses wiederum in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, analog zu **45**, löslich ist.

Die Charakterisierung von [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^7Li -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in Benzol- d_6 und THF- d_8 aufgenommen und zeigten erwartungsgemäß ein Signal für **45** bzw. zwei Signale für **46**. Dabei war ein deutlicher Unterschied der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zu beobachten. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und auch der Signalform von Lösungsmittel und Probenkonzentration wurde insbesondere in den aufgenommenen ^7Li -NMR-Spektren beobachtet (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen / ppm der Lithiumatome von **45** und **46** in den gemessenen ^7Li -NMR-Spektren in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel und der Probenkonzentration.

Lösungsmittel	[Li(dbt)] 45	[Li(mbt)] 46
	δ / ppm	
Benzol- d_6	1.5 (m)	1.2 (brs)
Benzol- d_6 /THF- d_8 (5/1) - hochkonzentriert	1.4 (brs)	1.2 (s)
Benzol- d_6 /THF- d_8 (5/1) - niedrigkonzentriert	1.1 (s)	0.9 (s)
THF- d_8	0.8 (s)	0.8 (s)

Diese Abhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Signalform lässt sich auf die unterschiedlichen Bindungsisomere von **45** und **46** in Lösung, je nach Lösungsmittel erklären. So sind in Lösung aber auch im Festkörper dinukleare, trinukleare, tetranukleare, hexanukleare und polynukleare Strukturen von Lithiumorganylen bekannt.^[4,299,300]

Die mehrkernigen Strukturen im Festkörper konnten durch EI-massenspektrometrische Untersuchungen belegt werden. Beispielsweise wurde für **45** das Fragment $[\text{Li}_3(\text{dbt})_2]$ hochaufgelöst bei 333.3470 m/z mit einer relativen Intensität von 68% detektiert.

In Abbildung 3.6 ist die Molekülstruktur im Festkörper des auskristallisierten Nebenprodukts $[\text{Li}_4(\text{dbt})_3(t\text{Bu})]$ gezeigt, welches aufgrund eines Überschusses des Reagenzes $t\text{BuLi}$ gebildet wurde. Dieses kristallisierte direkt aus dem Reaktionsgemisch als Nebenprodukt aus, wobei die selektive Bildung durch eine Elementaranalyse ausgeschlossen wurde.

Die Verbindung kristallisierte als farblose Prismen im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbca$ mit jeweils acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Aufgrund der unzureichenden Qualität des Datensatzes werden keine Bindungslängen und -winkel diskutiert.

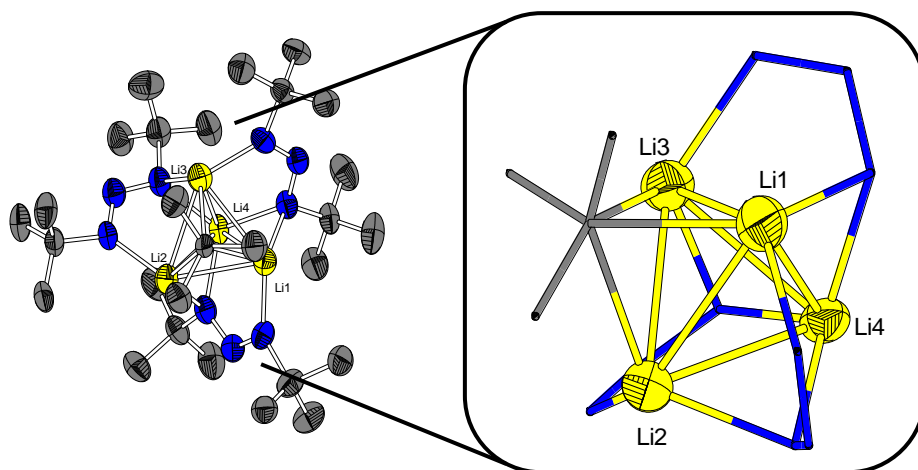


Abbildung 3.6: Molekülstruktur im Festkörper des Nebenprodukts $[Li_4(dbt)_3(tBu)]$ (links) und Vergrößerung des zentralen Strukturmotivs (rechts, *tert*-Butylgruppen der Liganden sind nicht abgebildet). Wasserstoffatome sowie ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

In der Molekülstruktur lässt sich als zentrales Strukturmotiv ein Li_4 -Tetraeder beobachten, wobei eine der Tetraederflächen von einem Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppe überkappt ist, wodurch eine 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung ausgebildet wird. Die drei anderen Flächen des Tetraeders sind von den Stickstoffatomen der Triazenido-Liganden überkappt. Jeder Triazenido-Ligand bindet drei Lithiumatome, eine Kante des Tetraeders als verbrückende Einheit und das dritte Lithiumatom der Li_3 -Fläche terminal. Dabei werden ausschließlich 2-Zentren-2-Elektronen-Bindungen gebildet. Das zentrale Strukturmotiv ist in der Molekülperipherie durch die *tert*-Butylgruppen derart abgeschirmt, dass sich eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erklären lässt.

Molekülstrukturen im Festkörper von Alkalimetall-Triazenido-Verbindungen wurden in der Literatur mehrfach beschrieben, wobei vorwiegende Etherate und THF-Addukte auskristallisiert wurden. Dabei zeigten sich mononukleare, dinukleare und trinukleare Strukturen, wobei die Koordinationszahl am Lithium durch die Koordination von Lösungsmittelmolekülen entweder vier oder sechs betrug.^[276,279,283,301,302]

SCHRÖDER beobachtete ein dinukleares Lithium-Triazenido-Dietherat $[Li_2(dbt)_2(OEt)_2]$ und eine polynukleare Kalium-Verbindung.^[276] Zudem wurde in der Literatur von einer inversen Aggregationsneigung von Alkalimetall-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Triazenido-Liganden berichtet. Während vermutet wurde, dass Kalium-Triazenido-Verbindungen aufgrund des höheren Ionenradius in höheren Aggregaten kristallisieren, zeigte die entsprechende Lithium-Verbindung mit dem Liganden $\{C_6H_3-2,6-(C_6H_2-2,4,6-iPr_3)_2\}_2N_3$ ein dinukleares Strukturmotiv, die Kalium-Verbindung einen mononuklearen Komplex.^[272] Der Grund dafür sind die bereits erwähnten starken Kalium-Aren-Wechselwirkungen.

[Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, wobei vor allem die Zersetzungstemperaturen von besonderem Interesse waren. Die entsprechenden Messkurven in Abbildung 3.7 gezeigt und die Ergebnisse in Tabelle 3.2 gegenübergestellt sind.

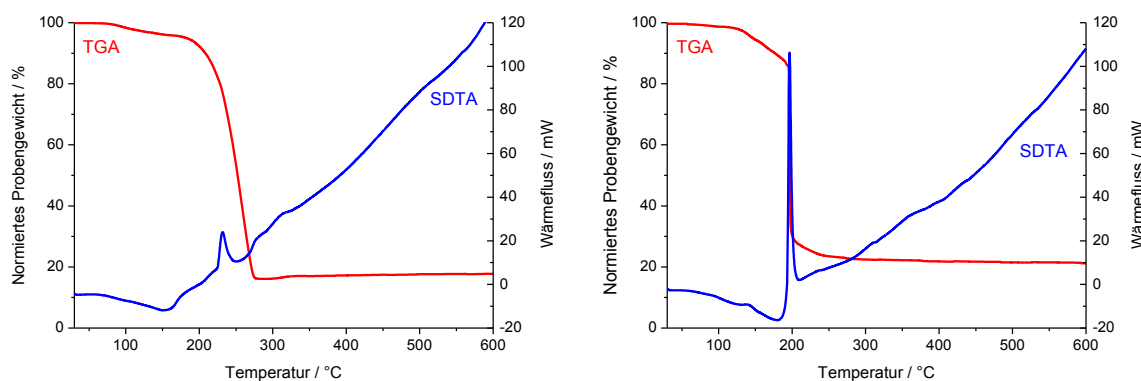


Abbildung 3.7: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von [Li(dbt)] **45** (links) und [Li(mbt)] **46** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Beide Verbindungen zeigen einen einstufigen Verlauf mit einem Gesamtmasseabbau von ungefähr 80%. Während **45** bei 112 °C schmilzt, zeigte **46** keine definierte Schmelztemperatur, was in beiden Fällen optisch bestätigt wurde. Der Zersetzungsprozess setzte bei [Li(dbt)] **45** bei etwa 225 °C ein, während sich [Li(mbt)] **46** bei ungefähr 192 °C zersetzte. In beiden Fällen manifestiert sich der Zersetzungsprozess als Signal mit exothermem Wärmefluss.

Durch die optische Bestimmung von Schmelz- und Zersetzungstemperaturen zeigte sich im Fall von [Li(dbt)] **45** nach dem Aufschmelzen ein Verdampfungsprozess ab 120 °C. Der anschließende Zersetzungsprozess unter starker Gasentwicklung führte zu einer deutlichen Rotfärbung. Auch im Fall des [Li(mbt)] **46** konnte die Zersetzung, welche bei knapp 200 °C einsetzte, anhand einer Rotfärbung neben einer starken Gasentwicklung beobachtet werden.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der TGA und SDTA von [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46**.

	[Li(dbt)] 45	[Li(mbt)] 46
3%-Abbau / °C	127.2	134.9
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	257.5	197.1
Gesamtmasseabbau / %	82.2	78.2
T _{M(Onset)} / °C	112.0	-
T _{D(Onset)} / °C	225.4	192.4

Zur Darstellung des Neutralliganden H(mbt) **44** wurde in einem NMR-Testansatz [Li(mbt)] **46** mit HNMe₃Cl in Benzol-*d*₆ protoniert. Aufgrund der zweistufigen Syntheseroute und der Möglichkeit die Komplexsynthesen über die Route der Salzeliminierung zu realisieren wurde die Synthese zu **44** nicht im großen Maßstab wiederholt. Ob es sich bei H(mbt) **44** um eine isolierbare Verbindung handelt oder sich diese in ähnlicher Weise bei der Aufarbeitung zersetzt, wie von DIMROTH über Dimethyltriazen berichtet, wurde nicht untersucht.^[278]

Sowohl [Li(dbt)] **45** als auch [Li(mbt)] **46** wurden in ¹H-NMR-Experimenten auf ihre Beständigkeit gegenüber Acetonitril-*d*₃ getestet. Dabei zeigte sich, dass es innerhalb von einer Stunde zur Zersetzung von [Li(mbt)] **46** kam, was anhand einer Vielzahl an Signalen im aliphatischen Bereich beobachtet wurde. [Li(dbt)] **45** zeigte hingegen erst nach 24 Stunden eine Zersetzung.

3.3 Triazenido-Verbindungen mit ausgewählten Elementen der Triele

Homoleptische und heteroleptische Triazenido-Verbindungen der Triele wurden vor allem mit diarylsubstituierten Liganden in der Literatur beschrieben, wobei in der Regel zur Darstellung der Komplexe die Routen der Methaneliminierung oder der Wasserstoffeliminierung verfolgt wurden.^[270,303–305] Auch der synthetische Zugang der Salzeliminierung ausgehend vom Neutralliganden und dem Elementtrichlorid in Gegenwart einer Base^[306] oder ausgehend von Lithium- bzw. Magnesium-Triazenido-Verbindungen wurde untersucht.^[307] Eine Übersicht ausgewählter, literaturbekannter Beispiele ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

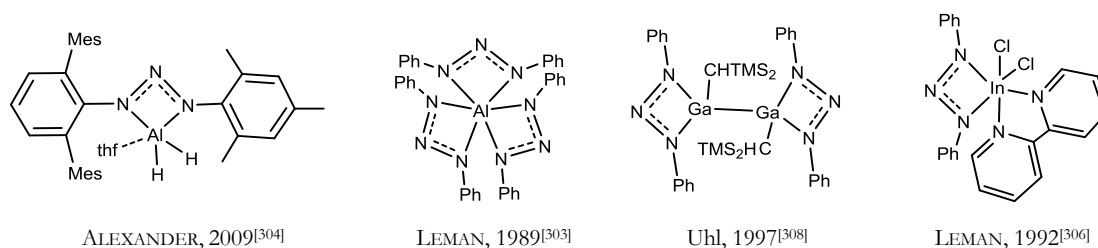


Abbildung 3.8: Übersicht ausgewählter, literaturbekannter Triazenido-Verbindungen mit Trieren.

N,N'-Dialkylsubstituierte Triazenido-Liganden wurden in Kombination mit Elementen der Triele nur selten diskutiert, wobei beispielsweise der homoleptische Aluminium-Komplex auf Basis von Dimethyltriazen von BRINCKMANN *et al.* in der Literatur beschrieben wurde.^[285]

Das Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Synthese der heteroleptischen Triel-Verbindungen des Typs [MLMe₂] **48-51** und [ML₂Me] **52-53** sowie die Synthese der homoleptischen Komplexe [ML₃] **54-59**. Zudem wurden die beiden hydridosubstituierte Aluminium- und Gallium-Komplexe **60-61** untersucht (Abbildung 3.9), welche in Unterkapitel 3.3.5 diskutiert werden.

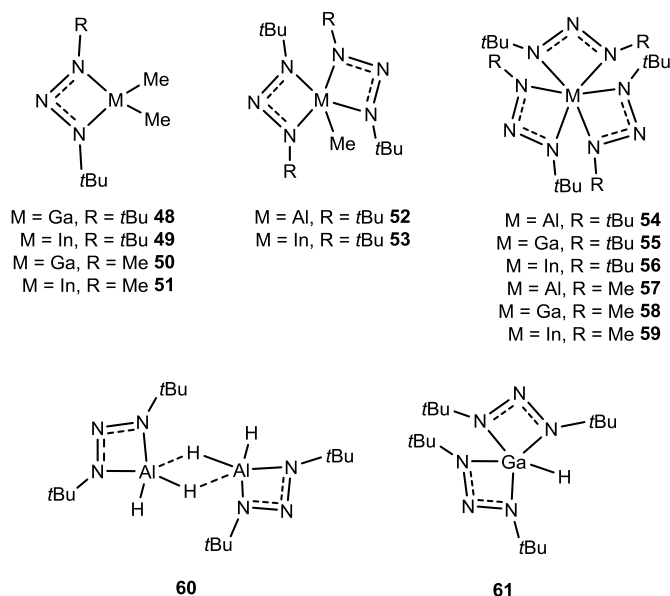
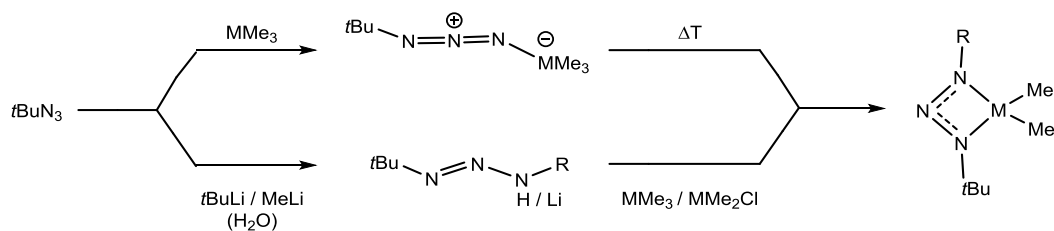


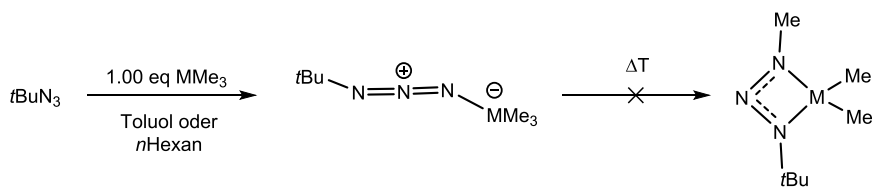
Abbildung 3.9: Übersicht von Triel-Verbindungen auf Basis der beiden N,N' -dialkylierten Triazenido-Liganden.

Als synthetische Zugänge zu heteroleptischen Triel-Komplexen mit einer $[\text{MMe}_2]$ -Einheit wurden zwei unterschiedliche Routen untersucht. Die erste geht von *tert*-Butylazid aus, welches mit MMe_3 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) bei hohen Temperaturen umgesetzt wurde (Schema 3.8, oben). Die zweite Route erfolgte ausgehend von dem Neutralligand **43** bzw. den entsprechenden Lithium-Triazenido-Verbindungen **45** und **46** über die Eliminierung von Methan bzw. Lithiumchlorid (Schema 3.8, unten).



Schema 3.8: Untersuchte synthetische Zugänge zur Darstellung von heteroleptischen Triel-Komplexen ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $R = t\text{Bu}, \text{Me}$).

Die erste Route, bei der es zur Migration einer metallgebundenen Methylgruppe an das Ligandenrückrad kommen sollte, kann lediglich zu den Spezies $[\text{M}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ führen. Die Umsetzungen von *tert*-Butylazid mit MMe_3 erfolgten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen stets im äquimolaren Verhältnis. Bei den Reaktionen bei Raumtemperatur konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Bildung von Addukten (Schema 3.9) nachgewiesen werden. Dies geschah durch den Vergleich der chemischen Verschiebungen der beiden Signale mit den entsprechenden Edukten.



Schema 3.9: Versuchte Darstellung der Verbindungen des Typs $[M(mbt)Me_2]$ ausgehend von den Addukten $[MMe_3(N_3tBu)]$, $M = Al, Ga, In$.

Es war nicht möglich die Addukte der Form $[MMe_3(NNNtBu)]$ aus Toluol oder *n*Hexan zu isolieren, da diese beim Entfernen des Lösungsmittels zurück in die Edukte zerfallen. Dies ist auch zu beobachten, wenn das Lösungsmittel bei -10 °C entfernt wurde. Zudem war es problematisch die beiden flüchtigen Edukte zurück zu gewinnen, da diese mit dem Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt wurden.

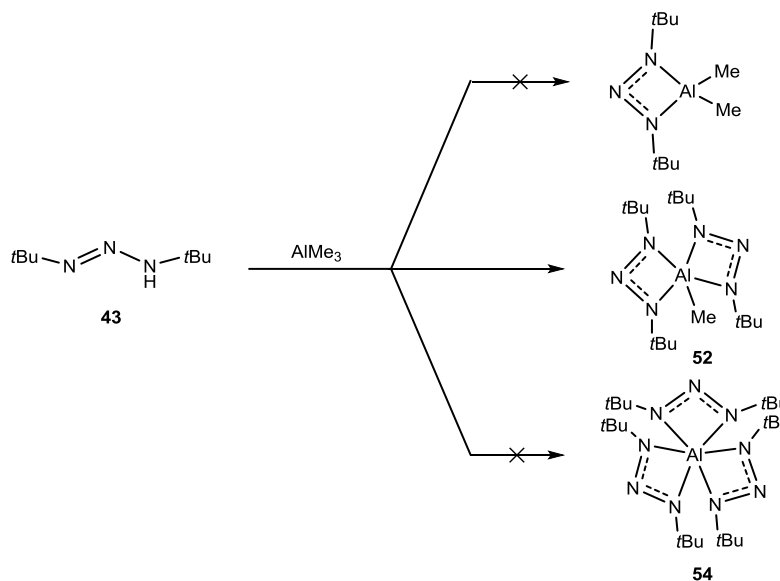
Die toluolischen Lösungen der Addukte wurden für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, jedoch konnte die Bildung des entsprechenden Zielprodukts $[MLMe_2]$ nicht beobachtet werden. Ob eine Wanderung der Methylgruppe überhaupt stattfand oder die Verbindungen des Typs $[M(mbt)Me_2]$ derart flüchtig sind, dass eine Isolierung nicht möglich ist, konnte an dieser Stelle nicht belegt werden. In *n*Hexan könnte die niedrige Siedetemperatur zu gering gewesen sein um die hohe Aktivierungsbarriere einer Methylgruppenwanderung zu erreichen, während Toluol eine derart hohe Siedetemperatur aufweist, dass die Problematik der Isolierung vermutlich das Problem darstellte.

In den folgenden Abschnitten und Unterkapiteln werden zunächst die Untersuchungen zu Aluminium-Triazenido-Verbindungen, gefolgt von Gallium- und Indium-Komplexen diskutiert. Dabei werden sowohl die Umsetzungen des Neutralliganden H(dbt) **43** mit den Triel-Präkursoren MMe_3 als auch mit dem Aluminium- bzw. Galliumamid $[M(NMe_2)_3]_2$ diskutiert. Zuletzt wird jeweils auf die Synthesen über die Salzeliminierungsrouten näher eingegangen.

3.3.1 Aluminium-Komplexe auf Basis *N,N'*-dialkylierter Triazenido-Liganden

3.3.1.1 Aluminium-Komplexe über die Route der Methaneliminierung

Ausgehend von $AlMe_3$ und **43** wurde über den Einsatz verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse versucht, die heteroleptischen Komplexe $[Al(dbt)Me_2]$, $[Al(dbt)_2Me]$ **52** und den homoleptischen Komplex $[Al(dbt)_3]$ **54** zu synthetisieren (Schema 3.10).



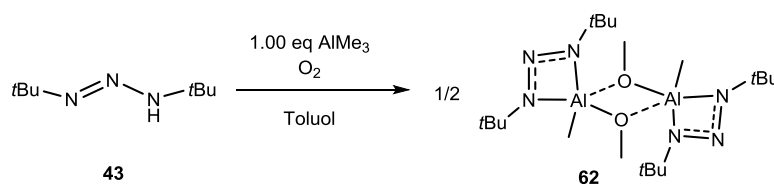
Schema 3.10: Untersuchte Reaktionen von H(dbt) **43** mit AlMe_3 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen (1:1, 2:1, 3:1) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Bei den Umsetzungen wurden verschiedene Lösungsmittel, in der Regel Toluol oder *n*Hexan, verwendet sowie unterschiedliche Reaktionsführungen untersucht, wobei entweder AlMe_3 oder H(dbt) **43** vorgelegt und das zweite Reagenz tropfenweise zugegeben wurde. Es zeigte sich, dass unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis der Edukte und unabhängig von Reaktionstemperatur und -zeit, stets der heteroleptische Komplex **52** isoliert wurde. Die Reaktion konnte nicht derart gesteuert werden, dass die Komplexe $[\text{Al}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ oder $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** gebildet wurden. Dies könnte bei der Umsetzung im äquimolaren Verhältnis dadurch erklärt werden, dass das intermediär gebildete $[\text{Al}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ eine höhere Tendenz zur Methaneliminierung aufgrund der höheren Basizität der Methylgruppen, aber einer niedrigeren Aktivierungsbarriere, zeigt und demnach mit einem weiteren Äquivalent H(dbt) **43** reagiert, bevor **43** mit AlMe_3 reagiert. Da die Verbindung **54** auch unter harschen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden konnte, wird **52** als thermodynamische Senke der Reaktion angenommen. In der Literatur wurde die Existenz eines homoleptischen Aluminium-Triazenido-Komplexes mit der Koordinationszahl sechs belegt.^[270]

$[\text{Al}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **52** wurde aus Toluol in guten Ausbeuten von 87% in Form farbloser Kristalle erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Die Einkristalle zeigten bei der Strukturanalyse keinerlei Streuung, weswegen kein geeigneter Datensatz erhalten werden konnte. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden zwei Singulets beobachtet, wobei erwartungsgemäß bei einer negativen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -0.27$ ppm die AlMe -Einheit und die *tert*-Butylgruppen der Liganden bei $\delta_{\text{H}} = 1.33$ ppm beobachtet wurden.

Das ^{13}C -NMR-Signal der AlMe-Einheit wurde ebenfalls bei einer negativen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = -1.3$ ppm beobachtet und ist ebenso wie das Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei $\delta_{\text{C}} = 56.3$ ppm sehr intensitätsschwach. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 71.9$ ppm detektiert, was im Einklang mit den chemischen Verschiebungen vergleichbarer heteroleptischer Komplexe ist.^[309,310] Das EI-Massenspektrum zeigte den Basispeak bei 339.2817 m/z , was dem $[\text{Al}(\text{dbt})_2]$ -Fragment zugeordnet werden kann, während der Molekülionenpeak nicht beobachtet wurde. Zudem wurde das Fragment $[\text{Al}(\text{dbt})\text{Me}]$ bei 198.1588 m/z detektiert, welches die aluminiumgebundene Methylgruppe bestätigt. Die thermogravimetrische Analyse wird zum besseren Vergleich in Unterkapitel 3.3.1.3 abgebildet und diskutiert.

Bei der Umsetzung von einem Äquivalent $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit einem Äquivalent AlMe_3 unter Kontamination von Sauerstoff wurde das dimere $[\text{Al}(\text{dbt})(\text{OMe})(\text{Me})_2]$ **62** mit einer Ausbeute von 41% erhalten und mittels NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse, thermogravimetrischer Analyse und Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.



Schema 3.11: Bildung des Dimers **62** durch die Umsetzung von $\text{H}(\text{dbt})$ **43** und AlMe_3 durch Kontamination von O_2 .

Die Bildung des Produkts **62** kann durch eine Insertionsreaktion von Sauerstoff in die Aluminium-Kohlenstoffbindung erklärt werden, wobei zunächst eine Al-O-O-C-Peroxo-Einheit entsteht, welche an einem zweiten Aluminiumatom angreifen kann.

Im ^1H -NMR-Spektrum wurde die AlMe-Einheit bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -0.45$, die *tert*-Butylgruppen bei $\delta_{\text{H}} = 1.32$ und die OMe-Einheit bei $\delta_{\text{H}} = 3.29$ ppm detektiert. Hingegen finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum neben den Signalen der *tert*-Butylgruppe die Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = -9.7$ ppm für die aluminiumgebundene Methylgruppe und $\delta_{\text{C}} = 51.4$ ppm für die OMe-Einheit. Der Molekülionenpeak des Dimers wurde zudem im EI-Massenspektrum bei 459.3083 m/z detektiert.

Die thermogravimetrische Analyse der Verbindung **62** zeigte einen einstufigen Abbau. Die Schmelztemperatur wurde anhand der SDTA bei etwa 126 °C und die Zersetzungstemperatur bei ungefähr 169 °C detektiert. Der 3%-Abbau liegt bei etwa 114 °C, während der Gesamtmasseabbau 89% betrug. Ein Rückstand für weitere Untersuchungen konnte aufgrund dessen nicht isoliert werden.

Geeignete Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten in Form farbloser Blöcke aus *n*Hexan bei -84 °C erhalten werden. Die Verbindung **62** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befand sich jeweils ein halbes Komplexmolekül, welches durch das Inversionszentrum vervollständigt wurde.

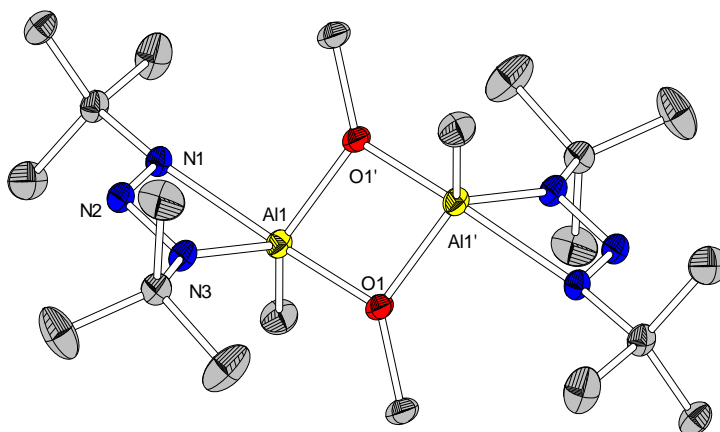


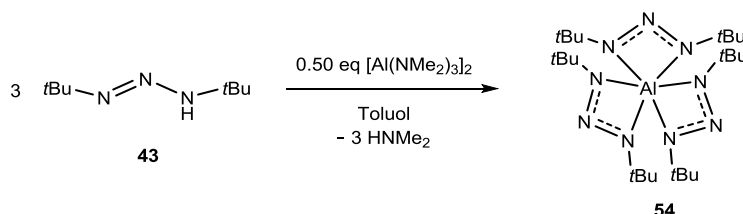
Abbildung 3.10: Molekülstruktur von $[Al(dbt)(OMe)(Me)]_2$ **62** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet und Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Al1-O1: 1.824(1)/1.900(1), Al1-N1: 1.936(1), Al1-N3: 2.09(1), N1-N2: 1.329(2), N2-N3: 1.290(2), O1-Al1-O1': 78.05(5), Al1-O1-Al1': 101.95(5), N1-Al1-N3: 63.08(5), N1-N2-N3: 107.3(1), O1-O1'-Al1-C9: 121.13(6), N1-N3-Al1-C9: 124.5(1).

Beide Aluminiumatome weisen eine Koordinationszahl von fünf auf, wobei das Zentrum des Dimers von einem planaren Al_2O_2 -Vierring gebildet wird. Die beiden Molekülonenpeaks lassen sich durch ein Inversionszentrum inmitten des Ringsystems aufeinander abbilden. Der viergliedrige Ring weist zwei unterschiedliche Aluminium-Sauerstoff-Abstände von 1.824(1) und 1.900(1) Å auf, während die O-Al-O-Bindungswinkel bei 78° und die Al-O-Al-Winkel bei etwa 102° liegen.

Der chelatisierende Ligand bindet mit einem Bisswinkel von etwa 63° an das Aluminiumatom, während der N1-N2-N3-Winkel des Ligandenrückgrats ungefähr 107° beträgt. Die aluminiumgebundene Methylgruppe weist eine Bindungslänge von 1.96 Å auf und steht mit einem Winkel von knapp 125° aus der N1-N3-Al1-Ebene heraus. Das zentrale Strukturmotiv eines Al_2O_2 -Rings ist literaturbekannt und die beobachteten Bindungslängen und -winkel liegen im literaturbekannten Bereich.^[198,201,237,240]

3.3.1.2 Aluminium-Komplexe über die Route der Amineliminierung

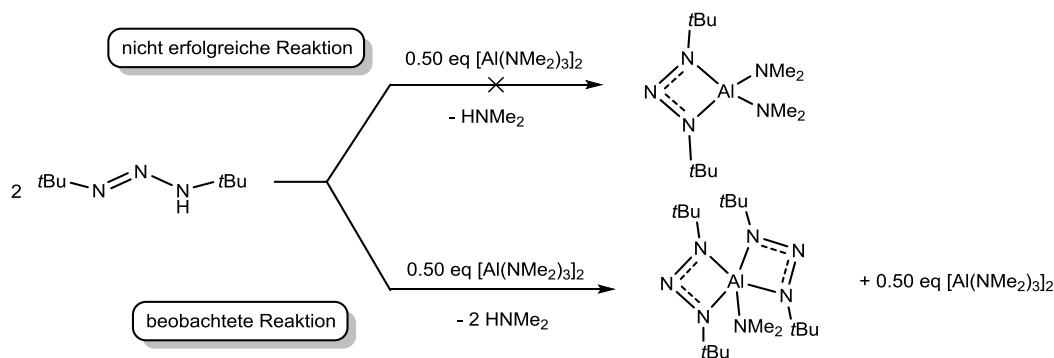
Der homoleptische Komplex $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54**, welcher über die Route der Methaneliminierung auch unter harschen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden konnte, wurde ausgehend vom Neutralliganden **43** und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ synthetisiert (Schema 3.12).



Schema 3.12: Umsetzung von *H(dbt)* **43** mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zur Darstellung von $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54**.

Die Reaktionsführung erfolgte derart, dass $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ in Toluol bei 0 °C vorgelegt und tropfenweise mit *H(dbt)* **43** versetzt wurde. Bei der Umsetzung entstehen drei Äquivalente HNMe_2 und entweichen gasförmig aus dem Reaktionsgemisch, was die Triebkraft der Reaktion darstellt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung des schwach gelben Reaktionsgemischs durch Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation des Rohprodukts. Es konnte ein schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 51% erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Die Diskussion der analytischen Daten des homoleptischen Komplexes $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** erfolgt zum besseren Vergleich in Unterkapitel 3.3.1.3.

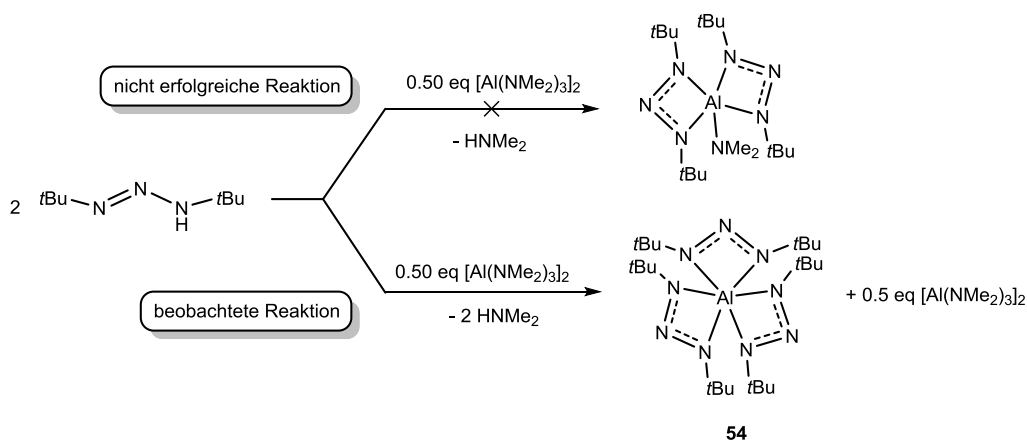
Zudem wurde untersucht, $[\text{Al}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$ und $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$ ausgehend von *H(dbt)* **43** und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zu generieren. Die Synthesen wurden jeweils in Toluol bei 0 °C durchgeführt. Als Triebkraft diente wiederum die Bildung von HNMe_2 (Schema 3.13).



Schema 3.13: Nicht erfolgreiche Umsetzung von *H(dbt)* **43** mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zu $[\text{Al}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$ und beobachtete Umsetzung von *H(dbt)* **43** mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zu $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$.

Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung zeigte sich ein Signalsatz mit einem Integralverhältnis von 12:6:36:6³², weswegen auf freies $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ und $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$ geschlossen wurde (Schema 3.13). Diese Reaktion wurde anhand des EI-Massenspektrums mit einem Basispeak bei dem Fragment $[\text{Al}(\text{dbt})_2]$ (339.2815 m/z) bestätigt, wobei der Molekülionenpeak nicht detektiert wurde. Zudem wurden verschiedene Fragmente des Edukts, beispielsweise $[\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4]$ bei 230.1650 m/z , beobachtet. Auch anhand der Elementaranalyse ließ sich die Zusammensetzung von einem Äquivalent $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$ und einem halben Äquivalent $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ bestätigen. Der Versuch das Produktgemisch durch Sublimation oder Kristallisation zu trennen war nicht erfolgreich, da es im ersten Fall stets zur Sublimation beider Komponenten im gleichen Verhältnis und im zweiten Fall stets zum Auskristallisieren des literaturbekannten $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ kam, welches eine höhere Kristallisationsneigung zeigte.^[167] Unterschiedliche Reaktionsbedingungen, beispielsweise eine Temperaturniedrigung auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ oder ein Lösungsmittelwechsel zu *n*Hexan führten nicht zu dem Produkt $[\text{Al}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$, was sich eventuell dadurch erklären lässt, dass $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit dem einfach substituierten $[\text{Al}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$ bevorzugt reagiert als mit dem weniger basischen $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$.

Überraschenderweise führte die Umsetzung von zwei Äquivalenten $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit einem halben Äquivalent $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ nicht zu $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$, welcher bei der zuvor beschriebenen Reaktion beobachtet wurde. Anstatt dessen kam es zur Bildung des homoleptischen Komplexes **54** und von freiem $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$, welches im isolierten Feststoffgemisch nebeneinander vorlag und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse belegt wurde.

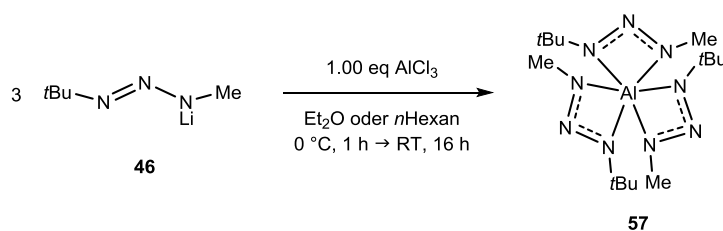


Schema 3.14: Nicht erfolgreiche Umsetzung von $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zu $[\text{Al}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$ und beobachtete Umsetzung von $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ zu $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54**.

³² Die beiden tieffeldverschobenen Signale (12:6) bei $\delta_{\text{H}} = 2.72/2.34 \text{ ppm}$ lassen sich $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$, die beiden hochfeldverschobenen Signale (36:6) bei $\delta_{\text{H}} = 1.38/1.35 \text{ ppm}$ dem Komplex zuordnen.

3.3.1.3 Aluminium-Komplexe über die Salzeliminierungsroute

Über die Route der Salzeliminierung wurde die Möglichkeit untersucht die homoleptischen Komplexe $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** und $[\text{Al}(\text{mbt})_3]$ **57** ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** zu synthetisieren. Dazu wurde AlCl_3 in *n*Hexan oder Et_2O vorgelegt und mit jeweils drei Äquivalenten **45** oder **46**, gelöst im entsprechenden Lösungsmittel, bei 0 °C umgesetzt.



Schema 3.15: Untersuchte Route der Salzeliminierung zu dem homoleptischen Komplex **57**.

Im Fall der Umsetzung $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** wurde umgehend das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet werden, während ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** ein grauer Feststoff ausfiel. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum.

In beiden Fällen konnte ein blass gelber Feststoff erhalten werden. $[\text{Al}(\text{mbt})_3]$ **57** wurde selektiv erhalten werden und bei 45 °C im Feinvakuum sublimiert. Die Charakterisierung gelang mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse.

Hingegen zeigte sich, dass $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** nicht selektiv gebildet wurde. Zwar sublimierte ein farbloser Feststoff bei 60 °C, welcher sich in unpolaren Lösungsmitteln lösen ließ, jedoch war dieser entweder mit LiCl oder überschüssigem $[\text{Li}(\text{dbt})]$ kontaminiert.

Dies wurde bestätigt, da im ^7Li -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta_{\text{Li}} = 0.6$ ppm zu beobachten war, während die chemischen Verschiebungen der Signale in den ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{27}Al -NMR-Spektren auf den homoleptischen Komplex deuteten. Im EI-Massenspektrum wurde das Fragment $[\text{Al}(\text{dbt})_2]$ mit 339.2812 m/z als Basispeak detektiert, jedoch wich die Elementaranalyse des Sublimats um etwa 5% ab. Eine Erklärung dafür könnte die etwas stärker reduktive Wirkung des Liganden sein, welcher zum Ausfallen von elementarem Aluminium führt und somit das Zielprodukt mit überschüssigem $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** verunreinigt ist. Dies lagert sich derart im Molekülverbund ein, dass eine Trennung durch Sublimation nicht möglich ist. Die Synthese von $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** über die Salzeliminierungsroute muss somit als nicht erfolgreich gewertet werden, da dieses nicht in reiner Form erhalten werden kann.

Der über die Salzeliminierung erhaltene Komplex **57** wird im Folgenden mit $[Al(dbt)_3]$ **54**, welcher über die Amineliminierungsrouten synthetisiert wurde, verglichen. Zudem wird bei der Gegenüberstellung der thermogravimetrischen Analysen (Abbildung 3.11, Tabelle 3.3) auch $[Al(dbt)_2Me]$ **52**, erhalten über die Methaneliminierung, berücksichtigt (Unterkapitel 3.3.1.1).

Die heteroleptische Aluminium-Verbindung **52** und der homoleptische Komplex **57** weisen jeweils eine definierte Schmelztemperatur auf, welche bei etwa 45 °C liegt. Hingegen lässt sich bei dem homoleptischen Komplex **54** kein Schmelzprozess detektieren. Der Zersetzungsprozess von **54** beginnt zudem erst bei 270 °C, was im Vergleich zu den Zersetzungsprozessen von **52** und **57** deutlich höher liegt. Aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus von jeweils über 90% konnte in keinem Fall ein Rückstand für weitere Untersuchungen isoliert werden. Dies lässt sich auf die gute Sublimierbarkeit bzw. Verdampfbarkeit der Komplexe **52**, **54** und **57** zurückführen. Außerdem folgen alle hier beobachteten Werte dem allgemeinen Trend, dass mit niedrigerer Molmasse, kleinerer Koordinationszahl am Zentralatom und geringerer Symmetrie die thermischen Eigenschaften positiv, beispielsweise zu definierten Schmelz- und niedrigeren Zersetzungstemperaturen, beeinflusst werden.

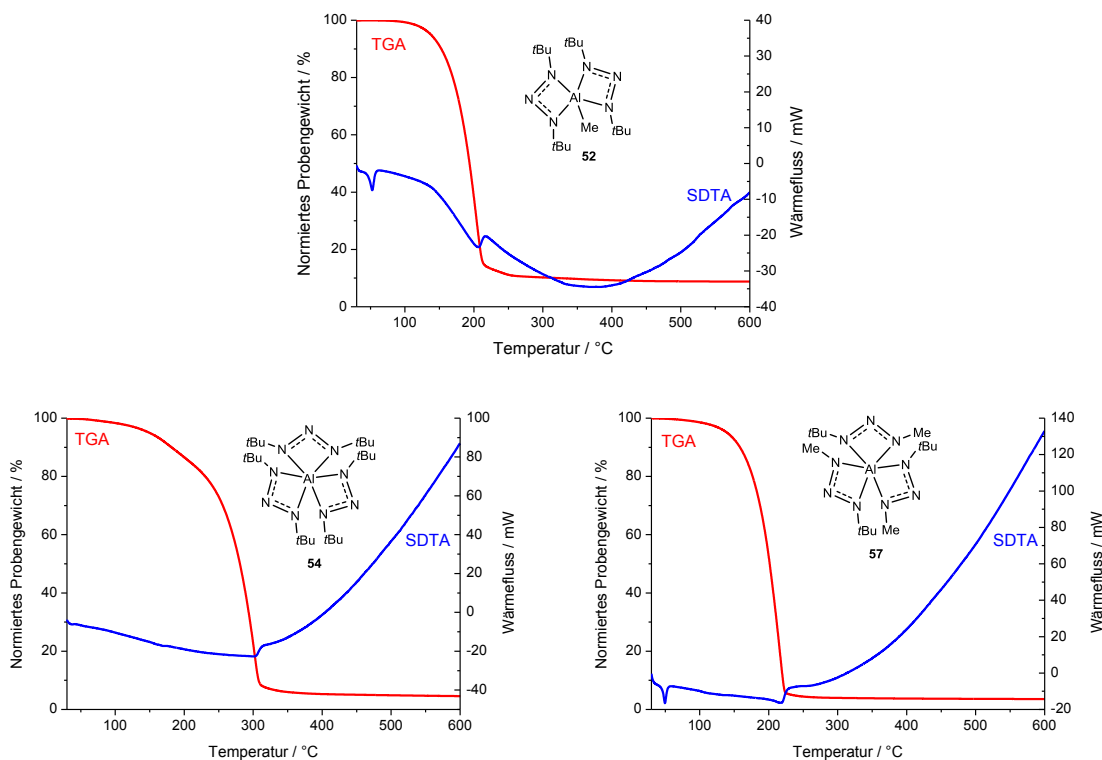


Abbildung 3.11: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[Al(dbt)_2Me]$ **52** (oben), $[Al(dbt)_3]$ **54** (unten, links) und $[Al(mbt)_3]$ **57** (unten, rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

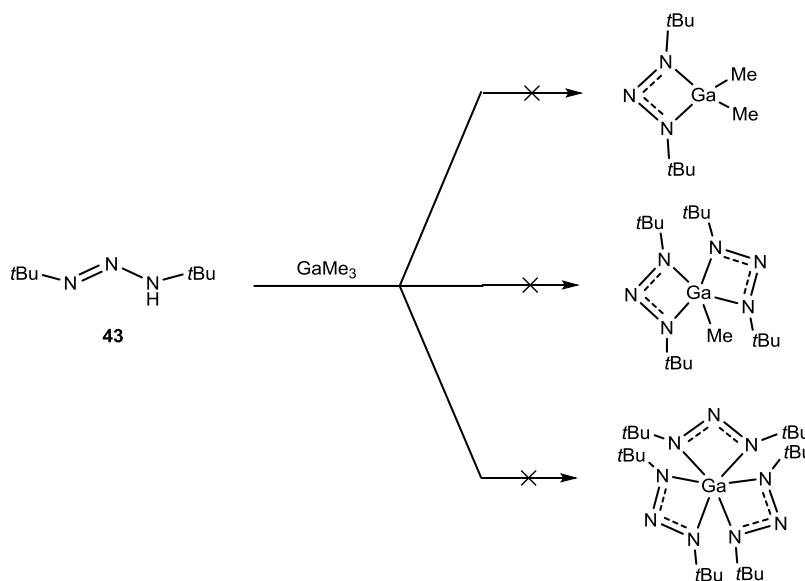
Tabelle 3.3: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Al}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **52**, $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** und $[\text{Al}(\text{mbt})_3]$ **57**.

	$[\text{Al}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ 52	$[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ 54	$[\text{Al}(\text{mbt})_3]$ 57
3%-Abbau / °C	127.2	126.8	124.6
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	203.7	172.6, 302.0	216.1
Gesamtmasseabbau / %	91.2	95.3	96.4
$T_{\text{M(Onset)}}$ / °C	45.9	-	45.6
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	156.5	270.0	205.1

3.3.2 Gallium-Komplexe auf Basis *N,N'*-dialkylierter Triazenido-Liganden

3.3.2.1 Gallium-Komplexe über die Methan- und Amineliminierung

Die Umsetzung des Neutralliganden **43** mit GaMe_3 wurde sowohl im Verhältnis 1:1, 2:1 und 3:1 in verschiedenen Lösungsmitteln und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Jedoch führten diese in keinem Fall zu dem jeweiligen Zielprodukt (Schema 3.16).

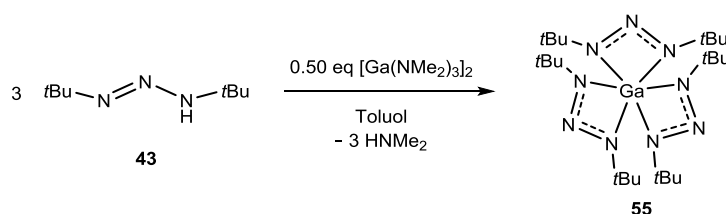


Schema 3.16: Untersuchte Umsetzungen von $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit GaMe_3 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Bei den Reaktionen konnte auch unter erhöhten Reaktionstemperaturen keinerlei Umsatz beobachtet werden. Dies lässt sich wahrscheinlich durch die Bildung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts von **43** und GaMe_3 erklären, wobei die Aktivierungsenergie zur Methaneliminierung höher liegt, als die niedrige Siedetemperatur des Gallium-Präkursors, was die limitierende Größe des Systems darstellt. In den aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, welche im Zuge der Umsetzung von drei Äquivalenten **43** mit GaMe_3 aufgenommen wurden, konnte keine Änderung der chemischen Verschiebung des Signals der *tert*-Butylgruppen beobachtet werden.

Es zeigte sich jedoch, dass das Signal deutlich breiter wurde. Versuche die Synthese zu steuern oder die Edukte zurück zu gewinnen waren nicht erfolgreich. Im Folgenden wurde der Fokus auf die Amin- und die Salzeliminierungsrouten gelegt.

Die Amineliminierungsrouten ausgehend von H(dbt) **43** und $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ führte analog zu der Darstellung von $[\text{Al}(\text{dbt})_3]$ **54** (Unterkapitel 3.3.1.2) zu dem homoleptischen Komplex $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** (Schema 3.17). Dieser konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 55% erhalten und im Feinvakuum bei 45 °C sublimiert werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Die Diskussion der Daten erfolgt zur besseren Vergleichbarkeit in Unterkapitel 3.3.2.2.

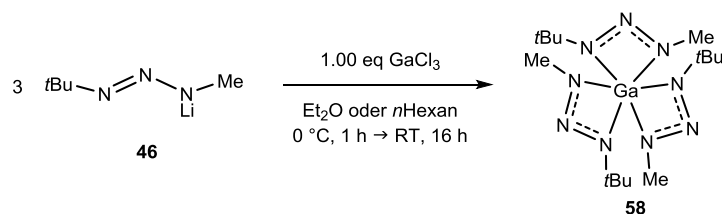


Schema 3.17: Synthese des homoleptischen Komplexes $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** über die Amineliminierungsreaktion.

Ausgehend von H(dbt) **43** und $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ wurde die Möglichkeit untersucht auch die beiden heteroleptischen Komplexe $[\text{Ga}(\text{dbt})_2(\text{NMe}_2)]$ und $[\text{Ga}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$ darzustellen. Dabei wurde $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ in Toluol vorgelegt und im Verhältnis von 1:4 bzw. 1:2 mit dem Neutral-liganden **43** versetzt. Es zeigte sich analog zu $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$, dass die beiden heteroleptischen Komplexe nicht in reiner Form erhalten werden konnten. Diese waren stets mit dem Edukt $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ verunreinigt, wobei die Versuche der Trennung durch Sublimation oder Kristallisation nicht erfolgreich waren. Die Ursache dafür liegt in der höheren Basizität der NMe_2 -Liganden des intermediär gebildeten $[\text{Ga}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_2]$, weswegen ein weiterer Ligandenaustausch stattfindet, bevor $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ abreagiert (vgl. Unterkapitel 3.3.1.2).

3.3.2.2 Gallium-Komplexe über die Salzeliminierungsrouten

Über die Route der Salzeliminierung wurde untersucht, ob die beiden homoleptischen Komplexe $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** und $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ **58** synthetisiert werden können. Dabei wurde in analoger Weise wie bei den Umsetzungen von AlCl_3 (Unterkapitel 3.3.1.3) vorgegangen, indem GaCl_3 in *n*-Hexan oder Et_2O vorgelegt und bei 0 °C mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** in Et_2O versetzt wurde.



Schema 3.18: Synthese des homoleptischen Komplexes **58**.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats. Der Komplex $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ **58** konnte in Form eines farblosen, sublimierbaren Feststoffs erhalten werden. Im Gegensatz dazu, führte die Umsetzung des sterisch anspruchsvollen $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und GaCl_3 nicht zu dem gewünschten homoleptischen Komplex **55**. Während der Zugabe von **45** in Lösung wurde das Ausfallen eines grauen Feststoffs beobachtet, wobei nach der Aufarbeitung ein farbloses Öl erhalten wurde.

Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigte eine Vielzahl an Signalen und somit, dass die Reaktion unselektiv verläuft. Der Versuch das Rohprodukt durch Kondensation zu isolieren, war nicht erfolgreich.

58 wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Dabei zeigten sich in den NMR-Spektren erwartungsgemäß zwei bzw. drei Signale, während in dem EI-Massenspektrum der Molekülionenpeak von $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ bei 411.2340 m/z und das Fragment $[\text{Ga}(\text{mbt})_2]$ bei 297.1334 m/z detektiert wurden. Zudem wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, welche mit der von $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55**, erhalten über die Amineliminierungsroute (Unterkapitel 3.3.2.1), verglichen wird (Abbildung 3.12, Tabelle 3.8).

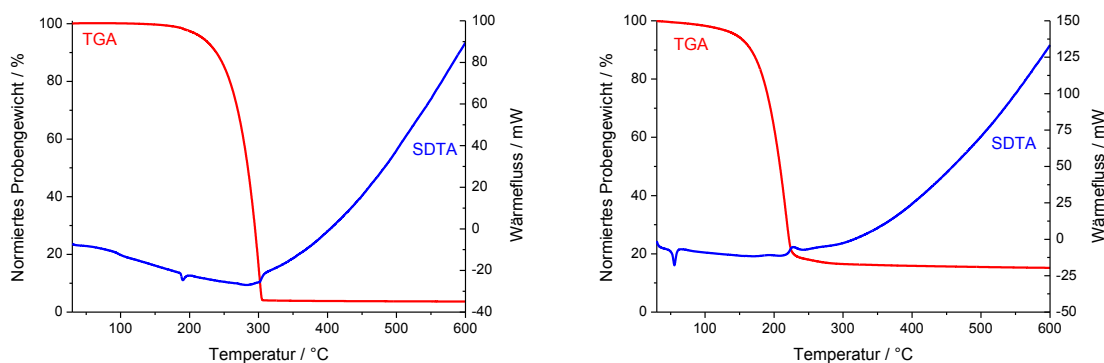


Abbildung 3.12: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** (links) und $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ **58** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

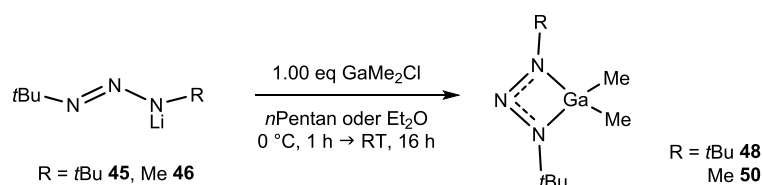
Bei beiden Verbindungen zeigte sich in der TGA-Kurve ein einstufiger Abbau mit einem jeweiligen Gesamtmasseabbau von ungefähr 97% bzw. 84%. Sowohl bei der Schmelztemperatur als auch bei den jeweiligen Zersetzungstemperaturen zeigte sich ein deutlicher Unterschied in Abhängigkeit des eingesetzten Liganden. Während $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** bei knapp 190 °C schmilzt und sich erst bei etwa 270 °C zersetzt, weist $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ **58** eine Schmelztemperatur von etwa 52 °C und eine Zersetzungstemperatur unter 200 °C auf.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ **55** und $[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ **58**.

	$[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ 55	$[\text{Ga}(\text{mbt})_3]$ 58
3%-Abbau / °C	204.8	124.9
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	300.3	217.3
Gesamtmasseabbau / %	96.5	84.2
$T_{\text{M}(\text{Onset})}$ / °C	186.7	51.6
$T_{\text{D}(\text{Onset})}$ / °C	271.3	195.7

Darüber hinaus wurden die beiden Komplexe $[\text{Ga}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **48** und $[\text{Ga}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ **50** über die Route der Salzeliminierung synthetisiert (Schema 3.19). Dazu wurde zunächst über eine Kommutierungsreaktion ausgehend von GaMe_3 und GaCl_3 das Edukt GaMe_2Cl dargestellt. Die Synthese kann entweder in *n*Pentan oder Et_2O durchgeführt werden. Das Kommutierungsprodukt wurde nicht isoliert, sondern lediglich *in situ* generiert, auf 0 °C gekühlt und mit den Lithium-Verbindungen **45** bzw. **46** in Lösung versetzt. Dabei war umgehend das Ausfallen eines farblosen Feststoffs zu beobachten. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur erfolgte die Isolierung entweder nach Filtration oder durch Kondensation, wobei das Lösungsmittel im Feinvakuum aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Produkte bei 0 °C entfernt werden sollte.

Beide Komplexe wurden in Form niedrigviskoser, farbloser Flüssigkeiten erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert.



Schema 3.19: Synthese der beiden heteroleptischen Gallium-Komplexe **48** und **50**.

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von **48** und **50** sollten die Reaktionen nicht in Toluol durchgeführt werden, da das Lösungsmittel nicht abgetrennt werden kann.

Die thermogravimetrischen Analysen sind in Abbildung 3.13 gezeigt, wobei die Ergebnisse in Tabelle 3.5 gegenübergestellt sind.

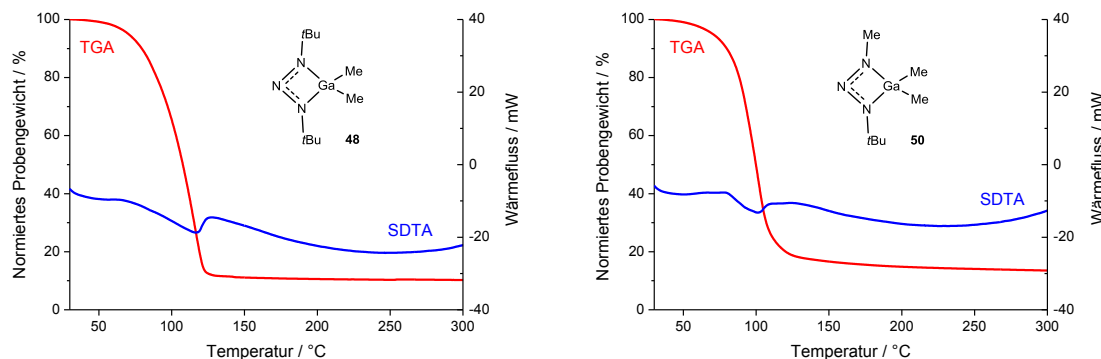


Abbildung 3.13: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **48** (links) und **50** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-300 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Beim Vergleich der beiden thermogravimetrischen Analysen zeigte sich in beiden Fällen ein einstufiger Verlauf. Sowohl der 3%-Abbau als auch der einsetzende Zersetzungsprozess liegen bei **48** und **50** im gleichen Bereich, wobei die Zersetzung bei ungefähr 80 °C einsetzte. Der einzige signifikante Unterschied beider Kurven liegt in der Dauer des Zersetzungsprozesses. Während die maximale Abbaugeschwindigkeit von **48** erst bei etwa 120 °C erreicht ist, zeigte sich diese bei **50** bereits bei etwa 100 °C. Aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus konnte aus keiner Messung ein Rückstand für weitere Untersuchungen isoliert werden.

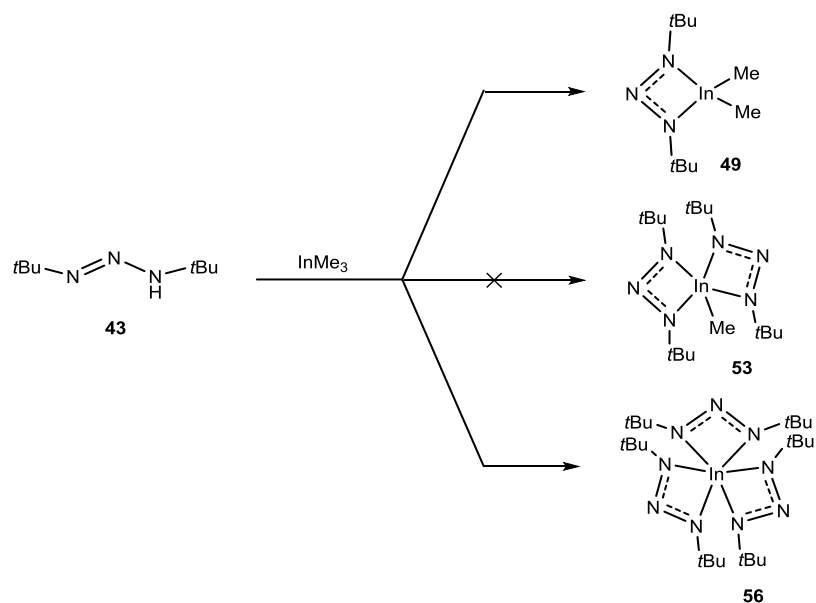
Tabelle 3.5: Ergebnisse der TGA und SDTA von [Ga(dbt)Me₂] **48** und [Ga(mbt)Me₂] **50**.

	[Ga(dbt)Me ₂] 48	[Ga(mbt)Me ₂] 50
3%-Abbau / °C	64.2	63.2
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	116.0	100.9
Gesamtmasseabbau / %	89.9	87.4
T _{D(Onset)} / °C	79.5	81.6

3.3.3 Indium-Komplexe auf Basis *N,N'*-dialkylierter Triazenido-Liganden

3.3.3.1 Indium-Komplexe über die Methaneliminierungsroute

Zur Darstellung von hetero- und homoleptischen Indium-Triazenido-Komplexen wurde der Ligand H(dbt) **43** mit InMe₃ im Verhältnis 1:1, 2:1 und 3:1 umgesetzt (Schema 3.20). Die Reaktionen wurden jeweils entweder in Toluol oder in *n*-Hexan bei 0 °C durchgeführt.



Schema 3.20: Untersuchte Umsetzungen von $\text{H}(\text{dbt})$ **43** mit InMe_3 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen.

Für die Reaktion zum heteroleptischen Komplex $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** wurde im ersten Versuch Toluol als Lösungsmittel gewählt. Dabei war jedoch die Aufarbeitung aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Produkts problematisch, da das hochsiedende Lösungsmittel nicht vom Produkt **49** getrennt werden konnte. Die Reaktion zu der bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegenden Verbindung $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** sollte deshalb in *n*Pentan oder *n*Hexan durchgeführt werden. Zudem zeigte sich in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren, dass stets als Nebenprodukt der homoleptische Komplex **56** gebildet wurde.³³ Aufgrund dessen wurde die Synthese des Komplexes **49** über die Route der Salzeliminierung untersucht, da ausgehend von InMeCl_2 keine mehrfache Substitution möglich ist. Die Beschreibung der Synthese und die Charakterisierung erfolgt in Unterkapitel 3.3.3.2.

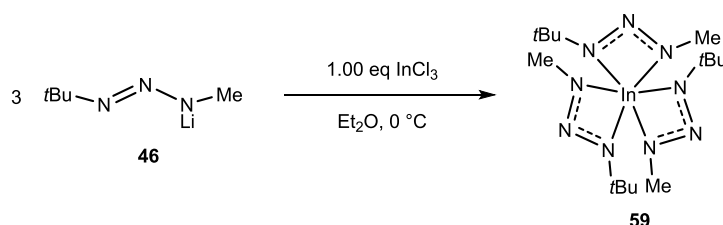
Der homoleptische Komplex **56** wurde mit einer Ausbeute von 73% in Form eines farblosen, kristallinen, bei 80 °C im Feinvakuum sublimierbaren Feststoffs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde für die *tert*-Butylgruppen lediglich ein Signal bei $\delta_{\text{H}} = 1.35$ ppm detektiert, was auf eine hohe Symmetrie des Komplexes deutete. Im EI-Massenspektrum wurden der Molekülionenpeak mit 583.3557 m/z mit einer relativen Intensität von 3.5% und das Fragment $[\text{In}(\text{dbt})_2]$ mit 427.2038 m/z als Basispeak detektiert.

³³ Das Vorhandensein von **56** wurde anhand des Signals bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.31$ ppm beobachtet. Der Anteil lag bei allen Experimenten zwischen 10 und 20% und wurde anhand des Integralverhältnisses bestimmt.

Bei den thermogravimetrischen Analysen von $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56** wurden neben verschiedenen Aufheizraten von 5 bzw. 10 °C auch Isothermen-Messungen durchgeführt. Die TGA-Kurve wird in Unterkapitel 3.3.4 dargestellt und diskutiert, um diese mit den Triazenido-Verbindungen **49** und **53** zu vergleichen.

3.3.3.2 Indium-Komplexe über die Salzeliminierungsroute

Über die Salzeliminierungsroute wurde zunächst die Umsetzungen von einem Äquivalent InCl_3 mit drei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** untersucht. Dabei war lediglich die Umsetzung von **46** zu **59** erfolgreich (Schema 3.21).



Schema 3.21: Synthese von $[\text{In}(\text{mbt})_3]$ **59**.

Die Reaktionen wurden zunächst in Et_2O bei 0 °C durchgeführt. Der homoleptische Komplex $[\text{In}(\text{mbt})_3]$ **59** wurde mit einer Ausbeute von 73% als farbloser, sublimierbarer Feststoff erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden erwartungsgemäß zwei Signale, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum drei Signale detektiert. Bei der EI-massenspektrometrischen Untersuchung wurde der Molekülionenpeak bei 457.2120 m/z mit einer relativen Intensität von 6% beobachtet, während der Basispeak dem Fragment $[\text{In}(\text{mbt})_2]$ bei 343.1106 m/z zugeordnet werden kann.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte einen einstufigen Verlauf mit einem Gesamtmasseabbau von über 96% (Abbildung 3.14). Die Schmelztemperatur wurde bei 51 °C beobachtet, während der Zersetzungsprozess bei etwa 215 °C einsetzte und bei 224 °C die maximale Abbaugeschwindigkeit zeigte. Im Vergleich zu $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56** zeigte sich neben der deutlich niedrigeren Schmelztemperatur (vgl. T_M (**56**) = 173.5 °C) auch eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur (vgl. T_D (**56**) = 197.8 °C). Der hohe Gesamtmasseabbau lässt sich auf einen ausgeprägten Verdampfungsprozess aus der flüssigen Phase vor der Zersetzung zurückführen. Ein Rückstand für weitere Untersuchungen konnte aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus nicht isoliert werden.

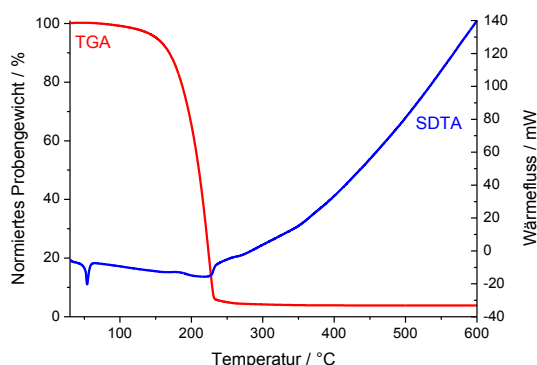
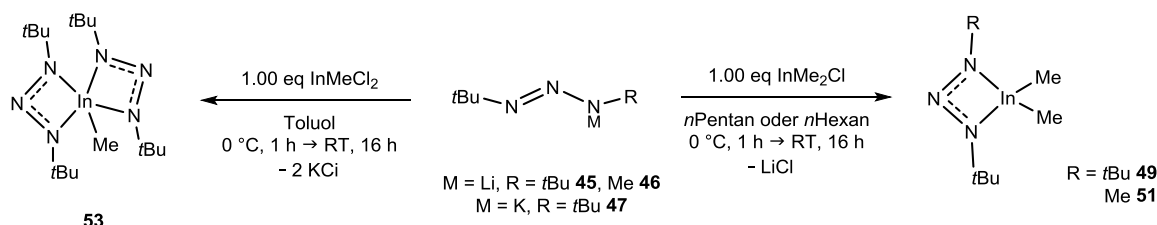


Abbildung 3.14: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{In}(\text{mbt})_3]$ **59** (im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Bei der Reaktion von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** mit InCl_3 wurde das Ausfallen eines grauen Feststoffs beobachtet, wobei aus dem Filtrat nicht das reine Produkt isoliert werden konnte. Es zeigte sich anhand eines Signals im ^7Li -NMR-Spektrum, dass eine Verunreinigung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** vorlag. Auch bei deutlich tieferen Temperaturen von -78 °C konnte die Reaktion nicht selektiv gesteuert werden. Wie bei den Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** mit AlCl_3 und GaCl_3 beobachtet wurde, führte die Salzeliminierungsroutenicht zu dem gewünschten Produkt in reiner Form.

Zur Darstellung der heteroleptischen Indium-Komplexe konnten über eine Kommutierungsreaktion ausgehend von InMe_3 und InCl_3 je nach Stöchiometrie die beiden Präkursoren InMeCl_2 und InMe_2Cl synthetisiert werden. Die Kommutierungsreaktion erfolgte *in situ* in *n*Hexan oder Et_2O und war nach 16 Stunden bei Raumtemperatur vollständig abgeschlossen. Ausgehend von InMeCl_2 wurde der Komplex $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **53** synthetisiert, während ausgehend von InMe_2Cl durch Umsetzung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** die Verbindungen **49** und **51** dargestellt wurden (Schema 3.22).



Schema 3.22: Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45**, $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** bzw. $[\text{K}(\text{dbt})]$ **47** mit InMeCl_2 und InMe_2Cl .

Die Umsetzung von InMeCl_2 zu **53** erfolgte mit zwei Äquivalenten $[\text{K}(\text{dbt})]$ **47** in Toluol, wobei das Produkt nach Abtrennen von KCl als farbloser Feststoff aus dem Filtrat isoliert wurde.

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Eine optische Bestimmung der thermischen Eigenschaften zeigte, dass **53** nicht schmilzt bevor es nahezu quantitativ sublimiert. Ab 280 °C kommt es zur sichtbaren Zersetzung, was anhand einer Braunfärbung beobachtet wurde. Die thermogravimetrische Analyse wird zum Vergleich mit den Indium-Triazenido-Verbindungen **49** und **56** in Kapitel 3.3.4 diskutiert.

Bei den Reaktionen zu den beiden Komplexen $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** und $[\text{In}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ **51** erfolgte die Aufarbeitung zunächst durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats. Die Ausbeute kann jedoch gesteigert werden, wenn auf eine Filtration verzichtet und das jeweilige Produkt durch eine Kondensation mit dem Lösungsmittel im Feinvakuum von dem ausgefallenen Nebenprodukt LiCl abgetrennt wird.

Das Lösungsmittel wurde vom Produkt bei 0 °C im Feinvakuum entfernt. Beide Produkte lagen in Form farbloser, niedrigviskoser Flüssigkeiten vor und wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Eine elementaranalytische Untersuchung war aufgrund der hohen Flüchtigkeit nicht möglich.

In Abbildung 3.15 sind die Kurven der thermogravimetrischen Analysen von $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** und $[\text{In}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ **51** gezeigt, während die Ergebnisse in Tabelle 3.6 gegenübergestellt sind.

Beide Verbindungen zeigen einen einstufigen Verlauf mit einem Gesamtmasseabbau von etwa 85%. Die Zersetzung trat bei Verbindung **51** bei ungefähr 89 °C ein, während bei Komplex **49** zwei Zersetzungsprozesse bei etwa 70 °C und 97 °C anhand der SDTA bestimmt wurden. Aufgrund dessen liegt der 3%-Abbau von **49** deutlich niedriger als der von **51**. Rückstände für weitere Untersuchungen konnten aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus nicht isoliert werden.

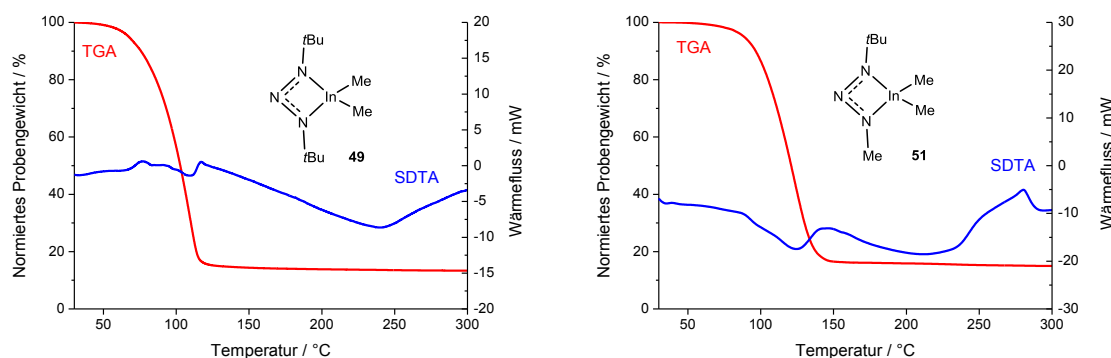


Abbildung 3.15: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** (links) und $[\text{In}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ **51** (rechts) (jeweils im Bereich von 25–300 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Tabelle 3.6: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49** und $[\text{In}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ **51**.

	$[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ 49	$[\text{In}(\text{mbt})\text{Me}_2]$ 51
3%-Abbau / °C	62.2	82.3
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	110.1	123.3
Gesamtmasseabbau / %	85.7	85.1
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	69.3, 97.0	88.6

3.3.4 Vergleich der Verbindungen $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49**, $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **53** und $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56**

In Abbildung 3.16 sind zum Vergleich die TGA-Kurven von $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **49**, $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **53** und $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56** gezeigt. Während **53** und **56** als farblose, sublimierbare Feststoffe vorliegen, handelt es sich bei **49** um eine destillierbare Flüssigkeit. Die Ergebnisse der entsprechenden Messungen sind in Tabelle 3.7 gegenübergestellt.

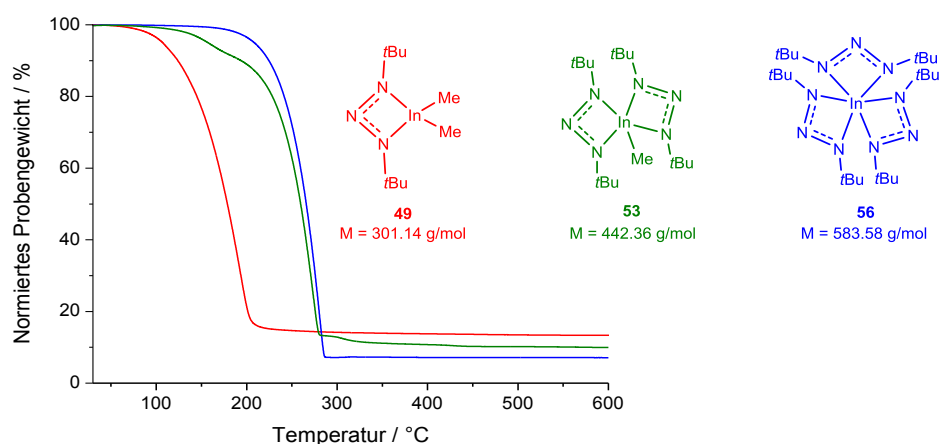


Abbildung 3.16: TGA-Kurven von $[\text{In}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **49**, $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ **53** und $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56** (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Die Ergebnisse von TGA und SDTA korrelieren sowohl mit der jeweiligen Molmasse der Komplexe als auch mit der Koordinationszahl des Zentralatoms. Die Werte für den 3%-Abbau und die Temperatur der maximalen Abbaugeschwindigkeit nehmen mit sinkender Molmasse bzw. niedrigerer Koordinationszahl des Zentralatoms ab. Darüber hinaus liegt die Zersetzungstemperatur des flüssigen Komplexes **49** mit knapp 70 °C um etwa 100 °C niedriger als die der beiden festen Verbindungen **53** und **56**. Eine Schmelztemperatur konnte weder beim heteroleptischen **53** noch beim homoleptischen Komplex **56** anhand der SDTA beobachtet noch optisch festgestellt werden. Der Gesamtmasseabbau liegt bei allen drei Verbindungen über 85%, was dazu führte, dass kein Rückstand isoliert werden konnte.

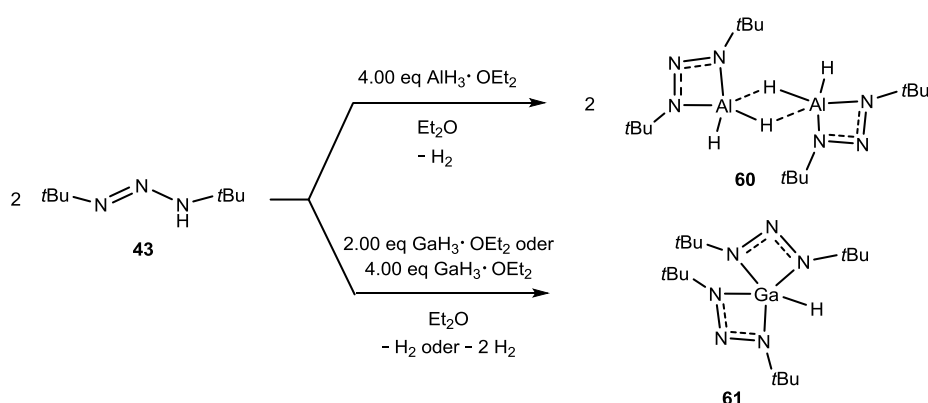
Tabelle 3.7: Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen von **49**, **53** und **56**.

	[In(dbt)Me ₂] 49	[In(dbt) ₂ Me] 53	[In(dbt) ₃] 56
3%-Abbau / °C	62.2	142.7	196.7
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	110.1	274.2	280.4
Gesamtmasseabbau / %	85.7	90.2	92.8
T _{D(Onset)} / °C	69.3	169.0	173.4

3.3.5 Beschreibung der Verbindungen [Al(dbt)H₂]₂ **60** und [Ga(dbt)₂H] **61**

Zur Darstellung von am Metall hydridosubstituierten Triazenido-Komplexen von Aluminium und Gallium wurden Alan bzw. Gallan mit dem Neutralligand H(dbt) **43** umgesetzt. Beide Synthesen wurden in Et₂O bei tiefen Temperaturen durchgeführt, wobei Alan und Gallan jeweils *in situ* aus LiAlH₄ bzw. LiGaH₄ nach literaturbekannten Synthesen dargestellt wurden. Während LiAlH₄ mit AlCl₃ zu [AlH₃(OEt₂)] umgesetzt wurde, erfolgte die Darstellung von LiGaH₄ aus GaCl₃ und LiH.^[243,311]

Die Umsetzungen mit H(dbt) **43** wurden im äquimolaren Verhältnis durchgeführt, wobei das Zielprodukt [Al(dbt)H₂]₂ **60** mit einer Ausbeute von 62% isoliert wurde. Die analoge Gallium-Verbindung [Ga(dbt)H₂] konnte nicht erhalten werden. Mit einer Ausbeute von 21% aus der äquimolaren Umsetzung und einer Ausbeute von 53% aus der Umsetzung von H(dbt) **43** mit Gallan im Verhältnis 2:1 wurde der monohydridosubstituierte Komplex [Ga(dbt)₂H] **61** isoliert. Somit muss angenommen werden, dass bei dieser Reaktion [Ga(dbt)₂H] **61** das thermodynamisch begünstigte Produkt ist.

Schema 3.23: Syntheseführung zur Darstellung der Hydrido-Komplexe **60** und **61**.

Die Reaktionen erfolgten in Et₂O bei 0 °C, wobei H(dbt) **43** tropfenweise zugegeben wurde. In beiden Fällen wurde eine farblose, leicht trübe Reaktionslösung erhalten, welche nach abgeklungener Gasentwicklung filtriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats wurden die beiden Komplexe **60** und **61** im Feinvakuum bei 65 bzw. 60 °C sublimativ aufgereinigt. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse.

Im ¹H-NMR-Spektrum wurden jeweils zwei Signale detektiert, wobei die *tert*-Butylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 1.33$ (**60**) bzw. 1.34 (**61**) ppm detektiert wurden. Einen deutlichen Unterschied wies die chemische Verschiebung der Signale der metallgebundenen Wasserstoffatome auf, die für Komplex **60** bei $\delta_H = 3.95$ ppm und im Fall von **61** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 6.12$ ppm detektiert wurden. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass das Aluminiumion einen kleineren Radius aufweist. Andererseits führt die Abschirmung eines zweiten Ligandenfragments zu einer zusätzlichen Entschirmung des galliumgebundenen Wasserstoffatoms. Im Vergleich zu den Hydrido-Amidinato-Komplexen [Al(bdma)H₂]₂ und [Ga(bdma)H₂] von SCHORN zeigte sich, dass die Signale der metallgebundenen Wasserstoffatome ins von **60** und **61** tieffeldverschoben sind, was auf eine höhere Elektronendichte zurück zu führen ist.^[195] Im IR-Spektrum wurde die Gallium-Wasserstoff-Schwingung bei höheren Wellenzahlen 1902 cm⁻¹ beobachtet, während die Aluminium-Wasserstoff-Schwingung bei 1699 cm⁻¹ zu sehen ist. Die Ausbildung einer dimeren Struktur von **60** wurde durch EI-Massenspektrometrie bestätigt. Im EI-Massenspektrum des Gallium-Komplexes **61** wurde das Fragment [Ga(dbt)₂] hochaufgelöst bei 381.2226 *m/z* und einer relativen Intensität von 12% detektiert.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse von [Ga(dbt)₂H] **61** konnten durch Sublimation im statischen Feinvakuum bei 60 °C erhalten werden. In Abbildung 3.17 ist die Molekülstruktur von [Ga(dbt)₂H] **61** im Festkörper abgebildet, welches in Form farbloser Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2/c* mit jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisierte. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils ein halbes Molekülfragment, welches über eine Drehspiegelung vervollständigt wurde.

Die Koordinationszahl des Galliumatoms von fünf ergibt sich aus zwei chelatisierenden Triazenido- und einem Hydrido-Liganden. Aufgrund der geringen Unterschiede der Bindungslängen Ga1-N3 im Vergleich zu Ga1-N1 bzw. N1-N2 und N2-N3 kann auf eine Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte Ligandenrückgrat geschlossen werden.

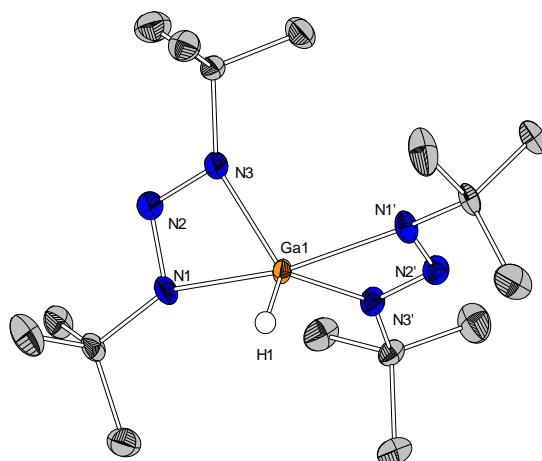


Abbildung 3.17: Molekülstruktur von $[Ga(dbt)_2H]$ **61** im Festkörper. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: N1-N2: 1.303(3), N2-N3: 1.313(3), Ga1-N1: 2.152(2), Ga1-N3: 1.976(2), Ga1-H1: 1.44(4), N1-N2-N3: 108.1(2), N1-Ga1-N3: 61.53(7), H1-Ga1-N3: 122.66(5), H1-Ga1-N1: 99.52(5), N1-N2-N3-Ga1: 7.9(1), N1-N3-Ga1-H1: 82.9(1).

Durch eine Drehspiegelachse entlang der Ga1-H1-Bindung können die beiden Ligandeneinheiten ineinander überführt werden. Das nahezu planare Ligandenrückgrat N1-N2-N3 umfasst einen Winkel von 108°. Der Bisswinkel der Liganden beträgt ungefähr 62° und ist somit im Vergleich zu *N*-Amino-Amidinato-Liganden, die über eine 1,3-Koordination an das Zentralatom binden, spitzer.^[195] Im Vergleich zu Aluminium-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Triazenido-Liganden hingegen liegt der Winkel im beobachteten Bereich.^[304] Das Galliumatom steht mit 8° aus der Ebene des Ligandenrückgrats heraus. Intermolekulare Wechselwirkungen wurden nicht beobachtet.

Die beiden Verbindungen $[Al(dbt)H_2]_2$ **60** und $[Ga(dbt)_2H]$ **61** wurden thermogravimetrisch untersucht (Abbildung 3.18, Tabelle 3.8).

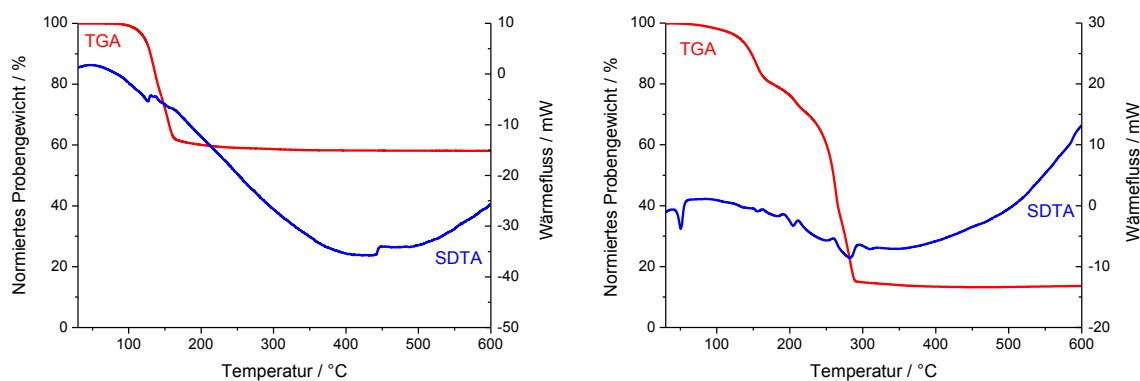


Abbildung 3.18: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[Al(dbt)H_2]_2$ **60** (links) und $[Ga(dbt)_2H]$ **61** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Beide TGA-Kurven zeigen einen einstufigen Abbau, wobei der Zersetzungsprozess des Aluminium-Komplexes **60** bei etwa 112 °C einsetzt, während sich die Gallium-Verbindung **61** in mehreren ineinander übergehenden Prozessen zersetzt. Dabei konnten insgesamt drei maximale Abbaugeschwindigkeiten in einem Bereich von 150 bis 270 °C beobachtet werden, welche anhand der SDTA-Kurve als Zersetzungstemperaturen detektiert wurden. Während **60** keine Schmelztemperatur aufweist, zeigte **61** eine Schmelztemperatur von knapp 46 °C, welche durch eine optische Untersuchung der thermischen Eigenschaften bestätigt wurde. Der Komplex **61** zeigte einen Gesamtmasseabbau von etwa 87% auf, welcher weit unterhalb eines stöchiometrischen Zerfalls zu GaN liegt und darauf schließen lässt, dass ein Großteil der Probe im aufgeschmolzenen Zustand unzersetzt in die Gasphase übergeht. Hingegen lag der Gesamtmasseabbau von **60** bei lediglich 42% und somit oberhalb des stöchiometrischen Zerfalls zu AlN, was darauf deutet, dass **60** unter Normaldruck nicht unzersetzt sublimiert.

Tabelle 3.8: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[Al(dbt)H_2]_2$ **60** und $[Ga(dbt)_2H]$ **61**.

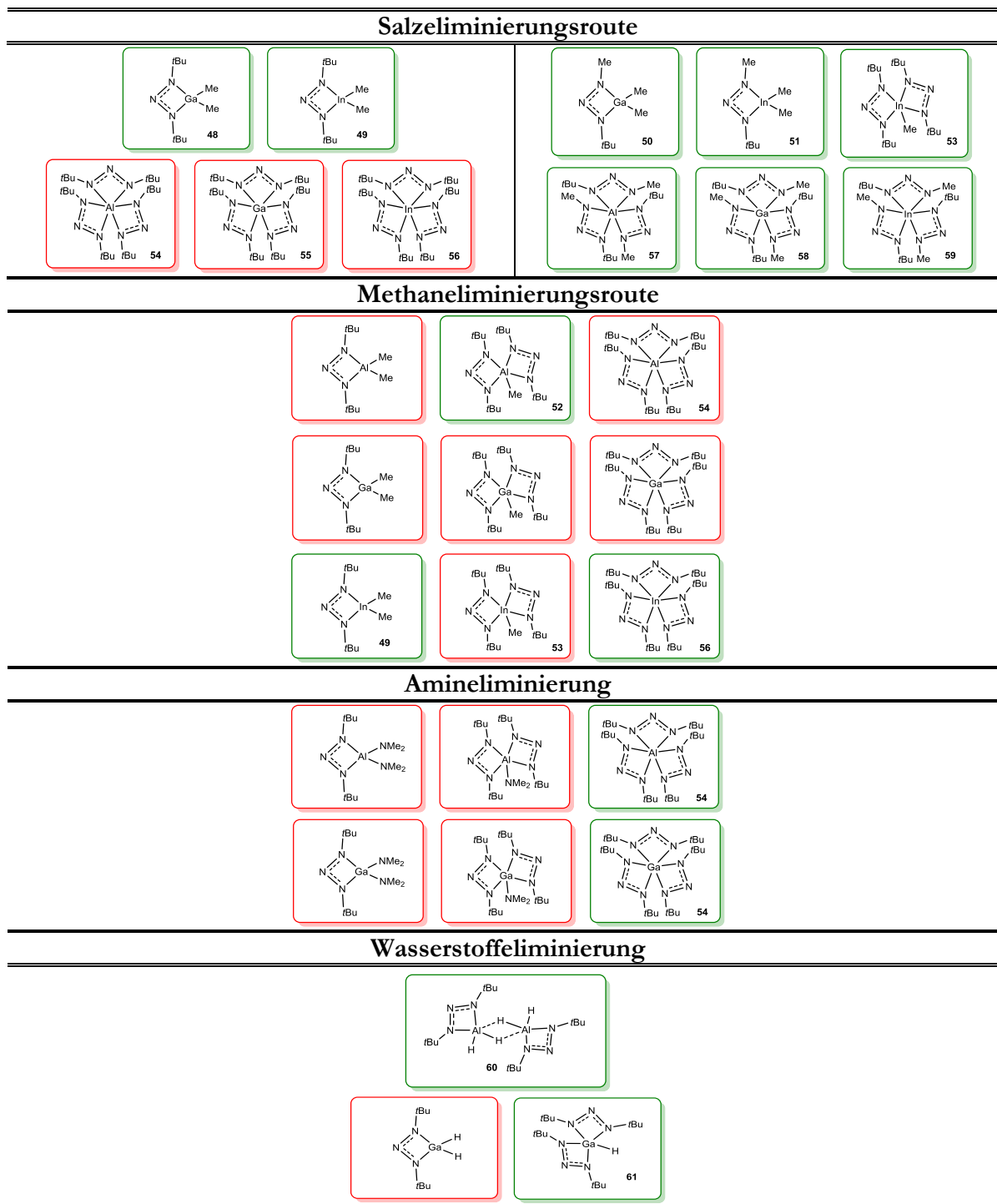
	$[Al(dbt)H_2]_2$ 60	$[Ga(dbt)_2H]$ 61
3%-Abbau / °C	115.9	116.1
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	135.7	152.9, 206.5, 262.5
Gesamtmasseabbau / %	41.8	86.6
$T_{M(Onset)}$ / °C	-	45.6
$T_{D(Onset)}$ / °C	112.9	151.7, 195.7, 261.7

Das Ziel war es, durch die Abwesenheit von Metall-Kohlenstoff-Bindungen und der Verringerung der Molmasse Komplexe zu generieren, welche sich bei niedrigeren Temperaturen zersetzen als analoge Verbindungen des Typs $[M(L)_2Me]$ bzw. $[M(L)Me_2]$. Jedoch zeigte sich anhand der Ergebnisse von TGA und SDTA, dass sich die Triazenido-Verbindungen mit metallgebundenen Wasserstoffatomen entgegen der Erwartungen keine geeigneten thermischen Eigenschaften als potentielle Präkursoren für die Gasphasenabscheidung aufweisen.

3.3.6 Zusammenfassung: Übersicht der Trier-Komplexe auf Basis dialkylierter Triazenido-Liganden

In Tabelle 3.9 sind die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich und nicht erfolgreich synthetisierten Trier-Verbindungen abgebildet. Dabei wurden Synthesen der Salzeliminierung mit $[Li(dbt)]$ und $[Li(mbt)]$ durchgeführt, während über Methan-, Amin- und Wasserstoffeliminierung lediglich Reaktionen mit $H(dbt)$ untersucht wurden.

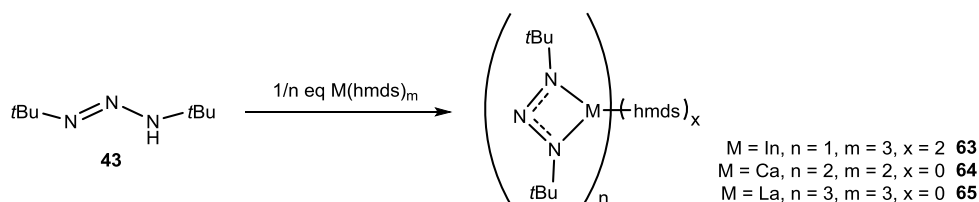
Tabelle 3.9: Übersicht der erfolgreich synthetisierten (grün) und nicht erfolgreich dargestellten (rot) Triel-Verbindungen.



Es konnte eine Vielzahl an Triel-Komplexen auf Basis der beiden *N,N'*-dialkylierten Triazenido-Verbindungen synthetisiert werden. Das größte Potential für eine Anwendung in CVD-Prozessen zeigten die Gallium- und Indium-Komplexe des Typs $[M(L)Me_2]$. Diese lagen bei Raumtemperatur als destillierbare Flüssigkeiten vor. Darüber hinaus konnte unter anderem durch den Vergleich von heteroleptischen und homoleptischen Indium-Verbindungen der Trend beobachtet werden, dass mit höherer Koordinationszahl und höherer Molmasse sowohl entsprechende Schmelz- als auch Zersetzungstemperaturen steigen.

3.4 Synthese von Triazenido-Verbindungen über die Eliminierung von Hhmds

Über die Route der Eliminierung von Hhmds wurden ausgehend von H(dbt) **43** der heteroleptische Komplex $[\text{In}(\text{dbt})(\text{hmds})_2]$ **63**, der homoleptische Calcium-Komplex $[\text{Ca}(\text{dbt})_2]$ **64** sowie der homoleptische Lanthan-Komplex $[\text{La}(\text{dbt})_3]$ **65** synthetisiert (Schema 3.24). Diese Verbindungen werden im Rahmen dieses Kapitels zusammengefasst, da sich aufgrund der Syntheseroute vergleichbare Beobachtungen ergaben. Erdalkali-Triazenido-Verbindungen wurden lediglich anhand weniger Beispiele diskutiert, wobei neben homo- und heteroleptischen Calcium-Komplexen mit dipp-substituierten Triazenido-Systemen vor allem Magnesium-Komplexe untersucht wurden.^[280,302]



Schema 3.24: Umsetzungen des Neutralliganden H(dbt) **43** mit $\text{In}(\text{hmds})_3$, $\text{Ca}(\text{hmds})_2$ und $\text{La}(\text{hmds})_3$.

Alle Umsetzungen erfolgten derart, dass das jeweilige Disilazanid in *n*Hexan oder Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt wurde, gefolgt von der Zugabe des Neutralliganden **43**. Zur Darstellung des heteroleptischen Komplexes **63** wurde **43** im äquimolaren Verhältnis von 1:1 zugegeben. Bei der Synthese von **64** und **65** wurde hingegen das Verhältnis 2:1 bzw. 3:1 gewählt.

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle die Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Dies erfolgte durch Vergleich der chemischen Verschiebungen des Singulett der Trimethylsilyl-Einheit des jeweiligen Edukts und des Nebenprodukts Hhmds. Zur Aufarbeitung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, jedoch konnte das Nebenprodukt Hhmds nicht vollständig entfernt werden. Die drei Zielverbindungen wurden in Form farbloser Feststoffe mit Ausbeute von 61% (**63**), 63% (**64**) und 72% (**65**) erhalten.

Während sich der Indium-Komplex **63** im Feinvakuum bei 85 °C und der Komplex **65** bei 90 °C sublimieren ließen, kam es beim Versuch der Sublimation von **64** zur sichtbaren Zersetzung. Die Charakterisierung von **63**, **64** und **65** erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie thermogravimetrischer Analyse.

Das EI-Massenspektrum des Lanthan-Komplexes **65** zeigte neben dem hochaufgelösten Molekülionenpeak bei $607.3545\ m/z$ mit einer relativen Intensität von 4% auch das Fragment $[\text{La}(\text{dbt})_2]$ bei $451.2012\ m/z$. Der Basispeak wurde bei $57.0766\ m/z$ detektiert, was dem Fragment einer *tert*-Butylgruppe entspricht. In den EI-Massenspektren von **63** und **64** konnten hingegen lediglich verschiedene Fragmente, aber nicht die entsprechenden Molekülionenpeaks beobachtet werden.

Die jeweiligen Elementaranalysen wichen im Fall von **63** um maximal 1.06% ab sowie bei **65** um maximal 1.83% ab. Die Abweichungen des Calcium-Komplexes **64** waren sehr viel größer, was sich auf die fehlende Option der aufreinigenden Sublimation zurückführen lässt.

Die jeweiligen thermogravimetrischen Analysen der Komplexe **63**, **64** und **65** sind zum Vergleich in Abbildung 3.19, die Ergebnisse in Tabelle 3.10 dargestellt.

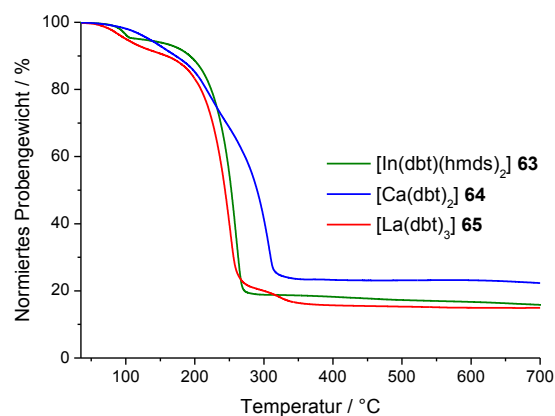


Abbildung 3.19: TGA-Kurven von $[\text{In}(\text{dbt})(\text{hmds})_2]$ **63** (grün), $[\text{Ca}(\text{dbt})_2]$ **64** (blau) und $[\text{La}(\text{dbt})_3]$ **65** (rot) (jeweils im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Alle drei Verbindungen zeigen einen 3%-Abbau unterhalb von 120 °C. Der jeweilige Verlauf ist nicht ideal einstufig, wobei jeweils zwei maximale Abbaugeschwindigkeiten beobachtet wurden. Eine Schmelztemperatur konnte bei keiner Verbindung detektiert werden und der Gesamtmasseabbau lag in allen drei Fällen bei ungefähr 80%. Der niedrige 3%-Abbau sowie entsprechende Zersetzungsprozesse deuten trotz der sublimativen Aufreinigung von **63** und **65** auf Restspuren von freiem Hhmds hin.

Tabelle 3.10: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{In}(\text{dbt})(\text{hmds})_2]$ **63**, $[\text{Ca}(\text{dbt})_2]$ **64** und $[\text{La}(\text{dbt})_3]$ **65**.

	$[\text{In}(\text{dbt})(\text{hmds})_2]$ 63	$[\text{Ca}(\text{dbt})_2]$ 64	$[\text{La}(\text{dbt})_3]$ 65
3%-Abbau / °C	96.9	115.3	80.5
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	99.3, 259.5	309.0	84.5, 251.9
Gesamtmasseabbau / %	85.3	79.3	84.6
$T_{\text{M}(\text{Onset})}$ / °C	-	-	-
$T_{\text{D}(\text{Onset})}$ / °C	60.1, 245.0	194.4	76.0, 103.3

Die Umsetzungen über die Route der Amineliminierung sind zwar erfolgreich, jedoch konnte freiwerdendes Hhmds nicht vollständig aus den jeweiligen Produkten entfernt werden, was anhand der thermogravimetrischen Analysen beobachtet wurde. Diese Route ist aufgrund des hohen Siedepunktes des Nebenprodukts nicht der synthetische Zugang der Wahl. So führen die Wasserstoff-, Methan- oder Salzeliminierung im Allgemeinen zu höheren Ausbeuten und die entstehenden Nebenprodukte entweichen oder können direkt aus dem Reaktionsgemisch über den Weg der Filtration abgetrennt werden.

3.5 Triazenido-Verbindungen mit Elementen der Tetrele und Pnictogene

Im Rahmen dieses Unterkapitels sind Untersuchungen zu den homoleptischen Triazenido-Verbindungen von Silizium sowie ausgewählter Pnictogene zusammengefasst, wobei insgesamt fünf Verbindungen beschrieben und diskutiert werden (Abbildung 3.20).

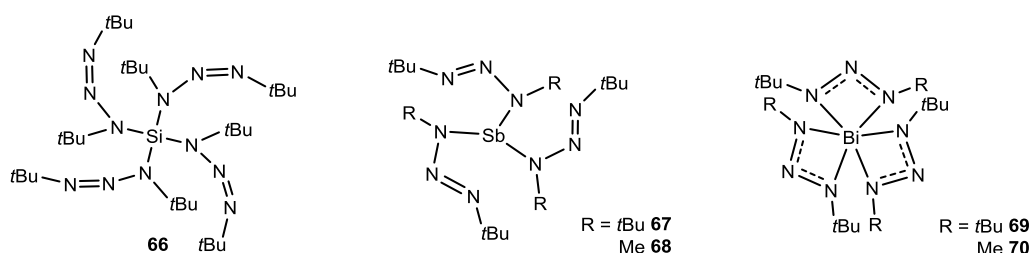
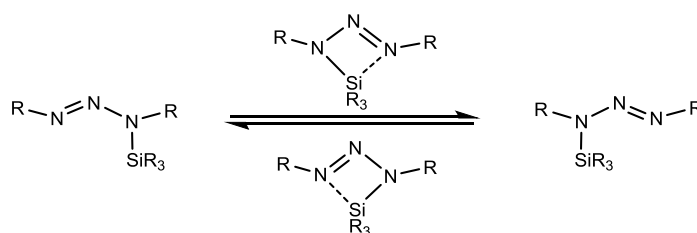


Abbildung 3.20: Übersicht der synthetisierten Verbindungen mit Silizium, Antimon und Bismut.

Triazenido-Verbindung des Siliziums bzw. Silyltriazenen wurden in der Literatur nur selten beschrieben, wobei beispielsweise die beiden heteroleptischen Verbindungen $\text{Si}(\text{L})(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Si}(\text{L})_2(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{L} = N,N'$ -Dimethyltriazenido-Ligand im Jahr 1965 vorgestellt wurden.^[285] Daraufhin wurde von Studien zur Bindungssituation von Silyltriazenen und insbesondere zur 1,3-Wanderungstendenz der Silylgruppen in Abhängigkeit von den Substituenten am Triazen und an der Silyleinheit berichtet.^[312,313] Es wurde ein viergliedriges Ringsystem, infolge eines chelatisierenden Triazens als Übergangszustand formuliert (Schema 3.25).

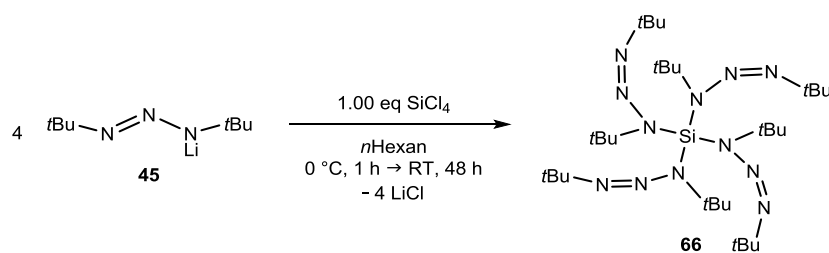


Schema 3.25: 1,3-Silylgruppenwanderung in Triazen-Systemen über einen viergliedrigen Übergangszustand.^[312]

In der Literatur wurden Antimon-Triazenido-Verbindungen lediglich als salzartige Verbindungen mit Bis(triphenylphosphin)triazenium-Kationen und Tetrachloroantimonat oder Hexachloroantimonat als Gegenionen beschrieben.^[314,315] Ein Zusammenhang zwischen Bismut und Triazenen wurde in der Literatur lediglich über eine mit Bi(OTf)₃ katalysierte intramolekulare Aminierung von triazenylarylsubstituierten Allylalkoholen aufgezeigt.^[316] Molekulare, homoleptische Verbindungen des Typs [SiL₄], [SbL₃] oder [BiL₃] mit L = mono-anionisches Triazenid wurden in der Literatur nicht erwähnt.

3.5.1 Synthese von [Si(dbt)₄] **66**

Ausgehend von SiCl₄ wurde versucht durch Umsetzung mit [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** die beiden Verbindungen [Si(dbt)₄] **66** und [Si(mbt)₄] zu synthetisieren. Hierfür wurden **45** bzw. **46** in *n*Hexan bei 0 °C vorgelegt und tropfenweise mit SiCl₄ versetzt (Schema 3.26). Diese Synthese war für [Si(dbt)₄] **66** erfolgreich, für [Si(mbt)₄] nicht.



Schema 3.26: Synthese von [Si(dbt)₄] **66**.

Nach Aufarbeitung des jeweils farblosen Reaktionsgemischs wurde das gewünschte Produkt **66** mit einer Ausbeute von 51% isoliert, während der Rückstand aus dem Ansatz ausgehend von [Li(mbt)] **46** in der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung eine Vielzahl an Signalen zeigte. Die demnach unselektive Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

[Si(dbt)₄] **66** wurde im Feinvakuum bei 60 °C sublimiert und mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 1.30$ ppm. Aufgrund des kleinen Ionenradius des Siliziums erschien zunächst eine vollständige Substitution aller Chlorido-Liganden unwahrscheinlich, jedoch konnte durch die elementaranalytische Untersuchung und mithilfe von μ RFA-Messungen das Vorliegen von siliziumgebundenen Chlorido-Resten im Produkt **66** durch eine unvollständige Substitution ausgeschlossen werden.

Die Kurve der thermogravimetrischen Analyse ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Dabei konnte ein einstufiger Masseabbau mit einem Gesamtmasseabbau von 96% beobachtet werden. Der 3%-Abbau lag bei knapp 185 °C, wobei der eigentliche Zersetzungsprozess bei etwa 237 °C einsetzte und die maximale Abbaugeschwindigkeit bei einer Temperatur von 260 °C erreicht war. Eine definierte Schmelztemperatur der Probe konnte anhand der SDTA nicht beobachtet werden. Ein Rückstand für weitere Untersuchungen konnte aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus nicht isoliert werden.

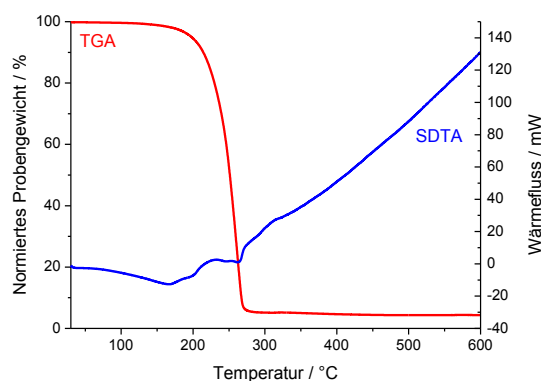
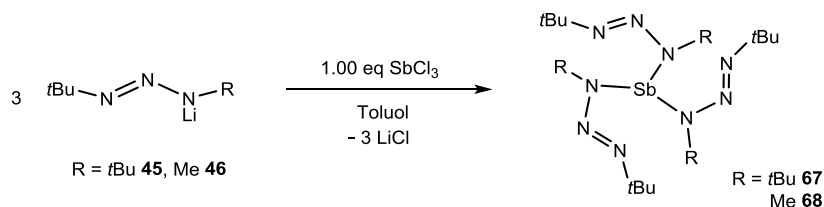


Abbildung 3.21: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Si}(\text{dbt})_4]$ **66** (im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

3.5.2 Synthese von $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** und $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68**

Die beiden Antimon-Verbindungen $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** und $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68** wurden ausgehend von SbCl_3 und $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** durch Salzeliminierung dargestellt (Schema 3.27).



Schema 3.27: Darstellung von $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** und $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68**.

Dabei konnte die Reaktion des $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** bei 0 °C in Toluol durch gemeinsames Einwiegen der Edukte durchgeführt werden, wobei das gewünschte Produkt **68** nach Filtration und Eindampfen des Filtrats mit einer Ausbeute von 63% als farbloser Feststoff erhalten wurde.

Hingegen zeigte sich bei der analogen Reaktion von [Li(dbt)] **45** in Toluol stets das Ausfallen eines dunkelgrauen bis schwarzen Feststoffs, während aus dem Filtrat kein reines Produkt erhalten werden konnte. Dies lässt sich durch das Ausfallen von elementarem Antimon aufgrund der etwas stärker reduzierenden Wirkung von **45** begründen. Als Konsequenz war **67** mit überschüssigem **45** verunreinigt, wobei das Gemisch nicht durch Sublimation getrennt werden konnte. Eine optimierte Synthese von [Sb(dbt)₃] **67** gelang bei -78 °C in *n*-Hexan, wobei **45** in *n*-Hexan tropfenweise zugegeben wurde. Das Produkt **67** konnte als dunkelgelber Feststoff nach Filtration aus dem Filtrat mit einer Ausbeute von 43% isoliert werden.

Beide Verbindungen wurden im Feinvakuum bei 90 bzw. 60 °C sublimativ aufgereinigt und mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Zudem konnten Einkristalle von **68** für die Kristallstrukturanalyse aus einer Lösung von *n*-Hexan erhalten werden.

[Sb(mbt)₃] **68** kristallisierte fehlgeordnet im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe *P3m1* mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abbildung 3.22).

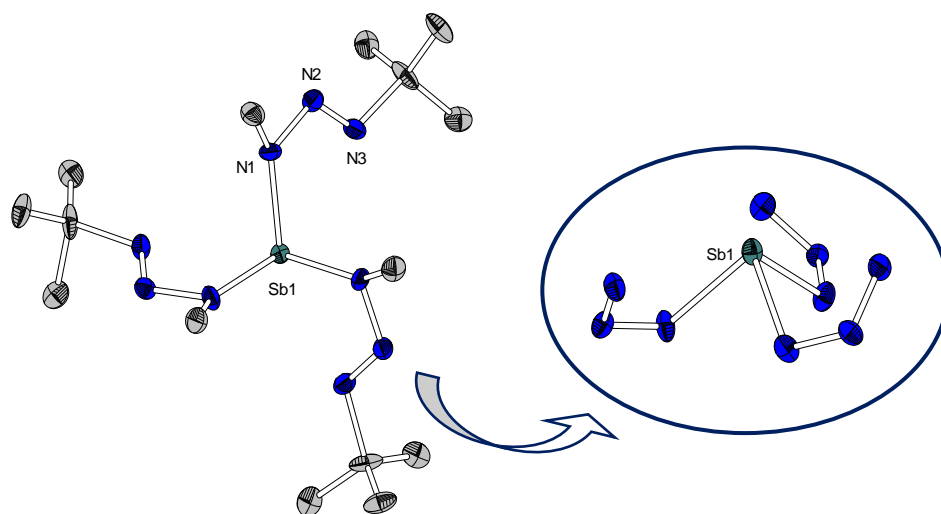


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von [Sb(mbt)₃] **68** im Festkörper (links), wobei zur besseren Übersicht Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen nicht abgebildet sind. Zudem Vergrößerung der trigonal pyramidalen Anordnung des Antimons (rechts), bei der zudem die Kohlenstoffatome der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet sind. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Sb1-N1: 2.095(6), Sb1-N3: 2.701(9), N1-N2: 1.34(1), N2-N3: 1.258(9), N1-N2-N3: 110.5(7), N1-Sb1-N3: 88.4(2), N1-N2-N3-Sb1: 8.3(7).

Das Zentralatom ist trigonal pyramidal umgeben, wobei die drei bindenden Stickstoffatome der Liganden die Grundfläche bilden und nach dem VESPR-Modell das freie Elektronenpaar den oberen Halbraum der Pyramide einnimmt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass ein Antimonatom durch die Komplexbildung mit beispielsweise κ^1 -gebundene Guanidinat-Liganden derart elektronisch abgesättigt wird, dass eine chelatisierende Koordination des Liganden trotz der Möglichkeit dazu nicht notwendig ist.^[36] Die elektronische Absättigung wird in Verbindung **68** durch den monodentaten Charakter über die Bindung des methylsubstituierten Stickstoffatoms realisiert. Der Abstand zwischen Sb1 und N3 beträgt etwa 2.7 Å, was deutlich größer ist, als die Summe der entsprechenden Kovalenzradien³⁴, aber kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien.³⁵ Es kann somit von einer gerichteten Wechselwirkung gesprochen werden. Die Bindungslänge von Sb1-N1 liegt mit 2.095(6) Å im literaturbekannten Bereich, welcher mit 2.00-2.11 Å angegeben wurde.^[317-319] Der Winkel des Ligandenrückgrats beträgt 110° und ist somit im Vergleich zum chelatisierenden Rückgrat erweitert. Eine Delokalisierung von Elektronendichte über das Ligandenrückgrat findet nicht statt, was anhand der deutlich kürzeren Bindung N2-N3 beobachtet werden kann, die somit der Doppelbindung entspricht.

Von beiden Verbindungen wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 3.23 und die Ergebnisse in Tabelle 3.11 gezeigt.

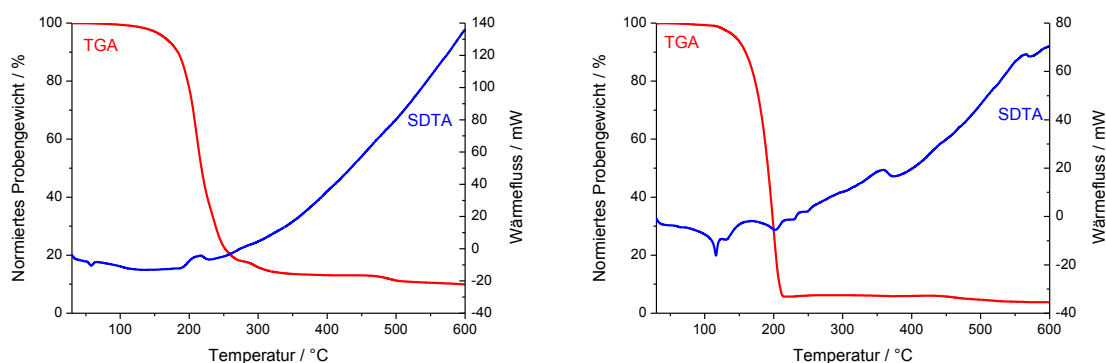


Abbildung 3.23: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** (links) und $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

In beiden thermogravimetrischen Analysen wurde ein einstufiger Masseabbau mit jeweils über 90% Gesamtmasseverlust beobachtet. Während $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** bereits bei etwa 50 °C schmilzt, weist $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68** eine Schmelztemperatur von ungefähr 110 °C auf. Der Zersetzungsprozess beginnt in der gleichen Größenordnung bei ungefähr 190 °C und wurde in beiden Fällen als Signal mit exothermem Wärmefluss detektiert. Ein Rückstand konnte aufgrund des hohen Gesamtmasseabbaus nicht isoliert werden.

³⁴ Kovalenzradius (N) = 0.7 Å, Kovalenzradius (Sb) = 1.4 Å.

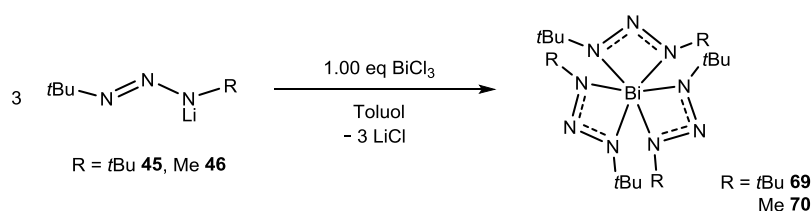
³⁵ vdW-Radius (N) = 1.6 Å, vdW-Radius (Sb) = 2.2 Å.

Tabelle 3.11: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** und $[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ **68**.

	$[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ 67	$[\text{Sb}(\text{mbt})_3]$ 68
3%-Abbau / °C	150.6	134.4
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	211.1	199.6
Gesamtmasseabbau / %	92.8	96.1
$T_{\text{M(Onset)}}$ / °C	52.8	110.8
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	192.7	187.2

3.5.3 Synthese von $[\text{Bi}(\text{dbt})_3]$ **69** und $[\text{Bi}(\text{mbt})_3]$ **70**

Über die Route der Salzeliminierung wurden ausgehend von BiCl_3 und $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** die beiden Bismut-Verbindungen **69** und **70** synthetisiert.³⁶



Schema 3.28: Darstellung von $[\text{Bi}(\text{dbt})_3]$ **69** und $[\text{Bi}(\text{mbt})_3]$ **70**.

Die Synthesen gelangen, indem BiCl_3 in Toluol bei tiefen Temperaturen vorgelegt und tropfenweise mit **45** bzw. **46** in Lösung versetzt wurde.³⁷ Nach Erwärmen des jeweiligen Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurden diese für drei Stunden auf 50 °C erhitzt, bis es zum sichtbaren Farbwechsel kam. Bei der Umsetzung von BiCl_3 mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** wurde eine leuchtend rote, bei der Reaktion mit **46** eine grüne Suspension erhalten. Nach Filtration wurde $[\text{Bi}(\text{dbt})_3]$ **69** als roter Feststoff und $[\text{Bi}(\text{mbt})_3]$ **70** als gelber Feststoff aus den beiden Filtraten isoliert. Die Ausbeuten lagen nach Sublimation bei 61% für **69** bzw. 90% für **70**. Die Farben der Verbindungen lassen sich durch einen Ligand-Metall-Charge-Transfer-Effekt erklären, welcher bei $[\text{Bi}(\text{dbt})]$ **69** sehr viel ausgeprägter ist als bei **70**.

$[\text{Bi}(\text{mbt})_3]$ **70** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und Elementaranalytik charakterisiert, während **69** bereits von SCHRÖDER in der eigenen Arbeitsgruppe untersucht wurde.^[276]

³⁶ Die Reaktion zu $[\text{Bi}(\text{dbt})_3]$ **69** wurde erstmalig von SCHRÖDER aus BiCl_3 und $[\text{K}(\text{dbt})]$ in THF durchgeführt.^[276]

³⁷ Reaktionstemperaturen: $\text{BiCl}_3 + [\text{Li}(\text{dbt})]$: -16 °C; $[\text{Li}(\text{mbt})]$: -78 °C. Die analoge Reaktionsführung in *n*-Hexan war in keinem Fall erfolgreich.

Dabei zeigte die Molekülstruktur im Festkörper, dass das Bismutatom von drei chelatisierenden Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert wird. Im Vergleich zu der Kristallstruktur von [Sb(mbt)] **68** lässt sich der chelatisierende Charakter der Triazenido-Liganden auf den größeren Ionenradius des Zentralatoms zurückführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die thermogravimetrischen Analysen der beiden Verbindungen [Bi(dbt)₃] **69** und [Bi(mbt)₃] **70** miteinander verglichen. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 3.24 gezeigt, während die Ergebnisse in Tabelle 3.12 gegenübergestellt sind.

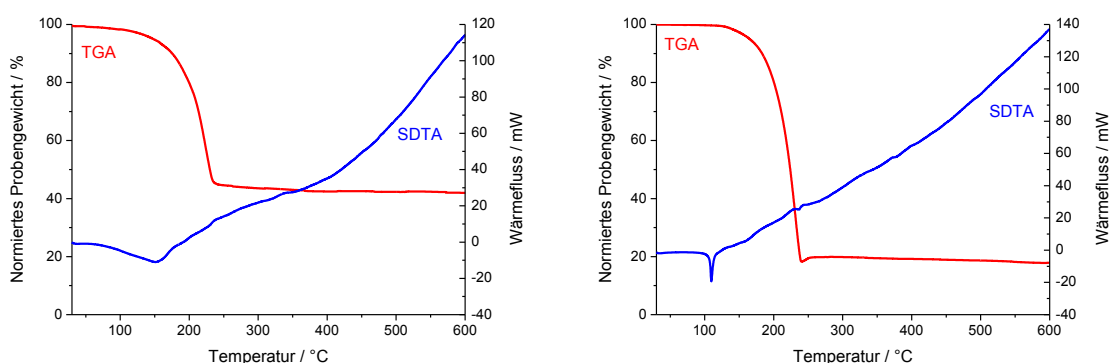


Abbildung 3.24: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von [Bi(dbt)₃] **69** (links) und [Bi(mbt)₃] **70** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

[Bi(dbt)₃] **69** und [Bi(mbt)₃] **70** zeigen jeweils einen einstufigen Abbau mit einem Gesamtmasseabbau von knapp 60% für **69** und gut 80% für **70**. Während **69** keine Schmelztemperatur aufweist und bereits bei ungefähr 100 °C einen Zersetzungsprozess einght, zeigte **70** eine Schmelztemperatur von etwa 100 °C auf und zersetzt sich erst bei ungefähr 233 °C. Die Rückstände konnten isoliert und mittels RPD untersucht werden, wobei elementares Bismut nachgewiesen wurde.

Tabelle 3.12: Ergebnisse der TGA und SDTA von [Bi(dbt)₃] **69** und [Bi(mbt)₃] **70**.

	[Bi(dbt) ₃] 69	[Bi(mbt) ₃] 70
3%-Abbau / °C	126.6	152.4
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	223.6	231.5
Gesamtmasseabbau / %	57.3	81.9
T _{M(Onset)} / °C	-	106.9
T _{D(Onset)} / °C	102.6	233.4

Bei den Untersuchungen der Triazenido-Liganden in Kombination mit Bismut und Antimon, konnte beobachtet werden, dass die Synthesen ausgehend von [Li(mbt)] **46** zuverlässiger verlaufen als die analogen Reaktionen mit [Li(dbt)] **45**. Zwar können die Verbindungen [Sb(dbt)₃] **67** und [Bi(dbt)₃] **69** in guten Ausbeuten synthetisiert werden, jedoch ist vor allem im ersten Fall eine genaue Temperaturkontrolle notwendig. Bei dem Vergleich der thermogravimetrischen Analysen konnte beobachtet werden, dass der Einsatz des di-*tert*-butylsubstituierten Liganden im Fall des Antimons [Sb(dbt)₃] **67** zu einer deutlich niedrigeren Schmelztemperatur führt. [Bi(dbt)₃] **69** zersetzt sich im Vergleich zu [Bi(mbt)₃] **70** bei einer deutlich niedrigeren Temperatur. Bei den untersuchten Antimon- und Bismut-Verbindungen **67-70** handelt es sich um kristalline, hinreichend stabile und gut sublimierbare Verbindungen.

3.6 Triazenido-Verbindungen von Titan und Zirkonium

GUZEI *et al.* beschrieben im Jahr 1997 die Umsetzungen von [Ti(NMe₂)₄] und [Zr(NMe₂)₄] mit Diphenyltriazen, wobei entweder im Verhältnis 1:2 oder 1:4 gearbeitet wurde.^[320] Dabei konnten die beiden Triazenido-Verbindungen des Typs [TiL₂(NMe₂)₂] und [ZrL₂(NMe₂)₂] mit L = Diphenyltriazenido-Ligand synthetisiert werden, die in Form von dunkelroten kristallinen Feststoffen vorlagen. Hingegen führte die Umsetzung von vier Äquivalenten Diphenyltriazen mit [Ti(NMe₂)₄] nicht zum homoleptischen Komplex, während [ZrL₄] erhalten werden konnte.^[320] SCHRÖDER synthetisierte heteroleptische Zirkonium-Verbindungen auf Basis von *N,N'*-Di-*tert*-butyltriazen, welche in Ausbeuten von über 90% in kristalliner Form erhalten werden konnten (Abbildung 3.25).

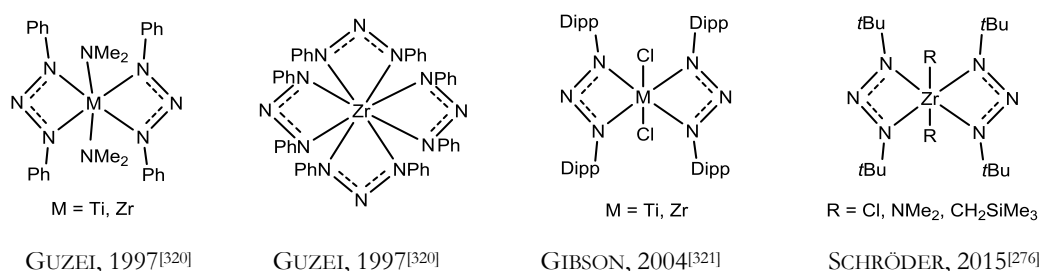
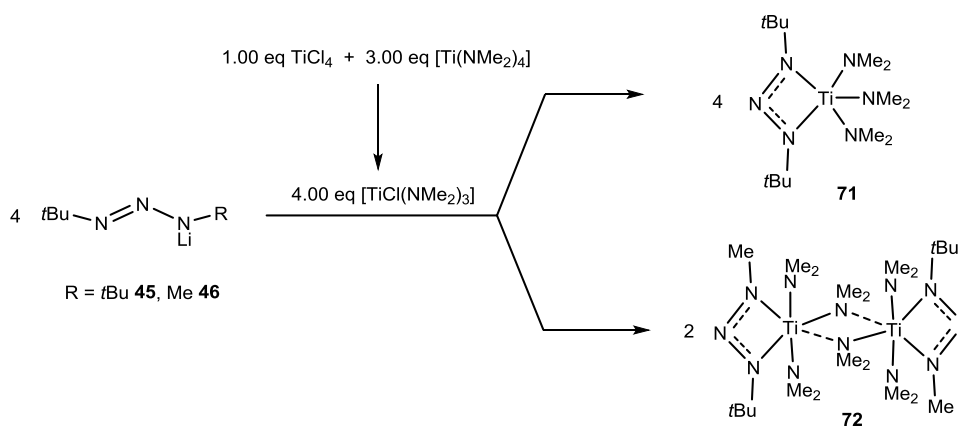


Abbildung 3.25: Ausgewählte Triazenido-Verbindungen des Titans und des Zirkoniums.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, durch die Verringerung der molaren Masse bei Raumtemperatur flüssige Titan- und Zirkonium-Verbindungen ausgehend von [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** zu synthetisieren. Dazu standen vor allem die Verbindungen des Typs [M(L)(NMe₂)₃] mit M = Ti, Zr im Fokus.

3.6.1 Heteroleptische *N,N'*-Dialkyltriazenido-Komplexe des Titans

Die Kommutierungsreaktion von TiCl_4 und $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ wurde bereits in der Literatur beschrieben und führt abhängig vom Verhältnis der Reaktanden zu $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$, $[\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2]$ oder $[\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)]$.^[322] Im Rahmen dieser Arbeit wurde über diese Kommutierungsreaktion $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$ *in situ* dargestellt und mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** umgesetzt.

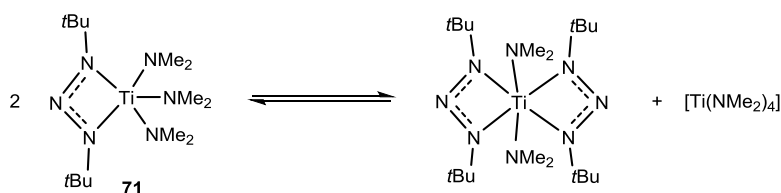


Schema 3.29: Umsetzung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$.

Bei der Synthese wurde zunächst $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ in *n*Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt, tropfenweise mit TiCl_4 versetzt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Die Zugabe der Lithium-Verbindungen **45** und **46** erfolgte als Lösung in *n*Hexan wiederum bei tiefen Temperaturen von $-45\text{ }^\circ\text{C}$. Bei den Umsetzungen war ein Farbwechsel nach gelb-orangefarbenen Suspensionen zu beobachten. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration, um das ausgefallene LiCl zu entfernen und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels des jeweiligen Filtrats. Bei der Umsetzung von **46** mit $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$ wurde ein gelber Feststoff isoliert, welcher mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht wurde. Dabei zeigte sich ein Signalsatz³⁸, welcher sowohl auf das Vorliegen einer monomeren als auch einer dimeren Spezies schließen ließ, während im EI-Massenspektrum lediglich die monomere Spezies belegt wurde. Zudem wurde das Fragment $[\text{Ti}(\text{mbt})_2(\text{NMe}_2)_2]$ bei $364.2540\text{ }m/z$ hochaufgelöst detektiert. Einkristalle für die Strukturanalyse wurden erhalten, welche sich als Kommutierungsprodukt der ersten Stufe $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$ erwiesen. Der Versuch das Produkt sublimativ zu reinigen führte nicht zu einer Isolierung des sauberen Produkts, sondern zu einer sichtbaren Zersetzung. Aufgrund dieser Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass in der Reaktionslösung verschiedene Gleichgewichtsreaktionen stattfinden und somit kein Produkt selektiv isoliert werden konnte.

³⁸ $\delta_{\text{H}} = 1.37$ (s, 18 H, CMe_3), 3.04 (s, 24 H, NMe_2), 3.27 (s, 12 H, $\mu\text{-NMe}_2$), 3.41 (s, 6 H, NMe), in C_6D_6 , 300 MHz, 300 K.

Ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** wurde eine orangefarbene Flüssigkeit **71** erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Es wurde versucht Verbindung **71** durch eine Kondensation zu reinigen, jedoch kam es bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum zu einer sichtbaren Zersetzung, was mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt wurde. Dies kann auf die in Schema 3.30 gezeigte Dismutierungsreaktion zurückgeführt werden.

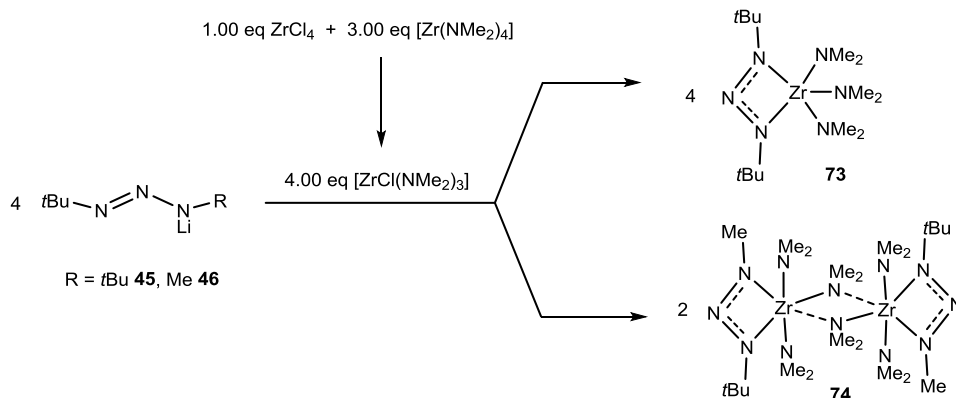


Schema 3.30: Dismutierungsreaktion von **71**.

Diese Ergebnisse zeigten, dass es möglich ist, eine flüssige Titan-Verbindung ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_3]$ zu synthetisieren. Diese ist jedoch nicht derart stabil, dass sie unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann. Die Reduktion des sterischen Anspruchs des Liganden führte zu einer dimeren Spezies, welche in Form eines Feststoffs vorlag und auch nicht unzersetzt sublimiert werden konnte.

3.6.2 Heteroleptische *N,N'*-Dialkyltriazenido-Komplexe des Zirkoniums

Bei der Kommutierungsreaktion von ZrCl_4 und $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ zu $[\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)_3]$ können entweder beide Reagenzien gemeinsam vorgelegt oder ZrCl_4 in *n*-Hexan vorgelegt und mit $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ in *n*-Hexan versetzt werden. Über die Route der Salzeliminierung wurden durch Umsetzung des Kommutierungsprodukts mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** die beiden heteroleptischen Komplexe $[\text{Zr}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_3]$ **73** bzw. $[\text{Zr}(\text{mbt})(\text{NMe}_2)_3]$ **74** dargestellt.



Schema 3.31: Umsetzung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit $[\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)_3]$.

Die Zugabe von [Li(dbt)] **45** bzw. [Li(mbt)] **46** erfolgte in Lösung bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei ein Farbwechsel von farblos nach gelb-braun beobachtet werden konnte. Durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats wurde das jeweilige Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Ausgehend von [Li(mbt)] **46** wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, welcher $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurde. Er zeigte sich das Vorliegen des erwarteten Signalsatzes für das Produkt **74**, jedoch auch eine Vielzahl an Fremdsignalen. Im EI-Massenspektrum des Rohprodukts wurde neben dem Molekülionenpeak auch das Fragment $[\text{Zr}(\text{mbt})_3]$ bei $432.2141\text{ }m/z$ detektiert. Dies deutet auf eine nicht selektive Reaktion hin, die durch mögliche Kommutierungs- und Dismutierungsreaktionen hervorgerufen werden kann. Der Versuch, die Verunreinigungen durch Sublimation zu entfernen war nicht erfolgreich, da es zur sichtbaren Zersetzung der Zielverbindung kam.

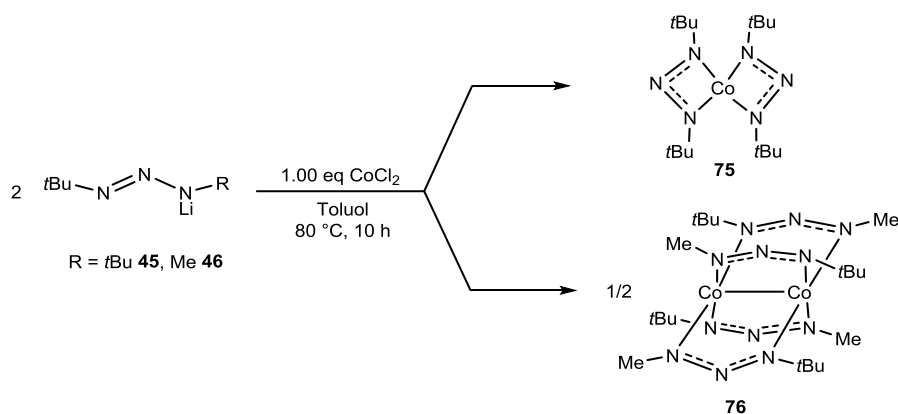
Bei der Umsetzung von [Li(dbt)] **45** mit $[\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)_3]$ wurde eine braune Flüssigkeit erhalten, welche im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den erwarteten Signalsatz von zwei Singulets im Verhältnis von 1:1 zeigte. Die Charakterisierung erfolgte neben NMR- auch mittels IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse. Eine Kondensation des Produkts war nicht erfolgreich, was sich mit einer Zersetzung infolge einer Dismutierungsreaktion von **73** erklären lässt.

Ebenso zeigte sich, dass der sterisch anspruchsvollere Ligand aufgrund des Vorliegens der Verbindung in monomerer Form zu einem bei Raumtemperatur flüssigen Komplex führte, während der sterisch weniger anspruchsvolle Ligand ein festes Dimerisierungsprodukt lieferte. Beide Verbindungen konnten nicht unzersetzt in die Gasphase gebracht werden.

3.7 Triazenido-Verbindungen des Cobalts

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgehend von wasserfreiem CoCl_2 , welches mit [Li(dbt)] **45** bzw. [Li(mbt)] **46** über die Route der Salzeliminierung umgesetzt wurde, die beiden Cobalt-Komplexe $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75** und $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** synthetisiert (Schema 3.32).

Als Lösungsmittel wurde Toluol gewählt, wobei bei Raumtemperatur keine Umsetzung zu beobachten war. Die eintretende Reaktion war in beiden Fällen nach wenigen Stunden bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ anhand eines Farbwechsels von blau zu rot zu erkennen.



Schema 3.32: Synthese von $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75** und $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** über die Route der Salzeliminierung.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit *n*Hexan und anschließender Filtration, wobei das Filtrat von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand sublimiert wurde. Oder die Aufarbeitung erfolgte ohne Abtrennung von LiCl, indem das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand sublimiert wurde. Dabei wurden lediglich geringe Ausbeuteeinbußen³⁹ beobachtet.

Die beiden sublimierten Produkte wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Wie zunächst erwartet, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum des Cobalt-Komplexes **75** in Benzol- d_6 ein verbreitetes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 3.79$ ppm, was auf das Vorliegen einer paramagnetischen Spezies in Form eines mononuklearen $d^7\text{-Co}^{2+}$ -Komplexes zurückzuführen ist. Hingegen zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** scharfe Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 1.11$ bzw. 3.58 ppm mit einem Integralverhältnis von 9:3. Dies deutet auf das Vorliegen einer diamagnetischen Verbindung hin. Durch die Messung eines ^1H -NMR-Spektrums zwischen 250 und -250 ppm konnte das Vorliegen paramagnetischer Spezies ausgeschlossen werden. Die Ursache für das Detektieren einer diamagnetischen Spezies könnte in der Spinpaarung von zwei d^7 -Cobalt-Zentren innerhalb eines dinuklearen Komplexes liegen. Dieses Strukturmotiv wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 3.26). Ein Vergleich der beiden EI-Massenspektren zeigte, dass der Basispeak jeweils dem Fragment einer *tert*-Butylgruppe mit 57.0687 m/z zugeordnet werden kann. Im Fall des $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** wurden neben dem entsprechenden Molekülionenpeak des dinuklearen Komplexes mit 574.2578 m/z auch verschiedene Fragmente wie beispielsweise $[\text{Co}_2(\text{mbt})_3]$ mit 460.1583 m/z bzw. $[\text{Co}_2(\text{mbt})_2]$ mit 346.0596 m/z detektiert.

³⁹ $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75**: sublimiert bei 80°C im FV; Ausbeute mit Filtration 58%, Ausbeute ohne Filtration: 53%
 $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76**: sublimiert bei 80°C im FV; Ausbeute mit Filtration: 59%, Ausbeute ohne Filtration: 51%.

Hingegen konnten im Fall des $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75** neben dem Molekülionenpeak in Hochauflösung mit einer relativen Intensität von 10.2% bei 371.2321 m/z auch die Fragmente $[\text{Co}_2(\text{dbt})_2]$ mit 430.1652 m/z bzw. $[\text{Co}_2(\text{dbt})_3]$ mit 586.3141 m/z beobachtet werden, was ebenfalls auf die Ausbildung eines dinuklearen Komplexes hinweist. Es konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden, ob die Ursache in der Messmethode liegt oder ob die mono- bzw. dinukleare Spezies unter gleichen Bedingungen sublimieren und ein Gemisch aus beiden vorliegt. Die Ausbildung eines Gemischs aus mono- und dinuklearem Komplex ist in diesem Fall wahrscheinlicher. Alle Kristallisationsversuche von **75**, sowohl durch Sublimation als auch aus Lösung verschiedener Lösungsmittel, verliefen ohne Erfolg.

In beiden IR-Spektren lassen sich einige Schwingungsbanden des Ligandenrückgrats, beispielsweise die Deformationsschwingung der NNN-Einheit bei Wellenzahlen von 670 cm^{-1} oder die symmetrische Streckschwingung bei 1200 cm^{-1} , beobachten.^[323,324]

Von $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76**, welches an Luft für mehrere Stunden stabil ist, konnten geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse durch Sublimation im statischen Feinvakuum bei 100 °C erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form von roten Nadeln im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling mit einem Domänenverhältnis von 65:35 verfeinert, wobei die erste Domäne die linkshändige, die zweite Domäne die rechtshändige⁴⁰ Verdrillung entlang der Co1-Co2-Achse beschreibt. In Abbildung 3.26 ist die Molekülstruktur im Festkörper dargestellt.

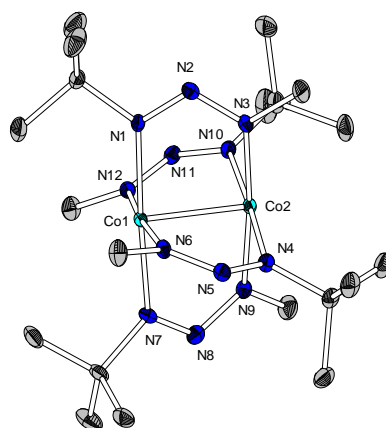


Abbildung 3.26: Molekülstruktur von $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** im Festkörper. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Wasserstoffatome sowie ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel/ °: Co1-Co2: 2.2531(5), Co1-N1: 1.926(2), Co2-N2: 1.933(2), N1-N2: 1.288(4), N2-N3: 1.300(3), N1-N2-N3: 115.2(2), Co1-Co2-N1-N3: 156.76(14).

⁴⁰ Linkshändig beschreibt in diesem Fall die Domäne, welche einen positiven „twist-angle“ aufweist, während als rechtshändige Domäne jene mit einem negativen „twist-angle“ beschrieben wird. Der „twist-angle“ bezieht sich auf die N1-Co1-Co2-N2-Ebene.

Die Koordination der beiden Cobaltatome lässt sich jeweils als quadratisch pyramidal beschreiben, wobei die quadratische Grundfläche von vier Stickstoffatomen gebildet wird und die Spitzenposition vom entsprechend benachbarten Cobaltatom besetzt ist. Dabei liegen alle Bindungswinkel N-Co-N der beiden Ebenen (N1-N6-N7-N12 bzw. N3-N4-N9-N10) bei ungefähr 90° . Die beiden Ebenen sind lediglich um einen Diederwinkel von etwa 2° verkippt. Der Cobalt-Cobalt-Abstand ist mit $2.2531(5) \text{ \AA}$ etwas kürzer als in vergleichbaren Co(II)-Amidinat-Systemen,^[325,326] welche das gleiche Strukturmotiv zeigen und in der Literatur im Festkörper und durch theoretische Berechnungen untersucht wurden.^[327] Wird jedoch zum Vergleich ein Amidinat-Co(I)-Komplex herangezogen, so ist die Co-Co-Bindungslänge von **76** erwartungsgemäß länger.^[328]

Die vier monoanionischen Triazenido-Liganden verbrücken die beiden Zentralatome, wobei der Winkel N-N-N des jeweiligen Ligandenrückgrats etwa 115° beträgt. Die jeweils vier Bindungslängen von Co-N_{Methyl} bzw. Co-N_{tert-Butyl} sind mit 1.926 bis 1.933 \AA , weswegen von einer Delokalisierung der Elektronendichte über das Ligandenrückgrat gesprochen werden kann. Auch die beiden Stickstoff-Stickstoff-Bindungen des Ligandenrückgrats weisen ähnliche Bindungslängen auf, wodurch die Delokalisierung bestätigt wird.

Ein Blick auf die Molekülstruktur entlang der Co-Co-Bindung (Abbildung 3.27) zeigt, dass die Methyl- bzw. *tert*-Butyl-Reste alternierend angeordnet sind. Das Strukturmotiv ist literaturbekannt und wurde als sogenannte „Laternen-Typ“-Struktur bezeichnet.^[325,326] Eine Alternative zu diesem Strukturmotiv stellten GORDON *et al.* im Jahr 2008 vor. Hierbei agieren zwei Amidinat-Liganden als Brücke zwischen zwei Cobaltatomen und zwei als chelatisierende Liganden.^[93]

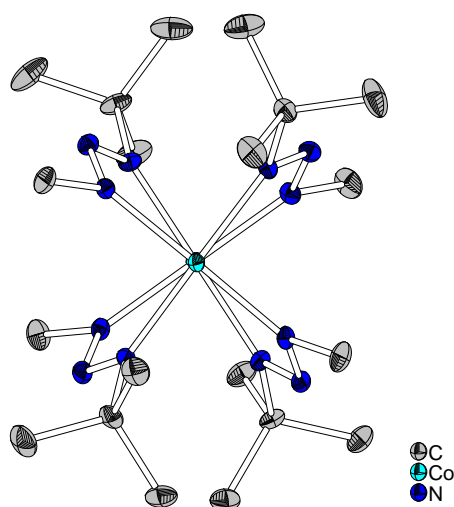


Abbildung 3.27: Molekülstruktur von $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** im Festkörper. Darstellung mit Blick entlang der Co-Co-Bindungsachse.

Die Komplexe **75** und **76** wurden auf ihre thermogravimetrischen Eigenschaften untersucht, wobei die Ergebnisse in Abbildung 3.28 gezeigt und in Tabelle 3.13 zusammengefasst sind.

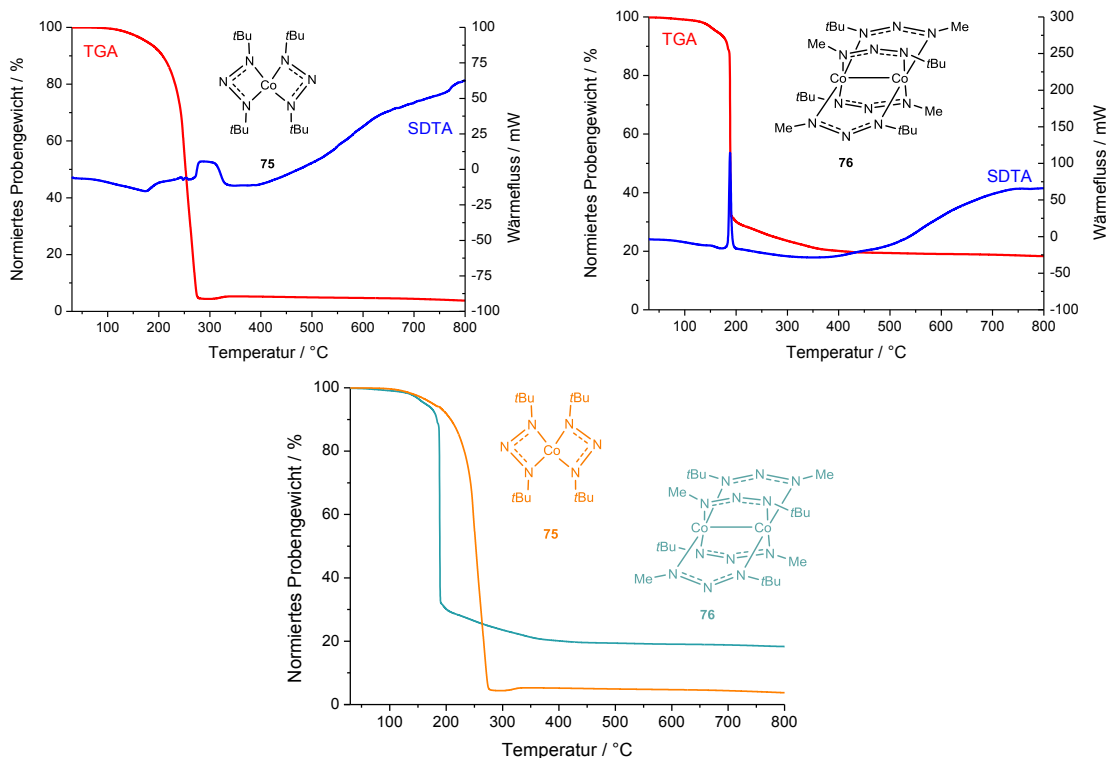


Abbildung 3.28: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von [Co(dbt)₂] **75** (oben, links) und [Co₂(mbt)₄] **76** (oben, rechts) sowie zum besseren Vergleich die TGA-Kurven von **75** und **76** (grün und orange, unten) (jeweils im Bereich von 25-800 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

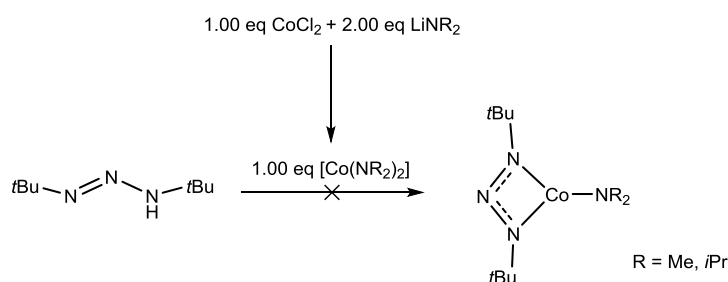
In beiden TGA-Kurven wurde ein einstufiger, definierter Abbau beobachtet, wobei sich vor allem der Gesamtmasseabbau signifikant unterscheidet. Außerdem konnte für [Co(dbt)₂] **75** eine Schmelztemperatur bei etwa 91 °C beobachtet werden, während der dinukleare Komplex **76** nicht schmilzt. Der 3%-Abbau unterscheidet sich nur wenig, jedoch weist [Co₂(mbt)₄] **76** einen deutlich früher einsetzenden Zersetzungsprozess auf. Dadurch lässt sich der unterschiedliche Gesamtmasseabbau erklären, da [Co(dbt)₂] **75** zunächst aufschmilzt und ein Verdampfungsprozess aus der flüssigen Phase über einen deutlich längeren Temperaturbereich stattfindet, bevor es zur Zersetzung kommt. Beim dinuklearen Komplex **76** findet vermutlich nur ein kurzer Sublimationsprozess statt, bevor die Zersetzung 60 °C früher eintritt.

Tabelle 3.13: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75** und $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76**.

	$[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ 75	$[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ 76
3%-Abbau / °C	155.6	147.0
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	248.1	188.6
Gesamtmasseabbau / %	96.7	81.7
$T_{\text{M(Onset)}}$ / °C	90.5	-
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	244.9	184.1

Der Rückstand aus der TGA-Analyse von $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76** konnte isoliert und mittels RPD untersucht werden, wobei elementares Cobalt als einzige mikrokristalline Phase nachgewiesen wurde.

Darüber hinaus wurde versucht ausgehend von CoCl_2 und dem Neutralliganden $\text{H}(\text{dbt})$ **43** heteroleptische Cobalt-Komplexe zu synthetisieren. Einerseits sollte die molare Masse reduziert werden, andererseits sollte eine Symmetrierniedrigung die Schmelztemperatur derart herab setzen, dass bei Raumtemperatur flüssige Komplexe erhalten werden (Schema 3.33).



Schema 3.33: Untersuchte Umsetzungen zur Darstellung heteroleptischer Cobalt-Triazenido-Verbindungen.

Bei beiden Reaktionen wurde CoCl_2 mit zwei Äquivalenten eines Lithiumamids, LiNMe_2 bzw. LiN^iPr_2 , vorgelegt, wobei die Reaktion von LiNMe_2 bei -40 °C in Et_2O , die Reaktion mit LiN^iPr_2 in Toluol bei 70 °C durchgeführt wurde. Ohne Aufarbeitung wurde $\text{H}(\text{dbt})$ **43** tropfenweise bei -40 °C zugegeben. In beiden Fällen konnte ein Farbwechsel von hell- nach dunkelblau bzw. dunkelbraun beobachtet werden und nach Filtration im ersten Fall ein dunkelblauer, im zweiten Fall ein dunkelbrauner Feststoff aus dem Filtrat isoliert werden. Die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten eine Vielzahl an Signalen und in EI-massenspektrometrischen Untersuchungen wurden die Zielprodukte nicht detektiert. Die nicht erfolgreiche Reaktion lässt sich auf die hohe Instabilität der *in situ* dargestellten Cobalt-Amide erklären.

3.8 Triazenido-Verbindungen des Rutheniums

Typische Präkursoren für die Abscheidung von elementarem Ruthenium oder Rutheniumoxid wurden bereits in der Einleitung beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, durch den Einsatz der beiden *N,N'*-dialkylierten Triazenido-Liganden flüchtige und im idealen Fall flüssige Ruthenium-Verbindungen als potentielle Präkursoren für CVD- und ALD-Prozesse zu synthetisieren.

In der Literatur wurden vorwiegend Ruthenium(II)-Triazenido-Verbindungen beschrieben, wobei ausgewählte Beispiele literaturbekannter Komplexe in Abbildung 3.29 gezeigt sind.

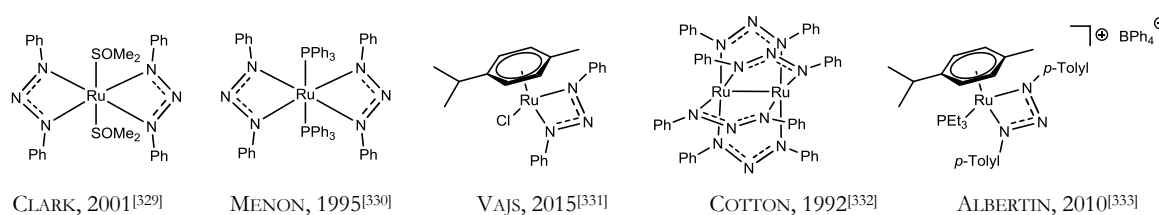
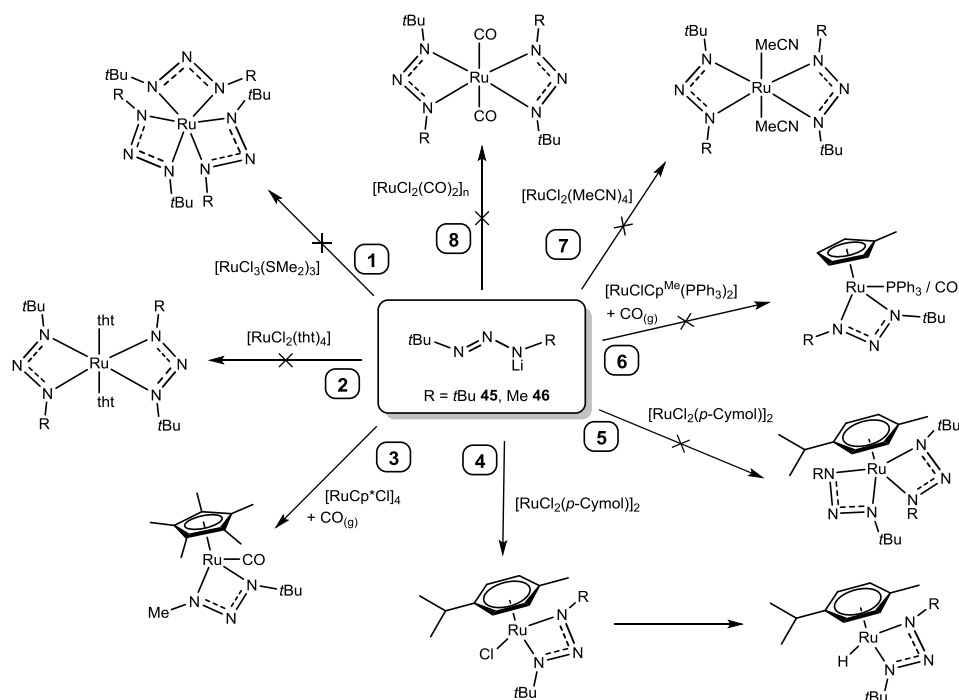


Abbildung 3.29: Übersicht ausgewählter, literaturbekannter Ruthenium(II)-Triazenido-Verbindungen.

Die Synthesen zu den Ruthenium(II)-Verbindungen wurden überwiegend ausgehend vom jeweiligen Neutralliganden beschrieben, welche mit entsprechenden Rutheniumdichlorid-Präkursoren in Gegenwart einer Base umgesetzt wurden.^[329,333,334] Literaturbekannte Ruthenium(III)-Triazenido-Verbindungen konnten beispielsweise über die oxidative Addition ausgehend von Rutheniumdihalogeniden und einem diarylsubstituierten Neutralliganden synthetisiert werden.^[335] Als mögliche Anwendungen wurden beispielsweise der Einsatz als Polymerisationskatalysator oder in Antikrebspharmazeutika genannt.^[331,336]

In Schema 3.34 ist eine Übersicht der untersuchten Synthesen zu Ruthenium-Triazenido-Verbindungen gezeigt, auf welche im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen wird. Alle untersuchten Reaktionen verliefen über die Salzmetathese mit der Bildung und dem Ausfallen von LiCl als Triebkraft. Die Aufreinigungen der Reaktionsgemische erfolgte in der Regel durch Entfernen des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs im Feinvakuum, Aufnehmen des Rückstands in *n*-Hexan und anschließende Filtration. Nach Entfernen des Lösungsmittels des jeweiligen Filtrats wurden die Rückstände mittels NMR-Spektroskopie untersucht.



Schema 3.34: Übersicht der unterschiedlichen Syntheserouten zur Darstellung von Ruthenium-Triazenido-Verbindungen. Zur besseren Übersicht wurde die Stöchiometrie der Reagenzien nicht gezeigt.

Die einzige Synthese, welche zu homoleptischen Ruthenium(III)-Komplexen führen sollte, ging von $[\text{RuCl}_3(\text{SMe}_2)_3]$ aus, welches im Verhältnis 1:3 mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** umgesetzt wurde (Schema 3.34, Reaktion 1). Die Reaktionen wurden bei 0 °C in Toluol durchgeführt, wobei **45** und **46** vorgelegt und der Ruthenium-Präkursor portionsweise zugegeben wurde. Umgehend wurde ein Farbwechsel über dunkelgelb nach schwarz beobachtet. Bei der Umsetzung von $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl an Signalen beobachtet, was auf eine unselektive Reaktion zurückzuführen ist. In einer EI-massenspektrometrischen Untersuchung konnte lediglich das Fragment $[\text{Ru}_2(\text{mbt})_4]$ bei 660.2475 m/z zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands aus dem Filtrat aus der Umsetzung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** mit $[\text{RuCl}_3(\text{SMe}_2)_3]$ zeigte wiederum eine Vielzahl an Signalen, wobei ein intensitätsstarkes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.32\text{ ppm}$ dem homoleptischen Komplex $[\text{Ru}(\text{dbt})_3]$ als Hauptprodukt zugeordnet werden konnte. $[\text{Ru}(\text{dbt})_3]$ konnte im EI-Massenspektrum hochaufgelöst bei 570.3540 m/z mit einer relativen Intensität von etwa 3% beobachtet werden. In beiden Fällen war jedoch eine Sublimation zur Aufreinigung bzw. Isolierung des jeweiligen homoleptischen Zielprodukts nicht erfolgreich, da es zur sichtbaren Zersetzung kam.

Die Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit dem zweiten Thioether-basierten Präkursor $[\text{RuCl}_2(\text{tht})_4]$ ^[337] erfolgten in Toluol bei 0 °C, wobei ein Farbwechsel von orange nach dunkelbraun bzw. dunkelgrün beobachtet wurde (Schema 3.34, Reaktion 2).

Im Fall der Umsetzung von **45** wurde nach Aufarbeitung ein dunkelbrauner Feststoff isoliert, welcher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Signal im aliphatischen Bereich zeigte. Im EI-Massenspektrum konnte kein Hinweis auf das Zielprodukt gefunden werden. Zudem kam es beim Versuch der Sublimation zur Schwarzfärbung des jeweiligen Feststoffs. Der Rückstand aus der Umsetzung von **46** zeigte lediglich eine Vielzahl an Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, was auf eine unselektive Reaktion deutete.

In zwei Ansätzen wurde $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit dem Ruthenium-Präkursor $[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$, welcher über eine literaturbekannte Synthese dargestellt werden kann, im Verhältnis von 4:1 umgesetzt (Schema 3.34, Reaktion 3).^[338,339] Beide Reaktanden wurden zusammen vorgelegt, in Toluol aufgenommen und die Suspension auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. In einem Ansatz wurde CO eingeleitet, im zweiten Ansatz wurde ohne zusätzliches CO gearbeitet. Während $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})(\text{CO})]$ **77** als orangefarbene, destillierbare Flüssigkeit isoliert wurde, lag $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})]$ **78** als sublimierbarer Feststoff vor. Das Einleiten von CO bei Raumtemperatur, bevor eine Reaktion eintrat, führte zu einer unselektiven Reaktion oder einer Zersetzung, was anhand einer Vielzahl an Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellt wurde.

Die Charakterisierung der beiden Verbindungen **77** und **78** erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie und thermogravimetrischer Analyse. Während für **77** ein einfacher Signalsatz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden konnte, wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein doppelter Signalsatz detektiert. Die Ursache dafür könnte in der Ausbildung einer dinuklearen Verbindung **78** liegen, welcher in mononuklearer Form einem 16-Valenzelektronen-Komplex entsprechen würde und derart in der Literatur anhand des Beispiels eines Amidinat-Liganden beschrieben wurden.^[340] Hingegen liegt der 18-Valenzelektronen-Komplex **77** vermutlich mononuklear vor, wodurch sich der flüssige Aggregatzustand erklären lässt (Abbildung 3.30) und wiederum als Strukturmotiv mit einem Amidinat-Liganden beobachtet wurde.^[341]

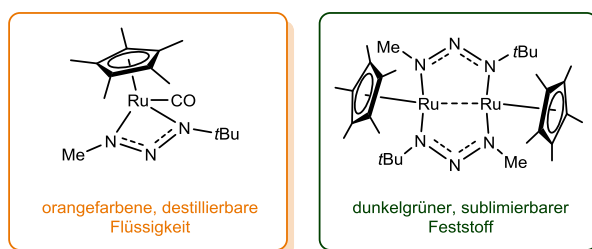


Abbildung 3.30: Ruthenium-Triazenido-Komplexe **77** (links) und **78** (rechts).

In beiden EI-Massenspektren wurde der jeweilige Molekülionenpeak des mononuklearen Komplexes in Hochauflösung detektiert, wobei die relativen Intensitäten ungefähr 10% betragen. Hingegen wurde das Fragment $[\text{RuCp}^*]$ als Basispeak detektiert, was auf eine hohe Stabilität dieses Fragments unter EI-Bedingungen deutet (Abbildung 3.31).

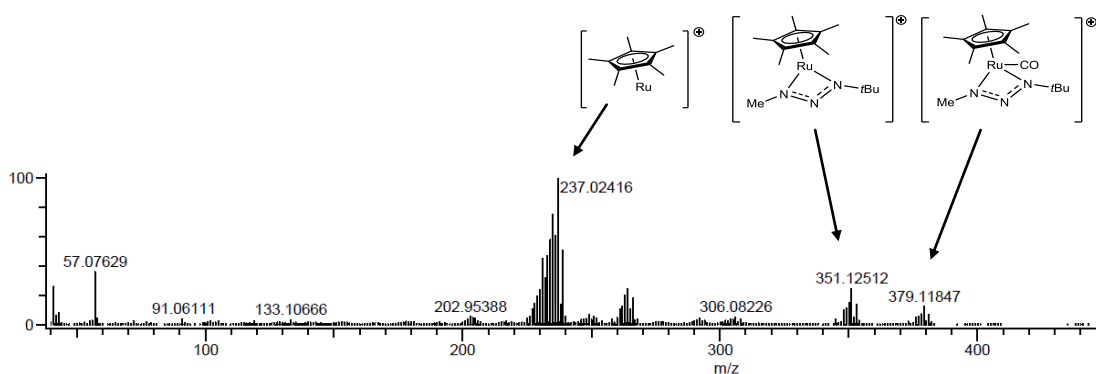
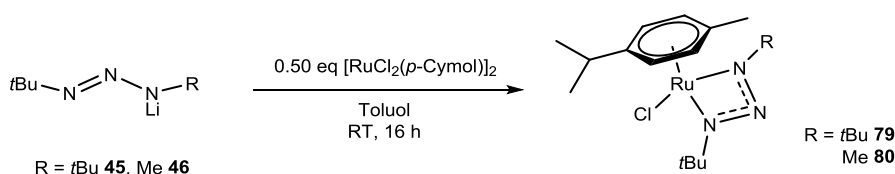


Abbildung 3.31: EI-Massenspektrum von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})(\text{CO})]$ **77**.

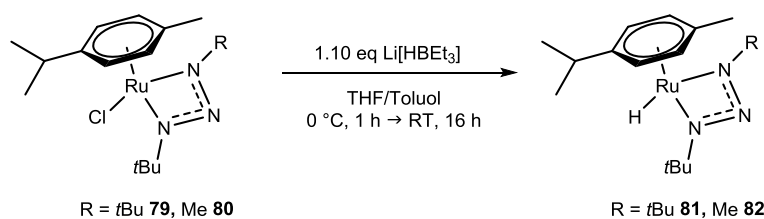
Die Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit einem halben Äquivalent des Präkursors $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ erfolgten in Toluol bei 0 °C, in dem **45** und **46** vorgelegt und portionsweise mit dem Ruthenium-Präkursor versetzt wurden (Schema 3.34, Reaktion 4). Dabei wurde umgehend ein Farbwechsel nach dunkelrot bzw. dunkelgrün beobachtet. Die jeweiligen Reaktionsgemische wurden nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur aufgearbeitet.



Schema 3.35: Synthese der beiden Ruthenium-Triazenido-Verbindungen **79** und **80**.

Die Ruthenium-Komplexe **79** und **80** konnten aus dem Filtrat in Form eines dunkelgrünen bzw. dunkelroten Feststoffs isoliert und im Feinvakuum bei 80 °C sublimiert werden. Die Verbindungen wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen werden zum besseren Vergleich in Kapitel 3.8.1 beschrieben und diskutiert.

Ausgehend von den beiden Komplexen **79** und **80** wurde untersucht, ob der Chlorido-Ligand durch einen Hydrido-Rest ausgetauscht werden kann (Schema 3.36). Dazu wurden **79** und **80** in Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von dem sogenannten Superhydrid® Li[BHEt₃] in THF wurde tropfenweise zugegeben. Das Lösungsmittel des jeweiligen Reaktionsgemischs wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*Hexan extrahiert. Aus beiden Umsetzungen wurde das Produkt in Form einer dunkelgrünen Flüssigkeit erhalten. **81** und **82** konnten im Feinvakuum kondensiert werden und die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie sowie thermogravimetrischer Analyse.



*Schema 3.36: Umsetzung von **79** und **80** mit dem sogenannten Superhydrid® Li[BHEt₃].*

Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte die Substitution des Chlorido-Rests durch einen Hydrido-Substituent bestätigt werden, wobei das Signal des metallgebundenen Wasserstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -3.20$ ppm für **81** bzw. $\delta_{\text{H}} = -2.93$ ppm für **82** detektiert wurde. Die Lage im Hochfeld eines rutheniumgebundenen Wasserstoffatoms wurde in der Literatur bereits beobachtet.^[342,343] Zudem wurde im IR-Spektrum bei einer Wellenzahl von circa 1900 cm⁻¹ die für eine Ruthenium-Wasserstoff-Einheit charakteristische Bande detektiert. Die thermogravimetrischen Analysen der beiden Komplexe **81** und **82** werden zum besseren Vergleich in Kapitel 3.9.1 diskutiert.

Aufgrund des kostenintensiven Reagenzes wurden alternative Hydridübertragungsreagenzien untersucht. Dabei zeigte die Umsetzung mit einem halben Äquivalent Red-Al® eine unselektive Reaktion. Ebenso konnte bei der Umsetzung von **80** mit der Red-Al®-analogen Verbindung Na[AlH₂(OC₂H₄OC₂H₄OC₄H₉)₂] (s. Kapitel 5.4) das Produkt beobachtet werden, jedoch wurde auch eine Vielzahl an Fremdsignalen in den ¹H-NMR-Spektren aufgrund einer unselektiven Reaktion detektiert. Die Umsetzung von **80** mit einem Viertel Äquivalent LiAlH₄ verläuft deutlich selektiver, wobei das rutheniumgebundene Hydrid sowohl im ¹H-NMR- als auch im IR-Spektrum detektiert wurde.

Die Reaktion von **80** mit Methyllithium führte zu der Isolierung eines Feststoffs, bei welchem die rutheniumgebundene Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung $\delta_{\text{H}} = 0.16$ ppm detektiert wurde. Diese Reaktionen wurden nicht auf ihre optimalen Reaktionsbedingungen untersucht.

Ausgehend von dem Präkursor $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ wurde zudem untersucht, ob es möglich ist beide Chlorido-Substituenten durch Triazenido-Liganden auszutauschen (Schema 3.34, Reaktion 5). Dabei zeigte sich, dass weder ein Überschuss der Lithium-Triazenido-Verbindung, noch höhere Temperaturen oder längere Reaktionszeiten zu einer zweifachen Substitution führten. Weder in den jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren noch durch EI-massenspektrometrische Untersuchungen zeigte sich ein Hinweis auf die zweifache Substitution. Aus allen Umsetzungen konnten lediglich die Verbindungen **79** und **80** isoliert werden.

Die Reaktionen von $[\text{RuCl}(\text{Cp}^{\text{Me}})(\text{PPh}_3)_2]$ mit $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** wurden derart durchgeführt, dass die beiden Lithium-Triazenido-Verbindungen in Toluol vorgelegt und portionsweise mit dem Ruthenium-Präkursor versetzt wurden. In beiden Fällen wurde das Reaktionsgemisch für drei Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, während gasförmiges CO eingeleitet und jeweils ein dunkelrotes Reaktionsgemisch erhalten wurde. Nach der Aufarbeitung wurden orangefarbene Rückstände isoliert, wobei die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eine Vielzahl an Signalen zeigten, was auf eine unselektive Reaktion deutete. Der Versuch der Sublimation führte zur Isolierung eines farblosen Feststoffs, welcher sich als freies Triphenylphosphin erwies. Alternative Reaktionsbedingungen führten nicht zu selektiven Reaktionen, weswegen dieses Edukt als nicht geeignet für die Darstellung eines Ruthenium-Triazenido-Komplexes eingestuft werden muss.

Bei den Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit den Präkursoren $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ und $[\text{RuCl}_2(\text{MeCN})_2]$ wurden in verschiedenen Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol oder THF und verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Schema 3.34, Reaktion 7/8). Zudem wurde versucht einen oder beide Chlorido-Substituenten durch Triazenido-Liganden auszutauschen. Jedoch zeigte sich, dass keine der untersuchten Reaktionen selektiv war.

Die Ursache liegt darin, dass die beiden Reagenzien **45** und **46** weder gegenüber Acetonitril noch gegenüber CO stabil sind. In Kapitel 3.2.2 wurde die Zersetzung von **45** bzw. **46** bei der Anwesenheit von Acetonitril- d_3 bereits diskutiert. Bei CO im Reaktionsgemisch kommt es, wie bei Reaktion 3 (Schema 3.34) beschreiben, zu einer unselektiven Reaktion aufgrund der Zersetzung der Edukte. Diese beiden Präkursoren sind aus diesem Grund nicht für die Darstellung von Ruthenium-Triazenido-Verbindungen geeignet.

3.8.1 Vergleich thermischer Eigenschaften der Ruthenium-Triazenido-Komplexe 77-82

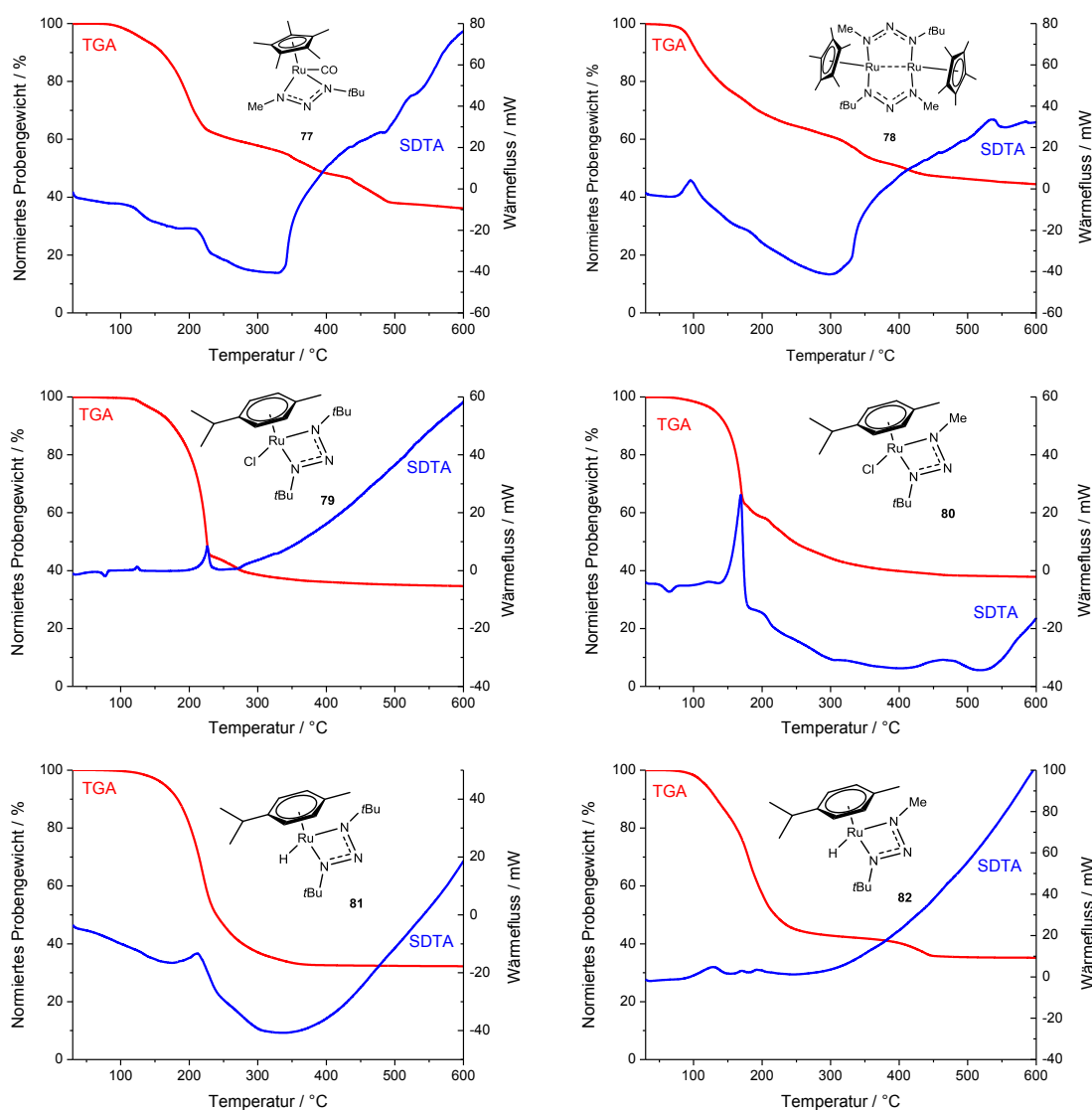


Abbildung 3.32: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **77** (oben, links), **78** (oben, rechts), **79** (mittig, links), **80** (mittig, rechts), **81** (unten, links) und **82** (unten, rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Der Gesamtmasseabbau aller Verbindungen lag bei ungefähr 60%, wobei **79**, **80** und **81** einen einstufigen Verlauf aufweisen. Hingegen zeigte Verbindung **82** einen zweistufigen Prozess, während **77** und **78** einen unstetigen Verlauf mit mehreren maximalen Abbaugeschwindigkeiten aufwiesen, was sich eventuell auf die Stabilität des [RuCp*]-Fragments zurückführen lässt (vgl. Abbildung 3.31). Dementsprechend zeigten die beiden Komplexe **77** und **78** verschiedene ineinander übergehende Zersetzungsprozesse. Die beiden Ruthenium-Komplexe **79** und **80** weisen Schmelztemperaturen von ungefähr 67 °C bzw. 52 °C auf, wobei die Zersetzung anhand eines Signals mit exothermem Wärmefluss bei 230 °C bzw. 150 °C zu beobachten ist.

Die Ruthenium-Verbindung **81** zersetzte sich bei etwa 180 °C, während bei **82** insgesamt drei ineinander übergehende Prozesse detektiert wurden.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der TGA und SDTA von **77-82**.

	77	78	79	80	81	82
3%-Abbau / °C	116.0	87.9	152.8	118.4	150.5	108.2
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	198.3, 349.1, 439.3	96.2, 339.8, 414.3	235.0	168.5	218.1	181.3, 436.1
Gesamtmasseabbau / %	65.9	56.7	67.1	63.5	67.8	64.8
T _{M(Onset)} / °C	-	-	66.5	51.9	-	-
T _{D(Onset)} / °C	76.6, 175.6	78.5, 157.0	131.2, 230.2	151.4	181.1	97.3, 162.1, 183.8

Die Rückstände aller Proben konnten nach der Messung isoliert und mittels RPD untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Verbindungen jeweils zu elementarem Ruthenium zersetzten. Die Zuordnung erfolgte durch den Vergleich der Diffraktogramme mit einer literaturbekannten Modifikation von Ruthenium.^[344] Die Reinheit der Rückstände wurde nicht weiterführend untersucht. Repräsentativ ist in Abbildung 3.33 das Röntgenpulverdiffraktogramm des Rückstands von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})(\text{CO})]$ **77** gezeigt.

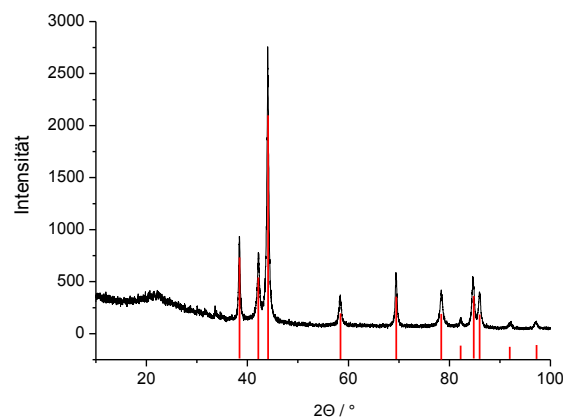


Abbildung 3.33: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands aus der TGA-Analyse von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})(\text{CO})]$ **77** sowie Literaturvergleich mit einer Modifikation (hexagonales System, Raumgruppe: $P6_3/mmc$) elementaren Rutheniums (rot).^[344]

$[\text{Ru}(\text{dbt})(\text{H})(p\text{-Cymol})]$ **81** zeigt das größte Potential als Präkursor für einen technischen Prozess, da bei **81** ein einstufiger Prozess mit einer niedrigen Zersetzungstemperatur beobachtet wurde. Zudem liegt dieser Komplex **81** bei Raumtemperatur flüssig vor. Aufgrund dessen wurden Isothermen-Messungen für jeweils eine Stunde durchgeführt, wobei bei 130 °C ein Masseverlust von 20% und bei 150 °C von 42% beobachtet werden konnte. Somit zeigte sich, dass ein breites Temperaturfenster zur Verdampfung der Verbindung bis zur Zersetzung gewährleistet ist.

3.9 Triazenido-Verbindungen der Münzmetalle – Cu, Ag, Au

Triazenido-Verbindungen der Münzmetalle wurden in der Literatur seit mehreren Jahrzehnten untersucht. In der Einleitung dieses Kapitels sind verschiedene Struktur motive auf Basis von Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) gezeigt. Über den Einsatz dieser Verbindungen als flüchtige Präkursoren für die Anwendung in CVD-Prozessen wurde bislang nicht berichtet.

In Abbildung 3.34 ist eine Übersicht bekannter Münzmetall-Triazenido-Verbindungen gezeigt. Beispielsweise war die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{L})_4]$ im Festkörper mit $\text{L} = N,N'$ -Dimethyltriazenid die erste veröffentlichte Struktur eines Komplexes mit diesem Liganden.^[345] So werden für Kupfer(I), Silber(I) und Gold(I) sowohl dinukleare als auch tetranukleare Strukturen beobachtet. Im Fall der Silber-Triazenido-Verbindung $[\text{Ag}_3(\text{DippN}_3\text{Dipp})_3]$ liegt eine trinukleare Spezies vor. Heteroleptische Komplexe können neben mehrkernigen Struktur motiven auch in monomeren Formen vorliegen, wie am Beispiel eines NHC-stabilisierten Kupfer-Triazenido-Komplexes in der Literatur beschrieben wurde.^[346]

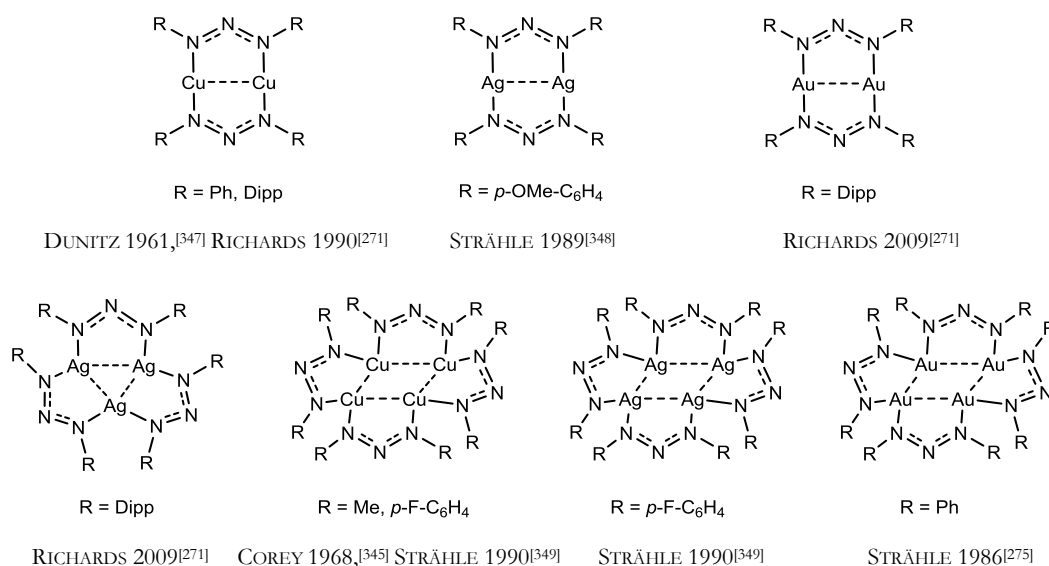
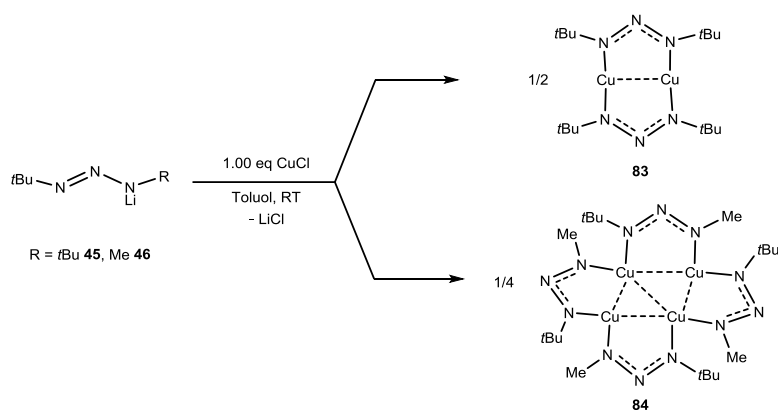


Abbildung 3.34: Übersicht ausgewählter, literaturbekannter Münzmetall-Aryltriazenido-Verbindungen ohne Berücksichtigung exakter räumlicher Anordnungen.

Die Synthesen zu den literaturbekannten Münzmetall-Triazenido-Verbindungen erfolgten in der Regel ausgehend von den Metall(I)chloriden,^[271,279] wobei im Fall des Silbers auch eine Synthese ausgehend von AgNO_3 und dem Natrium-Triazenido-Vorläufer durchgeführt wurde.^[348] Außerdem wurde ein synthetischer Zugang zu Kupfer-Triazenido-Verbindungen ausgehend von dem entsprechenden protonierten Neutralliganden und Mesitylkupfer beschrieben.^[350] Aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs der im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehenden Lithium-Triazenido-Verbindungen $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** wurde für alle Umsetzungen die Salzeliminierungsrouten präferiert.

3.9.1 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Kupfers

Im äquimolaren Verhältnis wurden die beiden Lithium-Triazenido-Verbindungen [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** mit CuCl in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt. Beide Komplexe konnten als gelbe Feststoffe mit Ausbeuten von 71% für [Cu₂(dbt)₂] **83** und 82% für [Cu₄(mbt)₄] **84** erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalytik, EI-Massenspektrometrie sowie Kristallstruktur-⁴¹ und thermogravimetrischer Analyse.



Schema 3.37: Synthese von [Cu₂(dbt)₂] **83** und [Cu₄(mbt)₄] **84**.

Während im ¹H-NMR-Spektrum von **83** erwartungsgemäß ein Signal in Form eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.27$ ppm beobachtet werden konnten, wurden im ¹H-NMR-Spektrum von **84** verschiedene Signale detektiert (Abbildung 3.35).

Das Integralverhältnis lag wie erwartet bei 3:9, wobei sich das Signalmuster durch das Vorliegen unterschiedlicher Isomere des tetranuklearen Moleküls in Lösung begründen lässt. Auch das Vorliegen von tetranuklearen Verbindungen neben anderen mehrkernigen Spezies, eventuell dinuklearen oder trinuklearen, könnte eine mögliche Ursache sein. Durch die Zugabe von THF-*d*₈ konnte die Anordnung der funktionellen Gruppen in Lösung nicht beeinflusst werden, ebenso wenig wie durch die Zugabe starker π -Donoren wie Norbornadien oder Cyclooctadien (Abbildung 3.35).

Die Massenspektren der beiden Verbindungen zeigten im Fall von **83**, dass die dinukleare Spezies auch unter diesen Bedingungen stabil ist, während die tetranukleare Form von [Cu₄(mbt)₄] **84** nicht im EI-Massenspektrum detektiert wurde. Bei der Messung von **84** konnte lediglich das Fragment [Cu₂(mbt)₂] mit 354.0657 *m/z* hochaufgelöst beobachtet werden.

⁴¹ Der Datensatz der Kristallstruktur von [Cu₂(dbt)₂] **83** wurde von SCHRÖDER im Rahmen eines Forschungsprojekts erhalten und wird zum Vergleich im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

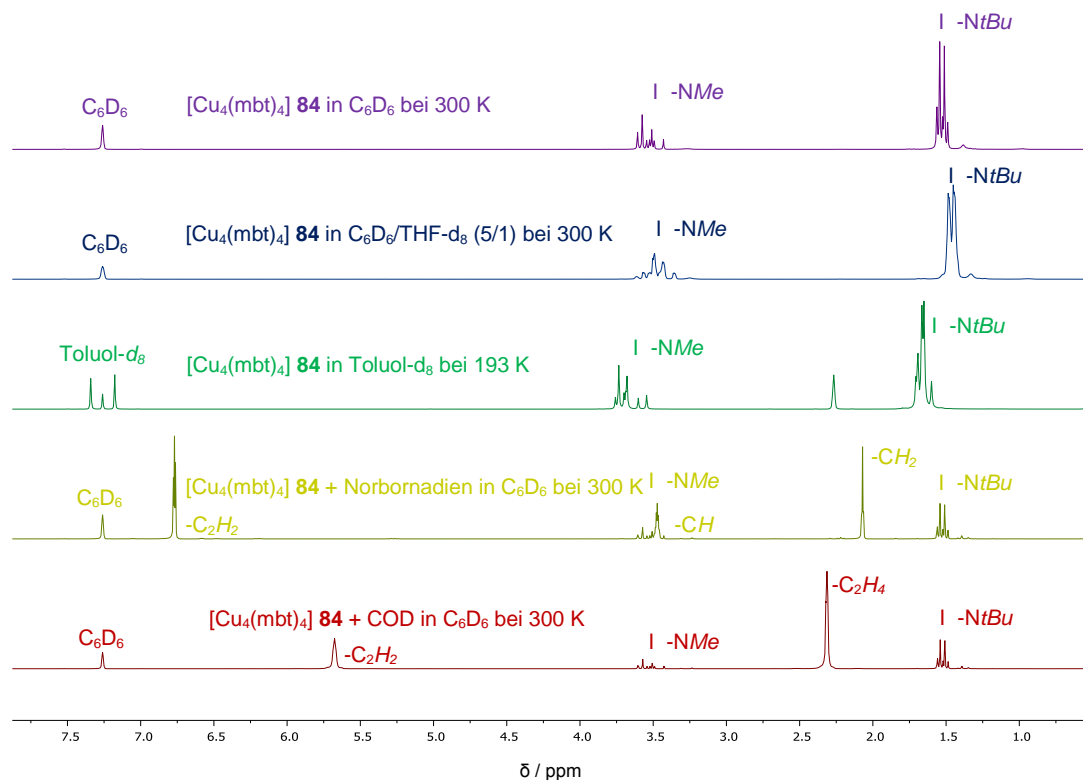


Abbildung 3.35: ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84**, aufgenommen in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zugabe verschiedener Reagenzien.

Einkristalle für die Strukturanalyse von $[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ **83** konnten von SCHRÖDER erhalten werden,^[276] während Einkristalle von $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** im Rahmen dieser Arbeit aus einer Lösung von *n*-Hexan bei Raumtemperatur gewonnen wurden. Beide Molekülstrukturen werden zum besseren Vergleich zusammen diskutiert, wobei diese in Abbildung 3.36 gezeigt sind.

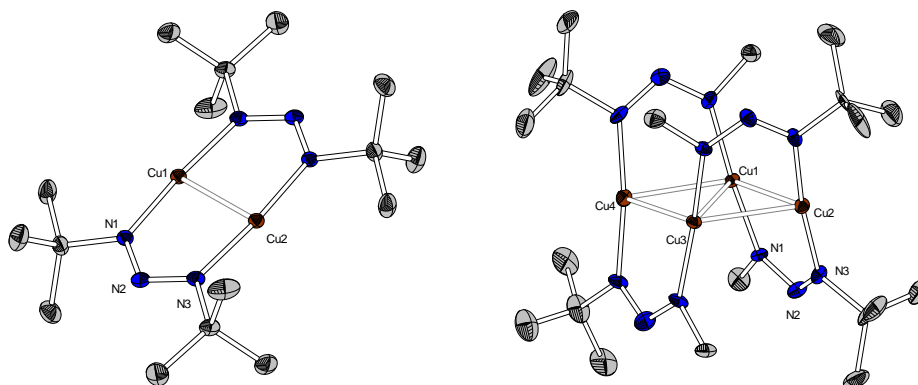


Abbildung 3.36: Molekülstruktur von **83** (links) und **84** (rechts) im Festkörper. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° (**83/84**): Cu1-Cu2: 2.4433(3)/2.686(1), Cu2-Cu3: 2.654(2), Cu1-Cu3: 2.748(1), Cu1-N1: 1.886(2)/1.882(6), Cu2-N3: 1.8890(2)/1.877(7), N1-N2-N3: 117.5(2)/116.7(7), Cu1-N1-N2: 124.4(1)/131.7(5), Cu1-Cu2-Cu3-Cu4: 0.64(5).

Beide Verbindungen kristallisieren in Form gelber Nadeln, wobei **83** im orthorhombischen System in der Raumgruppe *Pbca* und **84** im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ vorliegt. In beiden Fällen befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Koordination aller Kupferatome durch die Liganden lässt sich als linear beschreiben, wobei die Koordination jeweils von zwei Stickstoffatomen zweier verbrückenden, unterschiedlichen Triazenido-Liganden realisiert wird. So werden in dem dinuklearen Komplex **83** zwei und in der tetranuklearen Verbindung **84** vier nahezu planare fünfgliedrige Cu_2N_3 -Ringe ausgebildet. Der Cu1-Cu2-Abstand beträgt in **83** etwa 2.44 Å und ist somit kürzer als alle Kupfer-Kupfer-Bindungen in **84**, wobei insgesamt drei unterschiedliche Kupfer-Kupfer-Bindungslängen beobachtet wurden. Die intramolekularen Kupfer-Kupfer-Abstände werden maßgeblich von den Substituenten der Triazenido-Liganden beeinflusst, wobei sowohl der sterische Anspruch aber vorwiegend der elektronenziehende bzw. -schiebende Charakter dazu beiträgt. Im tetranuklearen $[\text{Cu}_4(\text{MeN}_3\text{Me})_4]$ ist der Cu1-Cu3-Abstand mit 2.66 Å kürzer als der in **84**, wobei sich der entsprechende Abstand in Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3)_4]$ durch die stark elektronenziehenden Substituenten auf 2.58 Å verkürzt.^[345,349] Im tetranuklearen $[\text{Cu}_4(\text{PhN}_3\text{Ph})_4]$ liegen hingegen die Kupfer-Kupfer-Bindungen leicht verlängert vor.^[279] Durch das zentrale Strukturmotiv des Cu_4 -Rings in Verbindung **84**, welcher nahezu planar vorliegt und nach außen durch die Triazenido-Liganden abgeschirmt ist, können keine starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ -Einheiten beobachtet werden. Die Bindungslängen Cu1-N1 und Cu2-N3 unterscheiden sich bei den beiden Komplexen **83** und **84** nicht signifikant voneinander, wobei auch das Ligandenrückgrat mit etwa 117° in beiden Verbindungen gleich aufgespannt ist. Auch das dinukleare Strukturmotiv wurde in der Literatur bereits anhand eines Amidinat-Komplexes beobachtet.^[109]

Die Verbindungen **83** und **84** wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, wobei die entsprechenden Kurven in Abbildung 3.37 gezeigt und die Ergebnisse in Tabelle 3.15 zusammengefasst sind.

Beide thermogravimetrischen Analysen zeigten einen einstufigen Abbau mit einem 3%-Abbau von $[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ **83** bei ungefähr 156 °C und von $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** bei etwa 198 °C. Während im Fall von **84** die Schmelztemperatur von 151 °C optisch bestätigt wurde, konnte im Fall von **83** keine Schmelztemperatur beobachtet werden. Der Zersetzungsprozess von **83** tritt bereits bei knapp 185 °C ein, während $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** über einen längeren Bereich in der flüssigen Phase vorliegt und sich erst bei einer Temperatur von etwa 236 °C zersetzt.

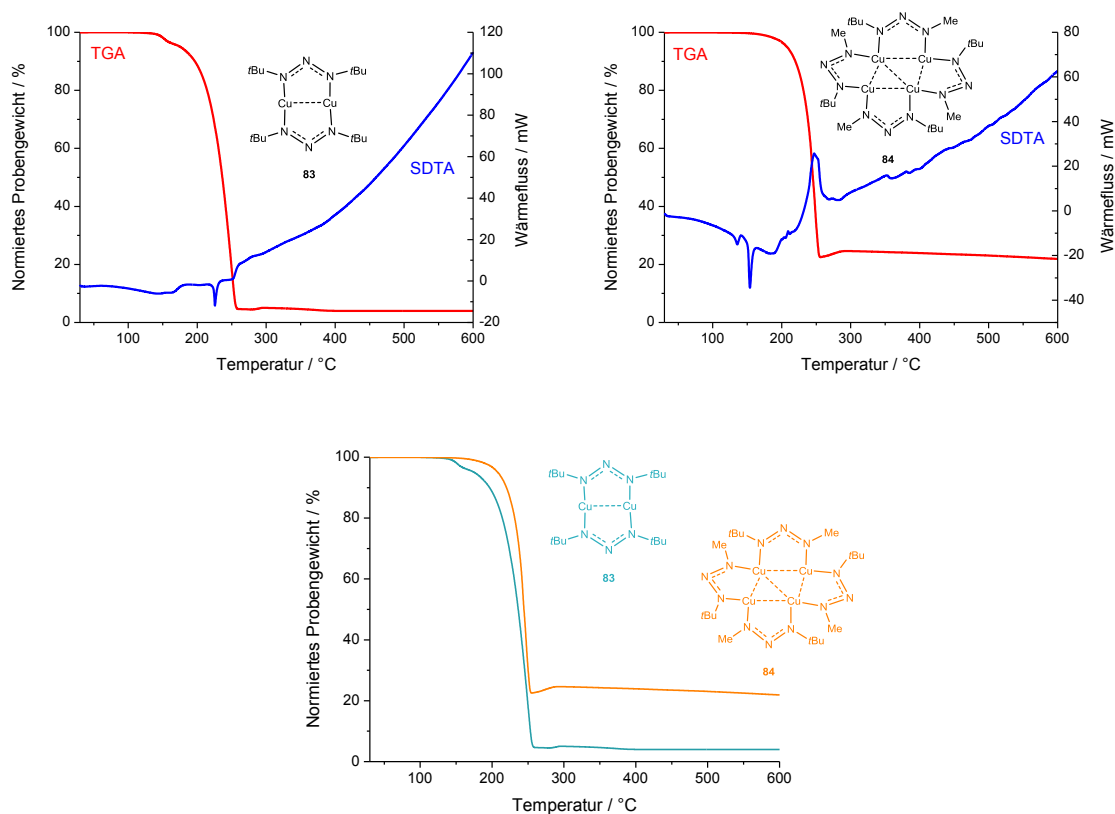


Abbildung 3.37: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ **83** (oben, links) und $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** (oben, rechts) sowie direkter Vergleich der beiden TGA-Kurven (unten) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Hingegen liegt die maximale Abbaugeschwindigkeit bei einer nahezu gleichen Temperatur von etwa 250 °C. Ein Unterschied ist vor allem in dem unterschiedlichen Gesamtmasseabbau zu erkennen, welcher im Fall von **83** bei über 90%, im Fall von **84** bei knapp 80% und jeweils unterhalb des prozentualen Anteils von elementarem Kupfer liegt. Dies lässt sich durch einen Verdampfungsprozess vor der Zersetzung und einen deutlich länger andauernden Zersetzungsprozess von **83** über einen Bereich von über 70 °C erklären, während sich **84** innerhalb von 20 °C zersetzt.

Tabelle 3.15: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ **83** und $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84**.

	$[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ 83	$[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ 84
3%-Abbau / °C	156.2	197.8
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	249.9	248.3
Gesamtmasseabbau / %	96.1	78.7
$T_{\text{M(Onset)}}$ / °C	-	151.0
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	184.1	235.5

In beiden Fällen wurde ein kupferfarbener Rückstand erhalten, welcher im Fall von **84** isoliert und mittels RPD untersucht werden konnte. Dabei wurde lediglich die mikrokristalline Phase von elementarem Kupfer beobachtet.^[351]

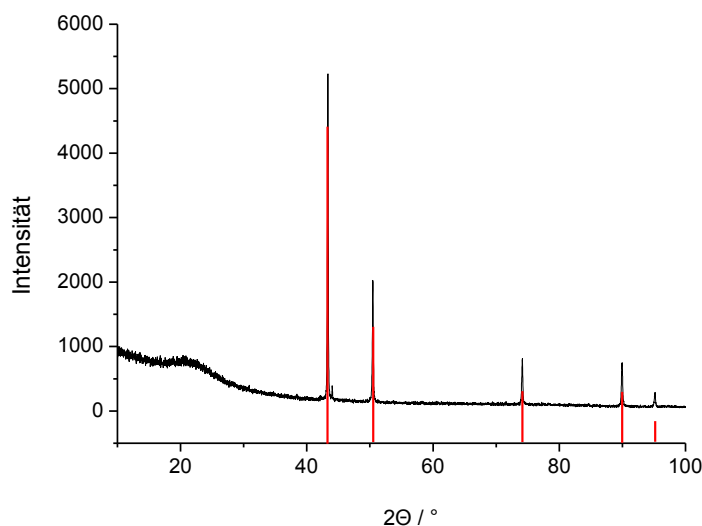
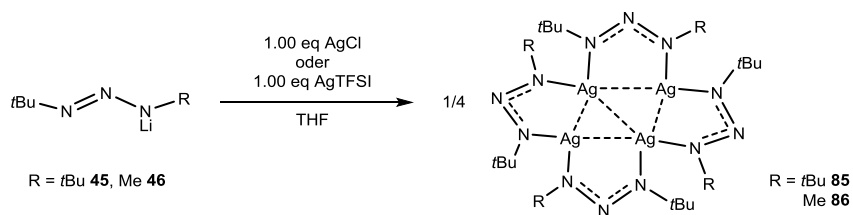


Abbildung 3.38: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands aus der TGA-Analyse von $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** sowie Literaturvergleich mit einer bekannten Modifikation (kubisches System, Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) elementaren Kupfer (rot).^[351]

3.9.2 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Silbers

Die beiden Silber-Triazenido-Verbindungen **85** und **86** wurden ausgehend von AgCl und $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** in THF synthetisiert. Dabei wurde ersteres in THF bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und im äquimolaren Verhältnis tropfenweise mit einer Lösung von **45** bzw. **46** in THF versetzt. Die jeweils schwach rosafarbene Reaktionslösung wurde im Feinvakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in *n*Hexan aufgenommen. Nach Filtration konnten beide Produkte in Form sublimierbarer, farbloser Feststoffe erhalten werden. Alle Arbeitsschritte sollten unter Ausschluss von Licht durchgeführt werden, da es ansonsten zur sichtbaren photolytischen Zersetzung kommt, was mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen der gräulichen Feststoffe bestätigt wurde. Auch in THF sind die beiden Verbindungen nicht über einen längeren Zeitraum stabil.



Schema 3.38: Synthese von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** und $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** ausgehend von AgCl oder Ag(tfsi).

Eine alternative Synthese ging von Ag(tfsi) aus, wobei die Reaktion in analoger Weise durchgeführt wurde. Auch die Aufarbeitung erfolgte in Form eines Lösungsmittelwechsels zu *n*Hexan zur Abtrennung von Li(tfsi) und der Isolierung des jeweiligen Produkts aus dem Filtrat. Durch den Einsatz des alternativen Reagenzes konnte die Ausbeute gesteigert werden. Zunächst war das Ziel durch den Einsatz des besser löslichen Reagenzes auf THF als Lösungsmittel verzichten zu können. Jedoch wurde bei der Umsetzung von **45** bzw. **46** mit Ag(tfsi) in *n*Hexan lediglich ein ausgefallener, grauer Feststoff beobachtet, wobei im Filtrat keine Komplexspezies vorlagen.

Beide Verbindungen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Einkristalle von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** für die Kristallstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von *n*Hexan bei Raumtemperatur erhalten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** wurden zwei Signale mit gleichem Integralverhältnis beobachtet, was auf die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden *tert*-Butylgruppen eines Ligandensystems hindeutet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** zeigte zwei Signale in Form von Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 1.40$ bzw. $\delta_{\text{H}} = 3.46$ ppm mit dem erwartungsgemäßen Verhältnis von 9:3.

Die EI-massenspektrometrische Untersuchung von $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** belegte das Vorliegen der tetranuklearen Struktur, da das Fragment $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_3]$ bei $769.9308\text{ } m/z$ mit einer relativen Intensität von 0.5% hochaufgelöst detektiert wurde. Zudem wurde das dinukleare Fragment $[\text{Ag}_2(\text{mbt})_2]$ bei $442.0170\text{ } m/z$ mit einer relativen Intensität von 0.3% beobachtet. Hingegen konnte das Vorliegen der tetranuklearen Struktur von **85** nicht bestätigt werden, da lediglich das Fragment $[\text{Ag}_2(\text{dbt})]$ bei $369.9608\text{ } m/z$ mit einer relativen Intensität von unter 1% detektiert wurde. In beiden Fällen konnte der Moleküllionenpeak nicht beobachtet werden, was sich auf die hohe Instabilität der tetranuklearen Strukturen unter EI-Bedingungen erklären lässt.

Die Verbindung $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** kristallisierte in Form farbloser Blöcke im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.39 gezeigt.

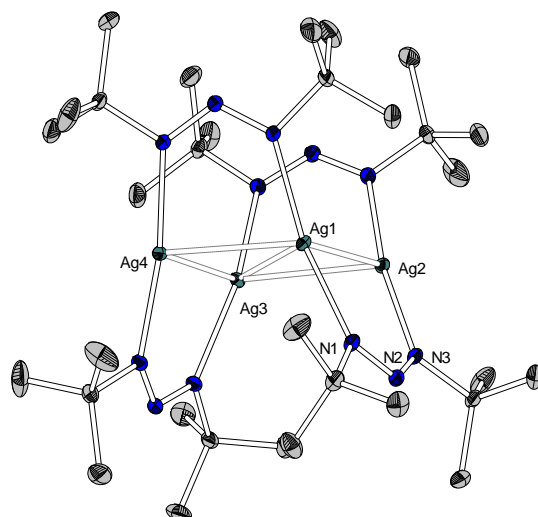


Abbildung 3.39: Molekülstruktur von **85** im Festkörper. Wasserstoffatome und ausgewählte Atombeschriftungen sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Ag1-Ag2: 2.2916(6), Ag1-Ag3: 3.0241(3), Ag2-Ag3: 2.9211(6), Ag1-N1: 2.1454(12), Ag2-N3: 2.0967(11), N1-N2: 1.2849(14), N2-N3: 1.2849(14), N1-N2-N3: 119.7(1), Ag1-Ag2-Ag3: 62.398(11), Ag2-Ag1-Ag4: 117.76(2), Ag1-Ag2-Ag3-Ag4: 1.75(2), Ag1-N1-N2-N3: 5.7(2), Ag2-N3-N2-N1: 1.1(2).

Das zentrale Strukturmotiv bildet eine nahezu planare Ag_4 -Raute mit zwei unterschiedlichen Winkeln von etwa 60 bzw. 120°, wobei der viergliedrige Ring von vier Triazenido-Liganden überkappt ist. Alle vier Liganden nehmen somit eine abwechselnde Brückenfunktion ober- bzw. unterhalb ein, wodurch sich zudem nahezu planare fünfgliedrige Ag_2N_3 -Ringe mit Diederwinkeln bis ungefähr 5° ausbilden. Die Koordination jedes Silberatoms lässt sich als annähernd linear durch zwei Stickstoffatome unterschiedlicher Liganden beschreiben, wobei die Bindungslängen nahezu gleich lang sind. Die Bindungslängen von Ag1-Ag3 und Ag2-Ag3 deuten auf lediglich schwach bindende Metall-Metall-Wechselwirkungen hin. Das Ligandenrückgrat ist um etwa 120° aufgespannt und liegt somit im literaturbekannten Bereich.^[348,349] Die Abschirmung der Liganden nach außen führt dazu, dass keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ -Einheiten beobachtet werden, während in der Literatur bei der dinukleare Struktur von $[\text{Ag}_2((p\text{-OMe-Ph})_2\text{N}_3)_2]$ intermolekulare Interaktionen durch die Stapelung der insgesamt nahezu planaren Moleküle beobachtet wurden.^[348] Die Bindungslängen innerhalb des Ligandenrückgrats weisen keine signifikanten Unterschiede auf, was in dieser Art bereits in der Literatur beobachtet wurde.^[271,348,349]

Die beiden Verbindungen $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** und $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** wurden mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, wobei die entsprechenden Kurven in Abbildung 3.40 gezeigt und die Ergebnisse in Tabelle 3.16 gegenübergestellt sind.

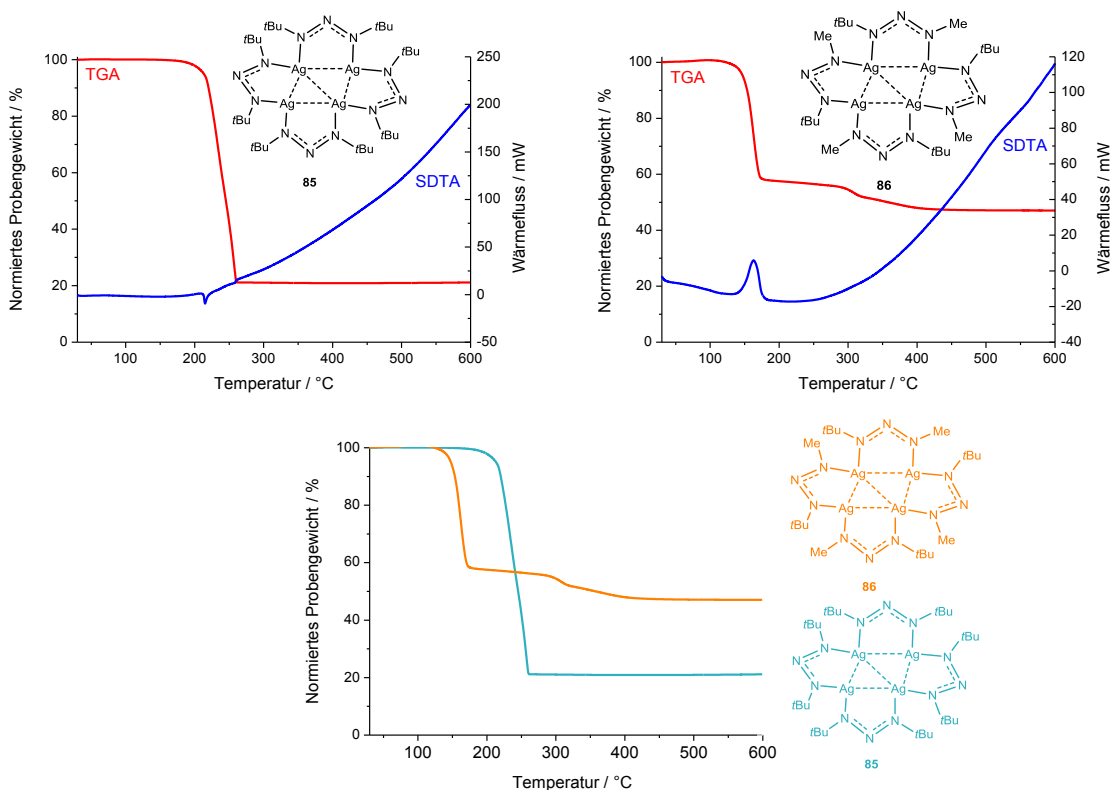


Abbildung 3.40: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** (oben, links) und $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** (oben, rechts) sowie direkter Vergleich der beiden TGA-Kurven (unten) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Die Verbindung $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** zeigte einen einstufigen Abbau mit einem prozentualen Gesamtmasseabbau von fast 80%, während sich $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** in einem zweistufigen, un stetigen Prozess zersetzt und nach 600 °C lediglich zu ungefähr 50% abgebaut war. Keine der beiden Verbindungen weist eine Schmelztemperatur auf. Die Zersetzungstemperatur von **85** liegt mit etwa 212 °C deutlich höher als die von $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86**. Zudem weist **85** einen Zersetzungsprozess auf, welcher lediglich über einen kurzen Temperaturbereich verläuft. Die maximale Abbaugeschwindigkeit zeigte sich dementsprechend bei ungefähr 260 °C. **86** zersetzte sich über einen sehr viel weiteren Temperaturbereich. Es wurden zwei maximale Abbaugeschwindigkeiten bei etwa 160 °C und etwa 310 °C bestimmt werden.

Tabelle 3.16: Ergebnisse der TGA und SDTA von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** und $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86**.

	$[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ 85	$[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ 86
3%-Abbau / °C	205.4	143.3
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	256.6	162.5, 308.6
Gesamtmasseabbau / %	78.7	53.1
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	212.5	147.2

Aus beiden TGA-Tiegeln konnte nach der Messung ein silbergrauer Rückstand isoliert werden, welcher mittels RPD untersucht wurde. In beiden Fällen konnte elementares Silber ohne Fremdsignale beobachtet werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm wurde zur Identifizierung mit Literaturdaten^[352] verglichen und ist für den Rückstand von **86** in Abbildung 3.41 gezeigt.

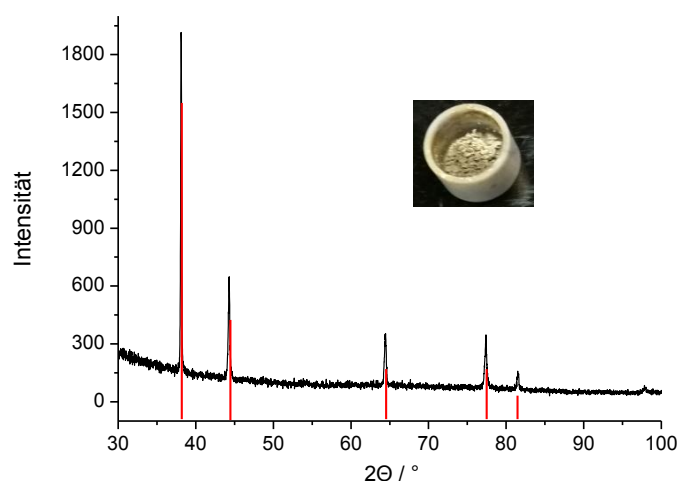


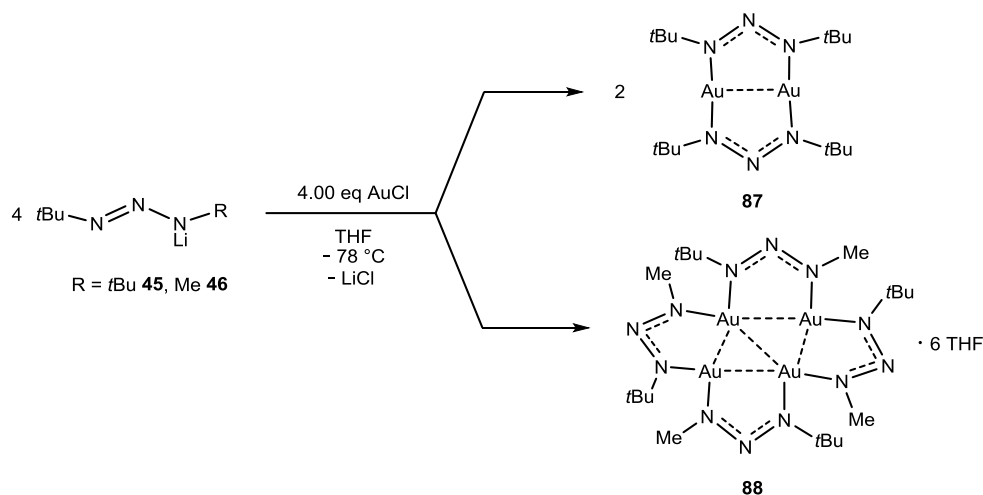
Abbildung 3.41: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands aus der thermogravimetrischen Analyse von $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86** mit Literaturvergleich mit elementarem Silber (kubisch, Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) (rot) sowie eine Fotografie des Tiegels mit entsprechendem Rückstand (oben, rechts).^[352]

3.9.3 Beschreibung der Triazenido-Verbindungen des Golds

Gold(I)-Triazenido-Verbindungen wurden in der Literatur nicht derart ausführlich untersucht wie die entsprechenden Kupfer(I)- oder Silber(I)-Verbindungen. In dem einleitenden Abschnitt dieses Kapitels wurden die literaturbekannten Beispiele aufgeführt.^[271,275] Im Interesse stand die Synthese flüchtiger Gold(I)-Verbindungen auf Basis der beiden *N,N'*-dialkylierten Triazenido-Liganden und die Untersuchungen der Komplexe auf ihr Potential als Präkursoren für die Gasphasenabscheidung. In der Literatur wurde es als schwierig herausgestellt flüchtige und zugleich thermisch stabile Präkursoren zu entwickeln.

Die Synthesen wurden ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** und AuCl über die Route der Salzeliminierung durchgeführt. Zunächst führte der Einsatz von unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise *n*-Hexan oder Toluol auch bei tiefen Temperaturen jeweils zum Ausfallen eines dunkelgrauen oder schwarzen Feststoffs. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten lediglich eine Vielzahl überlagernder Signale, was für unselektive und somit nicht erfolgreiche Reaktionen sprach. Dies lässt sich durch die Reduktion von Gold(I) in einer nicht durch koordinative Lösungsmittel stabilisierte Gold(I)-Verbindung in Kombination mit reduzierend wirkenden Liganden zurückführen.

Hingegen konnte durch den Einsatz von THF als Lösungsmittel und Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine selektive Reaktion beobachtet werden (Schema 3.39).



Schema 3.39: Umsetzung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit AuCl in THF.

Sowohl $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87** als auch $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** wurden in Form gelber Feststoffe erhalten. In beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte konnte koordinierendes THF beobachtet werden. Beide Feststoffe wurden im Feinvakuum bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und erneut mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass **87** lösungsmittelfrei erhalten und im Feinvakuum sublimiert werden konnte, während Verbindung **88** mit sechs koordinierenden THF-Molekülen vorlag. Zudem konnte Verbindung **88** nicht quantitativ sublimiert werden, da sich das THF-Addukt beim Versuch der Sublimation zersetzte. So konnte lediglich ein geringer prozentualer Anteil lösungsmittelfrei erhalten werden. In Abbildung 3.42 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **87**, dem THF-Addukt von **88** und das Spektrum des lösungsmittelfreien **88** gezeigt.

Die Spektren von $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87** und $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** zeigten in Lösung Signale verschiedener Isomere, wie es bereits anhand des tetranuklearen $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84** beobachtet wurde (Kapitel 3.9.1). Im Fall des Kupfer(I)-Triazenido-Komplexes **84** konnte aufgrund der hohen Stabilität der tetranuklearen Struktur durch Zugabe von THF keine Veränderung beobachtet werden. Jedoch zeigte sich anhand des Spektrums des THF-Addukts von $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** (Abbildung 3.42, mittig), dass sich THF in die Struktur einlagern kann, wenn es bei der Synthese eingesetzt wird. Demnach wird eine Symmetrieerhöhung beobachtet oder ein dynamischer Austausch gewährleistet, was sich durch die Singulett für die funktionellen Gruppen des Ligandenrückgrats bemerkbar macht.

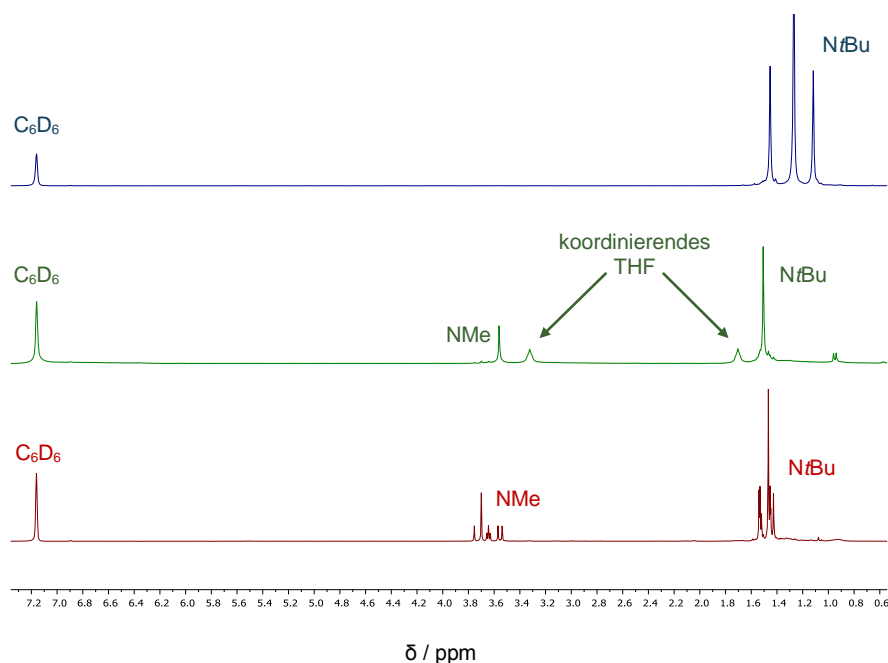


Abbildung 3.42: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren vom sublimierten $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87** (oben, blau), dem THF-Addukt von $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** (mittig, grün) und dem sublimierten $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** (unten, rot), jeweils aufgenommen in Benzol- d_6 bei 300 K und 300 MHz.

Die Verbindung **87** wurde als dinuklearer Komplex formuliert, da im entsprechenden EI-Massenspektrum kein Fragment oberhalb des in Hochauflösung detektierten Fragments $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ mit $706.2324\ m/z$ mit einer relativen Intensität von knapp 26% beobachtet wurde. Der Basispeak konnte der *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden. Hingegen konnte im Fall von **88** das Fragment des tetranuklearen $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ hochaufgelöst mit $1244.2793\ m/z$ mit einer relativen Intensität unter 1% detektiert werden, was starke intramolekulare Gold(I)-Gold(I)-Wechselwirkungen belegt.

Einkristalle von **87** oder **88** wurden weder durch Sublimation noch aus Lösung von *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen erhalten. Jedoch liegt es nahe, dass beide Komplexe analog zu den bereits diskutierten Kupfer(I)- und Silber(I)-Triazenido-Verbindungen (Kapitel 3.9.1/3.9.2) sowie den literaturbekannten Gold-Triazenido-Verbindungen als dinuklearer bzw. tetranuklearer Komplex mit verbrückenden Triazenido-Liganden vorliegen.^[348,349]

Thermogravimetrische Analysen wurden von **87**, **88** und dem THF-Addukt von **88** durchgeführt (Abbildung 3.43). Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 3.17 gegenübergestellt.

Tabelle 3.17: Ergebnisse der TGA und SDTA $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87**, $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4] \cdot 6\text{THF}$, $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88**.

	$[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ 87	$[\text{Au}_4(\text{mbt})_4] \cdot 6\text{THF}$	$[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ 88
3%-Abbau / °C	121.8	178.8	144.6
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	221.4	218.8, 403,0	227.5, 562.3
Gesamtmasseabbau / %	62.0	55.2	27.8
$T_{\text{D(Onset)}}$ / °C	212.6	186.8, 208.2, 339.0	212.1

Der Gold-Komplex **87** zersetzt sich in einem einstufigen Prozess mit einem Gesamtmasseabbau von 62%. Der Zersetzungsprozess verläuft in einem sehr engen Temperaturbereich, wobei der Prozess bei etwa 212 °C einsetzt und die maximale Abbaugeschwindigkeit bei ungefähr 221 °C erreicht ist. Eine Schmelztemperatur von Verbindung **87** wurde nicht beobachtet. Auch die beiden Verbindungen $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4] \cdot 6\text{THF}$ und $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** weisen keine Schmelztemperaturen auf. Zudem zersetzen sich diese beiden Komplexe in einem komplexeren, zwei-stufigen Abbau mit mehreren ineinander übergehenden Prozessen, welche jeweils in einem weiten Temperaturbereich liegen.

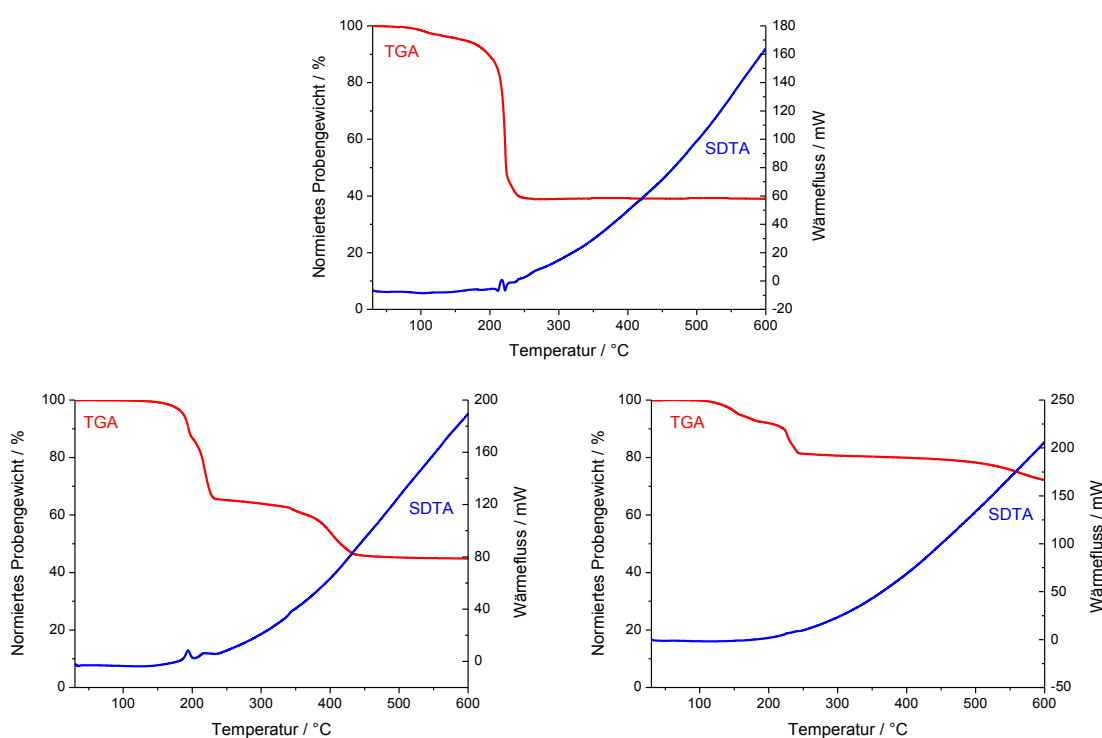


Abbildung 3.43: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87** (oben), $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4] \cdot 6\text{THF}$ (unten, links), $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ **88** (unten, rechts) (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Der Rückstand aus der TGA von **87** konnte isoliert und mittels RPD untersucht werden. Dabei konnte elementares Gold als einzige mikrokristalline Phase durch einen Literaturvergleich nachgewiesen werden (Abbildung 3.44).

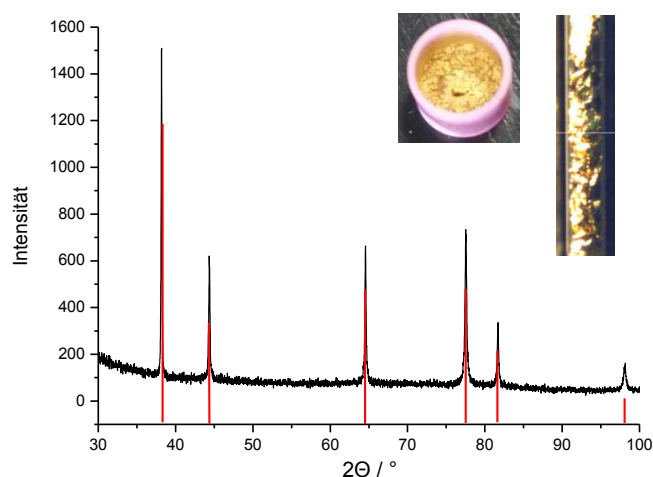
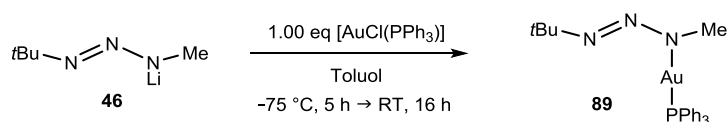


Abbildung 3.44: Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands aus der thermogravimetrischen Analyse von $[Au_2(dbt)_2]$ **87** mit Literaturvergleich einer Modifikation (kubisches System, Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) elementaren Golds (rot) sowie Fotografien des Tiegels bzw. der Kapillare für die RPD-Messung mit entsprechendem Rückstand (oben, rechts).

Im Fall des Golds zeigte sich, dass der eingesetzte Di-*tert*-Butyltriazenido-Ligand das Zentralatom besser stabilisiert und zudem zu einem definierteren Zersetzungsprozess in den thermogravimetrischen Untersuchungen unter Abscheidung von elementarem Gold führt. Hingegen zeigte sich bei dem Einsatz des weniger sterisch anspruchsvollen Methyl-*tert*-butyltriazenido-Liganden, dass dieser das Goldatom mit dem großen Ionenradius nicht ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle stabilisieren kann. Daraus resultiert, dass der Komplex nicht lösungsmittelfrei vorliegt ohne sich zu zersetzen. Zudem konnte in den thermogravimetrischen Analysen lediglich ineinander übergehende, komplexe Zersetzungsprozesse beobachtet werden.

Zur Untersuchung, ob eine mononukleare Verbindung realisierbar ist, wurde zur Darstellung eines heteroleptischen Gold(I)-Triazenido-Komplexes der alternative Präkursor $[AuCl(PPh_3)]$ eingesetzt (Schema 3.40). Die Synthese erfolgte derart, dass $[AuCl(PPh_3)]$ in Toluol bei -75 °C vorgelegt und mit einer Lösung von $[Li(mbt)]$ **45** tropfenweise versetzt wurde.



Schema 3.40: Synthese der heteroleptischen Gold(I)-Verbindung **89**.

Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurde eine farblose Suspension erhalten. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde der Reaktionsfortschritt kontrolliert, wobei ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = 27.3$ ppm zu beobachten war. Dieses ist im Vergleich zum Edukt, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = -5.5$ ppm zu beobachten ist, tieffeldverschoben. Aufgrund dessen lässt sich auf eine Komplexierung schließen, da die Verschiebung des Signals auf eine Entschirmung des Phosphoratoms deutet. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Filtration aufgearbeitet und das gewünschte Produkt wurde als farbloser Feststoff aus dem Filtrat isoliert. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

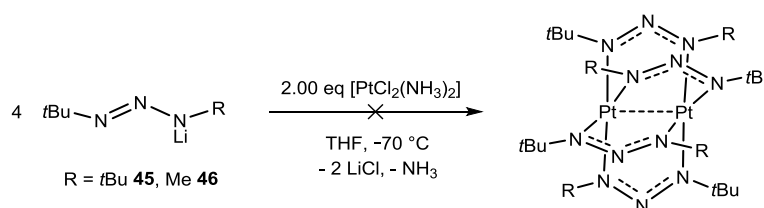
Im EI-Massenspektrum konnte lediglich der hochaufgelöste Basispeak dem Fragment $[\text{PPh}_3]$ bei 262.1146 m/z zugeordnet werden.

Bei dem Versuch der Sublimation konnte bei 80 °C das Abscheiden eines farblosen Feststoffs beobachtet werden, welcher sich anhand einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung als freies PPh_3 erwies. Eine elementaranalytische Untersuchung deutete auf eine Zersetzung des Rückstands hin.

3.10 Triazenido-Verbindungen des Platins, des Quecksilbers und des Cers

3.10.1 Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Es wurde untersucht, ob es ausgehend von den beiden Lithium-Triazenido-Verbindungen **45** und **46** möglich ist homoleptische Platin-Komplexe ausgehend von *cis*-Platin zu generieren (Schema 3.41).



Schema 3.41: Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit *cis*-Platin ($\text{R} = \text{tBu}, \text{Me}$).

Die Umsetzungen erfolgten ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** jeweils in THF bei tiefen Temperaturen von -70 °C. Dabei wurde jeweils ein Äquivalent *cis*-Platin in THF vorgelegt und tropfenweise mit zwei Äquivalenten in THF gelösten **45** bzw. **46** versetzt.

Bei der Reaktion von [Li(mbt)] **46** wurde eine farblose Suspension erhalten, welche zunächst von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wurde. Bereits das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands zeigte eine unselektive Reaktion. Zudem war es nicht möglich durch Extraktion mit *n*-Hexan oder Sublimation das gewünschte Produkt [Pt₂(mbt)₄] zu isolieren. Das EI-Massenspektrum des Rückstands zeigte keinen Hinweis auf das Vorhandensein der gewünschten Spezies.

Bei der Umsetzung von [Li(dbt)] **45** mit *cis*-Platin wurde zunächst beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur ein Farbumschlag von farblos über gelb nach braun beobachtet. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt wurden zeigte die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zwar ein Hauptprodukt anhand eines intensitätsstarken Signals im aliphatischen Bereich, jedoch konnten auch eine Vielzahl weiterer Signale beobachtet werden, was auf eine starke Verunreinigung deutete. Durch die Extraktion mit *n*-Hexan konnte ein schwach gelber Feststoff erhalten werden, welcher bei 80 °C im dynamischen Feinvakuum sublimierte. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 1.36$ ppm, was zunächst auf das Vorliegen des gewünschten [Pt₂(dbt)₄] deutete.

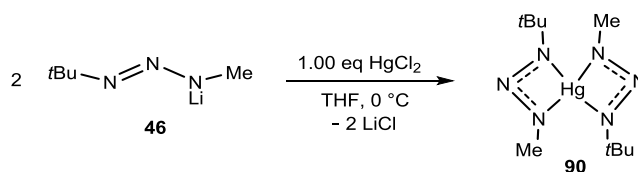
Im EI-Massenspektrum konnte jedoch kein Hinweis auf die Zusammensetzung der isolierten Verbindung gefunden werden. Durch die Elementaranalyse⁴² wurde das Vorliegen des Produkts ausgeschlossen, da Werte mit Abweichungen bis zu 20% beobachtet wurden.

Nach einer gezielten Zersetzung wurde ein schwarzer Rückstand erhalten, welcher mittels RPD untersucht wurde. Dabei zeigte sich eine Vielzahl von Signalen, welche nicht zugeordnet werden konnten. Elementares Platin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Aufgrund dessen gilt *cis*-Platin nicht als geeignetes Reagenz zur Darstellung homoleptischer Platin-Triazenido-Verbindungen.

3.10.2 Beschreibung der Verbindung [Hg(mbt)₂] **90**

Die Reaktion von einem Äquivalent HgCl₂ mit zwei Äquivalenten [Li(mbt)] **46** in THF bei 0 °C führt mit einer Ausbeute von 91% zu der Verbindung [Hg(mbt)₂] **90**, welche als farblose, viskose Flüssigkeit vorliegt. Wird die Reaktion jedoch in Toluol durchgeführt, wird keine selektive Synthese beobachtet, was auf die schlechte Löslichkeit von HgCl₂ und die daher benötigten höheren Reaktionstemperaturen zurückzuführen ist.

⁴² Ergebnisse der Elementaranalytik: gef./ber.: C (58.84/37.86), H (10.74/7.15), N (23.03/16.56), Angaben in %.



Schema 3.42: Synthese von $[\text{Hg}(\text{mbt})_2]$ **90**.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich erwartungsgemäß zwei, im ^{13}C -NMR-Spektrum drei Signale beobachten. Zudem wurde die Verbindung **90** mittels IR-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Die Messung eines EI-Massenspektrums und die elementaranalytische Untersuchung wurden aufgrund des großen Toxizitätspotentials der flüssigen Quecksilber-Verbindung nicht durchgeführt.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte einen zweistufigen Abbau, wobei der Masseabbau der ersten Stufe bei 74% und der Gesamtmasseabbau bei 100% lagen. Die erste Stufe ist somit größer als der stöchiometrische Abbau von **90** zu elementarem Quecksilber⁴³, was sich auf die gute Verdampfbarkeit von **90** zurückführen lässt. Die maximale Abbaugeschwindigkeit der ersten Stufe bei 162 °C konnte anhand eines Signals mit stark exothermem Wärmefluss dem Zersetzungsprozess von **90** zugeordnet werden. Die zweite Stufe wurde auf das Verdampfen von elementarem Quecksilber zurückgeführt, wobei die maximale Abbaugeschwindigkeit bei 358 °C liegt und somit mit der Siedetemperatur von elementarem Quecksilber übereinstimmt. Die Frage, ob die Triazenido-Liganden chelatisierend oder monodentat an das Zentralatom koordinieren, konnte nicht mithilfe einer Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. In der Literatur wurde sowohl von Verbindungen mit chelatisierenden Triazenido-(oxid)-Liganden^[353–355] berichtet, wobei das Quecksilberatom eine verzerrt quadratisch-planare Koordination mit Koordinationszahl vier aufweist. Zudem wurden auch Verbindungen mit monodentaten Triazenido-Liganden formuliert.^[356]

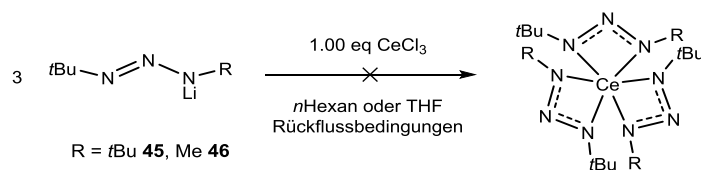
Es wurden auch Verbindungen des Typs $[\text{HgL}_2(\text{OR})_2]$ ^[357] mit einer Koordinationszahl von sechs am Zentralatom aufgrund von zwei chelatisierenden Triazenido-Liganden diskutiert. Dieses Strukturmotiv lässt sich bei $[\text{Hg}(\text{mbt})_2]$ **90** ausschließen, da in den NMR-Spektren kein koordinierendes THF beobachtet wurde. In der Literatur wurden zudem dinuklearen Quecksilber-Iridium- oder -Rhodium-Verbindungen^[358–360] mit chelatisierenden oder verbrückenden Triazenido-Liganden beschrieben. Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs des Liganden könnte im Fall des $[\text{Hg}(\text{mbt})_2]$ **90** von einem Komplex mit zwei chelatisierenden Liganden mit einer verzerrt quadratisch planaren Koordination am Zentralatom ausgegangen werden.

⁴³ $M(\text{Hg})/M(\mathbf{90}) = 200.59/428.93$ (beides angegeben in g/mol) $\cdot 100 = 47\%$.

3.10.3 Triazenido-Verbindungen des Cers

Aufgrund verschiedenster Anwendungen von abgeschiedenem CeO_2 bzw. Cer-dotierten Schichten,^[361–363] beispielsweise als Abgas-Katalysatoren für die Dieselrußverbrennung oder als multifunktionale Diffusionsvermittler in LCDs,^[364,365] steigt das Interesse an flüchtigen Cer-Verbindungen zum Einsatz in ALD- oder MOCVD-Verfahren.^[366] Als potentielle Präkursoren gelten beispielsweise flüchtige Cer-Alkoxy-Verbindungen oder Cer- β -Diketonato-Komplexe.^[367–369] Der synthetische Zugang zu mononuklearen, kovalenten und niedrigmolekularen Cer(III)-Verbindungen wurde in der Literatur als problematisch heraus gestellt. Auch die Chemie des Cer(IV), welches als Lanthanoid in der Oxidationsstufe +4 stabile Koordinationsverbindungen bilden kann, gilt als große Herausforderung. Dies lässt sich durch die hohe Reduktionsneigung von Cer(IV)-Verbindungen begründen.^[370]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, thermisch stabile und flüchtige, homoleptische Cer(III)-Triazenido-Komplexe über die Route der Salzeliminierung zu synthetisieren.



Schema 3.43: Untersuchte Umsetzungen von **45** und **46** mit CeCl_3 (R = tBu, Me).

Bei den untersuchten Salzeliminierungen, ausgehend von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** und CeCl_3 , konnte in *n*Hexan auch bei langen Reaktionszeiten und Rückflussbedingungen kein Umsatz beobachtet werden. Hingegen zeigte sich bei dem Einsatz von THF als Lösungsmittel bei 50 °C und nach einer Reaktionszeit von drei Stunden ein Farbwechsel.

Im Fall der Umsetzung von **45** entstand ein leuchtend oranges, bei **46** ein dunkelrotes Reaktionsgemisch. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen des jeweiligen Rückstands in *n*Hexan wurde ausgefallenes LiCl abgetrennt. Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde bei 0 °C durchgeführt, wobei jedoch bereits eine sichtbare Zersetzung der Spezies durch einen Farbwechsel beobachtet wurde.

In beiden Fällen wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum paramagnetische Spezies beobachtet, jedoch zeigten sich mehrere überlagernde Signalsätze, wodurch eine Zersetzung bestätigt wurde. Im EI-Massenspektrum konnte der Molekülionenpeak von $[\text{Ce}(\text{dbt})_3]$ in Hochauflösung bei 608.3566 m/z mit einer relativen Intensität von 7% detektiert werden. Es zeigten sich jedoch auch verschiedenste Fragmente, welche nicht zugeordnet werden konnten.

Die Werte der Elementaranalyse beider isolierten Feststoffe wichen vom jeweiligen Zielprodukt zwischen 3 und 9% ab. Aus den Rückständen konnte im Hochvakuum keine flüchtige Verbindung sublimiert werden. Die nicht erfolgreiche Synthese lässt sich auf die hohe Instabilität einer niedermolekularen Cer(III)-Verbindung zurückführen. Zudem weisen die beiden untersuchten Triazenido-Liganden keinen derart großen sterischen Anspruch auf, dass dem Cer(III)-Zentralatom, mit seinem vergleichsweise großen Ionenradius, die Koordinationszahl sechs genügt. Im Rahmen der Dissertation von SCHUMANN stellte sich heraus, dass eine homoleptische, flüchtige Cer(III)-Verbindung $[\text{Ce}(\text{bdmg})_3]^{44}$ mit der Koordinationszahl von acht am Zentralatom stabil ist. Diese kann durch die zusätzlichen Dimethylaminoeinheiten im Ligandenrückgrat realisiert werden und belegt die benötigten höheren Koordinationszahlen, welche die beiden *N,N'*-dialkylierten Triazenido-Liganden nicht realisieren können.^[371]

3.12 Zusammenfassung

Im Fokus dieses Kapitels standen Komplexe auf Basis der beiden monoanionischen *N,N'*-Di-*tert*-butyl- und *N,N'*-Methyl-*tert*-butyltriazenido-Liganden. Die für die Salzmetathesereaktionen geeigneten Lithium-Verbindungen $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** konnten über eine einstufige Syntheseroute ausgehend von *tert*-Butylazid und *tert*-Butyllithium bzw. Methyllithium dargestellt werden. Durch wässrige Aufarbeitung des ersteren Reaktionsgemischs wurde das protonierte *N,N'*-dialkyltriazen $\text{H}(\text{dbt})$ **43** synthetisiert, durch welches vor allem im Fall der Triel-Verbindungen die Methan-, Amin- und Wasserstoffeliminierung realisiert werden konnten. Zudem war es möglich, über die Route der Salzeliminierung Antimon- und Bismut-Verbindungen zu synthetisieren. Bei den Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ **46** mit allen Elementchloriden der Gruppe 13, 14 und 15 zeigte sich, dass meistens **46** zu besseren Ausbeuten führt. Bei der Darstellung der temperaturempfindlichen, homoleptischen Verbindungen des Antimons und Bismuts auf Basis des *N,N'*-Di-*tert*-butyl-triazenido-Liganden musste eine exakte Temperaturkontrolle gewährleistet werden.

Darüber hinaus war es möglich eine Vielzahl an strategisch-technisch wichtigen Übergangsmetallen zu komplexieren, wobei der Fokus auf Cobalt, Ruthenium und die Münzmetalle gelegt wurde.

⁴⁴ Die Abkürzung *bdmg* beschreibt den monoanionischen Liganden *N,N'*-Bis(dimethylamino)-*N''*-dimethylaminoguanidinat, welcher Bestandteil des zweiten Kapitels ist.

Insgesamt waren die untersuchten Verbindungen flüchtig. Im Fall des Rutheniums war es möglich flüssige Ruthenium-Hydrido-Komplexe zu generieren, welche sich als potentielle Präkursoren für die technische Abscheidung von elementarem Ruthenium bei Temperaturen unter 200 °C herausstellten.

Bei den Umsetzungen von [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** mit Kupfer(I)-, Silber(I)- und Gold(I)-chlorid zeigte sich, dass die beiden Triazenido-Liganden aufgrund ihrer sehr kurzen Spannweite in der Lage sind als Brücken-Ligand kurze Metall-Metall-Abstände zu erzwingen. So wurden sowohl dinukleare als auch tetranukleare Strukturen beobachtet, bei denen Metall-Metall-Wechselwirkungen stabilisiert wurden. Bei einem Vergleich der beiden Liganden zeigte sich, dass durch die Verringerung des sterischen Anspruchs im Fall des methyl-*tert*-butylsubstituierten Liganden vorwiegend höhernukleare Komplexe generiert wurden. Beispielsweise bildet Kupfer auf Basis von Di-*tert*-butyltriazen eine dinukleare, auf Basis von Methyl-*tert*-butyltriazen eine tetranukleare Spezies.

Zur Untersuchung des Potentials für den Einsatz in MOCVD-Prozessen der synthetisierten Triazenido-Verbindungen wurden diese mithilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen charakterisiert. Dabei konnten in vielen Fällen die elementaren Metalle als Zersetzungsprodukt nachgewiesen werden. Bei den Komplexen mit Elementen der Gruppen 13, 14 und 15 war es in vielen Fällen aufgrund der hohen Flüchtigkeit der jeweiligen Verbindung nicht möglich einen Rückstand zu untersuchen. Generell zeigen beide N,N'-dialkylsubstituierten Triazenido-Liganden großes Potential, flüchtige Haupt- und Nebengruppen-Verbindungen für eine potentielle Anwendung in CVD-Prozessen bereit zu stellen.

4 WOLFRAM(VI)-OXO-ALKOXIDE UND WOLFRAM(VI)-IMIDO-AMIDE

In diesem Kapitel werden Wolfram(VI)-oxo-alkoxide und Wolfram(VI)-imido-amide beschrieben, welche bereits in Gasphasenabscheidungsprozessen zur Deposition von Wolfram(VI)-oxid oder Wolfram(VI)-nitrid eingesetzt werden. Im Fokus stand die Optimierung der Syntheserouten, auf welche in den entsprechenden Unterkapiteln näher eingegangen wird.

4.1 Elektrochromie

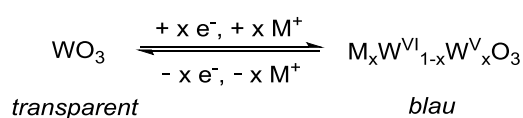
Elektrochromie bezeichnet im Allgemeinen die Fähigkeit einer chemischen Verbindung, ihre optischen Eigenschaften durch eine Redoxreaktion zu ändern. In der Regel wird dieser Effekt dazu verwendet, die Eigenschaften wie die Absorption von elektromagnetischer Strahlung und folglich die Lichttransmission von chemischen Verbindungen gezielt zu steuern.^[372–374]

Der erste Bericht über Elektrochromie erschien im Jahr 1953, als dieses Verhalten am Beispiel von WO_3 beobachtet wurde.^[375] Nachdem 1969 von einem innovativen elektrophotographischen System berichtet wurde,^[376] bei dem durch Anlegen einer Spannung eine Farbänderung erzeugt wurde, folgte ein großes anwendungsbezogenes Interesse an elektrochromen Materialien. Bei dem beobachteten Phänomen muss eine kritische Feldstärke überschritten werden, wobei sich die Extinktion in einem bestimmten Wellenlängenbereich proportional zur angelegten Feldstärke sowie zur Expositionsdauer verhält. Die bis zu diesem Zeitpunkt bekannten elektrochromen Materialien waren MoO_3 und WO_3 , wobei diese Oxide auch bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Änderung im Extinktionsverhalten unterliegen.^[374,376–379]

Die erste großtechnisch realisierte Anwendung ist der automatisch abblendende Autorückspiegel. Im Hinblick auf energieeffiziente Anwendungen stehen auch sog. intelligente Fenster, *smart windows*, für Gebäudefassaden im Fokus der Elektrochromieforschung.⁴⁵ Neben diesen Beispielen ist der Einsatz von elektrochromen Materialien in Displays, aufgrund der gewünschten, kontrastreichen Farbänderungen, eine technisch relevante Anwendung. Bei all diesen Anwendungsmöglichkeiten müssen diese Materialien verschiedenen Anforderungen genügen. Dazu zählen unter anderem, dass eine Vielzahl an schnell ineinander übergehende Schaltzyklen möglich ist, der Prozess vollständig reversibel abläuft und eine lange Lebensdauer erreicht wird.^[372,380–388]

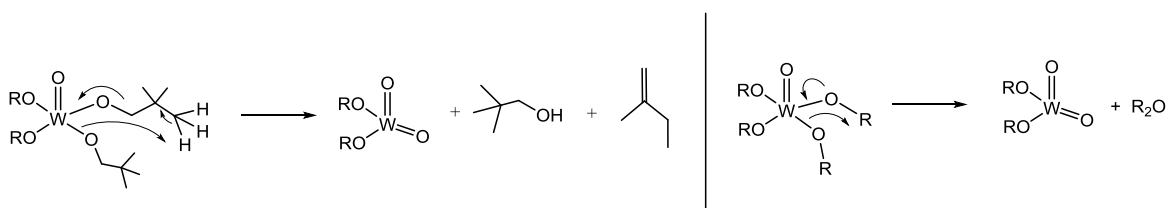
⁴⁵ Energieeffiziente Anwendungen betreffen die Senkung des Energieverbrauchs und die Einsparung von Ressourcen. Der Gesamtenergieverbrauch könnte dadurch gesenkt werden, dass sowohl das Heizen, als auch das Kühlen von Gebäuden durch den Einsatz von intelligenten Fenstern besser gesteuert werden kann.

Heutzutage sind viele elektrochrome Materialien bekannt, welche in organische,^[373] polymere^[381,389] und anorganische Verbindungen^[374,390] unterteilt und meist in Form dünner Schichten verwendet werden. Das klassische WO_3 ist jedoch seit der Entdeckung der Elektrochromie die wohl prominenteste Verbindung und färbt sich im Zuge des Redoxprozesses, welcher mit einer Interkalationsreaktion gekoppelt ist, von transparent zu blau (Schema 4.1).^[391,392] Die entstehende blaue Verbindung gehört zu der Verbindungsklasse der Wolframbronzen, bei welchen es sich um nicht-stöchiometrische Verbindungen mit Wolfram in den Oxidationsstufen +5 und +6 vorliegt.



Schema 4.1: WO_3 , welches sich im Zuge des Redoxprozesses, gekoppelt mit einer Interkalationsreaktion, von transparent zu blau verfärbt. M entspricht einem ladungsneutralisierenden Kation, in der Regel Li^+ , aber auch H^+ oder Na^+ .

Die Abscheidung von kristallinem und auch von amorphen WO_3 über das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung wurde mehrfach diskutiert, wobei verschiedene Präkursoren, wie beispielsweise WF_6 , WCl_6 , $[\text{W}(\text{CO})_6]$ oder $[\text{W}(\text{OEt})_x]$ (mit $x = 5, 6$), untersucht wurden.^[134-137] Darüber hinaus fanden in den letzten Jahren zunehmend Wolfram(VI)-oxo-alkoxide, insbesondere Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{O})(\text{OR})_4]$, Verwendung als Präkursoren für WO_3 .^[42,396,397] Diese weisen unter anderem den Vorteil auf, dass Nebenprodukte wie HF, HCl oder CO vermieden werden. Über den Einsatz von Wolfram(VI)-oxo-alkoxiden in CVD-Experimenten wurde vielfach berichtet, über die Bestimmung von Zersetzungsmechanismen vergleichsweise wenig.^[398-400] Beispielsweise postulierten BONSU *et al.* einen Zersetzungsmechanismus, bei welchem ein Alkoxid-Ligand als Base wirkt und unter Eliminierung eines Äquivalents des entsprechenden freien Alkohols und eines Olefins die Ausbildung einer weiteren Oxo-Einheit erfolgt (Schema 4.2, links).^[398] Auch die Eliminierung eines Äquivalents des entsprechenden Ethers wurde in der Literatur diskutiert (Schema 4.2, rechts).^[400]

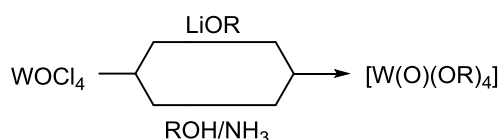


Schema 4.2: Zwei in der Literatur diskutierte Zersetzungsmechanismen von Wolfram(VI)-oxo-alkoxiden.^[398]

4.2 Synthese von Wolfram(VI)-oxo-alkoxiden des Typs $[W(O)(OR)_4]$

Das Ziel dieses Projekts war es, die beiden Wolfram(VI)-oxo-alkoxide $[W(O)(O*i*Pr)_4]$ (**91**) und $[W(O)(O*s*Bu)_4]$ (**92**) über eine alternative, industriell attraktive und kostengünstige Syntheseroute darzustellen. Vor allem die Vermeidung einer hohen Salzfracht, insbesondere das technologisch schwer beherrschbare Ausfällen von LiCl als Nebenprodukt, galt als Anforderung, wobei auch eine gute Ausbeute und eine hohe Reinheit im Fokus standen. Darüber hinaus sollten alternative Syntheserouten für die Verbindungen $[W(O)_2(OR)_2]$ und $[W(OR)_6]$ (mit $R = iPr, sBu$) erarbeitet werden, wobei die beiden Alkoxide mit $R = sBu$ bislang nicht literaturbekannt sind.

Die beiden populärsten synthetischen Zugänge zu Wolframalkoxiden des Typs $[W(O)(OR)_4]$ sind entweder die Umsetzung von $WOCl_4$ mit dem entsprechenden Lithiumalkoholat oder die Umsetzung mit dem freien Alkohol und Ammoniak (Schema 4.3).^[397,401]



Schema 4.3: Literaturbekannte Umsetzungen ausgehend von $WOCl_4$ mit einem Lithiumalkoholat^[402,403] oder dem entsprechenden freien Alkohol und Ammoniak.^[404]

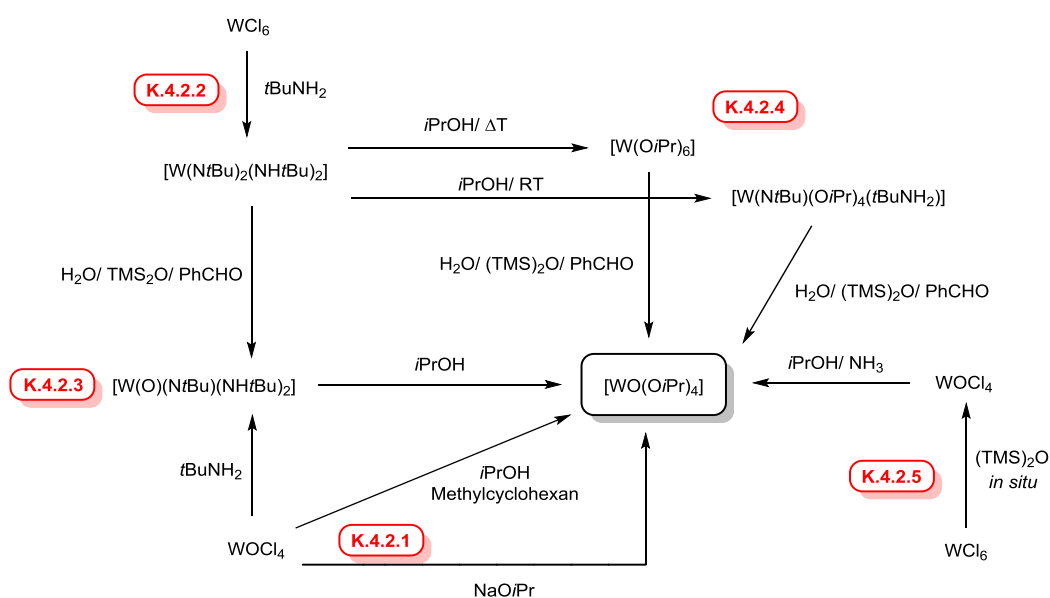
Die erste Syntheseroute wurde sowohl in Patenten als auch in Publikationen beschrieben, wobei das Lithiumalkoholat ausgehend von dem Alkohol und $nBuLi$ hergestellt werden kann.^[402,403] Diese Reaktionen sind nicht an ein bestimmtes Lösungsmittel gebunden und verlaufen in der Regel in guten Ausbeuten ($>70\%$). Die Nachteile der ersten Route sind vor allem die Bildung von vier Äquivalenten LiCl, welches als technologisch schwer abtrennbare Salzfracht anfällt sowie die mögliche Bildung von Lithium-Wolframaten als Nebenprodukt, falls nicht unter optimalen Reaktionsbedingungen gearbeitet wird.^[405,406]

Die zweite Route wurde für eine Vielzahl an Alkoxy-Resten beschrieben, wobei es sich stets um eine einstufige Synthese ausgehend von $WOCl_4$ und dem entsprechenden freien Alkohol handelte. Um selektiv die chloridfreien Verbindungen zu erhalten, musste gasförmiger Ammoniak eingeleitet werden. Bei den Synthesen entstehen große Mengen an NH_4Cl , wobei beschrieben wird, dass die Menge an Alkohol derart angepasst werden sollte, dass die gewünschten Zielprodukte nicht mit ausfallen. In einem Patent wurde die Anwendungsproblematik diskutiert, dass Wolfram(VI)-oxo-alkoxide mit NH_4Cl verunreinigt sind.^[404] Die Reaktion von $WOCl_4$ mit einem Alkohol ohne Einsatz von Ammoniak führte zu unselektiven Umsetzungen, wobei gemischtsubstituierte, chloridhaltige Verbindungen isoliert werden.^[401]

Neben diesen beiden Syntheserouten wurden auch die Reaktionen von WOCl_4 und dem entsprechenden Natriumalkoholat diskutiert.^[407] Als alternatives Edukt zur Darstellung von $[\text{W}(\text{OR})_6]$ (mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, i\text{Pr}$) wurde $[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ untersucht, welches mit den entsprechenden Alkoholen unter Bildung von freiem Dimethylamin reagiert.^[408] Neben dem Vorteil einer halogenfreien Synthese, ist jedoch von Nachteil, dass das Edukt wiederum ausgehend von WCl_6 und LiNMe_2 unter Bildung von Lithiumchlorid synthetisiert wird.^[409]

Das Zielprodukt $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) wurde von CLEGG *et al.* sowohl auf das Verhalten in Lösung und im Festkörper untersucht, wobei das Produkt ausgehend von WOCl_4 und dem freien Alkohol nicht sauber isoliert werden konnte. Auf Basis verschiedener Lösungsmittelstudien wurde diskutiert, ob Verbindung **91** als Monomer oder Dimer vorliegt und insbesondere bei monomeren Strukturen zwischen quadratisch pyramidalen und trigonal bipyramidalen Koordination unterschieden. In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer ein, während im Festkörper die dimere Form $[\{\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4\}_2]$ bewiesen wurde.^[410] Dabei weisen beide Wolframatome, welche über zwei OR-Gruppen verbrückt sind, eine Koordinationszahl von sechs und folglich eine oktaedrische Konformation auf. Der thermodynamische *trans*-Effekt sorgt vermutlich dafür, dass der schwächste Ligand (μ -OR) in *trans*-Position zum Oxo-Liganden steht, welcher somit eine äquatoriale Position einnimmt. Insgesamt bilden sich zwei kantenverknüpfte Oktaeder aus.

In Schema 4.4 ist eine Übersicht aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, Reaktionen bzw. Syntheserouten am Beispiel von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) gezeigt. Zur besseren Übersicht werden die beiden Zielprodukte jeweils als mononukleare Spezies formuliert.

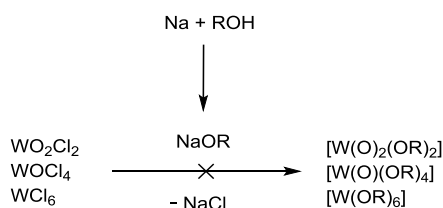


Schema 4.4: Übersicht untersuchter Reaktionspfade zur Synthese von $[\text{W}(\text{O})(\text{OR})_4]$ am Beispiel von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**). Einige Syntheserouten wurden in analoger Weise auch für $[\text{W}(\text{O})(\text{OsBu})_4]$ (**92**) durchgeführt, wobei in den entsprechenden Unterkapiteln (siehe rote Kästchen) explizit darauf hingewiesen wird.

4.2.1 Umsetzungen von $WOCl_4$ mit NaOR und ROH in Methylcyclohexan (mit $R = iPr, sBu$)

4.2.1.1 Umsetzungen von WO_2Cl_2 , $WOCl_4$ und WCl_6 mit NaOR (mit $R = iPr, sBu$)

Bei der Umsetzung von WO_2Cl_2 , $WOCl_4$ und WCl_6 mit den jeweiligen Natriumalkoholaten entstehen zwei, vier oder sechs Äquivalente NaCl als Nebenprodukt. Die Verwendung von NaOR ($R = iPr, sBu$) versprach jedoch zwei wesentliche Vorteile: zum einen kann das entsprechende Alkoholat ausgehend von elementarem Natrium und dem gewünschten Alkohol synthetisiert werden, was die Kosten im Vergleich zur Reaktion des jeweiligen Alkohols und $nBuLi$ verringert. Zum Anderen ist aufgrund des weniger LEWIS-aciden Charakters von Natrium-, im Vergleich zu Lithium-Ionen, die Bildung von löslichen Wolframaten als Nebenprodukte unwahrscheinlicher. Von entsprechenden Lithium-Wolfram-Assoziaten, beispielsweise von $[Li_2(WO)_2(OMe)_{10} \cdot MeOH]$, wurde bereits in der Literatur berichtet.^[405,406] Der Einsatz von NaOR zur Synthese von Verbindungen des Typs $[W(O)(OR)_4]$ wurde für kurz-kettige Alkyl-Reste bereits beschrieben.^[407]



Schema 4.5: Synthese der Natriumalkoholate NaOR (mit $R = iPr, sBu$) sowie die untersuchten, nicht stöchiometrisch abgebildeten, Umsetzungen mit WO_2Cl_2 , $WOCl_4$ und WCl_6 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Bei der Synthese der beiden Natriumalkoholate wurde elementares Natrium bei 0 °C in $iPrOH$ bzw. $sBuOH$ unter Gasentwicklung umgesetzt und durch Eindampfen der Reaktionslösungen im Feinvakuum wurde $NaOiPr$ bzw. $NaOsBu$ mit einer Ausbeute von 89% bzw. 85% erhalten. Die Option, das Alkoholat im entsprechenden Alkohol als Stammlösung einzusetzen, war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich, da auch mit niedrigen Konzentrationen lediglich Suspensionen vorlagen.

Die Reaktionen von WO_2Cl_2 , $WOCl_4$ und WCl_6 mit $NaOiPr$ bzw. $NaOsBu$ wurden jeweils in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen (1:2, 1:4 bzw. 1:6), in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

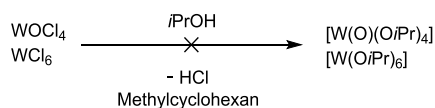
In allen Experimenten, sowohl in Lösungsmittelgemischen aus THF und Toluol bei Raumtemperatur, als auch in Gemischen von $iPrOH$ bzw. $sBuOH$ und Et_2O bei 0 °C, wurde ein Farbverlauf nach dunkelblau oder dunkelbraun beobachtet.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen aller isolierten Feststoffe bzw. Öle wurde eine Vielzahl überlagernder Signale beobachtet, wodurch auf sehr unselektive Reaktion geschlossen werden konnte. In keinem Experiment konnte ein Hinweis auf die Bildung der gewünschten Wolfram(VI)-oxo-alkoxide beobachtet werden. Die Reaktionen führten in einigen Fällen trotz des stöchiometrischen Einsatzes der Reagenzien zur Zurückgewinnung des Natriumalkoholats, meist aber zu Produktgemischen.

Die Experimente zeigen, dass aufgrund des höheren ionischen Charakters des Natriums die Reagenzien NaOR nicht nur bessere Nukleophile sondern auch bessere Reduktionsmittel darstellen. Die jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die Farbe der jeweiligen Reaktionsgemische deuten darauf hin, dass der Einsatz des Natriumalkoholats zur Reduktion von W(VI) und somit zu einer nicht stöchiometrischen Verbindung führt, welche jedoch nicht näher untersucht wurde. Zudem sollte auch der Einsatz eines Alkohols als Lösungsmittel vermieden werden, da literaturbekannt ist, dass bereits Alkohole als Reduktionsmittel für WCl_6 dienen können. Dabei führen kombinierte Reduktion- und Substitutionsreaktionen zu heteroleptischen Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{OR})_x\text{Cl}_{5-x}]$.^[411–413] Diese Reaktionen wurden als derart selektiv beschrieben, dass in Folgereaktionen durch Umsetzung mit einem Alkali- oder Erdalkalialkoxid in guten Ausbeuten entsprechende homoleptische Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{OR})_6]$ synthetisiert werden konnten.^[413]

4.2.1.2 Umsetzungen von WOCl_4 mit $i\text{PrOH}$ in Methylcyclohexan

Das Ziel dieser Umsetzungen war es, durch die Wahl eines Lösungsmittels, in dem Chlorwasserstoff nahezu unlöslich ist, auf den Einsatz von Ammoniak zum Ausfällen des Ammoniumchlorids verzichten zu können. Dazu wurde Methylcyclohexan gewählt, welches durch den extrem unpolaren Charakter dazu führen soll, dass entstehender Chlorwasserstoff mithilfe von Inertgas aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben werden kann.

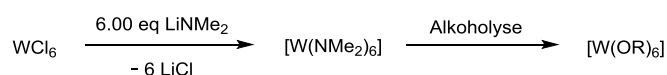


Schema 4.6: Untersuchte Umsetzungen von WOCl_4 bzw. WCl_6 mit $i\text{PrOH}$.

WOCl_4 und WCl_6 wurden in Methylcyclohexan vorgelegt und mit vier bzw. sechs Äquivalenten $i\text{PrOH}$ versetzt, wobei in beiden Fällen umgehend eine Entfärbung⁴⁶ beobachtet wurde. Zudem konnte die Bildung von Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur mithilfe eines Indikatorpapiers nachgewiesen werden. Bereits nach wenigen Stunden verfärbten sich die Gemische nach Blau, wurden jedoch aufgrund des noch nachweisbaren, freigesetzten Chlorwasserstoffs zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Dabei wurde jeweils ein schwarzer Feststoff als Filterkuchen abgetrennt und aus dem Filtrat ein dunkelblauer Feststoff erhalten. In beiden Fällen zeigten sich in den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mehrere sich überlagernde Signale. Die Beobachtungen dieser beiden Umsätze zeigen, dass zwar bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion stattfindet, es jedoch nicht möglich war, durch erhöhte Temperaturen eine selektive Substitution aller Chloridsubstituenten bzw. eine selektive Reaktion zu einer gemischtsubstituierten Verbindung zu erreichen. Aufgrund der Farbe muss unter diesen Reaktionsbedingungen erneut von einer partiellen Reduktion ausgegangen werden.

4.2.2 Synthese von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**)

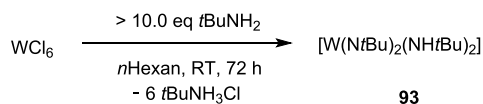
1977 beschrieben BRADLEY *et al.* die Alkoholyse von $[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ als synthetischen Zugang zu Wolfram(VI)-alkoxiden, jedoch erfolgte die Synthese von $[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ ausgehend von WCl_6 und LiNMe_2 unter Bildung von sechs Äquivalenten LiCl (Schema 4.7), was keine Verringerung der Salzfracht von schwer abtrennbarem Nebenprodukt mit sich bringt. Zudem ist das $[\text{W}(\text{NMe}_2)_6]$ weder im großen Maßstab noch in guten Ausbeuten zugänglich.^[408,409]



Schema 4.7: Synthese von Wolfram(VI)alkoxiden $[\text{W}(\text{OR})_6]$ nach BRADLEY *et al.* ($R = \text{Alkyl}$).^[408,409]

Als vielversprechendes, leicht zugängliches Edukt für Wolframalkoxide wurde deswegen $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) untersucht, welches ausgehend von WCl_6 , suspendiert in n -Hexan, und mindestens zehn Äquivalenten *tert*-Butylamin dargestellt werden kann (Schema 4.8). Diese Route nach NUGENT ist seit 1980 literaturbekannt und führt mit einer Ausbeute von 57% zum Produkt, welches nach Filtration des Gemischs und Eindampfen des Filtrats aus Toluol kristallisiert wurde.^[414]

⁴⁶ WOCl_4 bildet in Methylcyclohexan eine orangefarbene, WCl_6 hingegen eine violette Suspension.



Schema 4.8: Durchgeführte Synthese von $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2]$ (**93**) nach NUGENT.^[414]

Die Syntheseroute konnte problemlos nachvollzogen werden, jedoch wurde die Literaturausbeute von 57% nicht erreicht. Dies ist auf die sehr gute Löslichkeit von **93** in Toluol und den damit verbundenen, wiederholten und aufwendigen Kristallisationsschritten zurückzuführen.⁴⁷ Als Alternative kann das Produkt **93** im Feinvakuum bei 55 °C sublimiert werden, wobei die Ausbeute auf 71% gesteigert werden konnte. Wenn das gewünschte Produkt direkt aus dem Rückstand sublimiert wird, kann eine Filtration unter geringen Ausbeuteeinbußen⁴⁸, aber ohne Hinweis auf eine geringere Reinheit, vermieden werden.

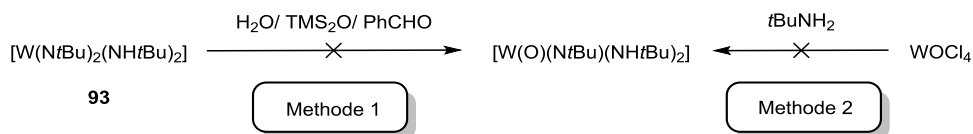
Das Arbeiten in Toluol als Lösungsmittel war nicht möglich, da es aufgrund der guten Löslichkeit und der damit verbundenen schnellen Reaktion umgehend zur Blaufärbung des Reaktionsgemischs kommt und das gewünschte Produkt nicht mehr isoliert werden kann.

Bei der Reaktion müssen mindestens zehn Äquivalente *tert*-Butylamin eingesetzt werden, da dieses sowohl als Reagenz als auch als Hilfsbase fungiert, frei werdenden Chlorwasserstoff abfängt und als Ammoniumchlorid ausfällt. Dies stellt unter anderem die Triebkraft der Reaktion dar. Bei einer geringeren Menge an *tert*-Butylamin läuft die Reaktion nicht vollständig ab und führt zu Wolfram-Verbindungen des Typs $[\text{W}(\text{NtBu})_x(\text{NHtBu})_y\text{Cl}_z]$. Ein Überschuss hingegen ist nicht problematisch, da aufgrund der niedrigen Siedetemperatur des Amins dieses mit dem Lösungsmittel vollständig entfernt wird.

Der Mechanismus der Reaktion kann aufgrund der Oxidationsstufe des Wolframs von +6 und der entsprechenden Elektronenkonfiguration von d^0 mit Koordinationszahl sechs als assoziativer Substitutionsmechanismus angenommen werden, wobei entsprechend in jedem Substitutionsschritt höhere Koordinationszahlen als sechs erwartet werden können. Die Struktur der Verbindung **93** im Festkörper sowie theoretische Berechnungen in der Gasphase wurden 2009 von CHOUJAA *et al.* ausführlich diskutiert.^[415] Außerdem wurde der Wolfram-Komplex **93** für verschiedene Folgereaktionen untersucht.^[416,417]

⁴⁷ Durch die wiederholte Kristallisation aus Toluol konnte lediglich eine Ausbeute von 41% erreicht werden.

⁴⁸ Die Ausbeute von $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2]$ (**93**), welches ohne Filtration direkt aus dem Rückstand des eingedampften Reaktionsgemischs sublimiert wurde, beträgt 62%.

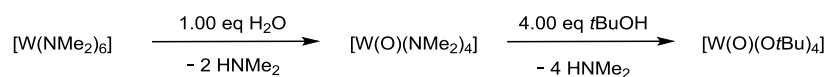
4.2.3 Versuche zur Synthese von $[W(O)(NtBu)(NHtBu)_2]$ 

Schema 4.9: Untersuchte Synthesen von $[W(O)(NtBu)(NHtBu)_2]$ ausgehend von $[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (**93**) (Methode 1) oder von $WOCl_4$ (Methode 2).

Zur Darstellung von $[W(O)(NtBu)(NHtBu)_2]$ wurden zwei unterschiedliche Methoden untersucht (Schema 4.9). Erstere geht von $[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (**93**) aus, welches mit verschiedenen Reagenzien zur protolytischen oder metathetischen Einführung des Oxo-Liganden umgesetzt wurde. Die zweite Methode hingegen erfolgte ausgehend von $WOCl_4$ und $tBuNH_2$.

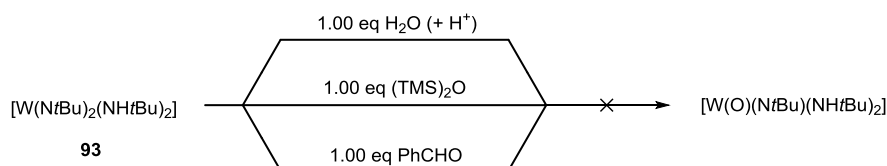
4.2.3.1 Umsetzung von $[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (**93**) mit Wasser, Hexamethyldisiloxan und Benzaldehyd

In der Literatur wurde beschrieben, dass ausgehend von $[W(NMe_2)_6]$ durch Umsetzung mit $tBuOH$ in Gegenwart von Spuren von H_2O $[W(O)(OtBu)_4]$ dargestellt werden kann. Als nicht isoliertes Zwischenprodukt wurde $[W(O)(NMe_2)_4]$ formuliert (Schema 4.10).^[408]



Schema 4.10: Literaturbekannte Synthese zu $[W(O)(OtBu)_4]$ ausgehend von $[W(NMe_2)_6]$.^[408]

Außerdem gibt es die Möglichkeit, einen Oxo-Liganden durch die Reaktion mit $(TMS)_2O$ einzuführen. Dies wurde am Beispiel der Umsetzung von WCl_6 durch ein oder zwei Äquivalente zu $WOCl_4$ bzw. WO_2Cl_2 diskutiert.^[418] Als weitere mögliche Reagenzien könnten Benzaldehyd oder Thionylchlorid eingesetzt werden, wobei der Einsatz des zweiten als Reagenz literaturbekannt ist.^[419]

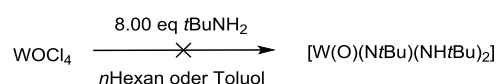


Schema 4.11: Untersuchte Umsetzungen von $[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (**93**) mit Wasser, Hexamethyldisiloxan bzw. Benzaldehyd.

Es wurde zunächst $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit einer wassergesättigten toluolischen Lösung⁴⁹ im äquimolaren Verhältnis umgesetzt (Schema 4.11, oben). Die Reaktionen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Weitere Versuche erfolgten säurekatalysiert, wobei einerseits $\text{NMe}_3 \cdot \text{HCl}$, andererseits die in Toluol besser lösliche *para*-Toluolsulfonsäure eingesetzt wurde. Unter keinen Bedingungen konnte eine Umsetzung beobachtet werden, da stets das Edukt **93** zurückgewonnen wurde. Auch die Reaktion von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit $(\text{TMS})_2\text{O}$ im NMR-Experiment zeigten weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhten Temperaturen einen Umsatz (Schema 4.11, mittig). Eine mögliche Ursache für die nicht erfolgreichen Umsetzungen stellt die hohe π -Basizität der *tert*-Butylimido- bzw. -amido-Reste dar, wodurch die Elektronendichte am Metallatom stark erhöht und der Angriff eines weniger starken Donor-Liganden unterbunden wird. Als weitere Ursache ist der hohe sterische Anspruch des $(\text{TMS})_2\text{O}$ zu nennen, wodurch ein nukleophiler Angriff erschwert wird.

Die Reaktionen der Wolfram-Verbindung **93** mit Benzaldehyd unter verschiedenen Bedingungen führten hingegen stets zu unselektiven Umsetzungen (Schema 4.11, unten). Dies konnte anhand einer Vielzahl an überlagernden Signalen in ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet werden. Zwar konnte das durch die metathetische Übertragung der Oxy-Einheit entstehende Nebenprodukt *tert*-Butylphenylmethanimin identifiziert werden, jedoch auch nicht abreagiertes Benzaldehyd neben weiteren nicht identifizierbaren Spezies.

4.2.3.2 Umsetzung von WOCl_4 mit *tert*-Butylamin



Schema 4.12: Untersuchte Methode 2 zur Darstellung von $[\text{W}(\text{O})(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (siehe Schema 4.9).

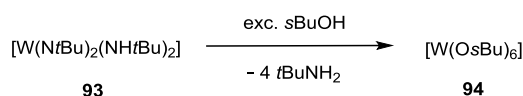
Methode 2 wurde analog zur Synthese von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) durchgeführt, jedoch ausgehend von WOCl_4 in *n*Hexan oder Toluol. Dabei kam es jeweils zu einem Farbwechsel von schwach gelb nach orange-rot bzw. dunkelgrün. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach der Aufarbeitung mittels Filtration zeigten eine Vielzahl an überlagernden Signalen im aliphatischen Bereich, was auf unselektive Reaktionen schließen lässt.

⁴⁹ Die toluolische Lösung wurde zunächst mit entgastem Wasser versetzt, 16 Stunden gerührt und abdekantiert. Der Gehalt an Wasser wurde durch Titration mittels des KARL-FISCHER-Verfahrens auf 0.034 *n*% bestimmt.

Bereits BRADLEY *et al.* diskutierten erhebliche Schwierigkeiten bei der Reaktion von WOCl_4 mit $t\text{BuNH}_2$ oder mit $t\text{BuNHLi}$ zum gewünschten Produkt, welches über diese Syntheseroute nicht zugänglich war.^[417]

4.2.4 Umsetzungen von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit ROH (mit R = *iPr*, *sBu*)

4.2.4.1 Umsetzungen von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit *sBuOH*



Schema 4.13: Umsetzung von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit einem Überschuss *sBuOH*.

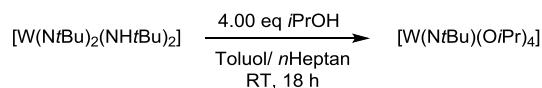
Ausgehend von dem literaturbekannten Komplex **93** wurden die Alkoxygruppen durch Alkoholyse mit *sBuOH* eingeführt (Schema 4.13). Die Reaktion in DCM mit sechs Äquivalenten *sBuOH* bei Raumtemperatur führte lediglich zu einer Vielzahl an überlagernden Signalen im ^1H -NMR-Spektrum. Hingegen fiel bei der Reaktion in reinem *sBuOH* ein farbloser Feststoff aus, welcher als $[\text{W}(\text{O}s\text{Bu})_6]$ (**94**) identifiziert werden konnte. Die Ausbeute des isolierten Feststoffs⁵⁰ betrug 77%, jedoch war keine Aufreinigung mittels Sublimation möglich, da bereits bei leicht erhöhten Temperaturen eine eintretende Zersetzung zu beobachten war. Eine vergleichbare Zersetzung durch Sublimation von Wolfram(VI)alkoxiden bei zunehmend länger-kettigen Alkoxygruppen wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[401] Ausgehend vom synthetisierten $[\text{W}(\text{O}s\text{Bu})_6]$ (**94**) wurde die gezielte Hydrolyse zur Darstellung von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}s\text{Bu})_4]$ bzw. $[\text{W}(\text{O})_2(\text{O}s\text{Bu})_2]$ untersucht, welche jedoch in beiden Fällen nicht erfolgreich war und auf die Bildung von Polywolframaten zurückgeführt werden kann.^[420,421]

4.2.4.1 Umsetzungen von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (**93**) mit *iPrOH*

Die Alkoholyse ausgehend von **93** mit *iPrOH* wurde untersucht (Schema 4.14), wobei alle Reaktionen in Anlehnung an die von BRADLEY *et al.* veröffentlichten Ergebnisse erfolgten.^[417] Diese beschrieben die Umsetzung von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ mit verschiedenen Alkoholen, unter anderem mit *iPrOH*, *tBuOH* oder Pinakol.

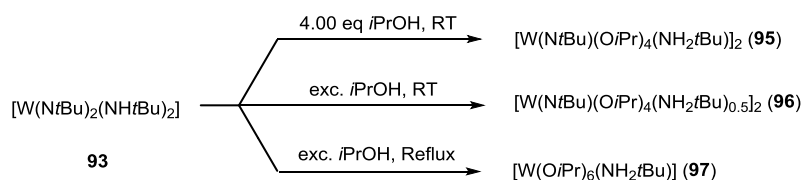
⁵⁰ Bevorzugt ist die Isolierung durch Zentrifugieren und Dekantieren, da $[\text{W}(\text{O}s\text{Bu})_6]$ in *sBuOH* als zähflüssige Suspension vorliegt und eine Filtration vermieden werden sollte. Das Produkt ist gut löslich in Dichlormethan oder Chloroform und kann auch mithilfe von Benzol oder Toluol in Lösung gebracht werden.

Dabei wurde das Produkt $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ diskutiert, welches als farbloser Feststoff nach Umsetzung von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ und vier Äquivalenten $i\text{PrOH}$ bei Raumtemperatur erhalten werden kann (Schema 4.14).



Schema 4.14: Umsetzung von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ mit $i\text{PrOH}$ nach BRADLEY *et al.*^[417]

Es wurde versucht die Synthese von BRADLEY *et al.* nachzuvollziehen, indem **93** in $n\text{Pentan}$ mit vier Äquivalenten $i\text{PrOH}$ bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. Dabei konnte das aus der Reaktionslösung isolierte Produkt als Amin-Addukt $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})]_2$ (**95**) identifiziert werden. Bei der Umsetzung von **93** mit einem Überschuss an $i\text{PrOH}$ bei Raumtemperatur konnte sowohl eine Substitutionsreaktion als auch eine Adduktbildung anhand des isolierten Produkts $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})_{0.5}]_2$ (**96**) beobachtet werden. Die Umsetzung von **93** in reinem $i\text{PrOH}$ unter Rückflussbedingungen führte zu einer vollständigen Substitution, jedoch lag auch das hexasubstituierte Alkoxid als Amin-Addukt $[\text{W}(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{NH}_2t\text{Bu})]$ (**97**) vor. Es konnten also in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur drei $t\text{BuNH}_2$ -Addukte **95-97** erhalten werden und nicht wie das von BRADLEY *et al.* beschriebene $t\text{BuNH}_2$ -freie $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4]$.



Schema 4.15: Isolierte Produkte **95**, **96** und **97**, die durch die Umsetzung von **93** und $i\text{PrOH}$ unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden und jeweils als $t\text{BuNH}_2$ -Addukt vorliegen.

Die drei Produkte wurden in Ausbeuten von 76% (**95**), 82% (**96**) und 51% (**97**) erhalten. Es wurde versucht koordinierendes $t\text{BuNH}_2$ zu entfernen, wobei die Verbindungen **95-97** im Feinvakuum bei Temperaturen von 70-75 °C sublimiert wurden. Jedoch sind die Addukte derart stabil, dass es nicht möglich war, diese $t\text{BuNH}_2$ -frei zu erhalten. Im NMR-Experiment wurden die drei Verbindungen **95**, **96** und **97** mit Pyridin- d_5 versetzt, wodurch die Freisetzung des koordinierenden $t\text{BuNH}_2$ erfolgte. Die entsprechenden NMR-Spektren am Beispiel von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})]_2$ (**95**) sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

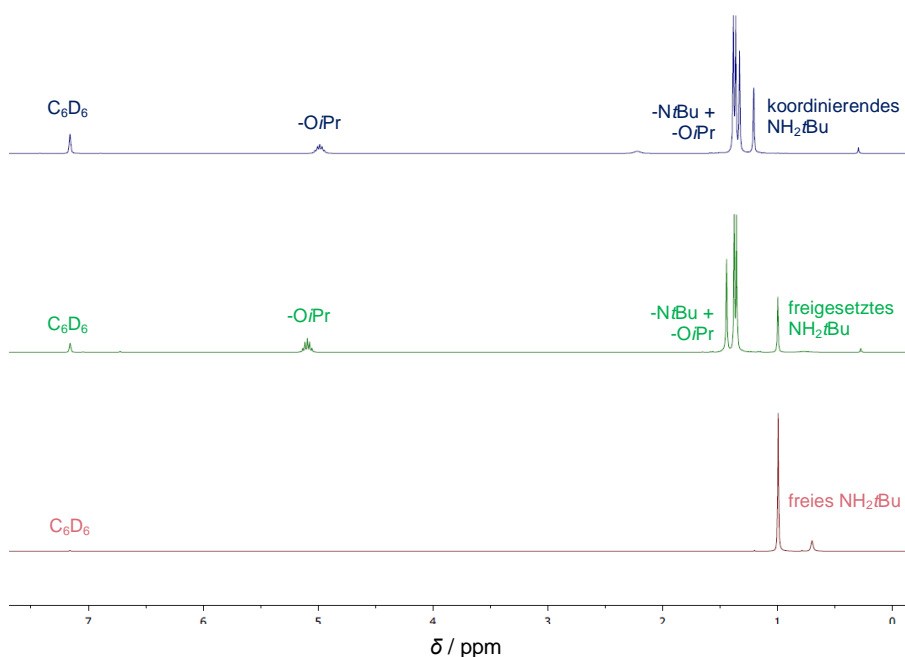


Abbildung 4.1: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_4(\text{NH}_2\text{tBu})]_2$ (**95**) (blau), $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_4(\text{py})] + \text{tBuNH}_2$ (grün), erhalten durch die Reaktion von **95** und Pyridin- d_5 , und freiem tBuNH_2 (rot) (jeweils: Benzol- d_6 , 300 MHz, 300 K).

BRADLEY *et al.* beschrieben die Umsetzungen von **93** mit verschiedenen Alkoholen, wobei nur die Umsetzung mit Pinakol zu einer gemischtsubstituierten Verbindung als tBuNH_2 -Addukt erhalten wurde. Das Produkt $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_4]$ wird als aminfreier, mononuklearer Komplex mit einer vermeintlich trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden diskutiert.^[417] Dieser Koordinationsmodus wurde für die Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum verantwortlich gemacht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch das Vorliegen eines tBuNH_2 -Addukts zweifelsfrei bewiesen werden.

Die Verbindungen $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_4(\text{NH}_2\text{tBu})]_2$ (**95**), $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_4(\text{NH}_2\text{tBu})_{0.5}]_2$ (**96**) und $[\text{W}(\text{OiPr})_6(\text{NH}_2\text{tBu})_2]$ (**97**) wurden neben NMR- auch mittels IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse sowie thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Dabei konnten in den IR-Spektren jeweils im Bereich um 3200 cm^{-1} NH-Valenzschwingungen und bei 970 cm^{-1} Valenzschwingungen von terminalen Wolfram-Sauerstoff-Doppelbindungen beobachtet werden. In den Massenspektren von **95** und **96** wurden jeweils zwei Fragmente hochaufgelöst detektiert - $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_3]$ mit 432.1727 m/z und $[\text{W}_2(\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_5]$ mit 719.1856 m/z . Daher kann auf eine Dimerisierung der Verbindungen im Festkörper geschlossen werden. Im Massenspektrum von **97** lassen sich die Fragmente $[\text{W}(\text{OiPr})_5]$ mit 479.1998 m/z und zudem, mit Hinweis auf das vorliegende Amin-Addukt, das Fragment $[\text{W}(\text{NtBu})(\text{OiPr})_3]$ mit 432.1737 m/z beobachten.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Verbindungen sind in den Abbildung 4.2 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 gegenübergestellt.

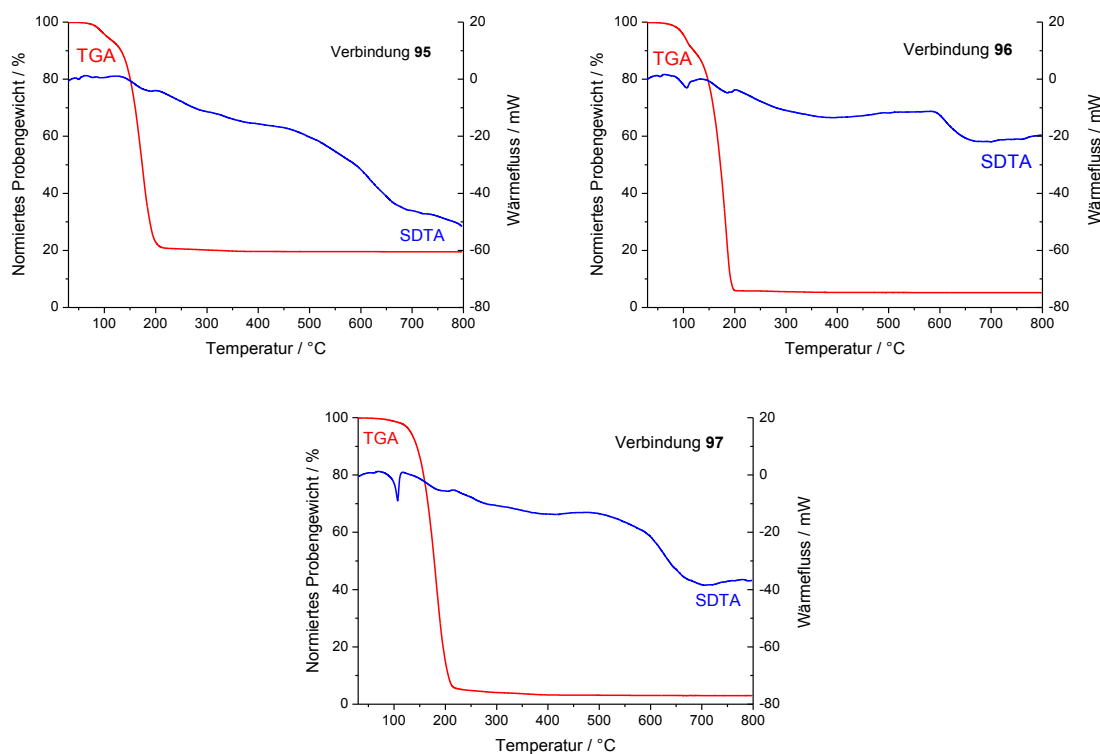


Abbildung 4.2: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[W(NtBu)(OiPr)_4(NH_2tBu)]_2$ (**95**) (oben, links), $[W(NtBu)(OiPr)_4(NH_2tBu)_{0,5}]_2$ (**96**) (oben, rechts), $[W(OiPr)_6(NH_2tBu)]$ (**97**) (unten, mittig) (jeweils im Bereich von 25-800 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

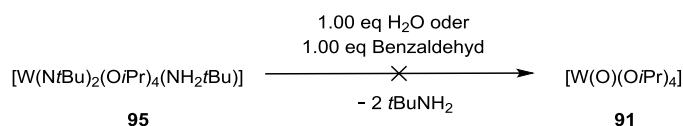
Alle TGA-Kurven von **95**, **96** und **97** zeigen einen einstufigen Masseabbau, wobei der Gesamtmasseabbau in allen drei Fällen über 90% liegt und somit auch keine Rückstände für weitere Untersuchungen isoliert werden konnten. Ab einer Temperatur von 300 °C kann in keiner TGA-Kurve ein weiterer signifikanter Masseabbau beobachtet werden. Alle drei Verbindungen weisen eine definierte Schmelztemperatur auf, der für **95** und **96** bei unter 50 °C, hingegen für **97** bei knapp 100 °C liegt und jeweils optisch bestätigt wurde. Während $[W(OiPr)_6(NH_2tBu)]$ (**97**) einen einfachen Zersetzungsprozess besitzt, zersetzen sich die beiden Wolfram-Imido-Komplexe **95** und **96** in zwei ineinander laufenden Prozessen in einem sehr weiten Temperaturbereich von etwa 30 °C. Alle beobachteten Zersetzungsprozesse sind endotherm.

Von den beiden Wolfram-Imido-Komplexen **95** und **96** wurden darüber hinaus die isothermen Verdampfungsraten bei Temperaturen von jeweils 5 °C unter dem zuvor bestimmten 3%-Abbau durchgeführt. Bei Verbindung **95** tritt ein Masseverlust von 15% und bei Verbindung **96** von 12%, jeweils innerhalb einer Stunde, ein. Dies lässt auf einen Sublimations- bzw. Verdampfungsprozess schließen, welcher vor der Zersetzung stattfindet.

Tabelle 4.1: Ergebnisse von TGA und SDTA der Addukte $[W(NtBu)(OiPr)_4(NH_2tBu)]_2$ (**95**) und $[W(NtBu)(OiPr)_4(NH_2tBu)_{0.5}]_2$ (**96**) sowie der Verbindung $[W(OiPr)_6(NH_2tBu)]$ (**97**).

	95	96	97
3%-Abbau / °C	93.8	92.9	123.2
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	105.8, 184.9	90.4, 173.9	183.0
Gesamtmasseabbau / %	94.6	90.3	96.8
$T_{M(Onset)}$ / °C	49.4	44.9	97.9
$T_{D1/2(Onset)}$ / °C	87.6/151.5	68.9/148.4	150.7/-

Ausgehend von $[W(NtBu)(OiPr)_4(NH_2tBu)]_2$ (**95**) wurde versucht, durch Umsetzung mit Wasser bzw. Benzaldehyd zu dem Zielprodukt $[W(O)(OiPr)_4]$ zu gelangen, jedoch waren beide Umsetzungen nicht erfolgreich. In den jeweiligen 1H -NMR-Spektren wurde jeweils eine Vielzahl an überlagernden Signalen⁵¹, zurückzuführen auf eine unselektive Reaktion, beobachtet.



Schema 4.16: Untersuchte Umsetzungen von **95** mit H_2O bzw. Benzaldehyd.

Aufgrund des Vorliegens der Verbindungen **95**, **96** und **97** als unzersetzt sublimierbare $tBuNH_2$ -Addukte scheidet die Alkohololyse als synthetischer Zugang kategorisch aus. Ein Gegenversuch ausgehend von $[W(O)(OiPr)_4]$ (**91**) und $tBuNH_2$ zeigte, dass auch das Zielprodukt ein Addukt mit $tBuNH_2$ bildet und somit keine Reaktionen angestrebt werden sollten, bei denen freies $tBuNH_2$ als Nebenprodukt entsteht.

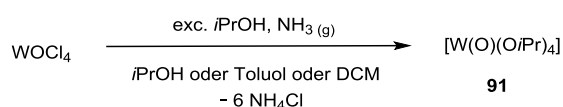
4.2.5 Synthese von $[W(O)(OR)_4]$ über die Ammoniak-Route (mit $R = iPr, sBu$)

Die Umsetzung von $WOCl_4$ mit dem freien Alkohol und Ammoniak wurde erstmalig 1960 von FUNK *et al.* diskutiert, wobei eine Reihe an Alkoholen mit unterschiedlichen Substituenten⁵² eingesetzt wurde. Die chloridfreien Produkte können nur durch Einsatz einer ausreichenden Menge Ammoniak erhalten werden. Aufgrund des Ausfallens von vier Äquivalenten Ammoniumchlorid muss die Menge an Lösungsmittel, zumeist Benzol, und die Menge des Alkohols angepasst werden, um die jeweiligen Zielprodukte nicht mit auszufällen.^[401]

⁵¹ Im 1H -NMR-Spektrum aus der Reaktion von **93** mit Benzaldehyd konnte aus dem Produktgemisch lediglich *tert*-Butylphenylmethanimin identifiziert werden.

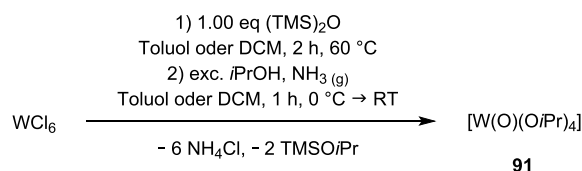
⁵² Eingesetzte Alkohole ROH mit $R = Me, Et, iPr, nBu, Bn$.

Im ersten Versuch wurde die literaturbekannte Syntheseroute nachvollzogen. Allerdings wurde WOCl_4 anstatt in Benzol in reinem $i\text{PrOH}$ ⁵³ umgesetzt. Bei 0 °C wurde Ammoniak durch die farblose Reaktionslösung geleitet. Umgehend konnte das Ausfallen von Ammoniumchlorid beobachtet werden. Die Vollständigkeit der Reaktion kann daran festgestellt werden, dass Ammoniak nicht mehr abgefangen wird und unverbraucht durch das Reaktionsgemisch strömt. Das Produkt konnte nach Filtration aus dem Filtrat mit einer Ausbeute von 63% isoliert werden. Die Reaktion kann in analoger Weise in Toluol oder DCM durchgeführt werden. Die Ausbeuten lagen gleichermaßen zwischen 60% und 65%.



Schema 4.17: Umsetzung von WOCl_4 mit $i\text{PrOH}$ und NH_3 .

Zudem wurde untersucht, ob eine Eintopfreaktion zu $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ ausgehend von WCl_6 möglich ist. Dieses wurde in einer ersten Stufe mit $(\text{TMS})_2\text{O}$ nach einer literaturbekannten Synthese *in situ* zu WOCl_4 umgesetzt.^[418] Dadurch werden die Kosten der Synthese deutlich reduziert.^[422–424] Die Eintopfreaktion kann entweder in Toluol oder DCM durchgeführt werden. Als Nebenprodukt entsteht TMSCl . Um die Vollständigkeit der Umsetzung zu WOCl_4 zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgemisch für zwei Stunden auf 40 °C bzw. 60 °C erwärmt. $i\text{PrOH}$ muss im Überschuss eingesetzt werden, da dieses teilweise von im Reaktionsgemisch vorliegenden TMSCl unter Bildung von $\text{TMSO}i\text{Pr}$ abgefangen wird und WOCl_4 folglich nicht vollständig umgesetzt werden kann. Zu dem Reaktionsgemisch von *in situ* gebildeten WOCl_4 in Toluol oder DCM wurde folglich ein Überschuss $i\text{PrOH}$ (etwa 25 eq) zugegeben, wodurch eine farblose Lösung entsteht. Die Einleitung von Ammoniak sollte unbedingt bei 0 °C durchgeführt werden, da es ansonsten aufgrund der exothermen Reaktion zur Blaufärbung des Reaktionsgemischs, d. h. einer Reaktion unter Bildung von Nebenprodukten kommt.



Schema 4.18: Erfolgreiche Eintopfsynthese zu $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) ausgehend von WCl_6 .

⁵³ Die Reaktion kann auch in Toluol oder Dichlormethan durchgeführt werden.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration, wobei der Filterkuchen mit reichlich Toluol oder DCM gewaschen werden muss, um die Ausbeute zu steigern. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurde das Produkt **91** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 91% erhalten. Die höhere Ausbeute im Vergleich zur Synthese ausgehend von WOCl_4 lässt sich auf das mehrmalige Waschen des Filterkuchens zurückführen. Die Synthese kann in analoger Weise mit $i\text{BuOH}$ durchgeführt werden, wobei $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$ (**92**) in Form einer farblosen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 83% erhalten wurde.

Ein Hochskalieren der Reaktion war ohne Probleme möglich. Das Rohprodukt von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) wurde zur Aufreinigung bei $85\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-2} mbar sublimiert, wobei eine Erhöhung der Temperatur auf $95\text{ }^\circ\text{C}$ zur sichtbaren Zersetzung führt. Hingegen kann $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$ (**92**) im Feinvakuum umkondensiert werden. Die beiden Produkte **91** und **92** wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse sowie thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Die analytischen Ergebnisse werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert und mit den jeweiligen Produkten, welche über die Route des Lithiumalkoholats synthetisiert wurden, qualitativ verglichen.

4.2.6 Qualitativer Vergleich verschiedener Chargen von $[\text{W}(\text{O})(\text{OR})_4]$ (mit $\text{R} = i\text{Pr}, s\text{Bu}$)

Im folgenden Abschnitt soll die Qualität der unterschiedlichen Chargen von $[\text{W}(\text{O})(\text{OR})_4]$ vergleichend diskutiert werden. $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ lag insgesamt in vier Chargen vor, zwei erhalten aus der Ammoniak- und zwei aus der Lithiumalkoholat-Route.⁵⁴ Es werden jeweils eine un-sublimierte und eine sublimierte Charge miteinander verglichen. $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$ lag in drei Chargen vor. Es handelte sich um das Rohprodukt und das destillierte Produkt aus der Lithiumalkoholat-Route und das Rohprodukt aus der Ammoniak-Route.⁵⁵ In Tabelle 4.2 ist eine Übersicht der qualitativ verglichenen Chargen von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) und $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$ (**92**), mit entsprechend verwendeten Abkürzungen, aufgelistet. Es sollte geklärt werden, ob eingesetztes Ammoniak bzw. das Nebenprodukt Ammoniumchlorid oder Lithiumchlorid die Qualität der Produkte beeinflussen.

⁵⁴ Die beiden Chargen, synthetisiert über die NH_3 -Route wurden im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5.2.5) dargestellt. Die Rohprodukt-Charge von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$, synthetisiert über die Lithiumalkoholat-Route, wurde von UMICORE zur Verfügung gestellt und ein Teil davon zur besseren Vergleichbarkeit im Feinvakuum sublimiert.

⁵⁵ Die beiden Chargen von $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$, sowohl das Rohprodukt als auch das destillierte Produkt, synthetisiert über die Lithiumalkoholat-Route, wurden von UMICORE zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4.2: Übersicht der Chargen von $[W(O)(OiPr)_4]$ (**91**) und $[W(O)(OsBu)_4]$ (**92**), welche qualitativ miteinander verglichen werden.

Route	$[W(O)(OiPr)_4]$ (91)		$[W(O)(OsBu)_4]$ (92)	
	Rohprodukt	subl. Produkt	Rohprodukt	dest. Produkt
LiOR (Referenzprobe)	91_R , Roh.	91_R , subl.	92_R , Roh.	92_R , dest.
ROH + NH ₃	91_A , Roh.	91_A , subl.	92_A , Roh.	-

4.2.6.1 Vergleich der analytischen Daten von $[W(O)(OiPr)_4]$ (**91**)

Alle Chargen wurden mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht.

In den ¹H-NMR-Spektren in Chloroform-*d*₁ und Dichlormethan-*d*₂ wurden jeweils, wie erwartet, zwei Signale für die *i*Pr-Gruppen beobachten.⁵⁶ Die beiden NMR-Spektren von **91_A** zeigten keine Fremdsignale, während sich im Spektrum von **91_R, Roh.** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 1.30$ ppm das Signal einer Verunreinigung beobachten lässt. Dieses wurde nach der Sublimation der Probe im Spektrum von **91_R, subl.** nicht mehr detektiert.

Die durchgeführten elementaranalytischen Untersuchungen waren im Hinblick auf den Stickstoff-Gehalt von großer Bedeutung, da anhand dessen gezeigt werden kann, dass eingesetzter Ammoniak bzw. ausfallendes Ammoniumchlorid die Produktqualität nicht beeinflusst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 gezeigt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Elementaranalyse der unterschiedlichen Chargen von $[W(O)(OiPr)_4]$, angegeben in Gewichtsprozent.

Element	Soll	91_A , Roh.	91_A , subl.	91_R , Roh.	91_R , subl.
Kohlenstoff	33.04	32.76	32.31	33.36	33.14
Wasserstoff	6.47	6.23	6.17	6.40	6.12
Stickstoff	0.00	0.47	0.38	0.19	0.24

Die Abweichungen der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Werte liegen bei allen Chargen unter 1%. Bei jeder Probe wurde zudem ein geringer Anteil Stickstoff gefunden, welcher jedoch höchstwahrscheinlich nicht auf eine Verunreinigung durch Reagenzien, sondern auf das Arbeiten in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre⁵⁷ zurückzuführen ist.

⁵⁶ $\delta_H = 1.29$ (d, 24 H, CHMe₂), 4.84 (sept, 4 H, CHMe₂), in CD₂Cl₂; $\delta_H = 1.30$ (d, 24 H, CHMe₂), 4.83 (sept, 4 H, CHMe₂), in CDCl₃, jeweils 300 MHz und 300 K.

⁵⁷ Blindmessungen in leeren, in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre präparierten Verbrennungstiegel ergaben, dass diese Spuren an detektiertem Stickstoff über die Tiegel in den Analysator eingetragen wurden.

Die Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie zeigen keinen signifikanten Unterschied der Proben. In den IR-Spektren von **91_A** wurden keine NH-Banden beobachtet werden. Die EI-Massenspektren zeigten neben dem Isotopenmuster des Wolframs auch die gleiche Fragmentierung für alle Chargen $[W(O)(OiPr)_4]$.

Der Vergleich der thermogravimetrischen Untersuchungen zeigt bei allen Chargen einen einstufigen Masseabbau ohne Plateau, jedoch mit leicht unterschiedlichen Steigungsmustern, wobei aber jeweils drei Steigungsminima beobachtet werden können. Die jeweiligen Kurven sowie die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.3 und Tabelle 4.4 gezeigt.

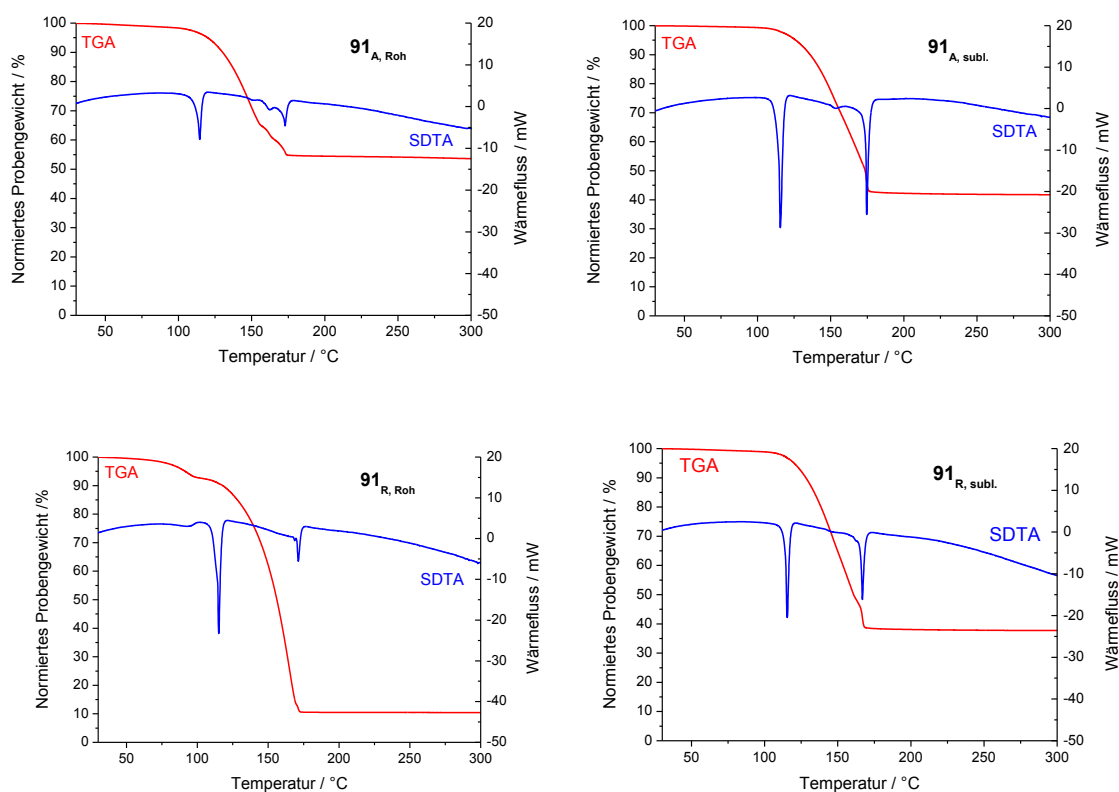


Abbildung 4.3: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von den Chargen $[W(O)(OiPr)_4]$, oben links: **91_{A, Roh}**, oben rechts: **91_{A, subl.}**, unten links: **91_{R, Roh}**, unten rechts: **91_{R, subl.}** (jeweils im Bereich von 25-300 °C, 5 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Tabelle 4.4: Ergebnisse von TGA und SDTA für alle Chargen von $[W(O)(OiPr)_4]$ **91**.

	91_{A, Roh}	91_{A, subl.}	91_{R, Roh}	91_{R, subl.}
3%-Abbau / °C	111.9	120.0	74.8	114.8
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	147.2, 161.7, 171.9	152.0, 170.4, 174.6	80.7, 145.1, 152.6	145.1, 157.8, 166.8
Gesamtmasseabbau / %	46.2	58.3	76.6	62.2
T _{M(Onset)} / °C	112.0	114.0	113.7	113.2
T _{D(Onset)} / °C	170.4	173.7	169.7	165.3

Alle TGA-Kurven zeigen einen einstufigen Abbau, bei welchem jeweils ab einer Temperatur von 180 °C keine signifikante Massenveränderung mehr zu beobachten ist. In der TGA-Kurve der unsublimierten Probe **91_{R, Roh.}** lässt sich im Temperaturbereich von etwa 90 °C eine kleine Verunreinigung (vgl. 3%-Abbau) beobachten, welche jedoch in der Kurve der sublimierten Probe nicht zu sehen ist. Die Schmelztemperaturen aller Proben stimmen gut überein. Auch der Zersetzungsprozess zeigt sich in allen Fällen anhand eines Signals mit endothermem Wärmefluss bei einer Temperatur von etwa 170 °C, wobei sich der jeweilige Prozess lediglich über etwa 5 °C erstreckt.

Neben den Übereinstimmungen zeigt sich ein signifikanter Unterschied der TGA-Kurven, welcher den Gesamtmasseabbau betrifft (**91_{A, Roh.}** (46%), **91_{A, subl.}** (58%), **91_{R, Roh.}** (90%) und **91_{R, subl.}** (62%)). Dieser extreme Unterschied lässt sich nicht durch die Messbedingungen erklären, da alle Proben mit der gleichen Methode und unter gleichen Bedingungen gemessen wurden. Entscheidend scheint vielmehr zu sein, aus welchem Lösungsmittel die Probe isoliert und ob die Probe zur Aufreinigung sublimiert wurde. Die beiden sublimierten Proben zeigen einen vergleichbaren Gesamtmasseabbau, während sich die unsublimierten Proben deutlich unterscheiden. Dieser Unterschied, welcher sich sozusagen auf die Vorgeschichte der Chargen zurückführen lässt, wird in keiner anderen durchgeführten analytischen Methode beobachtet. Zudem wurden UV-Vis-Messungen und eine Chlorid-Bestimmung in der Analytik-Abteilung von UMICORE durchgeführt, wobei das unsublimierte $[W(O)(OiPr)_4]$ (**91_{A, Roh.}**) die Produktspezifikation nicht erreichte, die sublimierte Probe (**91_{A, subl.}**) die Spezifikationen der Reinheit erfüllte.

4.2.6.2 Vergleich der analytischen Daten von $[W(O)(OsBu)_4]$ **92**

Alle Chargen von $[W(O)(OsBu)_4]$ (**92**) wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht.

In den ¹H-NMR-Spektren lassen sich jeweils vier Signale für die *s*Bu-Gruppen mit einem Integralverhältnis von 4:8:12:12 beobachten. Alle ¹H-NMR-Spektren zeigen im aliphatischen Bereich kleine Verunreinigungen, welche nicht näher identifiziert werden konnten. In allen ¹³C-NMR-Spektren wurden wie erwartet vier Signale detektiert. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Chargen **92_A** und **92_R** beobachten.

Auch hier war die Elementaranalyse eine wichtige Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts. Die Ergebnisse in Tabelle 4.5 zusammen gefasst.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Elementaranalyse der verschiedenen Chargen von $[W(O)(OsBu)_4]$ (**92**), angegeben in Gewichtsprozent.

Element	Soll	92_{A, Roh.}	92_{R, Roh.}	92_{R, dest.}
Kohlenstoff	39.04	39.04	38.91	39.03
Wasserstoff	7.37	7.27	7.21	7.25
Stickstoff	0.00	0.23	0.84	0.43

Die gemessenen Werte liegen für den Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffwert in sehr guten Bereichen mit Abweichungen von maximal 0.16%, wobei die Abweichungen des Rohprodukts über die Lithiumalkoholat-Route am größten sind. In jeder Probe wurde wiederum ein geringer Anteil Stickstoff gefunden, welcher sich nicht durch Verunreinigungen, sondern durch die Probenvorbereitung unter Stickstoffatmosphäre erklären lässt.

Weder die IR-Spektren, noch die massenspektrometrischen Untersuchungen deuten auf Unterschiede der Chargen hin. Im IR-Spektrum von **92_{A, Roh.}** lässt sich keine NH-Bande beobachten. Außerdem zeigen alle EI-Spektren ein analoges Fragmentierungsmuster.

Zudem wurden alle Proben thermogravimetrisch untersucht. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 4.4, die Ergebnisse aus den Messungen in Tabelle 4.6 gegenübergestellt.

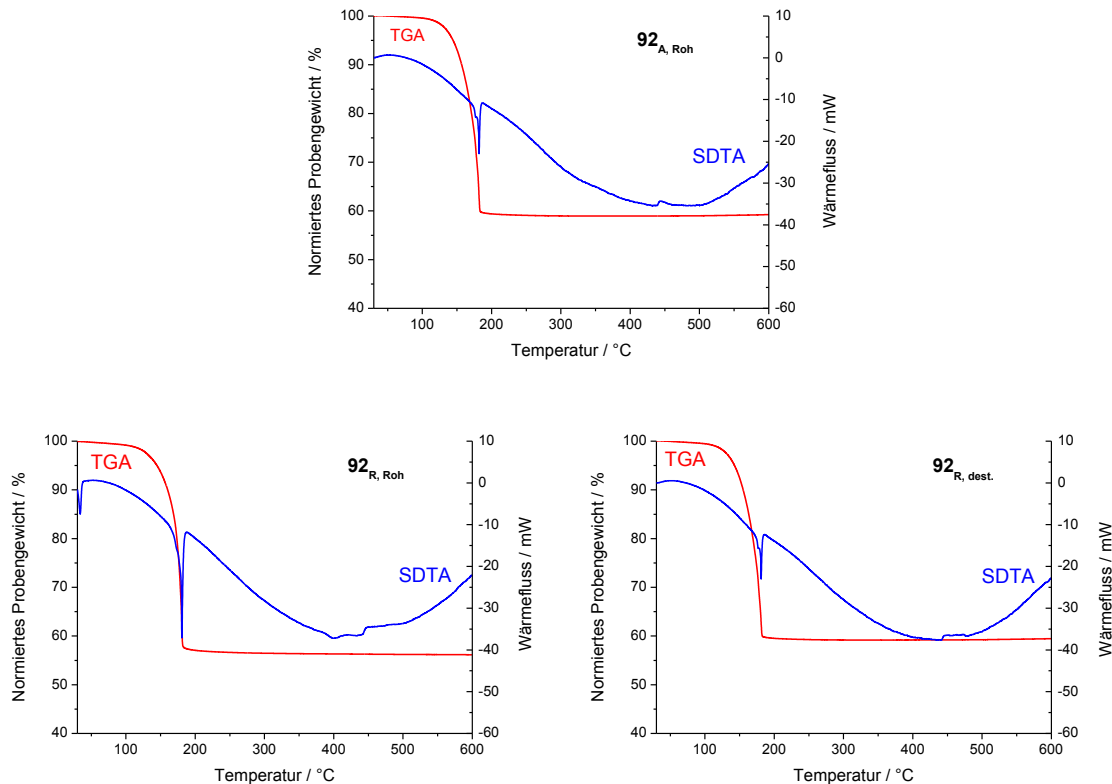


Abbildung 4.4: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von den Chargen $[W(O)(OsBu)_4]$, oben: **92_{A, Roh.}**, unten links: **92_{R, Roh.}**, unten rechts: **92_{R, dest.}** (jeweils im Bereich von 25-600 °C, 5 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

In allen drei Kurven zeigte sich ein einstufiger Gesamtmasseabbau von etwa 40%. Während **92_{A, Roh.}** und **92_{R, dest.}** bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, weist die Probe **92_{R, Roh.}** eine Schmelztemperatur von 28.0 °C auf. Die maximale Abbaugeschwindigkeit war bei einer Temperatur von etwa 180 °C erreicht, was in allen drei Fällen unmittelbar auf den Beginn des Zersetzungsprozesses (vgl. $T_{D, Onset}$) folgt. Ab einer Temperatur von 200 °C zeigten die jeweiligen Kurven keine signifikante Veränderung mehr. Darüber hinaus lassen sich keine Unterschiede der verschiedenen Chargen beobachten.

Tabelle 4.6: Ergebnisse von TGA und SDTA für alle Chargen von $[W(O)(OsBu)_4]$.

	92_{A, Roh.}	92_{R, Roh.}	92_{R, dest.}
3%-Abbau / °C	135.8	133.5	134.0
max. Abbaugeschwindigkeit / °C	181.8	180.6	180.3
Gesamtmasseabbau / %	40.9	43.7	40.6
$T_{M(Onset)}$ / °C	-	28.0	-
$T_{D(Onset)}$ / °C	174.7	179.3	175.3

Sowohl $[W(O)(O*i*Pr)_4]$, als auch $[W(O)(OsBu)_4]$ wurden über eine alternative Syntheseroute in guten Ausbeuten und hohen Reinheiten erhalten. Während $[W(O)(O*i*Pr)_4]$ im Feinvakuum bei 85 °C zur Aufreinigung sublimiert wurde, wurde im Fall des $[W(O)(OsBu)_4]$ bereits als Rohprodukt eine farblose Flüssigkeit erhalten und umkondensiert. Der qualitative Vergleich der jeweiligen Chargen mit Proben der Produkte, welche über die Lithiumalkoholat-Route dargestellt wurde, zeigte zunächst, dass die Bildung eines Ammoniak-Addukts der Form $[W(O)(OR)_4(NH_3)]$ für **91_A** und **92_A** ausgeschlossen werden kann. Mithilfe der thermogravimetrischen Untersuchungen konnten sowohl eine Vielzahl an Gemeinsamkeiten beobachtet werden, aber auch Unterschiede, vor allem bei der Betrachtung des Gesamtmasseabbaus von $[W(O)(O*i*Pr)_4]$, welcher vermutlich auf die entsprechende Aufreinigung der Proben zurückgeführt werden kann.

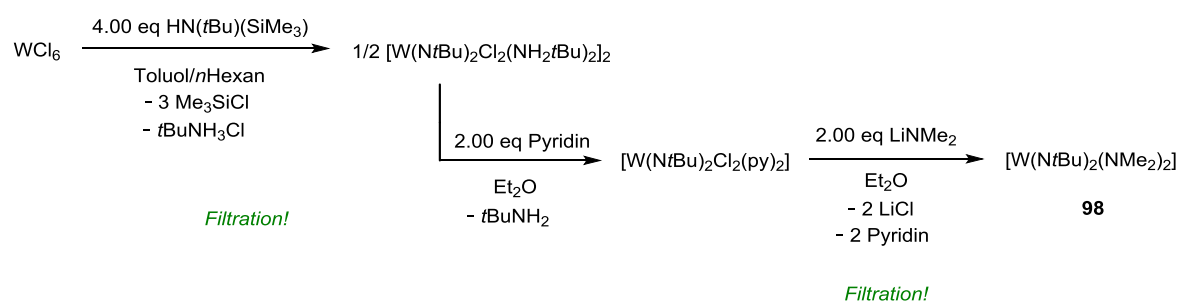
4.3 Wolfram(VI)-imido-amide des Typs $[W(NR)_2(NR'_2)_2]$

4.3.1 Abscheidung von Wolframnitrid

Ein Ziel für Physiker in der Halbleiterindustrie ist das Aufwachsen von Wolframnitrid-Schichten mit einem niedrigen spezifischen Widerstand und einer ausgezeichneten Stufenabdeckung. Zur Darstellung dieser Wolframnitrid-Schichten wurden in der Literatur verschiedene Methoden diskutiert. Unter anderem wurde im Jahr 2000 von KLAUS *et al.* die Darstellung von WN ausgehend von WF_6 und NH_3 beschrieben.^[425] Bei dieser Methode werden jedoch reaktive halogenhaltige Verbindungen freigesetzt, wodurch es beim technischen Prozess zu verschiedenen Schwierigkeiten kommen kann. Aufgrund dessen wurden halogenfreie Wolfram-Verbindungen des Typs $[W(NR)_2(NR'_2)_2]$ patentiert, welche als neuartige Präkursoren dienen können.^[426] Vor allem ausgehend von der Verbindung $[W(NtBu)_2(NMe_2)_2]$ (**98**) wurden bereits in verschiedenen Verfahren, hauptsächlich über ALD, Schichten von Wolframnitrid erzeugt.^[427–430] Aufgrund des hohen Potentials der Verbindungen des Typs $[W(NR)_2(NR'_2)_2]$ als Präkursoren sind diese Bestandteil verschiedener Untersuchungen, beispielsweise zur elektronischen Struktur oder zum Mechanismus der Adsorption, Chemisorption bzw. der Zersetzung.^[431,432]

4.3.2 Synthese von $[W(NtBu)_2(NMe_2)_2]$ (**98**)

Im Jahr 2003 wurde von BECKER *et al.* eine Syntheseroute publiziert, welche ausgehend von WCl_6 über drei Stufen zum Zielprodukt $[W(NtBu)_2(NMe_2)_2]$ (**98**) führt.^[433] Der Schlüsselschritt dieser Synthese stellt das von SUNDERMEYER beschriebene $[W(NtBu)_2Cl_2(py)_2]$ dar.^[434]



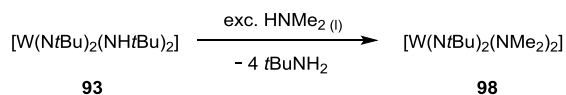
Schema 4.19: Literaturbekannte Synthese von $[W(NtBu)_2(NMe_2)_2]$ (**98**) von BECKER *et al.*^[433]

Dabei wird WCl_6 in der ersten Stufe mit vier Äquivalenten $\text{HN}(\text{tBu})(\text{SiMe}_3)$ zu dem gemischt-substituierten tBuNH_2 -Addukt $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{tBu})_2]$ umgesetzt.^[435] Die erste Stufe erfolgt in Toluol und enthält einen Filtrationsschritt, bevor das Produkt aus *n*-Hexan kristallisiert wird. Bei der weiteren Umsetzung von $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{tBu})_2]$ in Et_2O mit zwei Äquivalenten Pyridin wird koordinierendes tBuNH_2 freigesetzt und das Pyridin-Addukt $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ als Produkt der zweiten Stufe erhalten.^[434] Zur Aufreinigung muss sowohl Et_2O und tBuNH_2 als auch überschüssiges Pyridin im Feinvakuum entfernt werden, was aufgrund der hohen Siedetemperatur von Pyridin problematisch ist. Im letzten Schritt kann durch die Umsetzung von $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ mit zwei Äquivalenten LiNMe_2 in Et_2O $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**98**) erhalten werden. Die letzte Stufe wird als sehr heftig und exotherm beschrieben. Außerdem wird zur Aufreinigung des Produkts ein weiterer Filtrationsschritt benötigt, da das Ausfallen von LiCl u.a. als Triebkraft dient. Über die Gesamtausbeute wurde keine Angabe gemacht. Bei dem Produkt handelt es sich um eine niedrig-viskose, gelbe Flüssigkeit, welche bei Raumtemperatur flüchtig ist und zur Aufreinigung destilliert werden kann.

4.3.3 Entwicklung einer neuen Synthese von $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**98**)

Das Ziel war es, die literaturbekannte Synthese der Verbindung $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**98**) zu optimieren. Dabei stand im Fokus, auf die Verwendung von LiNMe_2 gänzlich zu verzichten und zudem koordinierende Lösungsmittel wie beispielsweise Et_2O oder Pyridin zu vermeiden. Es sollte eine Synthese entwickelt werden, welche technisch realisierbar ist, sich also problemlos hochskalieren lässt. Außerdem wurde versucht die Anzahl an Arbeitsschritten, vor allem technologisch schwierige Filtrationsschritte, zu reduzieren.

Als vielversprechendes Edukt galt dabei $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2]$ (**93**), welches ausgehend von WCl_6 und einem Überschuss an tBuNH_2 synthetisiert werden kann und bereits in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurde.^[414]



Schema 4.20: Umsetzung von $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2]$ (**93**) mit einem Überschuss an HNMe_2 .

Der Wolfram-Komplex **93** wurde vorgelegt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und HNMe_2 wurde in einem großen Überschuss einkondensiert. Das schwach gelbe Reaktionsgemisch wurde zunächst auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei **93** in Lösung ging.

Die Lösung wurde langsam auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis ein deutlicher Farbumschlag zu gelb-orange zu beobachten war. Nach Auftauen des Reaktionsgemischs und kurzem Anlegen von Vakuum wurde das gewünschte Produkt **98** in Form einer gelben Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 94% erhalten. Die Reaktion zum $[\text{W}(\text{N}i\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**98**) kann als assoziativer Substitutionsmechanismus beschrieben werden. Das im Überschuss eingesetzte HNMe_2 greift selektiv die Amido-Einheiten $[\text{W}-\text{NH}i\text{Bu}]$, nicht aber die Imido-Funktion $[\text{W}=\text{N}i\text{Bu}]$ aminolytisch an. Als Nebenprodukt dieser Synthese entsteht somit lediglich freies $i\text{BuNH}_2$, welches durch eine abschließende Destillation vom Produkt getrennt werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass die Umsetzung lösungsmittelfrei realisiert werden kann, da das eingesetzte HNMe_2 gleichzeitig Reagenz und Lösungsmittel darstellt. Überschüssiges HNMe_2 kann also bei Raumtemperatur abgedampft und vollständig recycelt werden.⁵⁸ Das Produkt **98** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert, wobei sich die Ergebnisse mit den literaturbekannten Analysen decken.^[433] Es gab weder den Hinweis auf die Bildung eines $i\text{BuNH}_2$ -Addukts noch auf eine Dimerisierung, was darauf zurückzuführen ist, dass das Zentralatom durch die starken Donor-Liganden elektronisch abgesättigt ist.

4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde zunächst eine optimierte Syntheseroute zu den beiden Wolfram(VI)-oxo-alkoxiden, $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_4]$ (**91**) und $[\text{W}(\text{O})(\text{O}i\text{Bu})_4]$ (**92**), vorgestellt, welche ausgehend von WCl_6 über eine Eintopfsynthese in guten Ausbeuten dargestellt werden können. Dieses neue Syntheseverfahren ist wesentlich wirtschaftlicher als die Umsetzung von WOCl_4 mit LiOR , da vom preisgünstigeren WCl_6 ausgegangen wird und da eine Sublimation von WOCl_4 sowie Filtrationsschritte umgangen werden können. Außerdem kann auf kostenintensive Reagenzien, wie beispielsweise $n\text{BuLi}$, verzichtet werden. Die beiden Verbindungen wurden vollständig charakterisiert und qualitativ mit entsprechenden Chargen, welche ausgehend von WOCl_4 und LiOR dargestellt wurden, verglichen.

Darüber hinaus wurde eine alternative Syntheseroute zu $[\text{W}(\text{N}i\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ (**98**) diskutiert, welche von dem literaturbekannten $[\text{W}(\text{N}i\text{Bu})_2(\text{NH}i\text{Bu})_2]$ und HNMe_2 ausgeht. Dieses neue Syntheseverfahren ist wirtschaftlicher als der Stand der Technik, da teure Reagenzien wie $n\text{BuLi}$, giftige Reaktanden, wie Pyridin, die Zahl der Synthesestufen und technisch schwierig durchzuführende Filtrationsschritte unter Schutzgas eingespart werden.

⁵⁸ Auf das Recyceln des eingesetzten HNMe_2 wurde aufgrund der kleinen Ansatzgröße an dieser Stelle verzichtet.

Diskussion

Wolfram(VI)-oxo-alkoxide und Wolfram(VI)-imido-amide

5 ALUMINATE ALS TRANSFERREAGENZIEN

In diesem Kapitel werden verschiedene amidosubstituierte Aluminate des Typs $M[Al(NR_2)_4]$ ($R = Me, M = Li$ **99**, Na **100**; $R = Et, M = Li$ **101**, Na **102**) und $Li[AlH(NEt_2)_3]$ (**103**) beschrieben. Neben diesen werden auch alkylsubstituierten Verbindungen des Typs $Li[AlH_2\textit{t}Bu_2]$ **104** und $Li[AlR_4]$ ($R = \textit{t}Bu$ **105**, CH_2SiMe_3 **106**) diskutiert. Im letzten Teil des Kapitels werden Dihydrido-dialkoxy-aluminate der Form $Na[AlH_2(OR)_2]$ mit den beiden Glykolat-Resten $OR = OC_2H_4OC_4H_9$ **107** und $OC_2H_4OC_2H_4OC_4H_9$ **108** beschrieben. Eine Übersicht der untersuchten Aluminate ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Untersuchungen der jeweiligen Verbindungen betreffen die Entwicklung einer effizienten Syntheseroute ohne Einsatz von etherischen Lösungsmitteln. Der Hintergrund ist die Nutzung dieser Aluminate als Transferreagenzien für Dialkylamido-, Alkyl- sowie Hydridgruppen in neuen Synthesen bereits etablierter Präkursoren für Gasphasenabscheidungsverfahren.

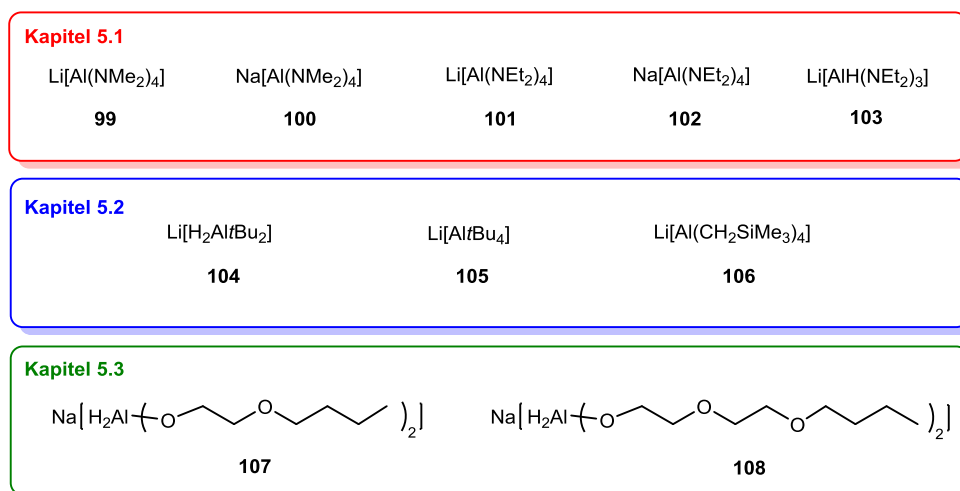
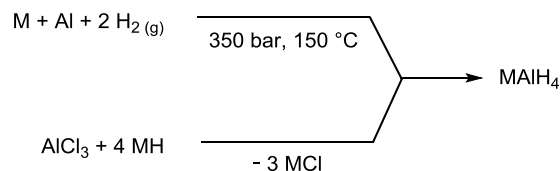


Abbildung 5.1: Untersuchte Aluminium-Metallate im Rahmen dieser Arbeit. Unterteilung der Transferreagenzien: Übertragung von Dialkylamidogruppen (rot, Kapitel 5.1), Übertragung von Alkylgruppen (blau, Kapitel 5.2) und Übertragung von Hydridgruppen (grün, Kapitel 5.3).

Die untersuchten Aluminate werden in drei Gruppen je nach transferierter Funktionalität eingeteilt und in den nachfolgenden Unterkapiteln separat diskutiert. Als Edukte für alle substituierten Aluminate wurden die entsprechenden Tetrahydridoaluminat $LiAlH_4$ bzw. $NaAlH_4$ eingesetzt.

Das an sich farblose LiAlH_4 wurde entweder umkristallisiert,⁵⁹ als technisches, graues Edukt oder in Form kommerziell erhältlicher Pellets eingesetzt, während mit Hinblick auf eine kostengünstige Syntheseführungen stets mit kommerziell erhältlichen NaAlH_4 mit einer Reinheit von 93% gearbeitet wurde. Die Reinheit der Reagenzien wird lediglich dann angegeben, wenn diese für die Diskussion von Relevanz ist.

LiAlH_4 und NaAlH_4 können über zwei unterschiedliche Syntheserouten (Schema 5.1) dargestellt werden. Die technische Produktion gelingt aus den Elementen bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen.^[4] Alternativ können Tetrahydridoaluminate durch Umsetzung von AlCl_3 mit vier Äquivalenten LiH bzw. NaH synthetisiert werden. Im Labormaßstab ist dies die bevorzugte Methode.^[436]



Schema 5.1: Synthese von MAIH_4 mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$; oberer Pfad: technische Synthese, unterer Pfad: Laborsynthese.

Die zweite Syntheseroute entwickelte sich aus der Entdeckung SCHLESINGERS im Jahr 1947, dass das eigentlich reaktionsträge und unlösliche LiH mit AlCl_3 in etherischer Lösung zum Tetrahydridoaluminat reagiert.^[311] Diesem ersten Bericht der Darstellung von LiAlH_4 folgte eine Vielzahl an Publikationen und Patenten,⁶⁰ in denen die Bedeutung des Reagenzes sowie der Umfang der Einsatzmöglichkeiten und alternative Syntheserouten ausführlich diskutiert wurden.^[4,437] Neben den populären Einsatzgebieten von LiAlH_4 als Reduktionsmittel oder als Hydridübertragungsreagenz kann LiAlH_4 auch beispielsweise als Katalysator für Darstellung von Aminen aus Iminen fungieren.^[438]

⁵⁹ LiAlH_4 kann aus Et_2O umkristallisiert werden, sollte aber im Feinvakuum bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ von Et_2O befreit werden, um dieses vollständig etherfrei einsetzen zu können.

⁶⁰ Die Scifinder® Datenbank enthält fast 34000 Einträge zu LiAlH_4 , zudem werden über eine Patentsuche über 500 internationale Patente gefunden.

5.1 Dialkylamido-aluminate – Transfer von Dialkylamidogruppen

Das Ziel dieses Teilprojekts war es, das Potential tetrasubstituierter Dialkylamido-aluminate als Transferreagenzien für die metathetische Übertragung von Dialkylamidogruppen zu untersuchen. Dabei stand die Übertragung von Dimethylamidogruppen im Fokus, wobei auch Transferreaktionen von Diethyl- oder Di-*iso*-propylgruppen untersucht wurden.

In der Literatur wurde die Übertragung von Dialkylamidogruppen in der Regel ausgehend von LiNR_2 ⁶¹ beschrieben. LiNMe_2 kann technisch ausgehend von gasförmigen HNMe_2 und $n\text{BuLi}$ dargestellt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit kann bei dem Einsatz von LiNMe_2 nicht auf etherische Lösungsmittel verzichtet werden.

Die klassischen Synthesen zu den molekularen Metallamiden des Typs $[\text{M}^{n+}(\text{NR}_2)_n]_m$ gehen in der Regel von entsprechenden Metallhalogeniden und LiNR_2 aus und weisen einige Nachteile auf. Zunächst entsteht pro Halogenid, welches ausgetauscht wird, jeweils ein Äquivalent des entsprechenden Salzes LiX .⁶² Diese hohe Salzfracht führt zu Schwierigkeiten bei der Durchmischung oder bei der technischen Abtrennung über Filtration. Da LiNMe_2 auch in etherischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich ist, muss bei einer niedrigen molaren Konzentration dennoch eine große Lösungsmittelmenge eingesetzt werden, verbunden mit einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute.⁶³ Der Einsatz von Ethern, aber auch anderen organischen Lösungsmitteln führt im Allgemeinen zu Kohlenstoff- oder Sauerstoffverunreinigungen in der Endanwendung. Darüber hinaus sind die Umsetzungen von Metallhalogenid und Lithiumamid oft mit einer hohen Reaktionsenthalpie verbunden. Zugleich sind niedrige Reaktions Temperaturen aufgrund der oft temperaturempfindlichen Zielprodukte erforderlich.

Dialkylamido-Verbindungen sowohl von Haupt- als auch von Nebengruppenelementen werden in CVD- und ALD-Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Schichten eingesetzt. Daher ist die Synthese im technischen Maßstab von Interesse (Einleitung, Kapitel 1.3). Daraus ergibt sich das Ziel, Amidierungsreagenzien zu untersuchen, die im besten Fall in einer Salzschnmelze als alternatives Reaktionsmedium stabil sind und ohne etherische Lösungsmittel eingesetzt werden können. Zudem sollen die Ausbeuten zu den klassischen Synthesen, welche aufgrund von möglichen Nebenreaktionen⁶⁴ gering ausfallen, verbessert werden.

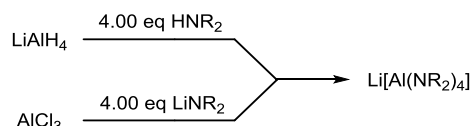
⁶¹ beispielsweise $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$.

⁶² i.d.R. werden die Metallchloride und die Lithiumamide eingesetzt, weswegen als Salzfracht LiCl anfällt. Dennoch ist es in speziellen Fällen möglich von alternativen Metallhalogeniden und alternativen Alkalimetallamiden auszugehen.

⁶³ Der Begriff Raum-Zeit-Ausbeute bezieht sich auf die spezifische Produktleistung eines Reaktors, wobei die pro Raum und Zeit hergestellte Menge an Produkt verstanden wird.

⁶⁴ Bei unerwünschten Nebenreaktionen handelt es sich entweder um die Reduktion von elektronenarmen d^0 -Metalledukten oder die Bildung von Metallaten der Form $\text{Li}[\text{M}^{n+}(\text{NMe}_2)_{n+1}]$.

Grundsätzlich können bei der Darstellung von amidosubstituierten Aluminaten zwei unterschiedliche Syntheserouten verfolgt werden (Schema 5.2). Die Reaktionen ausgehend von LiAlH_4 und sekundären Aminen wurde im Rahmen ausführlicher Reaktivitätsstudien bereits 1947 von SCHLESINGER *et al.* diskutiert.^[311] Eine Alternative für die Darstellung eines homo-leptischen Aluminats, welches auch als Aluminium-Amidometallat bezeichnet wird, ist die Umsetzung von Aluminiumtrichlorid mit vier Äquivalenten des entsprechenden Lithium-dialkylamids.



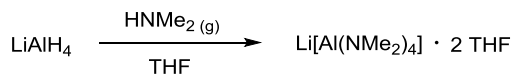
Schema 5.2: Zwei synthetische Zugänge zu tetraamidosubstituierten Aluminaten (R = Alkyl).

Aufgrund des relativ kleinen Ionenradius des Aluminiums ist die Größe der Dialkylamido-Substituenten limitiert. Die Substituenten dürfen folglich nicht derart sterisch anspruchsvoll sein, dass eine vollständige Substitution verhindert wird. Werden die höheren Homologen des Aluminiums in analogen Reaktionen betrachtet, so könnte angenommen werden, dass durch den größeren Ionenradius von Gallium und Indium sowie die Bevorzugung höherer Koordinationszahlen die Größe der Dialkylamido-Substituenten nicht derart eingeschränkt ist. Jedoch erweisen sich beide synthetischen Zugänge aufgrund der leichteren Reduzierbarkeit von Gallium und Indium in der Oxidationsstufe +3 sowie den reduzierend wirkenden Amido-Einheiten als problematisch. Die Ga(I)- und In(I)-Intermediate neigen zur Disproportionierung, das jeweils entstehende Metall dazu, die Zersetzung bzw. die Reduktion wiederum autokatalytisch zu beschleunigen.

5.1.1 Synthese von $\text{Li[Al(NMe}_2)_4]$ (**99**) und $\text{Na[Al(NMe}_2)_4]$ (**100**)

Die tetrasubstituierten Dimethylamido-aluminate $\text{M[Al(NMe}_2)_4]$ (M = Li: LAA **99**,⁶⁵ M = Na: NAA **100**) sind seit mehreren Jahrzehnten literaturbekannt, wurden jedoch stets in Form von Lösungsmittel-Addukten des Lithiumions isoliert.^[439,440] Bei der ersten beschriebenen Synthese wurde gasförmiges Dimethylamin durch die Reaktionslösung von LiAlH_4 in THF geleitet, wobei das isolierte Produkt lediglich mittels Elementaranalyse charakterisiert wurde (Schema 5.3).

⁶⁵ LAA konnte unter der CAS-Nummer: 114236-99-6 von SIGMA-ALDRICH kommerziell erworben werden.



Schema 5.3: Erste Synthese des THF-Addukts von LAA **99** aus dem Jahr 1961.^[439]

In weitere Studien wurde die Abhängigkeit der Reaktion vom eingesetzten Lösungsmittel sowie die Vollständigkeit der Umsetzung bzw. die Bildung möglicher Nebenprodukte untersucht. Die drei Zwischenstufen der Form $\text{Li}[\text{AlH}_{4-n}(\text{NMe}_2)_n]$ ($n = 1, 2, 3$) stehen bei der Umsetzung in allen untersuchten Lösungsmitteln (Et_2O , THF und Diglyme) im Gleichgewicht und können nicht in reiner Form isoliert werden. Während bei der Reaktion in THF und Diglyme die entsprechenden Lösungsmittel-Addukte in guten Ausbeuten erhalten wurden, führte die Umsetzung in Et_2O lediglich zur Isolierung eines Gemischs aus gemischtsubstituierten Aluminaten der Form $\text{Li}[\text{AlH}_{4-n}(\text{NMe}_2)_n]$, welche nicht voneinander getrennt werden konnten. Zudem wurde die Struktur des THF-Addukts mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 5.2).^[441]

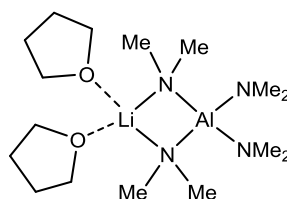
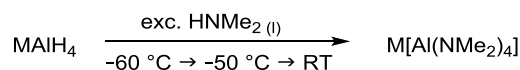


Abbildung 5.2: LEWIS-Struktur von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4] \cdot 2 \text{ THF}$ im Festkörper.^[441]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob LAA **99** und NAA **100** ohne den Einsatz von Ethern als Lösungsmittel bzw. gänzlich ohne Lösungsmittel ausgehend von LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 synthetisiert werden können.

Dazu wurde LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 vorgelegt und mithilfe von flüssigem Stickstoff ein Überschuss von Dimethylamin (ca. 25 Äquivalente) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst auf -60 °C erwärmt um flüssiges Dimethylamin⁶⁶ zu erzeugen, welches als Lösungsmittel diente (Schema 5.4).



Schema 5.4: Untersuchte Darstellung von LAA **99** und NAA **100** ($M = \text{Li}, \text{Na}$).

⁶⁶ Physikalischen Eigenschaften von Dimethylamin: Smp.: 92 °C , Sdp.: 7 °C .

Die Gasentwicklung von entstehendem Wasserstoff setzte bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein, nachdem das LiAlH_4 in flüssigem Dimethylamin in Lösung gegangen war. Nach abgeklungener Gasentwicklung wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, wobei nicht abreagiertes Dimethylamin abdampfte. Das Produkt wurde im Feinvakuum bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ von Dimethylamin als solvatisierender Ligand am Lithium- bzw. Natriumion befreit. Bei Umsetzungen dieser Art sollte beachtet werden, dass eine Reduktion der Menge an Lösungsmittel auf ca. acht Äquivalente Dimethylamin nur bedingt möglich und eine genaue Temperaturkontrolle notwendig ist. Werden diese Faktoren nicht berücksichtigt, kann es im Zuge der starken Gasentwicklung zu schwer beherrschbaren Reaktionen kommen.

Die Reaktion zu LAA **99** wurde ausgehend von technischem, von umkristallisiertem LiAlH_4 und LiAlH_4 -Pellets durchgeführt. NaAlH_4 wurde mit einer technischen Reinheit von 93% eingesetzt. Ausbeute und Reinheit der synthetisierten dimethylamido-substituierten Aluminate sind direkt abhängig von der Qualität des eingesetzten Startmaterials.

Die erhaltenen Produkte **99** und **100** wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR- (für **99**), ^{27}Al -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Da THF- d_8 als Lösungsmittel in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt wurde, konnten lediglich die entsprechenden Addukte von LAA und NAA charakterisiert werden, sodass die spektroskopischen Daten mit den literaturbekannten Untersuchungen übereinstimmen.^[441] Die chemischen Verschiebungen im ^{27}Al -NMR-Spektrum von LAA **99** und NAA **100** unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.⁶⁷ Eine Übersicht der chemischen Verschiebungen aller synthetisierten Aluminate ist in Tabelle 5.1 (Kapitel 5.1.2) gezeigt. Anhand der fehlenden Bande der Al-H-Schwingung ($\tilde{\nu} \sim 1650\text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum konnte die vollständige Substitutionsreaktion bestätigt werden. Das ^7Li -NMR-Spektrum des LAA **99** zeigt ein Signal bei $\delta_{\text{Li}} = -0.1\text{ ppm}$. Darüber hinaus wurde der Molekülionenpeak von **99** hochaufgelöst im EI-Massenspektrum detektiert. Keiner der Versuche die beiden Verbindungen in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen für die Strukturanalyse zu kristallisieren war erfolgreich. Es ist davon auszugehen, dass die beiden Aluminate ohne koordinierendes Lösungsmittel im Festkörper in Form von Oligo- oder Polymeren vorliegen, wobei jeweils ein vierfach koordiniertes Aluminiumatom und ein vierfach koordiniertes Lithiumatom vorliegen. Die Ausbildung von oligomeren Strängen mit amido- und teilweise wasserstoffverbückten Lithium- und Aluminiumatomen wurde für $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}-p\text{-Tolyl})_4]$ oder $\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_3]$ beobachtet.^[442,443]

⁶⁷ δ_{Al} (LAA) = 110.1, δ_{Al} (NAA) = 109.9 ppm, jeweils in THF- d_8 , 130 MHz, 300 K.

Die TGA-Kurven der Tetrakis-dimethylamido-aluminate sind in Abbildung 5.3 gezeigt.

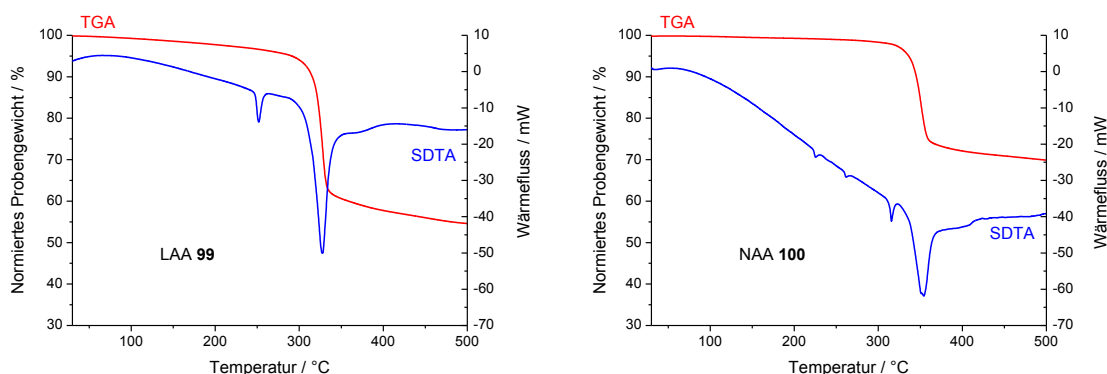
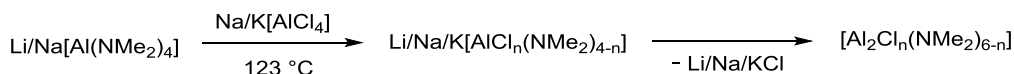


Abbildung 5.3: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von LAA **99** (links) und NAA **100** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-500 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Beide Aluminate zeigen in den entsprechenden TGA-Kurven jeweils einen einstufigen Abbau, wobei der jeweilige Masseabbau bei 500 °C oberhalb von 50% liegt. Von besonderem Interesse waren die jeweiligen Schmelztemperaturen, welche im Fall des LAA **99** bei knapp 250 °C und bei NAA **100** bei etwa 220 °C liegt und jeweils optisch bestätigt wurde. Die Signale mit endothermem Wärmefluss in der SDTA-Kurve von **100** vor der Zersetzungstemperatur lassen sich vermutlich auf Phasenumwandlungen zurückführen. Aufgrund dieser hohen Schmelztemperaturen scheint das Arbeiten in geschmolzenen Aluminaten LAA **99** und NAA **100** für die Übertragung von Dimethylamidogruppen nahezu ausgeschlossen, da sich die Zielprodukte zumeist bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen bereits zersetzen. Desweiteren zeigen beide Aluminate ineinander übergehende Zersetzungsprozesse, welche jeweils bei Temperaturen über 300 °C anhand des Signals mit stark endothermem Wärmefluss beobachtet werden können und mit den maximalen Abbaugeschwindigkeiten übereinstimmen.

Es wurde untersucht, ob LAA **99** bzw. NAA **100** in dem eutektischen Gemisch Na/K[AlCl₄]⁶⁸ aufgenommen bzw. gelöst werden kann, um die Übertragung von Dimethylamidogruppen aus der Schmelze als alternatives Reaktionsmedium zu realisieren. Dabei konnte zwar keine Zersetzung beobachtet werden, jedoch kam es zwischen Schmelze und Reagenz zur Reaktion. Als Produkte entstanden zunächst gemischtsubstituierte Aluminate, welche wiederum unter Abspaltung von LiCl zu flüchtigen, gemischtsubstituierten neutralen Aluminium-chlorid-amiden weiter reagierten (Schema 5.5).

⁶⁸ Das eutektische Gemisch AlCl₃/NaCl/KCl in einem molaren Verhältnis von 50/35/15 mol% weist eine Schmelztemperatur von 123 °C auf. In Kapitel 6.3.1 lässt sich ein Exkurs zu ILs und Salzschnmelzen finden.



Schema 5.5: Reaktion von **99** bzw. **100** im eutektischen Gemisch Na/K[AlCl₄] unter Bildung gemischtsubstituierter Aluminate, gefolgt von der Reaktion zu flüchtigen Aluminium-Spezies ($n = 1, 2, 3$).

Die Intention bestand darin, ein eutektisches Gemisch der beiden Aluminate **99** und **100** zur Übertragung von Dimethylamidogruppen einzusetzen und nach einer vollständigen Substitution das Produkt aus Li/Na[AlCl₄] zu isolieren. Da Li/Na[AlCl₄] im Verhältnis von 45/55 mol% ein eutektisches Gemisch mit einer Schmelztemperatur von etwa 110 °C bildet, wurde ein Gemisch von Li/Na[Al(NMe₂)₄] im Verhältnis von 45/55 mol% mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht.

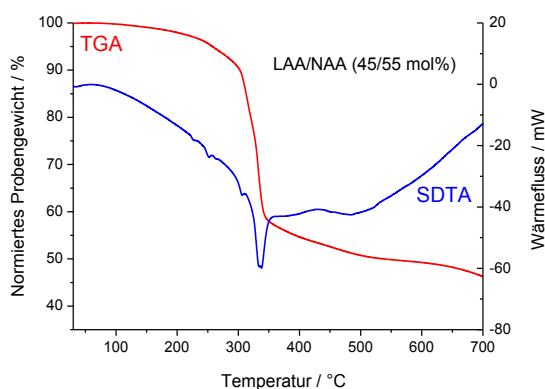


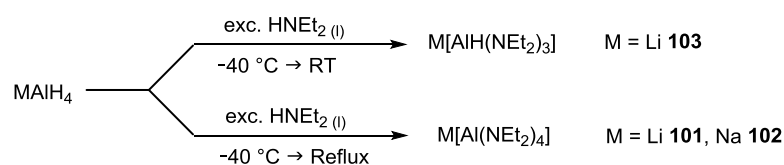
Abbildung 5.4: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) des Gemischs von LAA **99**/NAA **100** im Verhältnis von 45/55 mol% (im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N₂: 30 mL/min).

Die TGA-Kurve des Gemischs zeigt einen einstufigen Masseabbau, welcher bei Temperaturen von über 300 °C einsetzt. Der gemessene Wärmefluss entsprechend der SDTA-Kurve weist dabei auf mehrere ineinander übergehende Prozesse hin. Die Schmelztemperatur lässt sich bei 220 °C detektieren und wurde optisch bestätigt. Bereits bei 245 °C tritt der erste Zersetzungsprozess ein. Damit weist das Gemisch aus LAA **99** und NAA **100** keine erniedrigte Schmelztemperatur auf und wurde aufgrund dieser Ergebnisse nicht weiter untersucht.

5.1.2 Synthese von Li[Al(NEt₂)₄] (**101**), Na[Al(NEt₂)₄] (**102**) und Li[AlH(NEt₂)₃] (**103**)

Auch die Umsetzungen von LiAlH₄ mit weiteren sekundären Aminen, beispielsweise Diethylamin, Di-*iso*-propylamin und Piperidin, wurden in der Literatur beschrieben. Alle Reaktionen wurden in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt und die entsprechenden Aluminate als Etherate isoliert.^[442]

Zur Vermeidung von etherischen Lösungsmitteln wurden die entsprechenden Umsetzungen von LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 mit HNEt_2 nicht stöchiometrisch, sondern in Diethylamin als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei setzte eine Gasentwicklung durch entstehenden Wasserstoff bereits bei -40 °C ein. Eine vierfache Substitution wurde erst dadurch erreicht, dass das Reaktionsgemisch für mehrere Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt wurde. Bei der Umsetzung von LiAlH_4 und HNEt_2 bei Raumtemperatur wurde $\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_3]$ (**103**) mit einer Ausbeute von 89% erhalten.



Schema 5.6: Reaktion von MAlH_4 mit HNEt_2 zu dem tris- **103** oder den tetrakis-diethylamidosubstituierten Aluminaten **101** und **102** je nach Reaktionstemperatur.

Das dreifach diethylamidosubstituierte Aluminat **103** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR-, ^{27}Al -NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Sowohl im ^7Li - als auch im $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt sich ein Singulett beobachten, wobei das Signal im ^7Li -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Li}} = -0.2\text{ ppm}$ detektiert wurde. Anhand der SDTA konnte keine Schmelztemperatur, aber ein Zersetzungsprozess ab einer Temperatur von 220 °C beobachtet werden. Die maximale Abbaugeschwindigkeit liegt bei 228 °C und der Gesamtmasseabbau von 72% ist ab einer Temperatur von 700 °C erreicht.

Der Reaktionsfortschritt der Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**101**) und $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) kann mittels IR-Spektroskopie anhand der Bande der Al-H-Schwingung ($\tilde{\nu} \approx 1650\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die Reaktion war nach fünf bzw. vier Stunden beendet, was eine deutliche Verkürzung im Vergleich zur Reaktionszeit von 72 Stunden in der Literatur darstellt und sich durch die Gleichgewichtsverschiebung infolge des Überschusses an Diethylamin erklären lässt.^[442] Trotz verschiedenster Versuche⁶⁹ konnte **101** nicht vollständig aminfrei isoliert werden, was auf die hohe LEWIS-Acidität des Lithiumatoms zurückzuführen ist. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte der Restgehalt von HNEt_2 auf 6%, bezogen auf das Integralverhältnis, bestimmt werden.

⁶⁹ Folgende Versuche zur vollständigen Trocknung wurden durchgeführt: 1) Erhitzen im FV bei 100 °C . 2) Mehrmaliges Gefriertrocknen. 3) Ausfällen von **101** bei -83 °C . 4) Digerieren in *n*Pentan, *n*Hexan oder Toluol. 5) Erhitzen auf 50 °C bei $3.4 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$.

Die Substitution von Lithium durch Natrium führt aufgrund der geringeren LEWIS-Acidität und niedrigeren Solvatationsenergie des Natriumatoms dazu, dass das Produkt **102** vollständig aminfrei synthetisiert werden kann.

$\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**101**) wurde aufgrund der Restmenge an Diethylamin lediglich mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde im ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz, im ^7Li - und im ^{27}Al -NMR-Spektrum jeweils ein Singulett bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{Li}} = -0.3$ und $\delta_{\text{Al}} = 107.5$ ppm beobachtet.

Hingegen wurde $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{27}Al -NMR- und IR-Spektroskopie sowie EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert. Dabei wurde im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum das typische Signalmuster einer Ethylgruppe beobachtet und im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 107.5$ ppm. Die Werte der detektierten chemischen Verschiebungen in den ^7Li - bzw. ^{27}Al -NMR-Spektren der synthetisierten amidosubstituierten Aluminate sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Im EI-Massenspektrum konnte das Fragment $[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ in Hochauflösung detektiert werden.

Tabelle 5.1: Übersicht der chemischen Verschiebungen der Aluminium-Amidometallate **99-103**. Alle NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden in THF- d_8 bei 300 K durchgeführt, ^7Li : 155 MHz; ^{27}Al : 130 MHz.

Verbindung	δ_{Li} / ppm	δ_{Al} / ppm
$\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (99)	-0.1	110.1
$\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (100)	-	109.9
$\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (101)	-0.3	107.5
$\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (102)	-	107.8
$\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_4]$ (103)	-0.2	118.0

Wie bereits erwähnt, wurden in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen, aufgrund der Verwendung von THF- d_8 als Lösungsmittel, die Signale der jeweiligen THF-Addukte detektiert. Die chemischen Verschiebungen in den ^7Li -NMR-Spektren zeigen lediglich geringe Abweichungen untereinander. Beim Vergleich der entsprechenden ^{27}Al -NMR-Spektren zeigt sich, dass das Alkalimetall nur einen sehr geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung ausübt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Amidosubstituenten die Brückenposition zwischen Lithium bzw. Natrium und Aluminium einnehmen und die Kationen räumlich getrennt vorliegen. Während sich die chemischen Verschiebungen der tetraamidosubstituierten Aluminate um lediglich 0.3 ppm unterscheiden, wurde für das Aluminat **103** ein um etwa 10 ppm ins Tieffeld verschobenes Signal beobachtet. Die Abnahme der Elektronendichte am Aluminiumkern lässt sich durch den weniger starken elektronenschiebenden Effekt durch die geringere Anzahl an NR_2 -Gruppen von vier auf drei erklären.

Die thermogravimetrische Analyse von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Besonders signifikant sind die beiden Signale mit endothermem Wärmefluss vor dem 3%-Abbau bei 186 °C, wobei das Signal bei ungefähr 160 °C der Schmelztemperatur entspricht und optisch bestätigt wurde. Die Zersetzung der Verbindung verläuft in zwei unterschiedlichen Prozessen, wobei ein Gesamtmasseabbau von 60% beobachtet wird. Generell verläuft die Abbaukurve einstufig, aber mit mehreren maximalen Abbaugeschwindigkeiten, was wiederum auf mehrere, parallel ablaufende Zersetzungsprozesse zurückzuführen ist. Dies ist in der SDTA anhand verschiedener Signale mit endo- und exothermem Wärmefluss erkennbar.

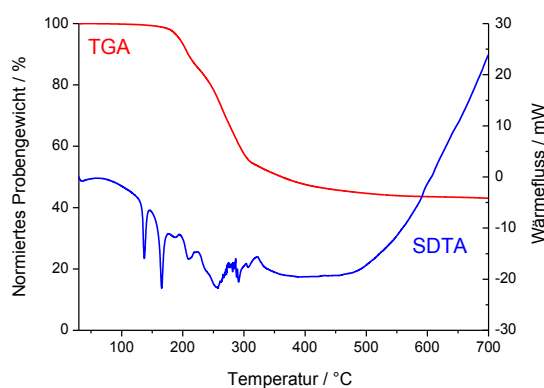
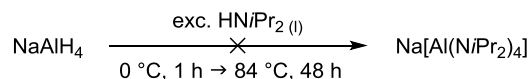


Abbildung 5.5: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) (im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

5.1.3 Versuch der Synthese von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NiPr}_2)_4]$

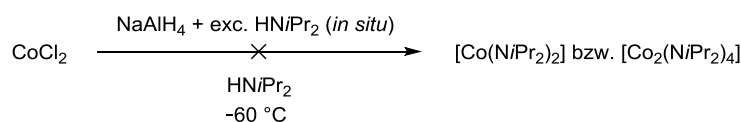
NaAlH_4 wurde in analoger Weise, wie bereits für HNEt_2 beschrieben, mit HNiPr_2 umgesetzt mit dem Ziel das tetrasubstituierte $\text{Na}[\text{Al}(\text{NiPr}_2)_4]$ zu synthetisieren. In der Literatur wurde diskutiert, dass LiAlH_4 mit HNiPr_2 im Vergleich zu HNMe_2 bzw. HNEt_2 langsam reagiert und die Reaktion in etherischen Lösungsmitteln stets zu dem Reaktionsprodukt $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{NiPr}_2)_2]$ führt.^[442,444] Eine Gleichgewichtsverschiebung durch die Umsetzung von NaAlH_4 mit einem Überschuss an HNiPr_2 und harschen Reaktionsbedingungen sollte eventuell zum tetrasubstituierten $\text{Na}[\text{Al}(\text{NiPr}_2)_4]$ führen (Schema 5.7). Die Reaktion von NaAlH_4 mit einem Überschuss an HNiPr_2 konnte problemlos bei 0 °C durchgeführt werden, wobei umgehend eine Gasentwicklung durch entstehenden Wasserstoff einsetzte. Diese war jedoch nicht derart stark, wie bei HNMe_2 und HNEt_2 . Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für zwei Tage unter Rückflussbedingungen auf 82 °C erwärmt.



Schema 5.7: Untersuchte, nicht erfolgreiche Synthese zu $\text{Na[Al(NiPr}_2)_4]$.

Alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs wurden im Feinvakuum entfernt und der farblose, nicht sublimierbare Feststoff wurde bei 45 °C getrocknet. Sowohl im $^1\text{H-NMR}$ - als auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in $\text{THF-}d_8$ lassen sich lediglich zwei Signale beobachten, welche einer *iso*-Propylgruppe zugeordnet werden können. Sowohl im $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ - als auch im $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum wurde ein Singulett bei $\delta_{\text{Al}} = 103.0$ ppm detektiert, welches das Vorhandensein von aluminiumgebundenen Wasserstoffatomen ausschließt und mittels IR-Spektroskopie bekräftigt wurde. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten jedoch, dass es sich aufgrund der deutlichen Abweichungen⁷⁰ nicht um das gewünschte Produkt handeln konnte. Das Verhältnis von Natrium/Aluminium wurde mittels μRFA auf 3/2 bestimmt. Es muss in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass ein Gemisch verschiedener Produkte vorliegt, welches nicht näher identifiziert werden konnte.

Alle Versuche die nicht identifizierte Verbindung als Base einzusetzen und Di-*iso*-propylamidogruppen auf andere Elemente zu übertragen, waren nicht erfolgreich. Es wurde beispielsweise versucht, $[\text{Co(NiPr}_2)_2]$ bzw. $[\text{Co}_2(\text{NiPr}_2)_4]$ zu synthetisieren, wobei CoCl_2 portionsweise bei -60 °C zu der Reaktionslösung gegeben wurde (Schema 5.8).



Schema 5.8: Untersuchte, nicht erfolgreiche Umsetzung von CoCl_2 zum Cobaltamid.

Bei -40 °C war ein Farbwechsel der Reaktionslösung von farblos über dunkelgrün bis braun zu beobachten. Das anschließende Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum, führte zu einem braunen, öligen Rückstand, aus dem ein farbloser Feststoff sublimiert werden konnte. Dieser wurde anhand des EI-Massenspektrums als gemischtsubstituierte Aluminium-Verbindungen des Typs $[\text{Al(NiPr)}_x\text{Cl}_{3-x}]_2$ identifiziert. Dies deutet darauf hin, dass zwar intermediär - aufgrund der Farbigkeit - das Produkt gebildet wurde, die thermodynamische Senke aber bei gemischtsubstituierten Verbindungen erreicht ist.

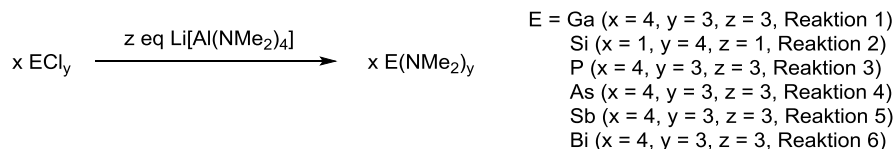
⁷⁰ Ergebnisse der Elementaranalytik: gef./ber.: C (43.36/63.96), H (8.50/12.52), N (8.60/12.43), Angaben in %.

5.1.4 Übertragung von Dimethylamidogruppen auf Elementchloride der Gruppen 13, 14, 15

Ein möglicher Einsatz des Aluminats **99** ist der Transfer von Dimethylamidogruppen auf verschiedene Elementchloride der Gruppen 13, 14 und 15. Im folgenden Unterkapitel werden die Reaktionen von LAA **99** mit GaCl₃, SiCl₄ und ECl₃ (E = P, As, Sb, Bi) diskutiert, während auf die Umsetzungen verschiedener Aluminate mit AlCl₃ in Kapitel 5.3 eingegangen wird.

Die Reaktionen zu den Zielprodukten wurden mehrfach über die LiNMe₂-Route beschrieben: [Ga(NMe₂)₃]₂,^[165,166] Si(NMe₂)₄,^[445] As(NMe₂)₃,^[446] Sb(NMe₂)₃,^[446] Bi(NMe₂)₃,^[447,448] wobei von GaCl₃, SiBr₄ oder SiI₄, AsCl₃, SbCl₃ und BiCl₃ ausgegangen wurde. Die Ausnahme stellt P(NMe₂)₃ (HMPT⁷¹) dar, welches ausgehend von PCl₃ und einem großen Überschuss HNMe₂ in Et₂O dargestellt werden kann.^[449] Alle Umsetzungen werden in der Regel in etherischen Lösungsmitteln durchgeführt und sind stark exotherm.

Im Folgenden werden die Reaktionen des Aluminats **99** mit den Elementchloriden gemäß Schema 5.9 beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit konzeptionell untersucht wurden. Die Bildung denkbarer Dimere bzw. Oligomere ist in diesem Schema nicht berücksichtigt. Bei diesen Untersuchungen stand im Fokus das Potential von LAA **99** als Transferreagenz zu ermitteln.



Schema 5.9: Untersuchte Reaktionen des Aluminats **99** mit verschiedenen Elementchloriden der Gruppen 13, 14, 15 (Lösungsmittel und exakte Reaktionsbedingungen werden im Fließtext angegeben).

Bei Reaktion 1 (Schema 5.9) wurde lediglich eine Variante untersucht, um [Ga(NMe₂)₃]₂ ausgehend von GaCl₃ und LAA **99** zu synthetisieren. In der Literatur wurde die Synthese über die LiNMe₂-Route auch in unpolaren Lösungsmitteln beschrieben,^[165] weswegen lediglich eine lösungsmittelfreie Synthese eine Optimierung darstellt. Jedoch sind beide Reagenzien GaCl₃ und Li[Al(NMe₂)₄] (**99**) derart reaktiv, dass bei dem geringsten Kontakt ohne wärmeabführendes Lösungsmittel die Bildung eines grauen Feststoffs unter Rauchentwicklung zu beobachten ist. Dies lässt sich auf die hohe reduzierende Fähigkeit des Aluminats **99** und die darauf zurückführende Reduktion des Ga(III) zu Ga(I) und Ga(0) erklären.

⁷¹ HMPT: Hexamethylphosphortriamin.

Die Umsetzung von SiCl_4 mit dem Aluminat **99** gemäß Schema 5.9 (Reaktion 2) erfolgte zunächst im NMR-Maßstab in Benzol- d_6 , wobei das Produkt laut ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung selektiv gebildet wurde, was sowohl durch den Vergleich mit einer Referenzprobe als auch mit Literaturdaten erfolgte.^[445,450] Die Reaktion in Toluol im größeren Maßstab, welche bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde, verlief zwar selektiv, jedoch konnte das gewünschte Produkt nicht vollständig lösungsmittelfrei destilliert werden. Eine Optimierung der Syntheseführung sollte in einem deutlich höher oder niedriger siedenden Lösungsmittel erfolgen.

Die Reaktion 3 (Schema 5.9) wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Während die Umsetzung im NMR-Maßstab in THF- d_8 bei Raumtemperatur unselektiv war, wurde das lediglich das Signal des gewünschten Produkts $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ aus der Reaktion in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gemäß der ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle detektiert. Eine Isolierung aus Toluol war nicht erfolgreich, weswegen alternative Reaktionsbedingungen untersucht wurden. Einerseits wurde die Reaktion lösungsmittelfrei durchgeführt, in dem das Aluminat **99** vorgelegt und PCl_3 einkondensiert wurde. Jedoch war ab einer Temperatur von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ eine exotherme Reaktion zu beobachten, bei der die Wärmeabfuhr durch flüssiges PCl_3 ⁷² nicht gewährleistet werden konnte. Diese Reaktion führte lediglich zu diversen Zersetzungsprodukten. Andererseits wurde die Reaktion in Squalan⁷³ durchgeführt, wobei darauf zu achten war, dass dieses sauerstofffrei eingesetzt wird, da ansonsten P(V)-oxo-Spezies isoliert werden. Die Reaktion verläuft bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ laut ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung selektiv und das gewünschte Produkt kann mit einer Ausbeute von 73% durch Kondensation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte durch den Vergleich NMR-spektroskopischer Daten, wobei das isolierte Produkt spektroskopisch rein war.^[450]

Die Umsetzungen (Schema 5.9, Reaktion 4 und 5) von AsCl_3 und SbCl_3 mit **99** wurden zunächst im Verhältnis 4:3 in Benzol- d_6 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum die selektive Bildung einer Spezies, welche sich durch Literaturvergleich als $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ erwies.^[446] Die Reaktion in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führte für AsCl_3 zu dem gewünschten Produkt, welches durch Destillation nicht vollständig lösungsmittelfrei isoliert werden konnte. Im Destillat lagen neben $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ etwa 19% Toluol vor, was anhand des ^1H -NMR-Spektrums bestimmt wurde. Im Fall des Antimons zeigte sich bei der Reaktion in Toluol und beim Versuch der Kondensation eine Graufärbung des Reaktionsgemischs, was sich auf eine Zersetzung aufgrund der hohen thermischen Empfindlichkeit des $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ zurückführen lässt. $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ konnte demnach nachgewiesen, aber nicht rein isoliert werden.

⁷² Physikalischen Eigenschaften von PCl_3 : Smp.: $94\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $76\text{ }^\circ\text{C}$.

⁷³ Squalan: 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan, physikalische Daten: Smp.: $34\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $176\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ mmHg}$.

Die Umsetzung von **99** mit BiCl_3 im Verhältnis von 3:4 führte bereits bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Gemisch aus Benzol- d_6 und THF- d_8 zu einer leuchtend grünen Reaktionslösung (Schema 5.9, Reaktion 6). Die Farbigkeit lässt aufgrund literaturbekannter Untersuchungen auf das Vorliegen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ schließen, wobei neben der Synthese auch die Molekülstruktur im Festkörper diskutiert wurde.^[447,448] Die Reaktion in Toluol bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ führte wiederum zu einer grünen Reaktionslösung, welche nach kurzer Zeit, noch vor der Aufarbeitung mittels Filtration, einer Entfärbung bei gleichzeitigem Ausfallen eines grauen Feststoffs unterlag. Dies lässt sich auf die hohe Empfindlichkeit, insbesondere die Lichtempfindlichkeit, zurückführen.

5.1.5 Übertragung von Dimethylamidogruppen auf Refraktärmetallchloride

Die Übertragung von Dimethylamidogruppen auf Refraktärmetalle, insbesondere Titan, Zirkonium und Tantal, stellt eine große Herausforderung dar. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels diskutiert, kommt es leicht zur Reduktion der d^0 -Metallzentren oder zur Bildung von at -Komplexen. Darüber hinaus weisen die frühen Übergangsmetalle vergleichsweise niedrige Elektronegativitäten auf.⁷⁴ Im Folgenden wird auf die Synthesen zu den Zielprodukten $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ und $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ näher eingegangen. Es ist anzunehmen, dass diese ausgehend von den Aluminaten LAA **99** und NAA **100** nicht die thermodynamisch begünstigten Produkte sind und die Gleichgewichtseinstellung aufgrund des jeweiligen kovalenten Charakters der Metallamide nicht durch die Gitterenergie steuerbar ist.

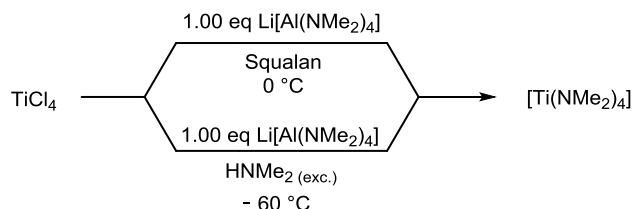
5.1.5.1 Zielprodukt $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$

Die Umsetzungen von TiCl_4 mit ausgewählten primären, sekundären und tertiären Methylaminen wurden von ANTLER und LAUBENGAYER untersucht.^[451] Es stellte sich heraus, dass die Addukte $\text{R}_2\text{HN-TiCl}_4$, $\text{RH}_2\text{N-TiCl}_4$ und $\text{R}_3\text{N-TiCl}_4$ mit steigendem Methylierungsgrad die Tendenz zeigen, Ti(IV) zu reduzieren. Auch eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer höheren Reduktionstendenz.^[451]

Zudem gab es Studien über die Reaktion von TiCl_4 mit vier Äquivalenten EtNH_2 , wobei ein Addukt des Typs $[\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{EtNH}_2]$ beobachtet und lediglich mittels Elementaranalyse bestätigt wurde.^[452] Die Synthese des Zielprodukts $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ wurde in der Literatur stets ausgehend von TiCl_4 und LiNMe_2 beschrieben. LiNMe_2 kann dabei auch *in situ* generiert werden. Als Lösungsmittelgemische wurden zumeist Et_2O , *n*Hexan und Toluol beschrieben.^[453–455]

⁷⁴ Elektronegativitäten bezogen auf die ALLRED-ROCHOW-Skala: $\text{EN}(\text{Li}) = 0.97$, $\text{EN}(\text{Al}) = 1.47$, $\text{EN}(\text{Ti}) = 1.32$, $\text{EN}(\text{Zr}) = 1.22$, $\text{EN}(\text{Ta}) = 1.33$.

Im Rahmen dieses Projekts wurde TiCl_4 mit einem Äquivalent des Aluminats **99** umgesetzt. Es zeigte sich, dass dieses alle vier NMe_2 -Gruppen übertragen kann. $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ konnte über zwei unterschiedliche Synthesewege erfolgreich dargestellt werden (Schema 5.10).

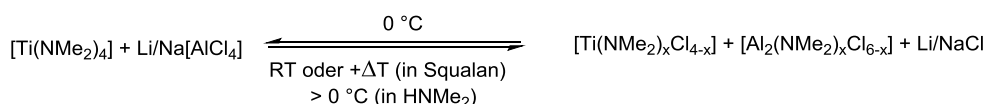


Schema 5.10: Umsetzungen von TiCl_4 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ **99** zum Zielprodukt $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$.

Bei der ersten Reaktion kann das Zielprodukt in Squalan generiert und das flüssige Titanamid unter vermindertem Druck bei 35 °C aus dem Reaktionsgemisch mit einer Ausbeute von 69% kondensiert werden. Die Reaktionstemperatur sollte dabei 0 °C nicht überschreiten bis ein vollständiger Farbwechsel nach gelb stattgefunden hat.

Eine zweite Möglichkeit ist die Umsetzung von LAA **99** und TiCl_4 in flüssigem HNMe_2 als Lösungsmittel, wobei das eingesetzte Aluminat die Funktion als Nukleophil und Base übernimmt und entstehendes HCl abfängt. Bei dieser Umsetzung sollte das Reaktionsgemisch bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet werden, da es sonst zu einer Rückreaktion gemäß Schema 5.11 kommt. Durch den Einsatz des polaren, reaktiven Lösungsmittels wird diese Rückreaktion verbunden mit der Bildung molekularer, gemischtsubstituierter Aluminiumverbindungen bereits bei Temperaturen über 0 °C begünstigt. Dies wird im Fall der ersten Reaktionsführung durch den Einsatz des unpolaren Squalans verhindert, da unlösliches $\text{Li}/\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ in Squalan ausfällt und somit dem Gleichgewicht entzogen wird. Der Vorteil der zweiten Syntheseführung ist, dass diese als Eintopfverfahren durchgeführt werden kann, indem zunächst LiAlH_4 mit dem flüssigen Dimethylamin *in situ* zum Aluminat **99** umgesetzt und nach abgeklungener Gasentwicklung TiCl_4 zugegeben wird.

Der Versuch das Produkt aus der Schmelze von $\text{Li}/\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ (45/55 mol%), durch Einsetzen eines Gemischs aus $\text{Li}/\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (45/55 mol%) als Reagenz, bei 105 °C zu isolieren, war nicht erfolgreich, da die Rückreaktion bereits bei leicht erhöhten Temperaturen begünstigt ist. Zudem kam es unter diesen Bedingungen bereits zu einsetzenden Zersetzungsprozessen.



Schema 5.11: Rückreaktion von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ mit $\text{Li}/\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ zu gemischtsubstituierten Titan- bzw. Aluminium-Verbindungen unter Abspaltung von Li/NaCl .

5.1.5.2 Zielprodukt $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$

Die Synthese von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ ausgehend von ZrCl_4 und LiNMe_2 wurde im Jahr 1960 von BRADLEY und THOMAS vorgestellt.^[456] Eine ausführliche Untersuchung von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ erfolgte durch CHISHOLM, wobei sowohl die dimere Molekülstruktur des Zirkoniumamids als auch die des At-Komplexes $\text{Li}_2[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_6] \cdot 2 \text{ THF}$ aufgeklärt werden konnten.^[457]

Als besonders attraktiv für einen industriellen Prozess gilt die Synthese von flüchtigen Metall-Verbindungen aus eutektischen Salzschnmelzen (vgl. Kapitel 6.3.1).^[458,459] In dieser Arbeit wurde untersucht, ob es möglich ist, das Zirkoniumamid in einer Schmelze zu synthetisieren, insbesondere die Zielverbindung aus der Schmelze zu isolieren. Daher wurden Experimente in eutektischen Gemischen durchgeführt,^[459] wobei eine Übersicht in Tabelle 5.2 gezeigt ist.

Tabelle 5.2: Übersicht der Experimente zur Isolierung von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ aus einer eutektischen Schmelze.

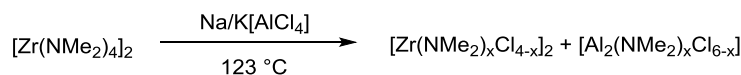
Reagenz/Produkt	eutektische Schmelze / mol%	Schmelztemperatur / °C	Beobachtung
$[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$	$\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{KCl}$ (50/35/15)	123	Braunfärbung, Sublimation eines farblosen Feststoffs
	$\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$ (60/40)	114	Orangefärbung, Heterogenisierung
	$\text{AlCl}_3/\text{LiCl}/\text{KCl}$ (56/37/7)	105	Rotfärbung, Heterogenisierung

Kommerziell erworbenes $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ wurde zunächst in einer eutektischen anorganischen Schmelze aufgenommen und sollte aus dieser wieder isoliert werden. Dies sollte den *Proof of Concept* erbringen, dass eine Synthese in dem entsprechenden eutektischen Gemisch überhaupt sinnvoll ist. Beim Arbeiten in eutektischen Salzschnmelzen gilt die Grundregel, dass aus polaren Schmelzen in der Regel unpolare Verbindungen am effizientesten isoliert werden können.

Das erste eutektische Gemisch stellt $\text{Na}/\text{K}[\text{AlCl}_4]$ mit einer Schmelztemperatur von 123 °C dar, welches einer Schmelze mit LEWIS-neutralen Charakter entspricht, da lediglich $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen vorliegen. Beim Erhitzen der erkalteten Schmelze,⁷⁵ welche mit $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ versetzt wurde, zeigte sich zunächst eine Braunfärbung und das Sublimieren eines farblosen Feststoffs. Die EI-massenspektrometrische Untersuchung des Sublimats belegte, dass es sich um eine gemischtsubstituierte molekulare Aluminium-Verbindung der Form $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_x\text{Cl}_{3-x}]_2$ handelte, was sich auf eine Reaktion von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ mit dem Reaktionsmedium zurückführen lässt.

⁷⁵ Bei allen Experimenten in eutektischen Salzschnmelzen wurden die Komponenten zunächst exakt eingewogen, aufgeschmolzen und anschließend inert gemörsert. Für Folgereaktionen wurde die erkaltete Schmelze eingesetzt.

Die Sublimation des zweiten, gemischtsubstituierten Reaktionsprodukts $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_x\text{Cl}_{4-x}]_2$ konnte nicht beobachtet werden, wobei davon ausgegangen werden muss, dass dieses in der eutektischen Salzschnmelze aufgrund des stärker polaren Charakters zurückgehalten wird.



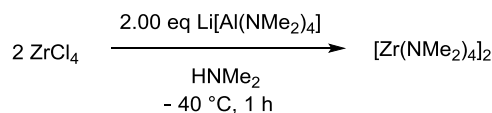
Schema 5.12: Nicht-stöchiometrische Reaktion von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ mit der eutektischen Salzschnmelze $\text{Na/K}[\text{AlCl}_4]$.

Bei den beiden anderen untersuchten eutektischen Reaktionsmedien handelt es sich aufgrund des Überschusses an AlCl_3 um saure Salzschnmelzen, wobei neben $[\text{AlCl}_4]^-$ auch $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen vorliegen.^[460] In beiden Fällen sublimiert beim Aufschmelzen der Mischung ein farblosler Feststoff, bei dem es sich um AlCl_3 handelte. Die Zugabe des Zirkoniumamids zur erkal teten Schmelze führt beim erneuten Erwärmen ab einer Temperatur von etwa $80\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Orange- bzw. Rotfärbung, während keine homogene Phase erhalten werden konnte. Die Sublimation eines farblosen Feststoffs wurde nicht beobachtet, jedoch zeigten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemischs unselektive Reaktionen bzw. die Zersetzung von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ aufgrund einer Vielzahl überlagernder Signale. Die Versuche zur Isolierung oder Identifizierung eines Reaktionsprodukts waren nicht erfolgreich.

Da eine Isolierung von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ aus den AlCl_3 -basierten Salzschnmelzen nicht erfolgreich war, wurden keine weiteren Experimente zur Erzeugung des Amids durchgeführt. Daraufhin wurde untersucht, ob eine lösungsmittelfreie Reaktion von LAA **99** mit ZrCl_4 zum gewünschten Produkt führt. Zunächst wurden die beiden Reagenzien zusammen eingewogen und erwärmt, wobei eine heftige Reaktion unter Rotfärbung beobachtet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten lediglich eine Vielzahl an Signalen, was auf unselektive Reaktionen oder Zersetzungsprodukte hindeutete. Auch alle Reaktionen im NMR-Maßstab in verschiedenen Lösungsmitteln von je einem Äquivalent LAA **99** und ZrCl_4 bei Raumtemperatur erwiesen sich als unselektiv.

Abschließend wurde die Synthese von $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ in flüssigem Dimethylamin untersucht. Dazu wurde LAA **99** im HNMe_2 bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und portionsweise mit ZrCl_4 versetzt. Die Reaktion setzte bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein, was anhand einer schwachen Gelbfärbung nachvollzogen werden konnte. Das LAA **99**, welches auch *in situ* in einer Eintopfreaktion aus LiAlH_4 erzeugt werden kann, dient in dieser Synthese als Nukleophil und Base und fängt entstehendes HCl ab.



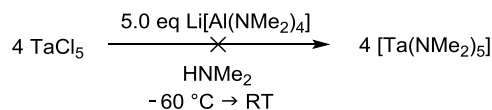
Schema 5.13: Synthese von $[\text{Zr(NMe}_2)_4]_2$.

Das Reaktionsgemisch muss bei -40°C derart aufgearbeitet werden, dass überschüssiges HNMe_2 vollständig im Feinvakuum entfernt wird. In dem Fall, dass das Reaktionsgemisch über -40°C erwärmt wurde, kam es zur analogen Rückreaktion (Schema 5.11), wie bereits für $[\text{Ti(NMe}_2)_4]$ beschrieben. Das vom HNMe_2 befreite Produktgemisch konnte anschließend auf Raumtemperatur erwärmt werden und das Zielprodukt $[\text{Zr(NMe}_2)_4]_2$ wurde bei 45°C im Feinvakuum sublimiert. $[\text{Zr(NMe}_2)_4]_2$ wurde in Form schwach gelber Kristalle mit einer Ausbeute von 81% erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse untersucht, wobei keine der durchgeführten analytischen Methoden auf das Vorhandensein gleichzeitig sublimierter, molekularer Aluminiumverbindungen deutete.

5.1.5.3 Zielprodukt $[\text{Ta(NMe}_2)_5]$

Auch die Synthese von $[\text{Ta(NMe}_2)_5]$, welches im Festkörper monomer vorliegt,^[461] wurde in der Literatur über die LiNMe_2 -Route beschrieben.^[462] Darüber hinaus wurden auch gemischt-substituierte Tantal-amido-chlorido-Verbindungen untersucht, welche unter anderem als HNMe_2 -Addukte vorliegen können.^[463]

Im Rahmen dieses Projekts wurde untersucht, ob ausgehend vom Aluminat **99** auch $[\text{Ta(NMe}_2)_5]$ synthetisiert werden kann.



Schema 5.14: Nicht erfolgreiche Umsetzung von TaCl_5 mit LAA **99** zu $[\text{Ta(NMe}_2)_5]$.

Da davon ausgegangen werden kann, dass das Aluminat **99** alle NMe_2 -Gruppen überträgt, wurden **99** und TaCl_5 im stöchiometrischen Verhältnis von 5:4 eingesetzt. Bei der Umsetzung konnte kein Unterschied beobachtet werden, ob **99** in flüssigem HNMe_2 vorgelegt oder *in situ* aus LiAlH_4 dargestellt wurde. TaCl_5 wurde anschließend bei -60°C portionsweise zugegeben und beim Auftauen auf -40°C wurde ein Farbwechsel nach Orange beobachtet, während eine weitere Temperaturerhöhung auf -25°C zu einem gelben Reaktionsgemisch führte.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs erfolgte zunächst bei Raumtemperatur, wobei das überschüssige Dimethylamin abdampfte und ein dunkelgelber Feststoff aus dem Rückstand im Feinvakuum bei 80 °C sublimiert werden konnte. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnten mehrere vorhandene Spezies beobachtet werden. Eine Identifizierung der einzelnen Bestandteile erfolgte mithilfe des EI-Massenspektrums (Abbildung 5.6).

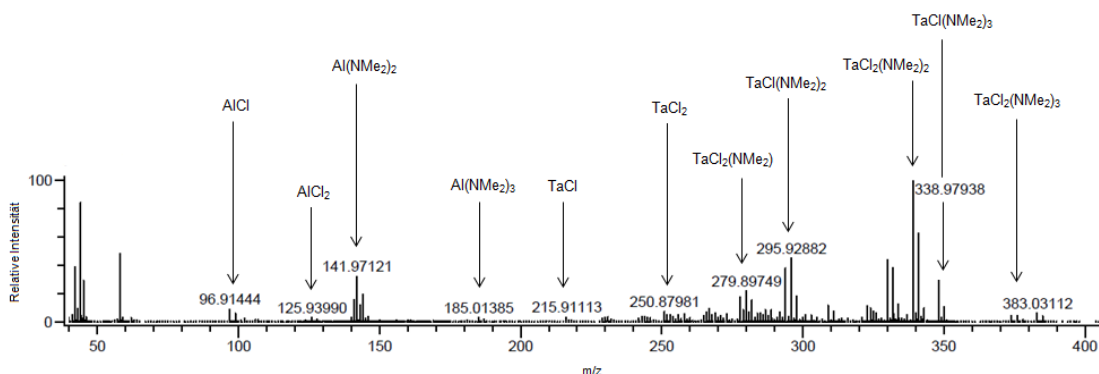
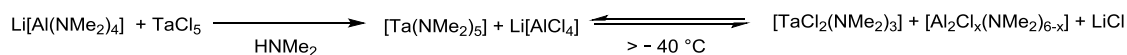


Abbildung 5.6: EI-Massenspektrum des isolierten, sublimierten, gelben Feststoffs aus der Reaktion von TaCl₅ und LAA **99**, wobei die Aufarbeitung bei Raumtemperatur erfolgte.

Anhand des EI-Massenspektrums konnte das Vorliegen einer gemischtsubstituierten Tantal-Verbindung, welche neben einer gemischtsubstituierten Aluminium-Verbindung vorliegt, bestätigt werden. Die Ursache liegt in der niedrigeren Elektronegativität des Tantals im Vergleich zu Aluminium, wodurch die in Schema 5.15 gezeigte Rückreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht bei Temperaturen über -40 °C begünstigt war. Die orange Farbe des Reaktionsgemischs deutete auf die intermediäre Bildung von [Ta(NMe₂)₅] hin, welches wiederum über eine Gleichgewichtsreaktion mit LiAlCl₄ in HNMe₂ reagiert (Schema 5.15).

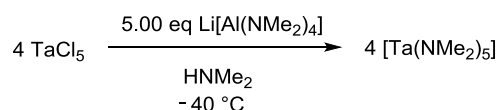


Schema 5.15: Nicht stöchiometrisch gezeigte Reaktion von LAA **99** mit TaCl₅ und Gleichgewichtsreaktion ab einer Temperatur von -40 °C zu nebeneinander vorliegenden, gemischtsubstituierten Tantal- und Aluminium-Verbindungen.

Es wurden verschiedene Reaktionsführungen untersucht um die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung ab einer Temperatur von -40 °C zu verhindern und [Ta(NMe₂)₅] unter kinetischer Kontrolle selektiv aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Dabei wurde zunächst versucht [Ta(NMe₂)₅] und LiAlCl₄ bei -40 °C durch Zugabe unpolaren Lösungsmittels, beispielsweise *n*Hexan als Phasentrenner, zu separieren. Jedoch konnten nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur wiederum die gemischtsubstituierten Reaktionsprodukte beobachtet werden.

Auch die direkte Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln, wie Squalan bei tiefen Temperaturen führte nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur stets zu den thermodynamisch begünstigten, gemischtsubstituierten Tantal- und Aluminium-Verbindungen. Da also eine Temperaturerhöhung ($> -40\text{ }^{\circ}\text{C}$), unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel, stets zur Kommutierungsreaktion führte, wurde eine alternative Reaktionsführung gewählt. Das Zielprodukt wurde in flüssigem Dimethylamin bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt und überschüssiges Dimethylamin bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Feinvakuum entfernt (Schema 5.16).

Das Feststoffgemisch aus $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3]$ und LiAlCl_4 wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3]$ anschließend sublimativ isoliert und mit einer Ausbeute von 77% erhalten wurde. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse.



Schema 5.16: Synthese von $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3]$.

5.1.6 Zusammenfassung

Die Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (LAA, **99**) und $\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (NAA, **100**) erfolgte ausgehend von LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 in flüssigem HNMe_2 , wobei keine zusätzlichen Lösungsmittel benötigt wurden. Die Ausbeuten lagen stets bei über 90%, abhängig von der Reinheit des eingesetzten Edukts MAIH_4 .

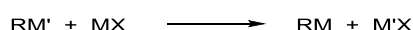
Das Produkt $\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_3]$ (**103**) wurde durch die Umsetzung von LiAlH_4 mit einem Überschuss HNEt_2 bei Raumtemperatur erhalten, wobei $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**101**) durch die analoge Reaktion unter harschen Reaktionsbedingungen synthetisiert wurde. Dieses war jedoch aufgrund der hohen LEWIS-Acidität des Lithiumatoms stets mit Restmengen an freiem Diethylamin verunreinigt, was im weniger stark anionsolvatisierten $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) umgangen werden konnte. Letzteres erwies sich jedoch als nicht langzeitstabil. Die Umsetzung von NaAlH_4 mit $\text{HN}i\text{Pr}_2$ führte aufgrund des sterischen Anspruchs der Amidogruppen und der limitierenden Größe des kleinen Ionenradius des Aluminiumatoms nicht zum gewünschten tetrasubstituierten $\text{Na}[\text{Al}(\text{N}i\text{Pr}_2)_4]$.

Die Übertragung von Dimethylamidogruppen ausgehend von LAA **99** und NAA **100** auf Elementchloride der Gruppen 13, 14 und 15 war in vielen Fällen, beispielsweise für Silizium oder Phosphor, erfolgreich. Die Experimente beschränkten sich auf konzeptionelle Untersuchungen, um das Potential der Aluminate als Transferreagenzien zu ermitteln. Bei lösungsmittelfreien Reaktionen oder Umsetzungen bei Raumtemperatur konnte anhand exothermer Reaktionen, insbesondere im Fall des Galliums und des Antimons, das Ausfallen von grauen oder schwarzen, unlöslichen Spezies beobachtet werden. Dies kann auf die Bildung subvalenter Verbindungen oder der Elemente zurückgeführt werden und bewies die reduzierende Wirkung der Aluminate.

Bei dem Transfer von Dimethylamidogruppen auf Refraktärmetallchloride, TiCl_4 , ZrCl_4 und TaCl_5 zeigte sich, dass aufgrund der hohen Elektronegativitäten dieser Klassen von Elementchloriden die Produkte im thermodynamischen Gleichgewicht gemischtsubstituierte, molekulare Verbindungen der Refraktärmetalle und des Aluminiums unter Bildung von LiCl bzw. NaCl waren. Die Zielprodukte $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ und $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ konnten jedoch unter kinetischer Kontrolle in HNMe_2 erzeugt werden, wobei die Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen erfolgen musste, um Rückreaktionen zu vermeiden. Unter Berücksichtigung einer exakten Temperaturkontrolle konnten die gewünschten Produkte mit Ausbeuten von etwa 70% ohne Einsatz organischer Lösungsmittel erhalten werden.

5.2 Dihydrido-dialkyl- und Tetraalkyl-aluminate – Transfer von Alkylgruppen

Die größte Herausforderung bei der metathetischen Übertragung von Alkylgruppen stellt das Finden einer idealen Balance von Nukleophilie und Reduktionsvermögen dar. Dies ist nach dem im Folgenden gezeigten, allgemeinen Reaktionstyp stets abhängig vom Substrat MX, wobei die Übertragung im thermodynamischen Gleichgewicht insbesondere dann abläuft, wenn M elektronegativer ist als M'.



Schema 5.17: Allgemeine Metathese durch Umsetzung eines Metallorganyls RM' mit einem Metallhalogenid MX.

Der Vorteil beim Einsatz von Alkalimetallorganylen RM' und den entsprechenden Metallchloriden ist, dass die Bildung von M'X einen hohen Beitrag zur Triebkraft leistet und somit ein breiter Anwendungsbereich möglich ist. Gleichzeitig zeigen diese Verbindungen aber aufgrund des hohen elektropositiven Charakters, der entsprechenden Nukleophilie und Basizität des Carbanions, eine äußerst hohe Fähigkeit zur Reduktion. Das Reduktionsvermögen sinkt mit Abnahme des nukleophilen Charakters.

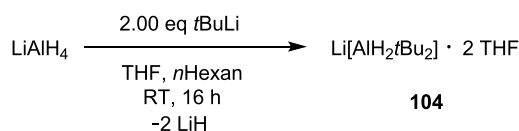
Die beiden gängigsten Reagenzien zur Übertragung von *tert*-Butylgruppen stellen *t*BuLi und die entsprechende GRIGNARD-Verbindung dar.^[464–466] Neben den bereits beschriebenen Vor- und Nachteilen von Lithiumorganylen ist *t*BuLi zwar in Kohlenwasserstoffen löslich, Reaktionen aber häufig zu unselektiv. Beim Einsatz von GRIGNARD-Reagenzien hingegen sind etherische Lösungsmittel unumgänglich, was zu Problemen bei der Endanwendung eines Präkursors führen kann. Die Vorteile von GRIGNARD-Reagenzien liegen in dem vergleichsweise geringen Aufwand und der guten Reproduzierbarkeit ihrer Synthesen.

Neben Lithiumorganylen und GRIGNARD-Reagenzien kommen für die metathetische Übertragung von *tert*-Butylgruppen im Allgemeinen auch Aluminium- (AlR₃), Zink- (ZnR₂), Zinn- (R'₃SnR) oder Silizium-Verbindungen (R'₃SiR) in Betracht, wobei die entsprechenden *tert*-Butylierungsmittel wiederum über eine Transmetallierungsreaktion ausgehend von RLi oder RMgCl synthetisiert werden.^[300]

Im Rahmen dieses Kapitels werden alkylsubstituierte Aluminate Li[AlR₄] vorgestellt, welche auf ihr Potential als Transferreagenzien zur Übertragung von Alkylgruppen untersucht wurden, wobei die Übertragung von *tert*-Butylgruppen im Fokus stand.

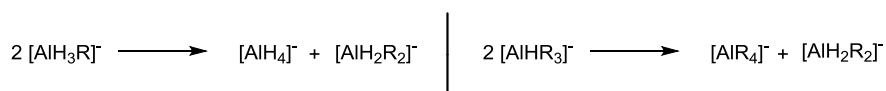
5.2.1 Beschreibung der Verbindung $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2]$ (**104**)

Dihydrido-dialkyl-aluminate wurden in der Literatur mehrfach beschrieben, wobei beispielsweise von Reaktivitätsstudien mit Olefinen^[467] oder vom Einsatz dieser Verbindungen als Reduktionsmittel^[468] berichtet wurde. EABORN veröffentlichte 1994 die Synthese eines stabilen, di-*tert*-butylsubstituierten Aluminats der Form $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2]$ (**104**), welches ausgehend von LiAlH_4 in THF und zwei Äquivalenten *t*BuLi in *n*Hexan bei Raumtemperatur synthetisiert werden kann. Als Triebkraft der Reaktion dienten das Ausfallen von LiH, d. h. dessen Gitterenergie und die Solvationsenergie des Lithiumions. Das Produkt wurde mit Toluol extrahiert (Schema 5.18).^[469,470]



Schema 5.18: Von EABORN beschriebene Synthese zu $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (**104**).^[469,470]

Es wurde außerdem untersucht, monoalkyl-trihydrido- bzw. monohydrido-trialkylsubstituierte Aluminate mit kurzen, aliphatischen Resten zu synthetisieren, jedoch gab es lediglich wenige NMR-spektroskopische Nachweise für das Vorliegen dieser beiden Spezies, da stets die in Schema 5.19 gezeigten Dismutierungsreaktionen beobachtet wurden.^[470] Beim Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten finden derartige Dismutierungsreaktionen nicht statt, wobei beispielsweise ein Organotrihydrido-aluminat mit sterisch anspruchsvollen silylsubstituierten Alkylgruppen kristallographisch⁷⁶ untersucht wurde.^[469,470]

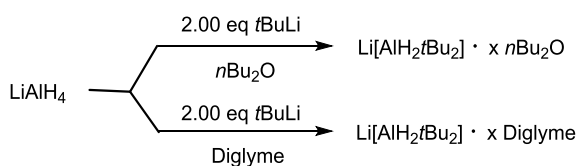


Schema 5.19: Dismutierungsreaktionen von monoalkyl-trihydrido- (links) bzw. monohydrido-trialkylsubstituierten Aluminaten (rechts) mit R = Me, Et, *i*Bu. Das Gegenion ist der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Von UHL wurde zudem die Synthese eines dimeren hydrido-*tert*-butylsubstituierten Aluminats $\{\text{Li}[\text{AlHtBu}_2]\}_2$ ausgehend von $[\text{AlHtBu}_2]_3$ und *t*BuLi beschrieben (Unterkapitel 5.2.2, Schema 5.21). Es wurde lediglich in geringen Ausbeuten erhalten und liegt im Festkörper über Li-H-Al-Brücken als sechsgliedriger Ring vor.^[471]

⁷⁶ Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Resten bei $\text{Li}[\text{AlH}_3\text{R}] \cdot 2 \text{ THF}$ mit R = (Me₃Si)₃C, (Me₂PhSi)₃C sind die Organotrihydridoaluminate stabil, wobei die Strukturen im Festkörper aufgeklärt wurden und jeweils einen achteckigen Al₂Li₂H₄-Ring als zentrales Strukturmotiv aufweisen.

Die Synthese zum $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (**104**) konnte problemlos, analog zu Schema 5.18 nachvollzogen werden, wobei die Ausbeute von 82% im literaturbekannten Bereich lag.^[469] Die Charakterisierung erfolgte durch den Vergleich NMR-spektroskopischer Daten. Es wurde ohne Erfolg versucht das Lösungsmittel THF durch $n\text{Bu}_2\text{O}$ oder Diglyme zu ersetzen.⁷⁷ Zwar verlaufen die Reaktionen in analoger Weise ab, jedoch kann eingesetzter $n\text{Bu}_2\text{O}$ oder Diglyme nicht derart aus dem Produkt entfernt werden, dass eine stöchiometrische Angabe über die Menge an koordinierendem Lösungsmittel möglich ist.

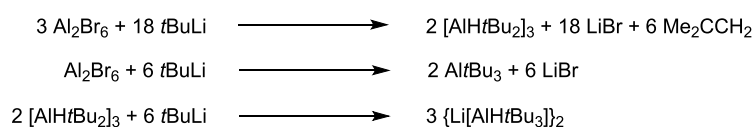


Schema 5.20: Versuch der Substitution des Lösungsmittels bei der Synthese von $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2]$ (**104**), jedoch konnte die Menge x von $n\text{Bu}_2\text{O}$ oder Diglyme im Produkt nicht bestimmt werden.

Das Aluminat **104** wurde als Transferreagenz eingesetzt, um sowohl *tert*-Butylgruppen als auch Hydridgruppen auf PCl_3 zu übertragen. Die Untersuchungen zum Einsatz von **104** werden in Kapitel 6 diskutiert, in dem die Darstellung von $t\text{BuPH}_2$ über eine alternative Syntheseroute im Fokus stand.

5.2.2 Beschreibung der Verbindung $\text{Li}[\text{AltBu}_4]$ (**105**)

LEHMKUHL beschrieb 1968 die Reaktion von AlCl_3 mit drei Äquivalenten $t\text{BuLi}$ in $n\text{Pentan}$ zu AltBu_3 . Die Reaktion konnte jedoch 30 Jahre später von UHL nicht reproduziert werden. Bei der Umsetzung war stets als Nebenreaktion⁷⁸ die Isomerisierung zum *tert*-butyl-*iso*-butyl-substituierten Derivat zu beobachten. Gleichzeitig wurden ausgehend von AlBr_3 bzw. Al_2Br_6 bei tiefen Temperaturen selektiv verschiedene, alkylsubstituierte Aluminium-Verbindungen, beispielsweise $[\text{AlHtBu}_2]_3$, AltBu_3 und $\text{Li}[\text{AlHtBu}_3]$ synthetisiert (Schema 5.21).^[471,472]



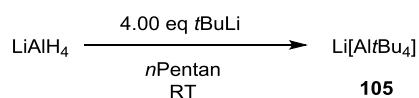
Schema 5.21: Von UHL beschriebene Reaktionen ausgehend von Al_2Br_6 und $t\text{BuLi}$.^[471]

⁷⁷ Die Substitution des Lösungsmittels wurde untersucht, um das Aluminat **104** in Folgereaktionen für die Synthese von *tert*-Butylphosphin bzw. *tert*-Butylarsin einzusetzen, wobei der Einsatz leichtflüchtiger, etherischer Lösungsmittel umgangen werden sollte. Detaillierte Informationen befinden sich in Kapitel 6.

⁷⁸ Das gemischtsubstituierte *tert*-butyl-*iso*-butylsubstituierte Derivat entsteht durch eine β -H-Eliminierung, gefolgt von einer erneuten Hydrometallierung.

Die Reaktion von $\text{Al}t\text{Bu}_3$ mit einem weiteren Äquivalent $t\text{BuLi}$ führt zur Bildung des Aluminats $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**), welches auch von LEHMKUHL beschrieben, jedoch nur über Elementaranalyse charakterisiert wurde. UHL beschrieb **105** als in *n*Pentan lösliche Verbindung, welche mittels ^1H , ^{13}C - und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert wurde.^[471,472] Die Untersuchungen des Aluminats **105** mittels NMR-Spektroskopie, vor allem umfangreiche ^{27}Al -NMR-spektroskopische Untersuchungen, wurden von WRACKMEYER und KLIMKINA diskutiert, wobei die Synthese analog zur literaturbekannten Vorschrift erfolgte.^[473] Von Nachteil an dieser Syntheseroute zum $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) ist, dass das eingesetzte Edukt $\text{Al}t\text{Bu}_3$ ausgehend von AlBr_3 aufwendig und kostenintensiv synthetisiert werden muss.

In dieser Arbeit wurde das etherfreie Aluminat **105** auf einer effizienten Syntheseroute ausgehend von LiAlH_4 dargestellt (Schema 5.22).



Schema 5.22: Synthese von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) ausgehend von LiAlH_4 .

LiAlH_4 wurde in *n*Pentan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit $t\text{BuLi}$ in *n*Hexan versetzt. Die Reaktion verläuft vergleichsweise langsam, wobei die Reaktionszeit⁷⁹ an die Ansatzgröße angepasst werden muss. Zudem zeigte die Reaktion keine starke Exothermie und kann neben *n*Pentan auch beispielsweise in *n*Hexan oder *n*Decan durchgeführt werden. Die Reinheit des eingesetzten LiAlH_4 ist lediglich entscheidend für die Ausbeute, führt aber nicht zu Verunreinigungen im Produkt, da das gewünschte Produkt **105** aus dem Filtrat isoliert wird. Statt einer Filtration kann das Produkt auch durch Dekantieren erhalten werden, wobei in beiden Fällen die Ausbeute etwa 80% beträgt. Das Reagenz $t\text{BuLi}$ darf nicht im Überschuss eingesetzt werden, da sonst das Produkt **105** aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit von $[t\text{BuLi}]_4$ und $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ in unpolaren Lösungsmittel verunreinigt ist. Durch Zugabe von THF kann umgehend getestet werden, ob freies $t\text{BuLi}$ vorliegt, da dieses unter Gasentwicklung mit THF in einer Etherspaltungsreaktion reagiert, während das Aluminat in Lösung geht.^[474]

Die Charakterisierung von **105** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR-, ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, außerdem mittels IR-Spektroskopie und thermogravimetrischer Analyse.

⁷⁹ Reaktionszeit für eine 4 mmol Ansatzgröße: 16 Stunden, für eine 20 mmol Ansatzgröße: 72 Stunden.

Von **105** wurde ein gekoppeltes ^1H - sowie ein $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR-, außerdem ein gekoppeltes ^{13}C - und ein gekoppeltes ^{27}Al -NMR- neben einem $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF- d_8 aufgenommen (s. Anhang). Die Spektren, welche in Benzol- d_6 gemessen wurden, zeigten lediglich Signale in Form von Singulets, weswegen im Folgenden ausschließlich die NMR-Spektren in THF- d_8 diskutiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum wurde jeweils ein Signal beobachtet, wobei das Sextett mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HAl}} = 4 \text{ Hz}$ im ^{27}Al -gekoppelten ^1H -NMR-Spektrum auf die Kernspinquanzenzahl des koppelnden Aluminiumkerns⁸⁰ zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante lässt sich wiederum im gekoppelten ^{27}Al -NMR-Spektrum beobachten, wobei das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 143.9 \text{ ppm}$ aufgrund der Kopplung zu 36 Wasserstoffatomen als Multiplett erscheint. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{CAI}}$ beträgt 76 Hz und wurde anhand des Sextetts im ^{13}C -NMR-Spektrum als auch über die Satelliten im $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt.

Bei der TGA kam es bei etwa $350 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer explosionsartigen Zersetzung der Probe, wobei die Verbindung insgesamt zwei Zersetzungsprozesse aufweist. Beide Prozesse verlaufen über einen sehr weiten Temperaturbereich (Zersetzungsprozess 1: $119.4\text{--}207.1 \text{ }^\circ\text{C}$, Zersetzungsprozess 2: $296.7\text{--}381.8 \text{ }^\circ\text{C}$). Aufgrund dessen lässt sich keine Aussage über den Gesamtmasseabbau machen, da die Abbaukurve keineswegs stetig verläuft. Ein reversibler Schmelzpunkt konnte weder anhand der SDTA noch optisch bestimmt werden.

Es wurde versucht, **105** aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen (u. a. *n*Pentan, *n*Hexan oder Toluol) bei tiefen Temperaturen ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $-24 \text{ }^\circ\text{C}$, $-80 \text{ }^\circ\text{C}$) zu kristallisieren, was jedoch ohne Erfolg blieb. Das Aluminat **105** könnte im Festkörper in Form einer oligomeren oder polymeren Molekülstruktur vorliegen, falls keine solvensgetrennten Ionenpaare bei Zugabe von etherischen, koordinierenden Lösungsmitteln oder Liganden wie beispielsweise TMEDA oder Pyridin entstehen. In einer denkbaren Struktur liegen sowohl die Lithium- als auch die Aluminiumatome verzerrt tetraedrisch vor. Diese könnten mit einer Koordinationszahl von vier über Kohlenstoffbrücken miteinander verknüpft sein, wodurch sich ein molekularer Strang ausbilden würde (Abbildung 5.7). Dadurch lässt sich auch die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erklären. Das literaturbekannte Aluminat $\text{Li}[\text{AlMe}_4]$ weist eine vergleichbare Struktur mit Kohlenstoffbrücken auf, wobei dieses zwar aus Et_2O auskristallisiert wurde, jedoch im Kristall etherfrei vorlag (Abbildung 5.7).^[475] Die Molekülstruktur eines arylsubstituier- ten Aluminats als solvensgetrenntes Ionenpaar, welches durch die Zugabe von THF stabilisiert wurde, ist beispielsweise für die Verbindung $[\text{CaI}(\text{THF})_4][\text{AlPh}_4]$ bekannt.^[476]

⁸⁰ ^{27}Al : relative Häufigkeit 100%, Kernspinquanzenzahl $I = 5/2$.

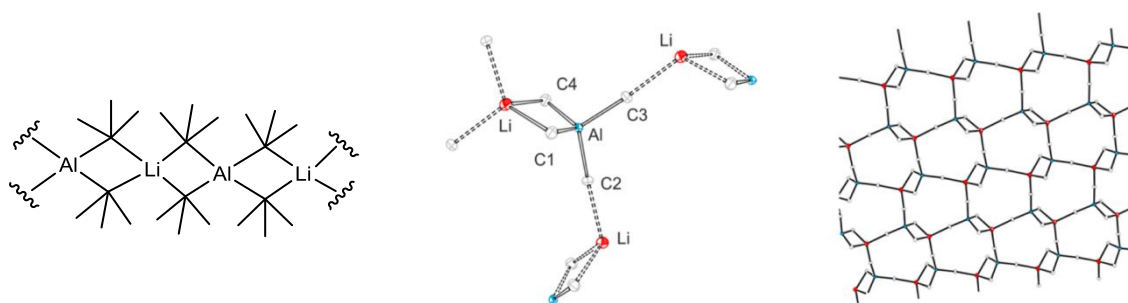
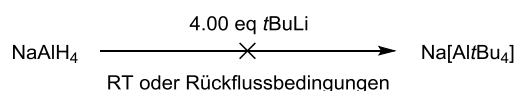


Abbildung 5.7: Vorgeschlagene Festkörperstruktur des Aluminats **105** (links), vergleichbare Molekülstruktur des literaturbekannten $\text{Li}[\text{AlMe}_4]$ (mitig), welches im Festkörper ein Netzwerk ausbildet (rechts).^[475]

5.2.3 Versuch der Synthese von $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ und $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$

Es wurde versucht die erfolgreiche Synthese von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) einerseits auf $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$, andererseits auf $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$ zu übertragen. Das $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben. Das tetra-*tert*-butylsubstituierte Gallat wurde hingegen bereits diskutiert.^[477] Die Versuche der Synthese von $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ und $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$ werden getrennt voneinander in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

Bei dem Versuch $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ darzustellen wurde NaAlH_4 in *n*Pentan oder *n*Hexan vorgelegt und tropfenweise mit vier Äquivalenten einer Lösung von *t*BuLi in *n*Hexan versetzt.



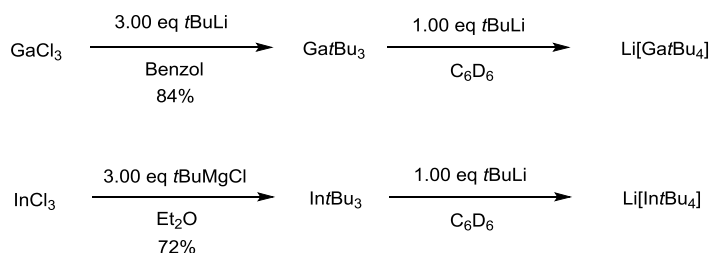
Schema 5.23: Versuch der Synthese von $\text{Na}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$.

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde die farblose Suspension filtriert und der Rückstand aus dem eingedampften Filtrat untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine große Menge an freiem, unreaktierten *t*BuLi vorlag, da der isolierte, farblose Feststoff einerseits pyrophor war und andererseits sehr heftig mit THF reagierte.^[474] Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte ausgeschlossen werden, dass eine Aluminium-Spezies isoliert wurde, da im ^1H -NMR- lediglich ein Singulett und im ^{27}Al -NMR-Spektrum kein Signal detektiert wurde. Daher muss davon ausgegangen werden, dass kein Umsatz stattgefunden hat.

Die Reaktion wurde bei höheren Reaktionstemperaturen wiederholt, wobei ab einer Temperatur von 65 °C das Ausfallen eines lilafarbenen, nicht identifizierbaren Feststoffs beobachtet wurde. Nach Filtration wurde auch der Rückstand des eingedampften Filtrats untersucht. Es konnte freies *t*BuLi nachgewiesen werden, jedoch deutete die Elementaranalyse lediglich auf das Vorliegen eines Gemischs bzw. einer inhomogenen Probe hin.⁸¹ Aluminiumgebundene Wasserstoffatome konnten aufgrund der fehlenden Bande im IR-Spektrum ausgeschlossen werden. Die NMR-spektroskopischen Daten waren aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht aussagekräftig.

Durch die geringere Gitterenergie von NaH im Vergleich zu LiH⁸² lässt sich erklären, dass die Umsetzung von NaAlH₄ mit *t*BuLi nicht analog zur Reaktion von LiAlH₄ verläuft.^[4] Eine qualitative Aussage über den isolierten lilafarbenen Feststoff lässt sich nur schwer treffen, da die durchgeführten, gängigen Analysemethoden keine Erkenntnisse über die Stöchiometrie oder Homogenität der Probe erbrachten.

Es wurde zudem untersucht, ob die erfolgreiche Reaktion zur Darstellung von Li[Al/*t*Bu₄] (**105**) auf Li[Ga/*t*Bu₄] übertragen werden kann. Im Jahr 2008 diskutierten WRACKMEYER und KLIMKINA die NMR-Spektren von Li[Ga/*t*Bu₄] und Li[In/*t*Bu₄]. Diese wurden vor allem zur Bestimmung der Kopplungskonstanten ¹J(^{69/71}Ga, ¹³C) und ¹J(¹¹⁵In, ¹³C) untersucht, welche durch DFT-Rechnungen bestätigt wurden. Li[Ga/*t*Bu₄] und Li[In/*t*Bu₄] wurden stets als solvensgetrennte Ionenpaare durch Zugabe von THF, TMEDA oder Pyridin untersucht.^[477] Die Synthesen des Gallats und des Indats erfolgten im NMR-Maßstab ausgehend von Ga/*t*Bu₃ und In/*t*Bu₃ gemäß Schema 5.24.



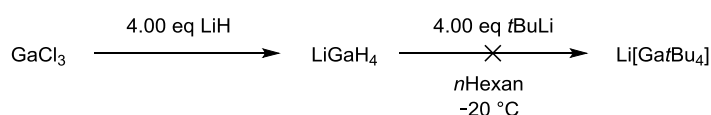
*Schema 5.24: Literaturbekannte Synthesen von Li[Ga/*t*Bu₄] und Li[In/*t*Bu₄] ausgehend von Ga/*t*Bu₃ und In/*t*Bu₃, welche ausgehend von den entsprechenden Chloriden und *t*BuLi oder *t*BuMgCl dargestellt werden können.^[477]*

⁸¹ Die deutlichen Unterschiede der jeweiligen Ergebnisse aus Erst- und Zweitbestimmung (alle Elementaranalysen werden in der Regel als Doppelbestimmung abgegeben) deuteten auf eine inhomogene Probe hin.

⁸² Gitterenergie NaH: gefunden: 810, berechnet: 800; LiH: gefunden: 913, berechnet: 929; Angaben in kJ/mol.^[4]

Die Synthese zu Ga/Bu_3 wurde in der Literatur durch Umsetzung von GaCl_3 und $t\text{BuLi}$ in Benzol mit einer Ausbeute von 84% beschrieben, wobei die Reduktionsneigung des Lithiumorganyls sowie die autokatalytische Zersetzung zu elementarem Gallium durch bestimmte Reaktionsbedingungen beobachtet wurde.^[478,479] Im Fall von In/Bu_3 muss InCl_3 mit dem GRIGNARD-Reagenz in Et_2O umgesetzt werden, da der Einsatz von $t\text{BuLi}$ zur umgehenden Reduktion des In(III) führte.^[480,481]

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Synthese erfolgte ausgehend von LiGaH_4 , welches durch die Umsetzung von GaCl_3 und einem Überschuss LiH in etherischen Lösungsmitteln erhalten werden kann. Das Gallat kann bei Raumtemperatur synthetisiert werden und ist in Diethylether unter Rückflussbedingungen stabil.^[246] Auch die Stabilisierung des Tetrahydridogallats mit TMEDA wurde in der Literatur erwähnt.^[245] Um auf etherische Lösungsmittel zu verzichten, wurde untersucht, ob es möglich ist LiGaH_4 in $n\text{Hexan}$ darzustellen (Schema 5.25).



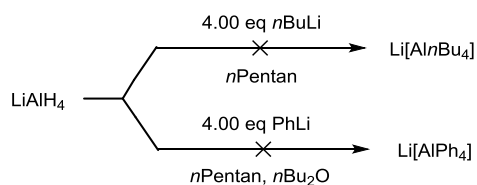
Schema 5.25: Untersuchte Synthese von $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$.

Zunächst wurde GaCl_3 und LiH in $n\text{Hexan}$ bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu LiGaH_4 umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei wurde beobachtet, dass elementares Gallium ausfällt, sobald das Reaktionsgemisch eine Temperatur über $0 \text{ }^\circ\text{C}$ erreichte. Das LiGaH_4 ist nach Literaturangaben in etherischen Lösungsmitteln unter Rückflussbedingungen stabil, jedoch führt der Lösungsmittelwechsel zu einem unpolaren Lösungsmittel dazu, dass sich das Tetrahydridogallat zersetzt. Um auf etherische Lösungsmittel zu verzichten, wurde das $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$ in Folgereaktionen lediglich *in situ* erzeugt, bis auf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und umgehend mit vier Äquivalenten $t\text{BuLi}$ in $n\text{Hexan}$ umgesetzt. Dabei ergibt sich das Problem, dass der prozentuale Umsatz von GaCl_3 und LiH und folglich die Menge an LiGaH_4 in Lösung nicht bekannt ist. Dies hat wiederum zur Folge, dass im Fall von $t\text{BuLi}$ im Überschuss das Produkt nicht vollständig frei von $t\text{BuLi}$ ist oder im Fall von $t\text{BuLi}$ im Unterschuss erneut das Ausfallen von elementarem Gallium beobachtet wurde. Letzteres lässt durch die hohe Instabilität gemischtsubstituierter *tert*-Butyl-hydrido-gallaten erklären.

Obwohl $\text{Li}[\text{Ga}t\text{Bu}_4]$ als stabile Verbindung in der Literatur beschrieben wurde, ist die Syntheseführung ausgehend von LiGaH_4 nicht zielführend, da Ga(III) in unpolaren Lösungsmitteln leichter disproportioniert als in polaren. Das Lösungsmittel spielt an dieser Stelle zur Stabilisierung und Vermeidung der Reduktion von Ga(III) eine entscheidende Rolle.

5.2.4 Versuch der Synthese von $\text{Li}[\text{Al}n\text{Bu}_4]$ und $\text{Li}[\text{AlPh}_4]$

Es wurde untersucht, ob die beiden Aluminate $\text{Li}[\text{Al}n\text{Bu}_4]$ bzw. $\text{Li}[\text{AlPh}_4]$ durch die Reaktion von LiAlH_4 mit $n\text{BuLi}$ bzw. PhLi synthetisiert werden können (Schema 5.26).



Schema 5.26: Untersuchte Umsetzungen von LiAlH_4 mit $n\text{BuLi}$ und PhLi .

Wiederum wurde LiAlH_4 in $n\text{Pentan}$ vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit dem jeweiligen Lithiumorganyl⁸³ versetzt. In beiden Fällen wurde eine milchige, zähflüssige Suspension erhalten, welche mit einer zusätzlichen Menge $n\text{Pentan}$ verdünnt und anschließend filtriert wurde. Durch Eindampfen beider Filtrate wurde jeweils ein farbloser Feststoff erhalten, welcher als eingesetztes Edukt $n\text{BuLi}$ bzw. PhLi identifiziert werden konnte. Das Vorliegen einer Aluminium-Verbindung konnte anhand des ^{27}Al -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Der Filterkuchen aus beiden Ansätzen wurde mit verschiedensten analytischen Methoden, unter anderem NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse untersucht, jedoch konnte keine Aussage über die Zusammensetzung getroffen werden. Es war nicht möglich den jeweiligen gesamten Filterkuchen in gängigen Lösungsmitteln zu lösen, so dass ein signifikanter Anteil als ungelöster Bestandteil vorlag. Entsprechende NMR-Untersuchungen zeigten stets eine lösliche Lithium-, aber keine Aluminiumspezies. Über die durchgeführten Elementaranalysen konnte ein heterogenes Gemisch verschiedener Verbindungen nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache für die nicht erfolgreichen Umsetzungen kann die im Vergleich zu $t\text{BuLi}$ geringere Basenstärke von $n\text{BuLi}$ bzw. PhLi darstellen. Dies geht wahrscheinlich mit mehreren Faktoren einher, beispielsweise der Bildung reaktiver Intermediate, welche mit LiAlH_4 abreagieren.

Die beiden gewünschten Produkte $\text{Li}[\text{Al}n\text{Bu}_4]$ und $\text{Li}[\text{AlPh}_4]$ sind literaturbekannt. Herkömmliche Synthesen gehen in der Regel von AlR_3 und RLi aus.^[482,483] Auch alternative Gegenionen⁸⁴ sind bekannt, wobei die Struktur von $[\text{Ca}(\text{THF})_4][\text{AlPh}_4]$ aufgeklärt wurde.^[476,483,484]

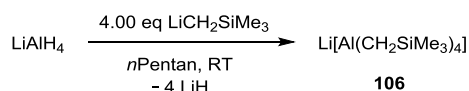
⁸³ $n\text{BuLi}$ wurde als Lösung in $n\text{Pentan}$, PhLi als Lösung in $n\text{Bu}_2\text{O}$ eingesetzt.

⁸⁴ Literaturbekannte Gegenionen sind beispielsweise Na , $[\text{R}_4\text{N}]$ (mit $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{Pr}$, $t\text{Pr}$), $[\text{Ca}(\text{THF})_4]$.

In Rahmen der Arbeiten zur Untersuchung der Molekülstruktur von $[\text{CaI}(\text{THF})_4][\text{AlPh}_4]$ wurden auch gemischtsubstituierte Anionen der Form $[\text{AlMe}_x\text{Ph}_{4-x}]$ beschrieben.^[476] Im Fall des sterisch anspruchsvollen Phenyl-Rests konnten auch gemischtsubstituierte Aluminate der Form $\text{Li}[\text{AlH}_x\text{Ph}_{4-x}]$ mit $x = 1, 2, 3$ durch die Kommutierungsreaktion von LiAlH_4 und $\text{Li}[\text{AlPh}_4]$ isoliert werden.^[482]

5.2.5 Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**)

Das Aluminat $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**) wurde analog zur Synthese von $\text{Li}[\text{Al}i\text{Bu}_4]$ (**105**) ausgehend von LiAlH_4 und vier Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ dargestellt (Schema 5.27). Dafür wurde $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in *n*Pentan gelöst und zu einer Suspension von LiAlH_4 zugetropft. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ohne Wärmeentwicklung vergleichsweise langsam ab. Aufgrund der vergleichbaren Löslichkeit von Reagenz und Produkt **106** sollte unbedingt darauf geachtet werden, dass $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ nicht im Überschuss eingesetzt wird, da das Produkt **106** aus dem unpolaren Lösungsmittel bzw. dem Filtrat isoliert wurde.



Schema 5.27: Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**) ausgehend von LiAlH_4 .

Das gewünschte Produkt $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**) ist literaturbekannt und kann ausgehend von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ und $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2$ synthetisiert werden, wobei auch die Kristallstruktur als Dietherat $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ aufgeklärt werden konnte.^[485] Das Anion wurde darüber hinaus in verschiedenen Verbindungen mit komplexen Kationen, beispielsweise in der Verbindung $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_4][\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ beschrieben.^[486] Ausführliche ^7Li -NMR-spektroskopische Untersuchungen von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ als auch von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**) wurden bereits 1974 von KIEFT *et al.* diskutiert.^[487] Auch das analoge Gallat $\text{Li}[\text{Ga}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ wurde in der Literatur beschrieben, welches im Festkörper als Dioxan-Addukt mit dem zentralen Strukturmotiv kohlenstoffverbrückter Li-Ga-Kontakte als LiGaC_2 -Vierring vorliegt.^[488]

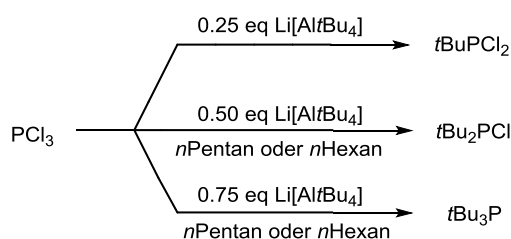
Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 39% erhalten, wobei diese durch eine längere Reaktionszeit und mehrmaliges Extrahieren des Filterkuchens mit *n*Pentan oder *n*Hexan gesteigert werden kann. Die Charakterisierung von **106** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR-, ^{27}Al -NMR-, ^{29}Si -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse. Ausgewählte NMR-Spektren befinden sich im Anhang.

Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich zwei Singulets beobachten, wobei die CH_2 -Einheit bei $\delta_{\text{H}} = -2.22$ ppm und die SiMe_3 -Gruppe bei $\delta_{\text{H}} = 0.21$ ppm detektiert wurde. Das Signal im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist bei einer Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 150.4$ ppm zu sehen und ist damit im Vergleich zu dem entsprechenden Signal des $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) ins Tieffeld verschoben, was sich durch eine verringerte Elektronendichte aufgrund des weniger starken +I-Effekts der CH_2SiMe_3 -Gruppe erklären lässt. Anhand der ^1H -gekoppelten ^{27}Al -NMR-Spektren konnte sowohl in THF- d_8 als auch in Benzol- d_6 eine Kopplungskonstante $^2J_{\text{AlH}} = 9$ Hz bestimmt werden. Im EI-Massenspektrum konnte lediglich das SiMe_3 -Fragment als Basispeak bei 73.0605 m/z zugeordnet werden. Das Aluminat **106** wurde in einer Folgereaktion zur Darstellung von $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2$ eingesetzt, welche in Kapitel 5.3 diskutiert wird.

5.2.6 Transferreaktionen ausgehend von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**)

Mithilfe des Aluminats **105** wurde die metathetische Übertragung von *tert*-Butylgruppen auf Element- bzw. Metallchloride untersucht. Vor allem die Umsetzungen von **105** mit PCl_3 und AsCl_3 zu den Zielprodukten $t\text{BuPCl}_2$ bzw. $t\text{BuAsCl}_2$ standen dabei im Fokus und werden in Kapitel 6.1.2 beschrieben und diskutiert. Darüber hinaus wurde untersucht, ob es mithilfe des Aluminats **105** ausgehend von PCl_3 möglich ist, $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ und $t\text{Bu}_3\text{P}$ zu synthetisieren. Auch die Darstellung von $\text{Al}t\text{Bu}_3$ wurde untersucht (Kapitel 5.3).

Unter der Annahme, dass ausgehend von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) alle vier *tert*-Butylgruppen übertragen werden können, wurde dieses mit PCl_3 im Verhältnis 1:4, 2:4 oder 3:4 gemäß Schema 5.28 umgesetzt.



Schema 5.28: Umsetzungen von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen.

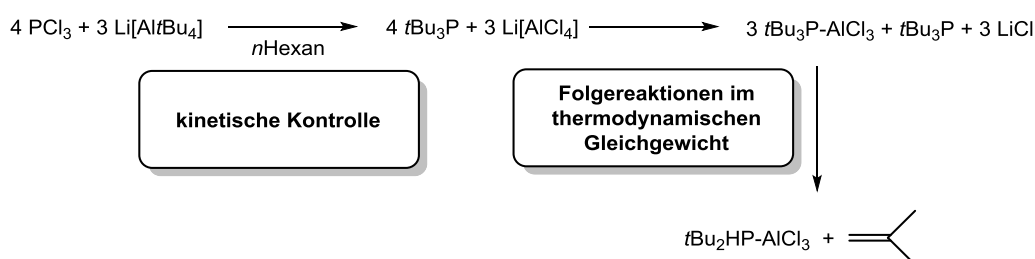
Auf die Reaktion zur Zielverbindung $t\text{BuPCl}_2$ in Schema 5.28 wird in Kapitel 6.1.2 im Detail eingegangen. Die Umsetzung von PCl_3 und **105** im Verhältnis 2:4 erfolgte entweder in *n*Pentan oder *n*Hexan, indem PCl_3 bei 0 °C vorgelegt und mit einer Lösung des Aluminats **105** tropfenweise versetzt wurde. Es konnte eine schwache Gelbfärbung des Reaktionsgemischs sowie das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet werden.

Das Reaktionsgemisch konnte entweder durch Filtration und anschließende fraktionierte Destillation oder durch Kondensation von Lösungsmittel und jeweiligem Produkt direkt aus dem Reaktionsgemisch, gefolgt von einer fraktionierten Destillation, aufgearbeitet werden. Die Reaktion verlief laut ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung des Reaktionsgemischs und des Kondensats selektiv ab, wobei die Verschiebungen mit literaturbekannten Daten verglichen wurden.^[489]

Die Synthese von $t\text{Bu}_3\text{P}$ war von besonderem Interesse, da die literaturbekannte Synthese des Phosphins aufwendig und kostenintensiv ist und zudem nur niedrige Ausbeuten liefert.^[490–492]

Die Reaktion von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}/t\text{Bu}_4]$ (**105**) wurde zunächst in einer Ansatzgröße von 0.5 mmol bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in *n*-Hexan durchgeführt (Schema 5.29). Durch eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle wurde die Umsetzung zu $t\text{Bu}_3\text{P}$ als einziges Produkt in Lösung beobachtet.

In größeren Reaktionsansätzen von 8–10 mmol wurde, sobald ein vollständiges Abreagieren des PCl_3 mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle bestätigt werden konnte und die Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur erhöht wurde, eine Gasentwicklung beobachtet.

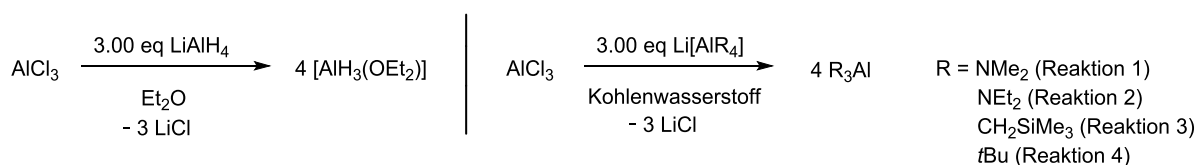


Schema 5.29: Detaillierte Betrachtung der Reaktion von PCl_3 und dem Aluminat **105**.

Die jeweils farblose Suspension wurde wiederum ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei in der wasserstoffgekoppelten Messung stets ein Signal bei $\delta_p \approx -70\text{ ppm}$ als Singulett detektiert wurde. Die ^1H -gekoppelte Messung hingegen zeigte ein Signal in Form eines Triplets vom Quintett mit Kopplungskonstanten von $J_{\text{PH}} = 280$ bzw. 15 Hz , weswegen auf phosphor-gebundene Wasserstoffatome geschlossen werden kann. Aufgrund der beobachteten Gasentwicklung kann vermutlich von einer Phosphor-Wasserstoff-Bindungsknüpfung unter Abspaltung von *iso*-Buten ausgegangen werden (Schema 5.29). Die Reaktion konnte nicht derart gesteuert werden, dass selektiv $t\text{Bu}_3\text{P}$ gebildet bzw. aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann.

5.3 Reaktion von AlCl_3 mit den verschiedenartig substituierten Aluminaten

Die Aluminate $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (**99**), *in situ* generiertes $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**101**), $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (**105**) und $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**) wurden mit AlCl_3 im Verhältnis 3:1 derart umgesetzt, dass unter Abspaltung von LiCl die molekularen Aluminium-Verbindungen gemäß Schema 5.30 entstehen. Reaktionen dieser Art sind beispielsweise für die Darstellung von Alan aus dem Lithiumtetrahydridoaluminat oder entsprechend auch für die Synthese von Gallan literaturbekannt.^[243,311,493] Auf die jeweiligen Zielprodukte wird in den folgenden Abschnitten detaillierter eingegangen. Die Charakterisierungen erfolgten stets durch den Vergleich spektroskopischer Daten mit denen der Produkte, welche im Rahmen dieser Arbeit auch über die literaturbekannten Routen dargestellt wurden sowie mit Literaturdaten.



Schema 5.30: Literaturbekannte Umsetzung zu Alan (links) sowie geplante Umsetzung verschiedener Aluminate mit AlCl_3 zur Darstellung molekularer Aluminium-Verbindungen (rechts).

Alle Umsetzungen von AlCl_3 mit den entsprechenden Aluminaten **99**, **101**, **105** und **106** wurden im Verhältnis 1:3 durchgeführt, so dass drei Äquivalente LiCl ausfallen und entsprechend vier Äquivalente der molekularen Aluminium-Verbindungen entstehen. Die Ausbeuten der jeweiligen Ansätze wurden stets bezogen auf Aluminium berechnet, wobei die vier Äquivalente Zielprodukt 100% entsprechen würden.

$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ kann ausgehend von AlCl_3 und drei Äquivalenten LiNMe_2 in Et_2O oder *n*Hexan dargestellt werden.^[165,166] Darüber hinaus beschrieb RUFF die Synthese ausgehend von AlCl_3 und freiem HNMe_2 zum $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ in Benzol oder THF, ebenso wie die *in situ* Umsetzung von LiAlH_4 mit HNMe_2 zum $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ **99** und anschließende Umsetzung mit AlCl_3 in THF. Die Ausbeuten betragen 90 bzw. 76%.^[439] Die analoge Reaktion wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von isoliertem LAA **99** in *n*Hexan durchgeführt.

Bei der Reaktion 1 (Schema 5.30), wobei AlCl_3 in *n*Hexan vorgelegt und **99** in *n*Hexan bei -10°C tropfenweise zugegeben wurde, konnte eine farblose Suspension erhalten werden. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats wurde das gewünschte Produkt bei 80°C im Feinvakuum sublimiert und mit einer Ausbeute von 82% erhalten. Somit konnte zwar die Ausbeute von RUFF über die analoge Reaktion in THF gesteigert werden, jedoch wurden die Literaturausbeuten der HNMe_2 - bzw. LiNMe_2 -Route nicht erreicht.^[439]

In einer Publikation aus dem Jahr 2007 wurde die Synthese von $\text{Al}(\text{NEt}_2)_3$ über die Route ausgehend von LiAlH_4 und HNEt_2 sowie Zugabe von AlCl_3 in THF beschrieben. In dieser Veröffentlichung waren Abscheidungsexperimente das eigentliche Ziel. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten des $\text{Al}(\text{NEt}_2)_3$ konnten nicht nachvollzogen werden. Das Produkt wurde als gelbes Öl beschrieben und die NMR-Analytik bezieht sich entweder auf das Vorliegen eines Dimers oder auf die Bildung eines THF-Addukts.^[494] Eine andere Route geht von AlCl_3 aus, welches mit drei Äquivalenten LiNEt_2 umgesetzt wurde. Dabei wurde nach Literaturangaben ein farbloser Feststoff mit einer Schmelztemperatur von 68 °C erhalten, welcher lediglich mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert wurde. Es wird zudem beschrieben, dass die Reaktionen von AlMe_3 oder AlEt_3 mit dem freien HNEt_2 nicht zu $\text{Al}(\text{NEt}_2)_3$, sondern zur Bildung von Addukten führen.^[495,496]

Die Umsetzung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**101**), welches in diesem Fall aufgrund der schlechten Lagerbarkeit, *in situ* aus LiAlH_4 in einem Überschuss von HNEt_2 unter Rückflussbedingungen dargestellt wurde, wurde ohne Isolierung in HNEt_2 direkt mit AlCl_3 umgesetzt (Schema 5.30, Reaktion 2). Das überschüssige Diethylamin wurde zunächst im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in *n*Hexan aufgenommen, gefolgt von einer Filtration. Das Rohprodukt, welches als farbloses Öl vorlag wurde kondensiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass das mit 90% erhaltene, reine $\text{Al}(\text{NEt}_2)_3$, aufgrund des einfachen Signalsatzes in Benzol- d_6 eine monomere Form aufweisen sollte. Die Literaturnutzen aller beschriebenen Routen konnten über die in dieser Arbeit untersuchten Routen optimiert werden.

Als Alternative wurde aufgrund der Schmelztemperatur von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**) von lediglich 162 °C, die Umsetzung von **102** mit AlCl_3 ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt. Dabei entstand aufgrund der Reaktion und der damit einhergehenden Schmelzpunktniedrigung bereits ab 130 °C eine farblose Schmelze, welche für eine weitere Stunde auf 160 °C erhitzt wurde. Das flüchtige Produkt konnte anschließend im Feinvakuum aus der Schmelze kondensiert und als farbloses Öl erhalten werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten keinerlei Unterschiede zu den Spektren der über die LiNEt_2 -Route erhaltenen Probe von $\text{Al}(\text{NEt}_2)_3$. Die selektive Reaktion zeigte, dass unter bestimmten Umständen eine Übertragung von NEt_2 -Gruppen ohne den Einsatz von Lösungsmitteln möglich ist.

Die Synthese von $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2$ wurde in der Literatur ausgehend von AlBr_3 und drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in *n*Hexan unter Rückflussbedingungen^[497] oder ausgehend von AlCl_3 und $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in 1,2-Dichlorethan durchgeführt.^[498] Die Verbindung $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]_2$ konnte als NMe_3 -Addukt auch kristallographisch untersucht werden.^[499]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese ausgehend von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ und AlCl_3 gemäß Schema 5.30 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in *n*Hexan durchgeführt. Dabei bildete sich eine farblose Suspension und nach Filtration konnte das Produkt aus dem Filtrat in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden. Die Ausbeute betrug 67%, während das Produkt mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen charakterisiert wurde.

Für die Darstellung von Al/Bu_3 wurden einige literaturbekannte Synthesen in Kapitel 5.2.2 und verschiedenste Optimierungsversuche beschrieben.^[500] In dieser Arbeit wurde eine neue, kostengünstigere und mit besseren Ausbeuten ablaufende Synthese entwickelt, als es dem Stand der Technik entspricht.^[471,472] Die Umsetzung von AlCl_3 und $\text{Li}[\text{Al}/\text{Bu}_4]$ (**105**) wurde zunächst in *n*Hexan durchgeführt, jedoch ist dieses Lösungsmittel nicht derart gut geeignet wie *n*Pentan. Die Synthese wurde also bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, indem AlCl_3 in *n*Pentan vorgelegt und mit einer Lösung von **106** in *n*Pentan versetzt wurde. Das Gemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, fünf Stunden gerührt und anschließend auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Das gewünschte Al/Bu_3 wurde hochrein in Form von farblosen Kristallen erhalten, welche für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Da es während der Messung zu einem Phasenübergang kam, reicht die Güte des Datensatzes lediglich als Strukturbeleg, nicht aber zur Diskussion von Strukturparametern aus.

Die Struktur wurde bereits in der Literatur beschrieben, jedoch wurde auch oftmals das Produkt aufgrund geringer Verunreinigungen als farblose Flüssigkeit beobachtet.^[500–502] Neben der Diskussion verschiedener $t\text{Bu}_3\text{Al}$ -Addukte, u. a. mit Aminen oder substituierten Pnictogenen,^[503–505] wurde auch die Molekülstruktur des reinen $t\text{Bu}_3\text{Al}$ diskutiert. Dabei wurde keine Dimerisierung beobachtet, anders als bei vergleichbaren molekularen Aluminium-Verbindungen, jedoch zeigten sich in der Molekülstruktur im Festkörper intermolekulare, „agostische“ Wechselwirkungen (Abbildung 5.8).^[501,502]

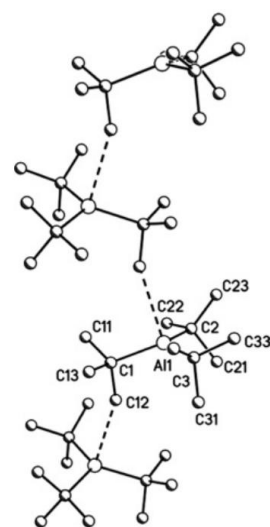


Abbildung 5.8: Ausschnitt aus der Molekülstruktur im Festkörper von $\text{Al}t\text{Bu}_3$, agostische WW sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Das gewünschte Produkt ist extrem pyrophor, weswegen die Synthese unbedingt unter Argonatmosphäre, nicht unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden sollte. Die Ausbeute des Al/Bu_3 betrug 82% und die Charakterisierung erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie IR-spektroskopischer Untersuchungen, welche mit Literaturdaten verglichen wurden.^[506] Die Synthese wurde im großen Maßstab wiederholt, wobei die Faktoren von Temperatur und Reaktionszeit angepasst werden mussten. Das Produkt wurde nach analoger Aufarbeitung fraktioniert destilliert und mit einer Ausbeute von 63% erhalten.

5.4 Dihydrido-dialkoxy-aluminate – Transfer von Hydridgruppen

Hinter dem Markennamen Red-Al[®] oder auch Vitrid[®] genannt, verbirgt sich Natrium-bis(2-methoxy-ethoxy)-aluminium-dihydrid, ein Dihydrido-dialkoxy-aluminat. Dieses ist in Form einer viskosen, toluolischen Lösung kommerziell erhältlich, wobei ein ungefährender Gewichtsanteil von >60w% angegeben wird.^[507]

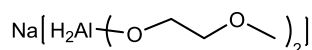
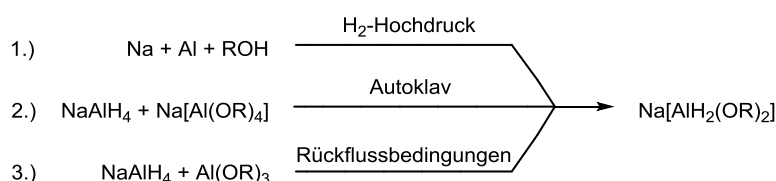


Abbildung 5.9: Strukturformel des kommerziell erhältlichen Red-Al[®].

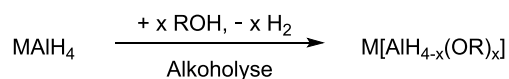
Das lösungsmittelfreie Red-Al[®] liegt als farbloser Feststoff vor und weist keine definierte Schmelztemperatur auf. Anwendung findet Red-Al[®] als mildes Reduktionsmittel bzw. Hydridübertragungsreagenz,^[508–510] wobei es im Vergleich zu LiAlH₄ gewisse Vorteile besitzt. Einerseits ist das Aluminat nicht pyrophor und stabil bis 200 °C. Andererseits ist es in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich und unter Schutzgasatmosphäre unlimitiert lagerbar.^[511] Das Aufnehmen von Toluol-freiem Red-Al[®] in anderen Lösungsmitteln wie beispielsweise Di-*n*-butyl-ether oder *iso*-Octan oder *n*-Decan führte lediglich zu Suspensionen.^[21] Weitere Einsatzgebiete von Red-Al[®] sind beispielsweise die Verwendung als Initiator in der Polymerisation von Lactonen^[512] oder u. a. die katalytische Dehalogenierung polychlorierter Biphenole.^[513,514]

Analog zum Tetrahydridoaluminat NaAlH₄^[4,437] kann auch Red-Al[®] ausgehend von den Elementen Natrium, Aluminium und Wasserstoff in Gegenwart von 2-Methoxyethanol synthetisiert werden.^[515–517] Die Reaktion wird in der Regel bei Drücken von 70-250 bar und einer Temperatur von 150 °C durchgeführt.^[516] Dabei bildet sich das tetrasubstituierte Na[Al(OC₂H₄OCH₃)₄], welches im weiteren Reaktionsverlauf mit NaAlH₄ quantitativ zu Na[AlH₂(OC₂H₄OCH₃)₂] kommutiert wird. Bei der Synthese lassen sich stets Spuren verschiedener Nebenprodukte, beispielsweise Na[Al(OR)₄], Na[AlH(OR)₃], NaOR und NaH beobachten. Literaturbekannt ist auch die Kommutierungsreaktion von NaAlH₄ und Na[Al(OR)₄] im Autoklav oder die Synthese ausgehend von NaAlH₄ und einem Tris(alkoxy)aluminium unter Rückflussbedingungen.^[518]



Schema 5.31: Synthetische Zugänge zu Dihydrido-dialkoxy-aluminaten, insbesondere für Red-Al[®] mit R = OC₂H₄OCH₃, nahezu alle Umsetzungen in Benzol oder Toluol. 1. Synthese ausgehend von den Elementen in Gegenwart des freien Alkohols, 2. Kommutierungsreaktion, 3. Umsetzung von NaAlH₄ mit Al(OR)₃.

Ein alternativer präparativer Zugang zu dialkoxysubstituierten Aluminaten wurde von TUROVA *et al.* beschrieben. Bei diesem wird NaAlH_4 mit einem Alkohol in entsprechender Stöchiometrie unter Bildung von elementarem Wasserstoff umgesetzt.^[519] Die Alkoholyse wurde stets entweder in Ethern, THF oder Diglyme durchgeführt. Darüber hinaus beschrieben BROWN und SHOAF, dass die Umsetzung von MAlH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) mit vier Äquivalenten eines Alkohols ROH ⁸⁵ zur Substitution aller Wasserstoffatome führt.^[520,521] Über die Route der partiellen Alkoholyse wurden verschiedenste alkoxy-substituierte Aluminate synthetisiert, beispielsweise chirale Aluminate für die Anwendung in der asymmetrischen Katalyse^[522] oder auch Aluminate des Typs $\text{Ca}[\text{AlH}_{4-n}(\text{OR})_n]_2$ mit $n = 1-3$.^[523]



Schema 5.32: Synthesen zu Dihydrido-dialkoxy- ($x = 2$) bzw. Tetraalkoxy-aluminaten ($x = 0$) durch Alkoholyse von MAlH_4 mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Beschrieben wurden die Synthesen in Ether, THF oder Diglyme, mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$.

Verschiedene Untersuchungen zu Gleichgewichtsreaktionen und -bedingungen gemischtsubstituierter Aluminate des Typs $\text{Na}[\text{AlH}_x(\text{OR})_{4-x}]$ mit $x = 1-4$ und die Tendenz zur Disproportionierung wurde einerseits unter Berücksichtigung entsprechender IR-Spektren,^[524] andererseits von NÖTH *et al.* sowohl im Festkörper als auch in Lösung bewiesen.^[525] Dihydrido-dialkoxy-aluminate des Red-Al[®]-Typs liegen im Festkörper vermutlich derart vor, dass eine Verbrückung zwischen dem Aluminiumatom und dem Natriumatom durch die Diglykolgruppen vorliegt (Abbildung 5.10). Dies wiederum resultiert in einer Koordinationszahl von vier für das Natrium- und das Aluminiumion. Ähnliche Strukturmotive wurden in der Literatur diskutiert, wobei das Aluminat von SÖHNER *et al.* zum Vergleich gezeigt ist.^[526-528]

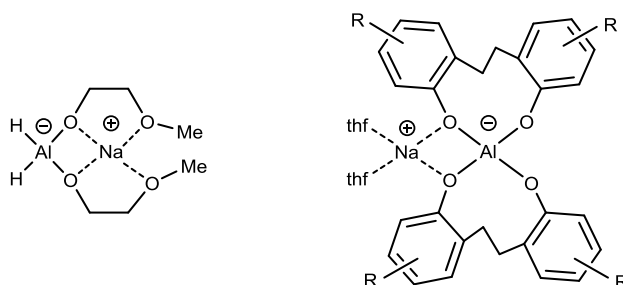


Abbildung 5.10: Vorschlag für das Vorliegen von Red-Al[®] in der Molekülstruktur im Festkörper (links), literaturbekannte Molekülstruktur des Natriumaluminats von SÖHNER *et al.* zum Vergleich (rechts).^[528]

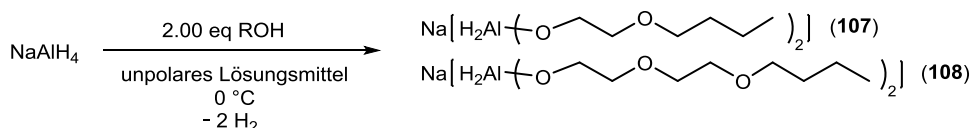
⁸⁵ Für $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$ in Ethern, THF und Diglyme.

Darüber hinaus standen in der Literatur ^{27}Al -NMR-Untersuchungen gemischtsubstituierter Aluminate des Typs $\text{Na}[\text{H}_x\text{Al}(\text{OR})_{4-x}]$ im Fokus.^[529,530] Die Kettenlänge der Alkoxygruppen ist nicht limitiert, so dass beispielsweise Dihydrido-aluminate mit Alkoxygruppen von $-\text{OCH}_3$ bis $-\text{O}_6\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ in verschiedenen Konstitutionen bekannt sind.^[522] Die beiden Alkoxy-Reste eines Dihydridoaluminats müssen zudem keine unabhängigen Substituenten darstellen, wenn von einem Äquivalent eines Diols ausgegangen wird.^[522,531] Auch die deutlich besseren Lösungseigenschaften durch die Substitution längererkettiger, aliphatischer Gruppen wurden in einer Zusammenfassung kurz erwähnt.^[532]

Unter dem Begriff „modifizierte Red-Al[®]“ werden Verbindungen des Typs $\text{Na}[\text{AlH}(\text{OR})_2(\text{R}')]$ verstanden, welche ausgehend von Red-Al[®] und H(hmds), Piperidin oder Pyrrolidin synthetisiert werden können. Auch diese Monohydrido-aluminate mit verschiedenen Substituenten finden als milde Reduktionsmittel Anwendung.^[533–535]

5.4.1 Beschreibung von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OR})_2]$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ **107**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$ **108**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Alkoholyse von NaAlH_4 mit einem entsprechenden Monoglykolmonoether bzw. Diglykolmonoether untersucht (Schema 5.33). Beide Verbindungen wurden in der Literatur erwähnt, aber nicht ausführlich diskutiert.^[536,537] Die Synthese wurde in Hinsicht auf eine potentielle Anwendbarkeit in industriellen Prozessen in einem Temperaturbereich von -10 bis 40 °C durchgeführt.



Schema 5.33: Untersuchte Alkoholyse ausgehend von NaAlH_4 und einem entsprechenden Monoglykolmonoether ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, **107**) und einem Diglykolmonoether ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, **108**), als Lösungsmittel kann *n*Pentan, *n*Hexan, Toluol oder *p*-Cymol eingesetzt werden.

Die Synthese beider Dihydrido-dialkoxy-aluminate kann in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise *n*Pentan, *n*Hexan, Toluol oder *p*-Cymol, erfolgen, wobei die Gasentwicklung von entstehendem Wasserstoff bei einer Temperatur von 0 °C einsetzt. Die Reaktionstemperatur sollte solange konstant gehalten werden, bis die Gasentwicklung abgeklungen ist. Die beiden Aluminate **107** und **108** liegen jeweils in Form eines farblosen Öls vor und werden mit Ausbeuten von 85% bzw. 89% isoliert, ein sehr gutes Ergebnis unter Berücksichtigung, dass von 93%-igen, technischen NaAlH_4 ausgegangen wird.

Umsatz und Ausbeute beider Reaktionen sind direkt abhängig von der Reinheit des eingesetzten Edukts. Bei den hier durchgeführten Synthesen wurden Verunreinigungen aus dem Edukt,⁸⁶ welche bei der Synthese ausfallen, durch Dekantieren oder Filtration abgetrennt. Für den Einsatz der beiden Aluminate in Folgereaktionen könnte eine entsprechende Stamm- lösung hergestellt werden.

Die Charakterisierung der Aluminate **107** und **108** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{27}Al -NMR- sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalytik. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen im jeweiligen Spektrum lediglich die Signale der Alkoxygruppen, jedoch nicht die Signale der aluminiumgebundenen Wasserstoffatome. Im aliphatischen Bereich von $\delta_{\text{H}} = 0.90$ bis 1.64 ppm überlagert sich eine Vielzahl an Signalen. Alle sauerstoffgebundenen CH_2 -Gruppen lassen sich im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 3.44$ bis 3.80 ppm beobachten, wobei die AlOCH_2 -Gruppe jeweils am weitesten im Tieffeld detektiert wurde. In den ^{27}Al -NMR-Spektren wurde bei einer ^1H -entkoppelten Messung ein Singulett, bei einer ^1H -gekoppelten Messung ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 98$ ppm detektiert (Abbildung 5.11). Dabei ist eine $^1J_{\text{AlH}}$ -Kopplungskonstante von 170 Hz zu beobachten, welche im literaturbekannten Bereich liegt.^[529] Die aluminiumgebundenen Wasserstoffatome lassen sich zudem über die breite Bande im IR-Spektrum bei einer Wellenzahl von ca. 1770 cm^{-1} bestätigen. Die Elementaranalyse weicht im Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffanteil um maximal 0.3% ab.

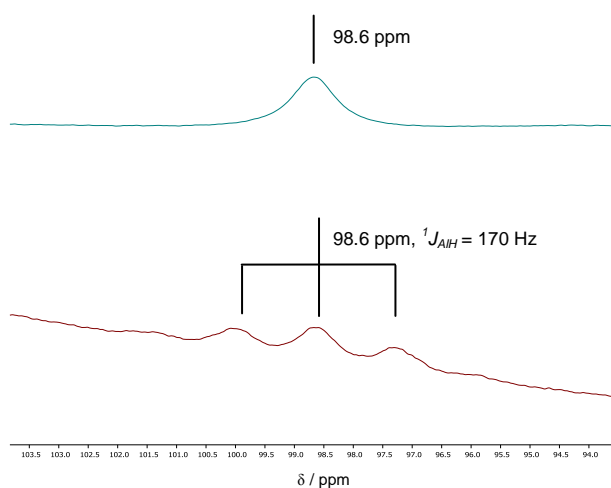


Abbildung 5.11: ^{27}Al -NMR-Spektren von **108**. Oben, blau: ^1H -entkoppelt; unten, rot: ^1H -gekoppelt.

⁸⁶ Verunreinigungen von NaAlH_4 können beispielsweise elementares Natrium, Aluminium oder NaH aufgrund der industriellen Darstellungsmethode sein.

Die Verwendung der beiden Dihydrido-dialkoxy-aluminate in industriellen Prozessen weist verschiedene Vorteile auf. Besonders vorteilhaft ist die Löslichkeit in Alkanen und damit verbunden die Synthese sowie der Einsatz der Aluminate in Folgereaktionen. Generell können aliphatische Kohlenwasserstoffe sehr viel leichter wasserfrei und insbesondere frei von Schwefelverunreinigen eingesetzt werden, die in erdölbasierten aromatischen Kohlenwasserstoffen häufig in Spuren anzutreffen sind. Außerdem bietet die im Vergleich zum Red-Al® vergrößerte Kettenlänge den Vorteil der geringeren Flüchtigkeit und die Verwendung der Aluminate in einer entsprechenden Stammlösung. Zudem bietet die Eigenschaft, dass die Aluminate bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, die Möglichkeit, beide Reagenzien als hydridische Salzschnmelzen einzusetzen und somit auf gängige Lösungsmittel verzichten zu können, falls das Problem der Abfuhr von Reaktionswärme gelöst ist. Der Einsatz der beiden Dihydrido-dialkoxy-aluminate **107** und **108** als Hydridtransferreagenz wird in Kapitel 6.2 diskutiert.

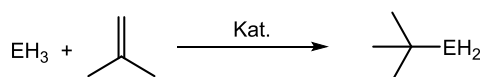
6 ALTERNATIVE SYNTHESEROUTEN ZU *TERT*-BUTYLPHOSPHIN UND *TERT*-BUTYLARSIN

Das Ziel dieses Projekts war es, alternative Synthesewege zu *tert*-Butylphosphin (TBP, **109**) und *tert*-Butylarsin (TBA, **110**) zu untersuchen. Es sollten neue Reaktionsverfahren entwickelt werden, welche im besten Fall von günstigeren und umweltfreundlicheren Edukten ausgehen. Außerdem sollten atomökonomisch günstige Reaktionen zur Verringerung der toxischen Abfallmengen untersucht werden. Es wurden außerdem neue Reaktionsmedien untersucht, um den Einsatz von etherischen Lösungsmitteln vollständig vermeiden zu können.

Das folgende Kapitel ist in insgesamt drei Teile gegliedert, wobei zunächst der Stand der Technik kurz diskutiert wird. Anschließend werden alternative *tert*-Butylierungs-, alternative Hydridtransferreagenzien, gefolgt von Versuchen in alternativen Reaktionsmedien diskutiert. Zudem wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH Versuche zur katalytischen Hydrophosphinierung bzw. -arsinierung von *iso*-Buten durchgeführt, welche im Rahmen dieses Kapitels nicht beschrieben werden.

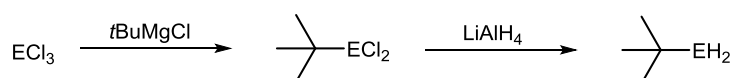
Im Vergleich zu Phosphin (PH₃) und Arsin (AsH₃) weisen *tert*-Butylphosphin (TBP, **109**) und *tert*-Butylarsin (TBA, **110**) die in der Einleitung (Kapitel 1.3.3) dargelegten Vorteile in Gasphasenabscheidungsprozessen auf und werden zunehmend industriell eingesetzt. In zahlreichen Publikationen und Patenten werden synthetische Zugänge zu TBP **109** und TBA **110** erwähnt, wobei im Allgemeinen zwei Routen verfolgt werden.

Eine Syntheseroute erfolgt durch Hydrophosphinierung bzw. -arsinierung ausgehend von PH₃ bzw. AsH₃ und *iso*-Buten in einem Hochdruck-Gasprozess, wobei verschiedene Katalysatoren, u. a. Mineralsäuren,^[538] Fluorwasserstoff,^[539] Alkansulfonsäuren oder *p*-Toluolsulfonsäure,^[548-551] Zeolithe^[544] oder Phosphorsäure^[545,546] eingesetzt wurden. ATWOOD *et al.* beschrieben beispielsweise die Hydroarsinierung von *iso*-Buten mit *p*TsOH und einem Überschuss AsH₃ bei 100 °C in einem Edelstahlreaktor.^[543] Problematisch bei dieser Route ist die Reinheit der Produkte, die in der Regel mit Katalysatorresten oder Sauerstoff verunreinigt sind. Zudem stellen das Arbeiten mit pyrophoren, hochgiftigen Gasen sowie die niedrigen Ausbeuten eine große Herausforderung für industrielle Prozesse dar. Ferner kann das Produkt dieser Route in der Endanwendung niemals kostengünstiger als die entsprechende EH₃-Quelle selbst sein.



Schema 6.1: Hydrophosphinierung (E = P) bzw. -arsinierung (E = As). Als Katalysatoren (Kat.) wurden LEWIS- oder Brønstedt-Säuren eingesetzt.^[538-547]

Der zweite etablierte synthetische Zugang stellt die Synthese ausgehend von PCl_3 bzw. AsCl_3 dar, welche zunächst mit dem entsprechenden *tert*-Butyl-GRIGNARD-Reagenz zu $t\text{BuPCl}_2$ bzw. $t\text{BuAsCl}_2$ umgesetzt werden.^[548–551] Als alternatives Reagenz zur Einführung der *tert*-Butylgruppe, bevorzugt auf Phosphor, gilt $t\text{BuLi}$, welches jedoch im Fall des Arsens aufgrund des hohen Reduktionsvermögens zu schlechten Ausbeuten führt.^[550] Die Hydridübertragungsreaktionen zu den beiden Zielverbindungen sind seit 1959 bekannt und erfolgen in der Regel mittels LiAlH_4 .^[552–554]



Schema 6.2: Syntheseroute zu TBP **109** (E = P) und TBA **110** (E = As) ausgehend von den entsprechenden Elementtrichloriden über zwei Stufen.

Trotz des Vorteils des kostengünstigen *tert*-Butylierungsmittels und reproduzierbaren Ausbeuten ergeben sich bei dieser Syntheseroute wiederum einige Nachteile. So ist unter anderem der Einsatz von etherischen Lösungsmitteln, beispielsweise Di-*n*-butylether, für GRIGNARD-Reaktionen unumgänglich. Durch den Einsatz etherischer Lösungsmittel kann es zur Kontamination mit Lösungsmittelmolekülen im ppm-Bereich kommen und folglich zur Kontamination in den aufgewachsenen Schichten. Die Nachteile der beiden *tert*-Butylierungsmittel $t\text{BuLi}$ und $t\text{BuMgCl}$ wurden bereits in Kapitel 5.2 diskutiert.

Darüber hinaus ist die Kombination aus Salzeliminierung, gefolgt von der Hydridtransferreaktion oft aufwendig und kostenintensiv. Bei der Synthese von TBA wird außerdem die Ausbeute durch die Bildung von Polyarsanen verringert, was einhergeht mit unerwünschtem und umweltschädlichem Abfall. Es wurde zudem berichtet, dass zur Ausbeutesteigerung beispielsweise Kaliumfluorid eingesetzt werden kann, jedoch liegen die literaturbekannten Ausbeuten dieser Route bei lediglich 82% für TBP und 75% für TBA.^[550,555] Als alternatives Hydridübertragungsreagenz auf $t\text{BuAsCl}_2$ wurde Red-Al[®] eingesetzt, wobei die Ausbeute bei 56% lag und in einem Gemisch aus $n\text{Bu}_2\text{O}$ und Toluol gearbeitet wurde.^[548]

Primäre Phosphine, bekannt mit aliphatischen, aromatischen oder Silylsubstituenten, können durch die Reaktion von LiPH_2 oder NaPH_2 und einem Alkylchlorid dargestellt werden. LiPH_2 und NaPH_2 werden wiederum ausgehend von PH_3 und elementarem Lithium bzw. Natrium synthetisiert.^[556–558] Darüber hinaus ist bekannt, dass die Wasserstoffatome von monoalkylsubstituierten Phosphinen durch Natrium ersetzt werden können, was entweder durch die Reaktion von RPH_2 mit Alkalimetallen^[559] oder durch Umsetzung mit Lithium- bzw. Natriumorganylen erfolgen kann,^[560] wobei zweite Methode auch für RAsH_2 diskutiert wurde.^[561]

Auch die reduktive Spaltung von Tetraalkyl- bzw. Tetraaryldiphosphinen mit elementarem Natrium zur Synthese von R_2PNa wurde in der Literatur bereits untersucht.^[562,563]

Bekannt und patentiert ist, dass die Reaktion von PH_3 und $AlCl_3$ zu dem Addukt $PH_3 \cdot AlCl_3$ führt, welches umgesetzt mit Alkylhalogeniden wie *t*BuCl überwiegend zum monosubstituierten Alkylphosphin, konkret *t*BuPH₂ weiter reagiert.^[564,565]

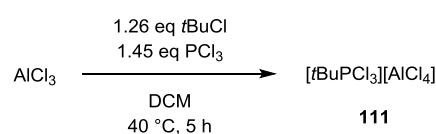
Zur Aufreinigung werden die beiden Zielprodukte in der Regel destillativ aufgereinigt. Die Siedetemperaturen liegen bei 54 °C (TBP) und 68 °C (TBA).^[566–568] Neben der fraktionierten Destillation werden zusätzliche Aufreinigungsschritte, beispielsweise die Lagerung der bereits destillierten Produkte über verschiedenen Molsieben oder bestimmten Zeolithen, beschrieben.^[550]

6.1 Einführung von *tert*-Butylgruppen

Als Alternative zum Einsatz von Lithiumorganylen bzw. GRIGNARD-Reagenzien wurden in dieser Arbeit unterschiedliche *tert*-Butylierungsmittel untersucht. Dabei wurde einerseits die Übertragung einer *tert*-Butylgruppe ausgehend von *tert*-Butylchlorid, also formal die Einführung einer kationischen *t*Bu⁺-Gruppe, andererseits alternative Metallorganika zur Übertragung formaler anionischer *t*Bu⁻-Gruppen untersucht.

6.1.1 Übertragung einer *tert*-Butylgruppe als formales Kation

Im Jahr 1952 beschrieb KINNEAR eine salzartige Verbindung $[tBuPCl_3][AlCl_4]$ (**111**), bei welchem die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung nicht mithilfe einer metallorganischen Verbindung, sondern durch Einsatz von *tert*-Butylchlorid geknüpft wird. Das Produkt **111** wurde durch Umsetzung von *tert*-Butylchlorid, Aluminiumtrichlorid und Phosphortrichlorid in DCM erhalten. $[tBuPCl_3][AlCl_4]$ (**111**) fiel in guten Ausbeuten als kristalliner Feststoff an, welcher sich sehr gut in chlorierten Lösungsmitteln löste und mit H₂O oder H₂S zu den Chalkogenid-Derivaten *t*BuPXCl₂ (X = O, S) weiter reagierte.^[569–571] Die Synthese wurde zunächst von SCHORN gemäß Schema 6.3 nachvollzogen und im Rahmen dieser Arbeit als Basis für die Gewinnung von TBP untersucht.^[572]



Schema 6.3: Synthese von $[tBuPCl_3][AlCl_4]$ (**111**).

Besonders wichtig bei der Syntheseführung ist, dass $t\text{BuCl}$ und PCl_3 vorgelegt und mit AlCl_3 portionsweise versetzt wird. Die Charakterisierung erfolgte von SCHORN mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse⁸⁷. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie, EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse vervollständigt. Die thermogravimetrische Analyse ist in Abbildung 6.1, die Molekülstruktur von **111** im Festkörper in Abbildung 6.2 gezeigt.

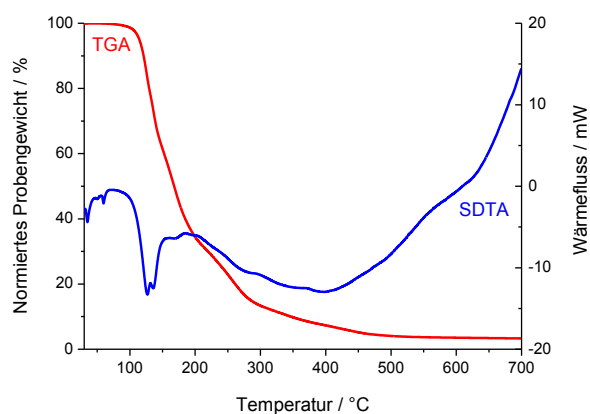


Abbildung 6.1: TGA- (rot) und SDTA-Kurve (blau) von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) (im Bereich von 25-700 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

In der thermogravimetrischen Analyse lässt sich ein einstufiger Masseabbau ohne Plateau mit einem Gesamtmasseabbau von 97% beobachten. Anhand der SDTA-Kurve sind mehrere ineinander übergehende Zersetzungsprozesse erkennbar. Der Masseabbau verläuft aus diesem Grund über einen sehr weiten Temperaturbereich, welcher mit dem 3%-Abbau bei einer Temperatur von knapp 110 °C beginnt und erst ab etwa 600 °C beendet ist. Die Verbindung weist eine vergleichsweise niedrige Schmelztemperatur auf, welche bei 57.4 °C detektiert wurde, jedoch ist die Verbindung in der Schmelze nicht über einen längeren Zeitraum stabil. Mithilfe einer optischen Schmelztemperaturbestimmung wurde nach wenigen Minuten das Sublimieren eines farblosen Feststoffs beobachtet, bei welchem es sich vermutlich um AlCl_3 handelte. Dennoch wurde das Einsetzen der Verbindung **111** in Form einer Schmelze in weiteren Experimenten untersucht (Kapitel 6.2).

⁸⁷ Der Datensatz konnte von SCHORN erhalten werden, wobei die Molekülstruktur im Festkörper im Rahmen dieser Arbeit erstmalig diskutiert wird. Das Produkt **111** fällt bei der Synthese stets in kristalliner Form an.

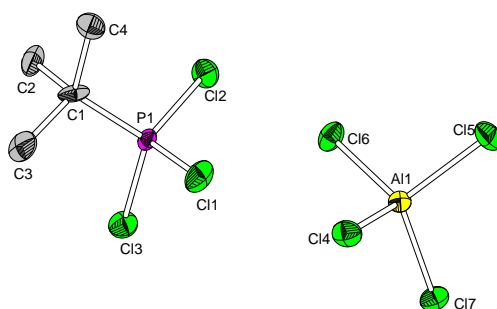
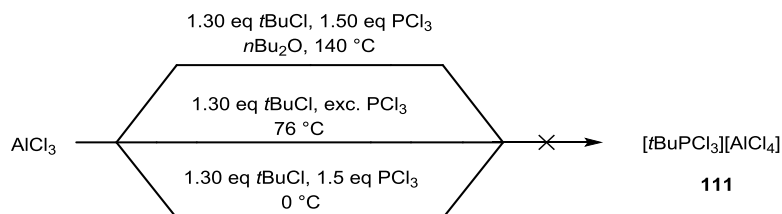


Abbildung 6.2: Molekülstruktur von **111** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet, Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% angegeben. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel/ °: P1-C1: 1.73(3), P1-Cl1: 1.927(7), Al1-Cl4: 2.135(1), C1-P1-Cl1: 109.2(9), Cl4-Al1-Cl5: 109.39(4).

Gemischtsubstituierte Phosphoniumionen der Form RP^+Cl_3 , $\text{R}_2\text{P}^+\text{Cl}_2$ und $\text{R}_3\text{P}^+\text{Cl}$ wurden kristallographisch vielfach untersucht.^[573–576] Das hier beschriebene *t*BuPCl₃-Kation ist mit verschiedenen Gegenionen bekannt.^[570,577] In der vorliegenden Molekülstruktur sind sowohl das Phosphor- als auch das Aluminiumatom mit einer jeweiligen Koordinationszahl von vier nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel am P1 liegen zwischen 106 und 111° und die am Al1 zwischen 108 und 111°. Dies ist im Einklang mit bekannten Phosphoniumsalzen der Form RP^+Cl_3 sowie mit Verbindungen, welche ein AlCl_4^- als Gegenion aufweisen.^[578,579] Der kürzeste Kation-Anion-Abstand befindet sich zwischen P1 und Cl4 mit 4.217(7) Å und ist größer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien.⁸⁸ Alle Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich vergleichbarer Molekülstrukturen.^[574,578–581]

Im Hinblick auf die industrielle Anwendung wurde versucht die Synthese zu optimieren, wobei das übergeordnete Ziel die Vermeidung von chlorierten Lösungsmitteln war. Einerseits wurde *n*Bu₂O als Lösungsmittel eingesetzt um eine potentielle Eintopfreaktion⁸⁹ zu TBP **109** zu realisieren, andererseits wurde versucht, auf ein zusätzliches Lösungsmittel gänzlich zu verzichten oder PCl₃ im großen Überschuss, als Reagenz und Lösungsmittel, einzusetzen. In Schema 6.4 sind die untersuchten Optimierungsversuche gezeigt.



Schema 6.4: Optimierungsversuche zur Synthese von [tBuPCl₃][AlCl₄] (**111**).

⁸⁸ VAN-DER-WAALS-Radien: P: 1.9 Å, Cl: 1.8 Å.

⁸⁹ Die Umsetzung mit LiAlH₄ gemäß der 2. Stufe könnte in *n*Bu₂O ohne Lösungsmittelwechsel erfolgen.

Bei der Umsetzung in $n\text{Bu}_2\text{O}$ fand auch unter harschen Reaktionsbedingungen, $140\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 Stunden, keine Umsetzung statt, was anhand der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle beobachtet wurde. Lediglich das Signal für PCl_3 bei $\delta_p = 220.6\text{ ppm}$ wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. Die Ursache für die nicht erfolgte Reaktion liegt im Donorcharakter des Ethers. Durch Adduktbildung wird die LEWIS-Acidität des AlCl_3 derart herabgesetzt, dass keine Abstraktion des Chlorids vom $t\text{BuCl}$ stattfindet.^[582]

Einen wirtschaftlichen Vorteil versprach die Verwendung von PCl_3 als Lösungsmittel und Reagenz. Dazu wurde $t\text{BuCl}$ in einem großen Überschuss an PCl_3 vorgelegt und AlCl_3 portionsweise zum Reaktionsgemisch gegeben, wodurch sich eine farblose Suspension bildete. Die Reaktionsführung erfolgte derart, dass das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt wurde, bis der gesamte Feststoff vollständig gelöst war. Beim Abkühlen konnte die Bildung eines gelben Öls beobachtet werden. Nach Dekantieren wurde in der überstehenden Lösung mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung wiederum lediglich PCl_3 nachgewiesen. Nachdem das isolierte gelbe Öl im Feinvakuum getrocknet wurde, konnte anhand der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung eine Vielzahl an Signalen beobachtet werden. Dabei lagen neben einigen nicht identifizierbaren Spezies auch freies PCl_3 und das Produkt **111** ($\delta_p = 140.1\text{ ppm}$) vor, jedoch handelt es sich bei **111** nicht um das Hauptprodukt. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = 36.0\text{ ppm}$ wurde das intensivitätsstärkste Signal detektiert. Dieses konnte keiner Verbindung zugeordnet werden. Diese unselektive Reaktion lässt sich durch die Bildung polykationischer Phosphor-Spezies^[576] erklären und wurde nicht näher untersucht.

Es wurde zudem versucht, die Synthese lösungsmittelfrei durchzuführen, indem $t\text{BuCl}$ in PCl_3 vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit AlCl_3 versetzt wurde. Dabei verfärbte sich das heterogene Reaktionsgemisch umgehend orange und es kam zu einer Rauchentwicklung. Eine Homogenisierung des Gemischs war nicht möglich. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle wies aufgrund der Vielzahl an Signalen auf eine sehr unselektive Reaktion hin. Erneut konnte die gewünschte Verbindung **111** lediglich als Nebenprodukt nachgewiesen werden.

Keiner der durchgeführten Versuche zur Syntheseoptimierung war erfolgreich, da beim Einsatz von $n\text{Bu}_2\text{O}$ keine Reaktion stattfindet, während der Einsatz von PCl_3 als Lösungsmittel oder die lösungsmittelfreie Synthese eine unselektive Reaktion offenbarten.

Als weiteres Phosphoniumsalz wurde $[t\text{BuPCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ (**112**) untersucht, welches von SCHORN durch die Umsetzung von $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) und AlCl_3 in DCM mit einer Ausbeute von 96% in Form eines farblosen Öls erhalten wurde (Schema 6.5).^[572] Die Umsetzung von Salzen mit einem $[\text{AlCl}_4]^-$ -Gegenion mit AlCl_3 zu $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Salzen wurde an diversen Beispielen vor allem im Bezug auf ionische Flüssigkeiten bereits diskutiert.^[460,583,584]

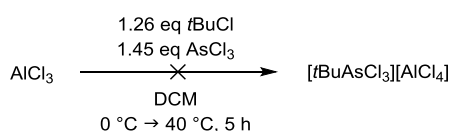


Schema 6.5: Synthese von $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ (**112**).

Die Synthese von SCHORN wurde reproduziert und das Produkt ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Signal der *tert*-Butylgruppe wurde im ^1H -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.77$ ppm als Dublett und einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HP}} = 45$ Hz detektiert. Die im Vergleich zu $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) erhöhte Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HP}} = 36$ Hz lässt sich auf einen höheren s-Bindungsanteil in dem besser stabilisierten Kation zurückführen. Außerdem wurde die Verbindung **112** mittels Elementaranalyse untersucht, wobei die Abweichung im Kohlen- bzw. Wasserstoffanteil geringer als 0.2% waren. Bei der Lagerung des Öls kam es innerhalb weniger Tage stets zur Kristallisation des Edukts **111**, während AlCl_3 aus der flüssigen Phase heraus sublimierte.

Es wurde versucht, $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ (**112**) nicht ausgehend von $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**), sondern über eine einstufige Synthese ausgehend von zwei Äquivalenten AlCl_3 , *t*BuCl und PCl_3 analog zu Schema 6.3 darzustellen. Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen konnte lediglich eine unselektive Reaktion anhand der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten beobachtet werden. $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ (**112**) erschien zunächst als vielversprechendes Edukt, da es sich um eine ionische Flüssigkeit bei Normalbedingungen handelt. Jedoch wurde **112** aufgrund der aufwendigen, zweistufigen Synthese sowie der schlechten Lagerbarkeit nicht weiter untersucht.

Darüber hinaus wurde versucht die zu $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) analoge Arsen-Verbindung $[\textit{t}\text{BuAsCl}_3][\text{AlCl}_4]$ gemäß Schema 6.6 darzustellen. Eine verwandte Reaktion zu einer Arsonium-Verbindung des Typs $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{AlCl}_3\text{Br}]$ wurde ausgehend vom Addukt $\text{Ph}_3\text{As} \cdot \text{AlCl}_3$ mit Brombenzol in der Literatur diskutiert.^[585]



Schema 6.6: Versuchte Darstellung von $[\textit{t}\text{BuAsCl}_3][\text{AlCl}_4]$.

In einem Testansatz wurden AsCl_3 und $t\text{BuCl}$ in DCM vorgelegt und bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit AlCl_3 portionsweise versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für fünf Stunden auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde, konnte nach Aufarbeitung des farblosen Reaktionsgemischs lediglich AlCl_3 nachgewiesen werden. SCHORN zeigte in vorangegangenen Arbeiten,^[572] dass der Einsatz anderer LEWIS-Säuren, beispielsweise ZnCl_2 oder FeCl_3 , nicht zur Bildung einer Arsonium-Verbindung führte. Die Untersuchungen wurden an dieser Stelle nicht fortgesetzt.

6.1.2 Übertragung einer *tert*-Butylgruppe als formales Anion auf Phosphor

Eine Übersicht möglicher *tert*-Butylierungsreagenzien zur Einführung von formal anionischen *tert*-Butylgruppen wurde in Kapitel 5.2 gegeben. Zu Beginn der Arbeiten an diesem Projekt wurden von SCHORN alternative Organyle zu $t\text{BuLi}$ bzw. $t\text{BuMgCl}$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 mit entsprechenden Beobachtungen und einem Fazit zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Übersicht der von SCHORN durchgeführten Untersuchungen zu alternativen *tert*-Butylierungsreagenzien.^[572]

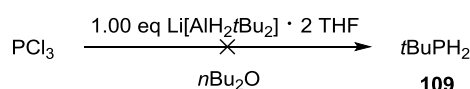
	Reaktionsgleichung		Beobachtung und Fazit
Ummetallierung	$3.0\ t\text{BuLi} + \text{AlBr}_3$	$\longrightarrow t\text{Bu}_3\text{Al}$	$t\text{Bu}_3\text{Al}$ neigt zur Isomerisierung zu $(t\text{Bu})_n(t\text{Bu})_{3-n}\text{Al}$, beide Synthesen sind aufwendig, die Verbindungen extrem pyrophor und flüchtig
	$2.0\ t\text{BuLi} + \text{ZnCl}_2$	$\longrightarrow t\text{Bu}_2\text{Zn}$	
Direktsynthesen	$2.0\ \text{Al} + \text{AlCl}_3$	$\xrightarrow[t\text{BuCl}]{\times} t\text{Bu}_3\text{Al}$	Vermehrung von AlCl_3 Entstehung von <i>iso</i> -Buten und H_2
	$2.0\ \text{Al} + 3.0\ \text{PCl}_3$	$\xrightarrow[3.0\ t\text{BuCl}]{\times} t\text{Bu}_3\text{Al}$	keine Umsetzung beobachtbar
Zinkorganyle	Zn	$\xrightarrow[t\text{BuBr}]{\times} t\text{BuZnBr}$	die Übertragung von <i>t</i> Bu-Gruppen als formales Kation auf Zn war in beiden Fällen nicht erfolgreich
	$\text{Zn}_{\text{akt.}} + \text{exc. AlCl}_3$	$\xrightarrow[t\text{BuCl}]{\times} t\text{Bu}_2\text{Zn}$	

Bei den Voruntersuchungen von SCHORN zeigten sich, vor allem hinsichtlich der kostengünstigen Synthese von Transmetallierungsreagenzien bzw. Reagenzien zur metathetischen Übertragung von *tert*-Butylgruppen, verschiedene Probleme:

$t\text{Bu}_3\text{Al}$ und $t\text{Bu}_2\text{Zn}$ sind als leicht flüchtige, pyrophore Verbindungen aufwendig und kostenintensiv mithilfe von Lithiumorganylen oder GRIGNARD-Reagenzien zu synthetisieren. Die untersuchten Direktsynthesen ausgehend von Aluminium und *tert*-Butylchlorid waren nicht erfolgreich und führten nicht zu geeigneten Reagenzien. Auch die Umpolung von AlCl_3 -aktivierten formal kationischen *tert*-Butylgruppen am Zink verblieb ohne Erfolg. Weitere Untersuchungen zu molekularen *tert*-Butylierungsmitteln wurden nicht verfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Aluminat-Spezies $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{THF}$ (**104**) und $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (**105**) (Kapitel 5.2) als Transferreagenzien von *tert*-Butylgruppen auf Phosphor oder Arsen zur Darstellung von tBuPCl_2 oder tBuAsCl_2 untersucht.

Zunächst wurde die Umsetzung von $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{THF}$ (**104**) mit PCl_3 in $n\text{Bu}_2\text{O}$ untersucht. **104** wurde bei tiefen Temperaturen⁹⁰ vorgelegt und mit PCl_3 tropfenweise versetzt. Unabhängig von der Reaktionstemperatur wurde stets eine farblose Suspension erhalten. Die überstehende Lösung wurde mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle untersucht.



Schema 6.7: Umsetzung von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{THF}$ in $n\text{Bu}_2\text{O}$ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

In den ^{31}P -NMR-Spektren ließen sich unabhängig von der Reaktionstemperatur jeweils zwei Signale beobachten. Das hochfeldverschobene Signal bei $\delta_p = -244.9 \text{ ppm}$ ($\sim 50\%$) lässt sich dabei auf entstandenes PH_3 zurückführen, da es im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Singulett und im gekoppelten Spektrum als Quartett detektiert wurde. Desweiteren wurde ein Signal bei $\delta_p = -215.5 \text{ ppm}$ ($\sim 50\%$) detektiert, welches im entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Singulett und im gekoppelten Spektrum als multipllettartiges Signal beobachtet wird und somit auf eine nicht näher identifizierbare P-H-Spezies deutet (s. Anhang). Die Kopplungskonstanten liegen bei beiden Signalen zwischen 180 bis 190 Hz und lassen sich somit auf $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen zurückführen.^[554]

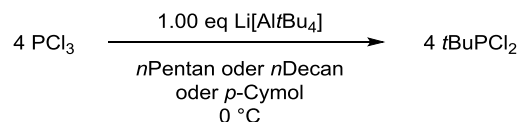
Um eine Aussage über den Reaktionsverlauf treffen zu können, wurde das Reaktionsgemisch mittels Filtration aufgearbeitet und sowohl das eingedampfte Filtrat als auch der ausgefallene Feststoff ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht. Es konnte jedoch lediglich geschlossen werden, dass ausgehend von $\text{Li}[\text{AlH}_2\text{tBu}_2] \cdot 2 \text{THF}$ (**104**) ausschließlich Hydridgruppen auf PCl_3 übertragen werden können, was in der Regel sehr viel schneller abläuft als die Übertragung von *tert*-Butylgruppen.

Es wurde daher versucht, die *tert*-Butylgruppe mithilfe des Aluminats $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (**105**)⁹¹ auf PCl_3 und AsCl_3 zu übertragen.

⁹⁰ Die Reaktion wurde bei den unterschiedlichen Temperaturen $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

⁹¹ Die Synthese und Charakterisierung des *tert*-Butylierungsmittels **105** wurde bereits in Kapitel 5.2 erläutert.

PCl_3 wurde in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel vorgelegt, auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und das Aluminat, gelöst in dem entsprechenden Lösungsmittel, zugetropft. Die Konzentration der Stammlösung von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ in *n*Pentan betrug ungefähr 0.1 M .

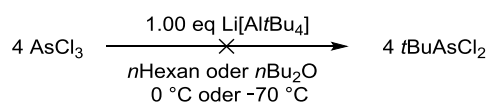


Schema 6.8: Synthese von $t\text{BuPCl}_2$ ausgehend von PCl_3 und $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**).

Alle Reaktionen führen gemäß der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle der überstehenden Lösung selektiv zum gewünschten Produkt $t\text{BuPCl}_2$. Das Produkt kann analog zu literaturbekannten Synthesen über das GRIGNARD-Reagenz destillativ aufgereinigt werden oder aber in einer Eintopfsynthese zu TBP **109** umgesetzt werden (Kapitel 6.2.3).

6.1.3 Übertragung einer *tert*-Butylgruppe als formales Anion auf Arsen

Ausgehend von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) wurde die Übertragung einer *tert*-Butylgruppe auf AsCl_3 untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu dem zuvor beschriebenen Fall des PCl_3 gewählt. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und in *n*Hexan wurde jedoch lediglich die Bildung einer dunkelrot-braunen Suspension beobachtet, aus der keine flüchtigen Arsen-Verbindungen isoliert werden konnten.

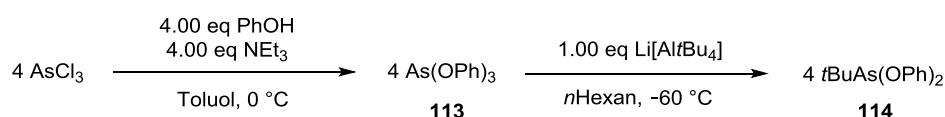


Schema 6.9: Untersuchte Umsetzung von AsCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**).

Aufgrund dessen wurden verschiedene alternative Reaktionsbedingungen untersucht, wobei vorwiegend Reaktionstemperaturen und Lösungsmittel variiert wurden. Jedoch führte auch der Einsatz von koordinativen Lösungsmitteln, wie beispielsweise $n\text{Bu}_2\text{O}$ und Temperaturen von bis zu $-70\text{ }^\circ\text{C}$ stets zum Ausfallen eines dunkelroten bis braunen Feststoffs. In keinem Fall konnte das Abkondensieren des Zielprodukts $t\text{BuAsCl}_2$ realisiert werden.

Das Ausfallen des Feststoffs lässt sich auf die Reduktionsfähigkeit des Aluminats **105** zurückführen, wodurch es zur Bildung von Polyarsanen kommt.^[586] Erneut steht somit beim Einsatz eines *tert*-Butylierungsreagenzes die Balance von Nukleophilie und Reduktionsfähigkeit des Reagenzes im Vordergrund.

Zur Vermeidung der Reduktion des dreiwertigen Arsens wurde im Folgenden eine *tert*-Butylgruppe vom Aluminat **105** auf $\text{As}(\text{OPh})_3$ (**113**) übertragen. Durch die elektronenreicheren Phenoxygruppen sollte $\text{As}(\text{III})$ gegenüber Reduktionsprozessen besser geschützt sein. $\text{As}(\text{OPh})_3$ wurde zunächst ausgehend von AsCl_3 und dem freien Alkohol dargestellt, wobei NEt_3 als Hilfsbase eingesetzt wurde. Dieser synthetische Zugang wurde leicht abgewandelt bereits in der Literatur beschrieben.^[587,588] Alternative Routen zur Darstellung von Tris(alkoxy)arsen-Verbindungen verlaufen beispielsweise über das Natriumalkoholat oder über die Alkoholyse von $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$.^[589] Darüber hinaus wurde auch $\text{As}(\text{OEt})_3$ als Reagenz untersucht. Dieses ist jedoch deutlich aufwendiger zu synthetisieren, da es destillativ aufgereinigt werden muss, während $\text{As}(\text{OPh})_3$ aus dem Filtrat als kristalliner, hochreiner Feststoff mit einer deutlich höheren Ausbeute isoliert werden kann. Die Reaktion ist stark exotherm und wird von einer starken Rauchentwicklung begleitet. Das Produkt $\text{As}(\text{OPh})_3$ (**113**) wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalytik charakterisiert.



Schema 6.10: Synthese von $\text{As}(\text{OPh})_3$ (**113**) und Folgeumsetzung mit $\text{Li}[\text{Al}i\text{Bu}_4]$ zu $i\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (**114**).

Die Synthese von $i\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (**114**) erfolgte ausgehend von $\text{As}(\text{OPh})_3$ (**113**), welches mit $\text{Li}[\text{Al}i\text{Bu}_4]$ in *n*Hexan bei -60°C umgesetzt wurde. Das gewünschte Produkt $i\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ ist nicht literaturbekannt, allerdings lassen sich verwandte monoalkylsubstituierte Arsenalkoxide ausgehend von RAsCl_2 ^[590,591] oder $\text{RAs}(\text{NMe}_2)_2$ ^[592] über die Route der Alkoholyse synthetisieren. Die Einführung einer *tert*-Butylgruppe auf alkoxy-substituierte Arsen-Verbindungen wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Bei der Umsetzung von $\text{As}(\text{OPh})_3$ mit $\text{Li}[\text{Al}i\text{Bu}_4]$ (**105**) wurde auch bei tiefen Temperaturen von -60°C eine orangefarbene Suspension erhalten. Es war jedoch in diesem Fall möglich eine flüchtige Arsenverbindung mit dem Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch durch Kondensation bei 45°C und $2 \cdot 10^{-2}$ mbar zu isolieren. Durch Eindampfen des Kondensationsprodukts konnte $i\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ als schwach gelber Feststoff isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik charakterisiert werden. Die Ausbeute lag bei lediglich 19%, was wiederum auf die Bildung von Polyarsanen zurückzuführen ist. Somit kann diese Route nicht mit herkömmlichen Routen konkurrieren. Die elektronenreicheren Phenoxygruppen sind zwar in der Lage, die Reduktionsprozesse zu minimieren, eine selektive Reaktion wurde dennoch nicht erreicht.

6.2 Hydridübertragungsreaktionen zu TBP 109 und TBA 110

6.2.1 Hydridübertragungsreaktionen zu TBP 109

Ausgehend von $t\text{BuPCl}_2$ und $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) wurden verschiedene Reagenzien zur Hydridübertragungsreaktion zu TBP **109** untersucht. Dabei sollte stets die Anwendbarkeit der möglichen alternativen Syntheseroute für industrielle Prozesse berücksichtigt werden.

Neben LiH und LiAlH_4 wurden auch mildere Hydridübertragungsreagenzien wie das kommerziell erhältliche Red-Al[®] sowie die in Kapitel 5.4 beschriebenen Dihydrido-dialkoxyaluminat **108** und **109** untersucht. Eine Übersicht der durchgeführten, erfolgreichen Hydridtransferreaktionen ist in Tabelle 6.2 gezeigt. Auf die Reaktionen wird im Detail in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen. Hingegen werden die untersuchten Hydridübertragungsreaktionen in alternativen Reaktionsmedien in Kapitel 6.3 diskutiert.

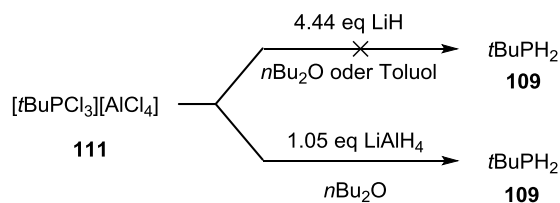
Tabelle 6.2: Übersicht der untersuchten Hydridtransferreaktionen, bei denen in den entsprechenden ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen ausschließlich TBP in Lösung und im Kondensat zu beobachten war.

Edukt	Reagenz	Bedingungen
$[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$	LiAlH_4	$n\text{Bu}_2\text{O}$, 0 °C
	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$	Toluol, -10 °C
	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}n\text{Bu})_2]$	<i>p</i> -Cymol, 0 °C
	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}n\text{Bu})_2]$	<i>p</i> -Cymol, 0 °C
$t\text{BuPCl}_2$	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$	$n\text{Bu}_2\text{O}/\text{Toluol}$, -20 °C
	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}n\text{Bu})_2]$	$n\text{Pentan}$, 0 °C
	$\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}n\text{Bu})_2]$	$n\text{Pentan}$, 0 °C

Die Umsetzung von $t\text{BuPCl}_2$ mit LiAlH_4 in verschiedenen Lösungsmitteln unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wurde in der Literatur bereits mehrfach beschrieben.^[550,553–555]

LiAlH_4 , welches alle vier Hydride übertragen kann, wird in der Reaktion mit $t\text{BuPCl}_2$ mit einem halben Äquivalent eingesetzt. Im Folgenden wurde untersucht, ob als Edukt auch $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) in einer hydrierenden Reduktion mithilfe von LiH oder LiAlH_4 zum Zielprodukt TBP **109** umgesetzt werden kann (Schema 6.11).

Bei der Umsetzung von **111** mit LiAlH_4 ist zu berücksichtigen, dass zwei Hydride für die Reduktion von P(V) zu P(III) unter Bildung von elementarem Wasserstoff benötigt werden. Vermutlich kommt es bei der Reaktion zunächst zu der Bildung von „ $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlH}_4]$ “ und $\text{Li}[\text{AlCl}_4]$, was umgehend zu TBP **109**, H_2 und AlCl_3 weiter reagiert.



Schema 6.11: Umsetzung von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) mit LiH und LiAlH₄.

Die Reaktionen von **111** mit LiH waren auch unter harschen Reaktionsbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln, *n*Bu₂O und Toluol, nicht erfolgreich. Dass es in keinem Fall zu einer Umsetzung kam, lässt sich auf die sehr schlechte Löslichkeit des LiH zurückführen.

Bei den Umsetzungen mit LiAlH₄ war hingegen das Lösungsmittel entscheidend für eine erfolgreiche, selektive Reaktion. Während bei Raumtemperatur in *n*Decan keine Reaktion stattfand, führte eine leichte Temperaturerhöhung zu einer heftigen Reaktion.

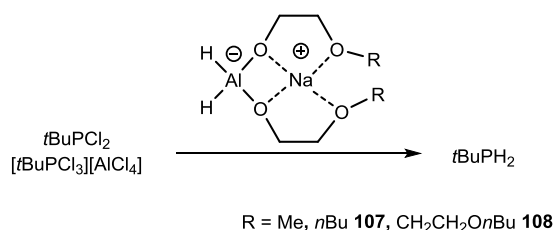
Mittels ³¹P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle konnte keine selektive Reaktion beobachtet werden. Auch die Reaktion in Toluol, welche zunächst bei 0 °C durchgeführt wurde, zeigte bereits beim Erwärmen auf Raumtemperatur einen heftigen Verlauf. Auch hier wurde in der entsprechenden ³¹P-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle eine Vielzahl an Signalen detektiert. Hingegen führte die Reaktion in *n*Bu₂O selektiv zum gewünschten Produkt **109**. Bei dieser Reaktionsführung wurde $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) bei 0 °C portionsweise zur Suspension von LiAlH₄ in *n*Bu₂O gegeben. Auch hier konnte nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine heftige Reaktion beobachtet werden. Eine ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle des Kondensats zeigte ausschließlich das Signal von **109**, jedoch lag die isolierte Ausbeute unter 50%. Dies könnte vermutlich auf die Bildung eines Addukts von TBP **109** und AlCl₃ zurückgeführt werden, was jedoch nicht untersucht wurde. Durch die Zugabe von NaCl unter Bildung des Tetrachloroaluminats könnte die Ausbeute eventuell gesteigert werden. Die Reaktionen mit LiAlH₄ zeigten, dass dieses im Fall des $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) zwar als reduktives Hydridtransferreagenz eingesetzt werden kann, die Verwendung jedoch vom eingesetzten Lösungsmittel abhängt und die Ausbeuten bei erfolgreichen Reaktionen sehr gering waren.

Als alternative, mildere Reagenzien für die hydrierende Reduktion von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) bzw. zur Hydrierung von *t*BuPCl₂ wurden neben dem kommerziell erhältlichen Red-Al[®] die beiden Dihydrido-dialkoxy-aluminate **107** und **108** (Kapitel 5.4) untersucht.

Während Red-Al[®] das Arbeiten in Toluol⁹² erlaubt, können die Aluminate **107** und **108** in *n*Hexan, *n*Decan, Toluol oder *p*-Cymol hergestellt und eingesetzt werden.

Die Umsetzungen ausgehend von *t*BuPCl₂ benötigen jeweils ein Äquivalent des Aluminats, welches zwei Hydride übertragen kann. Bei den Umsetzungen von [*t*BuPCl₃][AlCl₄] (**111**) müssen zwei Äquivalente des Aluminats, unter Berücksichtigung der Reduktion, eingesetzt werden. Bei dieser Umsetzung kommt es vermutlich analog zu der Beschreibung des Reaktionsverlaufs mit LiAlH₄ zur Bildung von TBP **109**, AlCl₃ und tetrasubstituierten Alkoxyaluminaten Na[Al(OR)₄]. Aufgrund der Reaktion von Na[Al(OR)₄] und AlCl₃ unter Bildung gemischtsubstituierter Aluminat- (Na[AlCl_x(OR)_{4-x}]) und Aluminium-Spezies (Al(OR)₃) könnte die Ausbeute erhöht werden, da keine Adduktbildung von TBP und AlCl₃ möglich ist.

Die Reaktionen, bei denen *t*BuPCl₂ bzw. [*t*BuPCl₃][AlCl₄] in Lösung vorgelegt und tropfenweise mit den Aluminaten in Lösung versetzt wurden, fanden ab Temperaturen von 0 °C statt und waren innerhalb weniger Stunden vollständig abgeschlossen.



Schema 6.12: Nicht stöchiometrische Umsetzungen von *t*BuPCl₂ und [*t*BuPCl₃][AlCl₄] mit Dihydrido-dialkoxy-aluminaten (R = Me: kommerziell erworbenes Red-Al[®], **107** und **108**: Aluminate, welche im Rahmen dieser Arbeit durch die Alkoholyse von NaAlH₄ synthetisiert wurden).

Um eine Filtration zu umgehen wurden in der Regel alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs abdestilliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich in allen Fällen anhand der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung eine selektive Reaktion zum gewünschten Produkt, sowohl im Reaktionsgemisch als auch im Kondensat.

Das Signal von TBP **109** in *n*Bu₂O im ³¹P-NMR-Spektrum wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_p = -79.9$ ppm detektiert, wobei das Signal im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum als Singulett, im gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum als Triplett vom Dezett⁹³ beobachtet wird. Die Spektren befinden sich im Anhang.

⁹² Toluol ist, da es als Erdölprodukt erhalten wird, oftmals mit schwefelhaltigen Verbindungen verunreinigt und deswegen nicht das Lösungsmittel der Wahl. Der Einsatz von *p*-Cymol zum Beispiel gewährleistet ähnliche Lösungseigenschaften und ist zudem als synthetisches Lösungsmittel nicht mit Schwefelspuren kontaminiert.

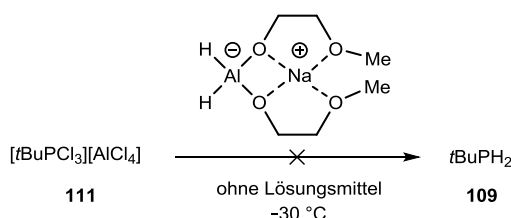
⁹³ Diese Aufspaltung einerseits durch die Kopplung innerhalb der PH₂-Einheit (¹J_{PH} = 186 Hz), andererseits durch die Kopplung des Phosphoratoms mit den Protonen der *tert*-Butylgruppen (³J_{PH} = 12 Hz).

Die beiden Kondensate aus den Reaktionen von $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) und den synthetisierten Aluminaten **107** und **108** in *p*-Cymol wurden zur finalen Reinigung fraktioniert destilliert. Dabei konnte trotz Einsatz einer VIGREUX-Kolonnen das Produkt nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden, was anhand entsprechender $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Produktfraktion beobachtet wurde. Die Ausbeuten konnten anhand der Spektren auf 75 bzw. 79% bestimmt werden.

Zur Optimierung dieser Reaktionen wurde untersucht, ob eine Reduktion der Lösungsmittelmenge oder eine lösungsmittelfreie Reaktion selektiv zum Produkt führt.

Im ersten Versuch wurde ohne zusätzliches Lösungsmittel gearbeitet, wobei die toluolische Lösung von Red-Al[®] vorgelegt wurde und $[\textit{t}\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise zugegeben wurde. Dabei kam es umgehend zu einer sehr starken Rauchentwicklung und das heterogene Reaktionsgemisch verfärbte sich tief orange. Mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Reaktionskontrolle konnte zwar TBP **109** beobachtet werden, aber aufgrund der Vielzahl weiterer Signale muss von einer unselektiven Reaktion ausgegangen werden.

Eine analoge Reaktion bzw. eine Vielzahl an Signalen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionskontrolle, zeigte sich auch beim Einsatz minimaler Mengen Toluol oder *p*-Cymol. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine vergleichsweise große Menge an Lösungsmittel zur Wärmeabfuhr der exothermen Reaktion notwendig ist.

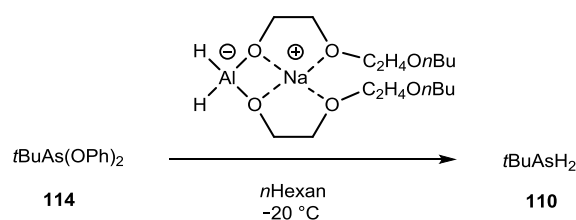


Schema 6.13: Nicht erfolgreiche Reaktion von **111** mit Red-Al[®] ohne zusätzliches Lösungsmittel.

6.2.2 Hydridübertragungsreaktion zu TBA **110**

Das in Kapitel 6.1.3 beschriebene $\textit{t}\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (**114**) wurde trotz des zweistufigen synthetischen Zugangs und der niedrigen Ausbeute für die Umsetzung mit einem Hydridtransferreagenz eingesetzt. Dabei wurde **114** in *n*Hexan vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung des Dihydrido-dialkoxy-aluminats **108** in *n*Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Alle flüchtigen Bestandteile der farblosen Suspension wurden im Feinvakuum durch eine Kondensation isoliert. Bevor eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung erfolgte, wurde die Menge an Lösungsmittel bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ auf die Hälfte reduziert.

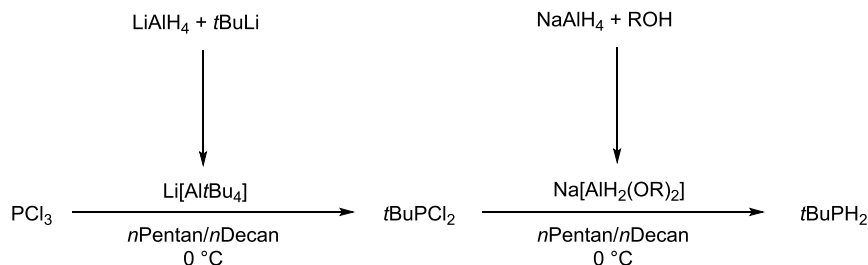
Im ^1H -NMR-Spektrum konnte neben *n*Hexan das gewünschte Produkt TBA **110** nachgewiesen werden, wobei die Ausbeute, bestimmt über die Integralverhältnisse, bei 71% lag.



Schema 6.14: Umsetzung von $t\text{BuAs(OPh)}_2$ (**114**) mit dem Dihydrido-dialkoxy-aluminat **108**.

6.2.3 Eintopfsynthese zu TBP **109**

Da sowohl die Reaktion von PCl_3 mit dem Aluminat $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) zum $t\text{BuPCl}_2$, als auch die Reaktion von $t\text{BuPCl}_2$ mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OnBu})_2]$ anhand der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der jeweils überstehenden Lösungen selektiv waren, wurde eine mögliche Eintopfreaktion untersucht.



Schema 6.15: Eintopfsynthese zu TBP **109** ausgehend von PCl_3 (nicht stöchiometrisch).

Dabei wurde zunächst in *n*Pentan und bei einer Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ gearbeitet, wobei die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle selektiv TBP **109** zeigte. Der Versuch einer destillativen Trennung von TBP **109** und *n*Pentan war aufgrund der ähnlichen Siedetemperaturen nicht erfolgreich. Der Lösungsmittelwechsel zu *n*Decan führte hingegen dazu, dass das Produkt selektiv dargestellt und aus diesem Lösungsmittel destillativ isoliert werden konnte. Für die gesamte Reaktion bei einer Ansatzgröße von 10 mmol wurden, mit Darstellung der entsprechenden Aluminat-Spezies, sechs Arbeitsstunden benötigt. Die Ausbeute von reinem TBP als Destillat betrug 89%, so dass dieser synthetische Zugang eine gute Alternative zu herkömmlichen, etablierten Syntheseroute darstellt.

6.3 Untersuchungen zu alternativen Reaktionsmedien

Bei der Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums standen vor allem etherfreie Syntheserouten im Fokus. Dabei galt es sowohl für die Reaktionen zur Einführung der *tert*-Butylgruppe als auch für die Hydridtransferreaktionen entweder unpolare Lösungsmittel einzusetzen oder auf alternative Lösungsmittel, beispielsweise Salzschnmelzen oder ionische Flüssigkeiten (ILs), zu setzen. Etherische Lösungsmittel lassen sich in der Regel schwerer destillativ vom Produkt trennen als reine Kohlenwasserstoffe. Dies kann zum Mitschleppen von Spuren an Sauerstoff im ppm-Bereich führen, wodurch es in der Endanwendung zu Schwierigkeiten kommt.

Als mögliche Alternative wurden neben den beschriebenen Reaktionen - Übertragung von *tert*-Butyl- und Hydridgruppen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen - auch nicht flüchtige ILs und niedrignschmelzende eutektische Salzschnmelzen untersucht. Es wurde vor allem die Fragestellung untersucht, ob gängige Hydridtransferreagenzien in Salzschnmelzen stabil sind bzw. ob niedrignschmelzende Salzschnmelzen mit Hydridanionen existieren und wenn ja, ob diese in Übertragungsreaktionen eingesetzt werden können.

6.3.1 Exkurs: Ionische Flüssigkeiten und niedrignschmelzende Salzschnmelzen

Ionische Flüssigkeiten (ILs) traten im Jahr 1914 mit dem Bericht von Ethylammoniumnitrat in Erscheinung, jedoch ohne große Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen.^[593] Salzschnmelzen als Reaktionsmedium für eine Vielzahl anorganischer und organischer Synthesen wurden zunehmend erst im Verlauf des letzten Jahrhunderts bearbeitet.^[594] Dabei wurde auch die bis heute gültige Definition einer IL erstmalig diskutiert, dass sich diese organischen Salze durch räumlich getrennte Anionen und Kationen⁹⁴ auszeichnen und unterhalb von 100 °C in die flüssige Phase übergehen. Darüber hinaus weisen Salzschnmelzen einen kaum messbaren Dampfdruck⁹⁵ auf und zeigen aufgrund der hohen Polarität ein sehr gutes Lösungsverhalten als nicht-wässriges, aprotisches Medium.^[595,596]

Als Vorteil von Reaktionen in Salzschnmelzen ist neben der Solvataion ionischer Verbindungen auch die thermische Leitfähigkeit, welche zur Abfuhr von Reaktionswärme ideal eingesetzt werden kann. Zudem gelten kurze Reaktionszeiten, einfache Produktisolierung, insbesondere flüchtiger Verbindungen, verbunden mit hohen Ausbeuten und die einfache Rückgewinnung des Mediums als Vorteile.

⁹⁴ Mittlerweile ist eine Vielzahl an Kationen und Anionen bekannt, welche ILs bilden. U. a. Ammonium, Imidazolium, Phosphonium als Kationen; Acetate, Borate, Triflate als Anionen, wobei durch verschiedene Substitutionen der Ionen eine Vielzahl an weiteren Kombinationen möglich ist.

⁹⁵ Dies impliziert selbstverständlich die nicht vorhandene bzw. nur geringe Flüchtigkeit von ILs. Zudem weisen Salzschnmelzen eine thermische Stabilität auf.

Diese Faktoren sind abhängig von den untersuchten Reaktionen. Nachteilig ist, dass ILs nicht immer als unbeteiligtes Medium agieren, sondern durch polare Wechselwirkungen mit den Reagenzien zu einer Reaktion führen können. Demnach gilt es zu differenzieren, ob eine Reaktion stattfinden kann und ob, nach erfolgreicher Reaktion, eine einfache Produktisolierung von flüchtigen Produkten realisierbar ist oder diese durch Wechselwirkungen mit der Schmelze verhindert wird.

Der Unterschied zwischen ILs und eutektischen Salzschnmelzen liegt einerseits in der Schmelztemperatur, welche bei ersteren laut Definition unter 100 °C liegen muss. Bei anorganischen Salzen hängt das Schmelztemperaturminimum von den entsprechenden molaren, prozentualen Verhältnissen ab und liegt meist über 100 °C. Außerdem werden ILs, welche als einheitliche Komponente vorliegen, als organische Salze beschrieben, während eutektische Schmelzen in der Regel aus mindestens zwei Komponenten von anorganischen Salzen bestehen.

Eingesetzt werden Salzschnmelzen in verschiedenen Anwendungsgebieten, wobei vom Einsatz von ILs in der Katalyse, als Elektrolyt oder in der analytischen Chemie berichtet wird und oftmals der Aspekt der sog. *Green Chemistry* erwähnt wird.^[597–603]

Besonders relevant für die im Folgenden beschriebenen Experimente sind die Untersuchungen von SCHORN, der zeigte, dass es möglich ist, Trialkylgallium-Verbindungen oder Dialkylindiumchloride in eutektischen, anorganischen Salzschnmelzen zu synthetisieren.^[604,605]

6.3.2 Untersuchungen zu Reaktionen in Schmelzen

Im Fokus stand das neutrale⁹⁶ eutektische Gemisch $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{KCl}$ (50/35/15 mol%), welches seit 1960 bekannt ist und bei einer Temperatur von 123 °C schmilzt.^[458] Andere eutektische Gemische wie beispielsweise $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{LiCl}$ (56/7/37 mol%) mit einer Schmelztemperatur von 85 °C oder $\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$ (60/40 mol%) mit einer Schmelztemperatur von 114 °C wurden im Rahmen dieses Projekts aufgrund des LEWIS-sauren Charakters nicht untersucht. Beim Arbeiten in diesen eutektischen Schmelzen könnte sich ein AlCl_3 -Addukt mit dreiwertigen Phosphinen bilden, wie bereits 1961 am Beispiel des $\text{AlCl}_3\text{-PH}_3$ -Addukts berichtet.^[564] Als Vertreter einer IL wurde $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ eingesetzt, welches eine Schmelztemperatur von 86 °C aufweist und vergleichsweise kostengünstig ist.^[606]

Neben LiAlH_4 und NaH wurden in diesen Schmelzen auch CaH_2 und TiH_2 eingesetzt. Es wurde stets in stöchiometrischen Verhältnissen gearbeitet. In Tabelle 6.3 sind die Umsetzungen und entsprechenden Beobachtungen gezeigt.

⁹⁶ Im Sinne einer LEWIS-neutralen Schmelze von $[\text{AlCl}_4]$ -Ionen, LEWIS-saure Schmelzen enthalten $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$ -Ionen.

Tabelle 6.3: Übersicht über den Einsatz von verschiedenen, untersuchten Hydridtransferreagenzien in Salzschnmelzen.

Schnmelze	Reagenz	Beobachtung
AlCl ₃ /KCl/NaCl bzw. Na/K[AlCl ₄]	NaH	exotherme Zersetzung, Graufärbung
	LiAlH ₄	exotherme Zersetzung, Graufärbung
	CaH ₂	homogene, leicht trübe Suspension
	TiH ₂	Suspension
[<i>n</i> Bu ₄ N]Cl	NaH	exotherme Zersetzung, Graufärbung
	LiAlH ₄	exotherme Zersetzung, Graufärbung
	CaH ₂	homogene Lösung
	TiH ₂	Suspension

Sämtliche Versuche, NaH und LiAlH₄ in *n*Bu₄NCl oder der eutektischen Schnmelze Na/K[AlCl₄] zu lösen, waren nicht erfolgreich. Stets kam es spätestens bei der Schnmelztemperatur des Mediums zur Graufärbung und zur extremen Gas- und Rauchentwicklung. Während sich die Graufärbung auf das Ausfallen von elementarem Aluminium zurückführen lässt, konnte entweichender Chlorwasserstoff mithilfe eines pH-Papiers nachgewiesen werden. Hingegen zeigte CaH₂ ein überraschendes Verhalten, da es sowohl im eutektischen Gemisch, als auch in der IL homogen gelöst werden konnte. Zudem war die leicht trübe Schnmelze über Stunden stabil und es konnte kein Anzeichen einer Zersetzung beobachtet werden. Aufgrund dessen wurde [*t*BuPCl₃][AlCl₄] portionsweise zugegeben, wobei sich jedoch aus dem Reaktionsgemisch Na/K[AlCl₄] keine flüchtigen Bestandteile abdestillieren ließen. Aus [*n*Bu₄N]Cl konnte eine farblose Flüssigkeit abkondensiert werden, welche sich anhand der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung als PCl₃ erwies. Ein ähnliches Verhalten wurde bei TiH₂ beobachtet, welches sich zwar nicht lösen ließ, aber eine Suspension bildete und keine Anzeichen einer Zersetzung zeigte. Die Zugabe von [*t*BuPCl₃][AlCl₄] führte wiederum dazu, dass zwar in beiden Fällen eine farblose Flüssigkeit abdestilliert wurde, die sich jedoch nicht als das gewünschte Produkt, sondern erneut als PCl₃ erwies.

Anhand dieser Ergebnisse zeigte sich, dass eine Übertragung von Hydridgruppen auch aus vergleichsweise niedrig schmelzenden Medien nicht stattfindet. NaH und LiAlH₄ sind bei diesen Temperaturen derart reaktiv, dass [AlCl₄]-Anionen unter Bildung von Aluminium reduziert werden. Die Anionen der Form [AlH_xCl_{4-x}] scheinen zu Zersetzungen nach Art einer reduktiven Eliminierung zu neigen. Hingegen wirken CaH₂ bzw. TiH₂ nicht als Nukleophil, sondern vielmehr als Base, weswegen lediglich PCl₃ unter Bildung von *iso*-Buten erhalten wird.

6.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projekts war es das Ziel, alternative Syntheserouten zu TBP **109** und TBA **110** zu untersuchen. Dabei konnte eine formal anionische *tert*-Butylgruppe auf PCl_3 mithilfe des Aluminats $\text{Li}[\text{Al}/\text{Bu}_4]$ (**105**) übertragen werden, wodurch Lithiumorganyle und GRIGNARD-Reagenzien, verbunden mit etherischen Lösungsmitteln, umgangen werden können. Eine formal positive *tert*-Butylgruppe konnte durch die Umsetzung von $t\text{BuCl}$ mit PCl_3 und AlCl_3 zum Phosphoniumsalz $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) eingeführt werden. Die Synthese zum analogen Arsoniumsalz war hingegen nicht erfolgreich, zudem war es aufgrund von Reduktionsreaktionen nicht möglich $t\text{BuAsCl}_2$ mithilfe des Aluminats **105** darzustellen. Erfolgreich war die Reaktion ausgehend von $\text{As}(\text{OPh})_3$ und $\text{Li}[\text{Al}/\text{Bu}_4]$ zum $t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$, wobei diese mit einer Ausbeute von 19% nicht mit etablierten Prozessen konkurrieren kann.

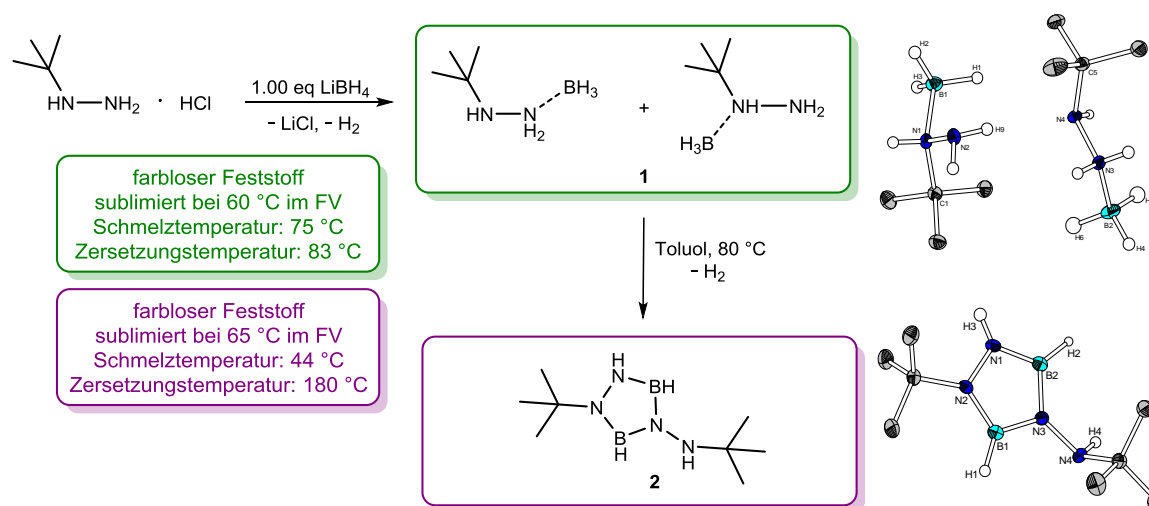
Für die Übertragung von Hydriden auf $t\text{BuPCl}_2$, $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ und auch $t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ wurde LiAlH_4 , $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (**107**) und $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (**108**) eingesetzt, welche in gängigen aliphatischen, unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Die Zielprodukte TBP **109** und TBA **110** konnten in Kohlenwasserstoffen synthetisiert werden. Darüber hinaus wurde eine Eintopfsynthese realisiert, bei welcher von PCl_3 ausgegangen wurde. Dieses wurde zunächst mit $\text{Li}[\text{Al}/\text{Bu}_4]$ *in situ* umgesetzt und im zweiten Schritt hydriert. Dabei war kein Filtrationsschritt notwendig. Die isolierte Ausbeute von TBP aus *n*-Decan lag bei 89%.

Nicht erfolgreich waren Untersuchungen, hydridische Spezies, LiH , LiAlH_4 , TiH_2 oder CaH_2 , in der eutektischen Schmelze $\text{Na}/\text{K}[\text{AlCl}_4]$ oder in der IL $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ aufzunehmen und eine Übertragung von Hydridgruppen in diesen Medien zu realisieren.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flüchtige Verbindungen als potentielle Präkursoren für die Anwendung in CVD-Verfahren zur Abscheidung der Elemente oder der Elementnitride untersucht. Die Verbindungen sollten aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit unzersetzt in die Gasphase übergehen und oberhalb ihrer Verdampfungstemperatur eine möglichst niedrige Zersetzungstemperatur aufweisen. Mithilfe eines geeigneten Ligandendesigns sollten die Eigenschaften der Komplexverbindungen zudem derart gesteuert werden, dass niedrigschmelzende, idealerweise bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen bereitgestellt werden können. Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Ligandensysteme enthalten eine oder zwei Hydrazineinheiten im Rückgrat, welche Sollbruchstellen für den thermischen Abbau und Reduktionsäquivalente für die Abscheidung von Metallen bei niedrigen Temperaturen schaffen.

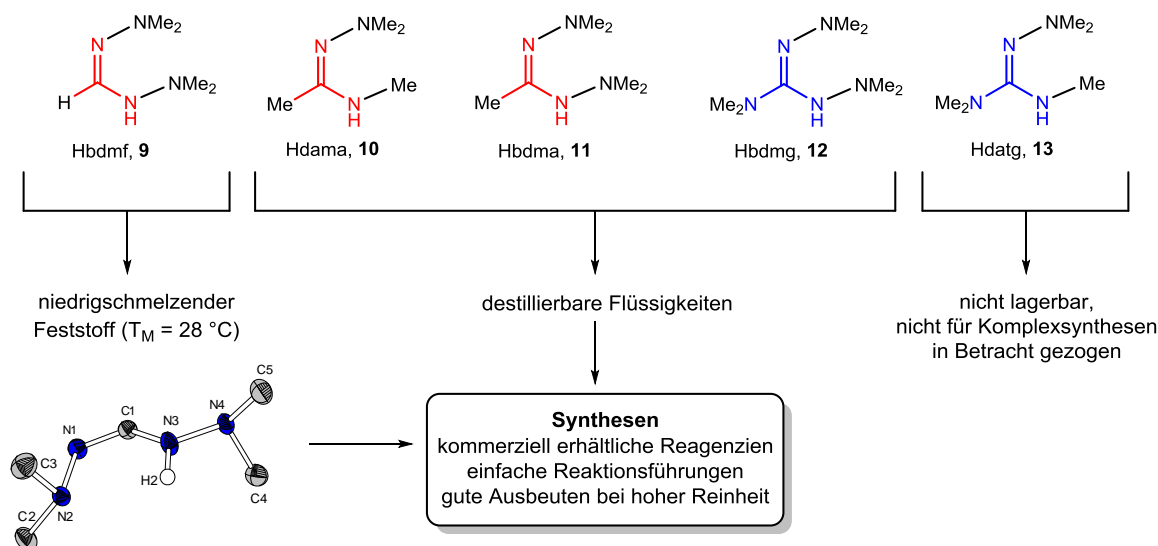
In Kapitel 1 wurden auf Basis von *tert*-Butylhydrazin, einer etablierten Stickstoffquelle in CVD-Prozessen, zwei Hydrazin-Bor-Wasserstoff-Verbindungen synthetisiert (Schema Z1). Diese wurden bei 60 bzw. 65 °C im Feinvakuum sublimiert und mithilfe gängiger analytischer Methoden sowie Röntgenstrukturanalyse und thermogravimetrischer Analyse charakterisiert.



Schema Z1: Hydrazin-Boran-Addukt **1** und daraus abgeleitetes 1,2,4-Triazaborolidin **2**.

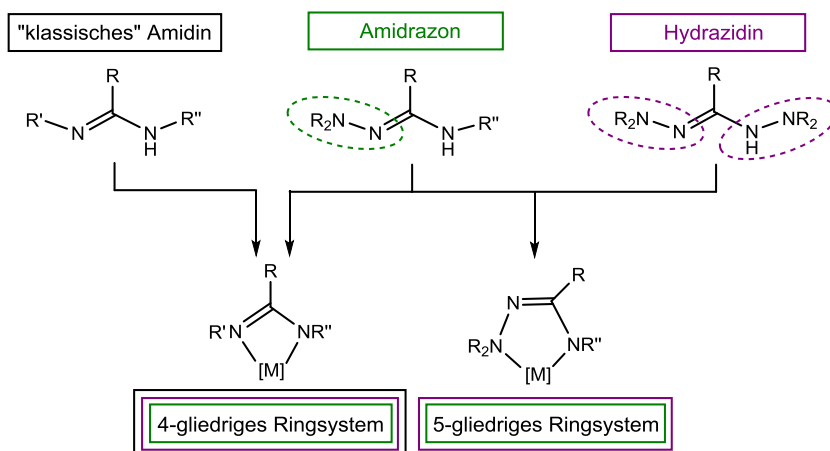
Bei beiden Verbindungen zeigte sich in den thermogravimetrischen Analysen, dass wegen des ausgeprägten Verdampfungsprozesses vor der Zersetzung keine qualitative Aussage über einen Rückstand getroffen werden konnte. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit und der niedrigen Schmelztemperatur könnte **2** aus der flüssigen Phase in einen Reaktor eingebracht und unter Umständen im geschlossenen System zu Bornitrid-Phasen abgeschieden werden.

Im zweiten Kapitel wurden **Amidin- und Guanidin-Strukturelemente** mit einer weiteren etablierten CVD-Stickstoffquelle, 1,1-Dimethylhydrazin, derart kombiniert, dass sich die abgeleiteten Komplexverbindungen durch schwache Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen auszeichnen. In Schema Z2 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Amidine und Guanidine gezeigt, welche als monoanionische Chelatliganden eingesetzt wurden.



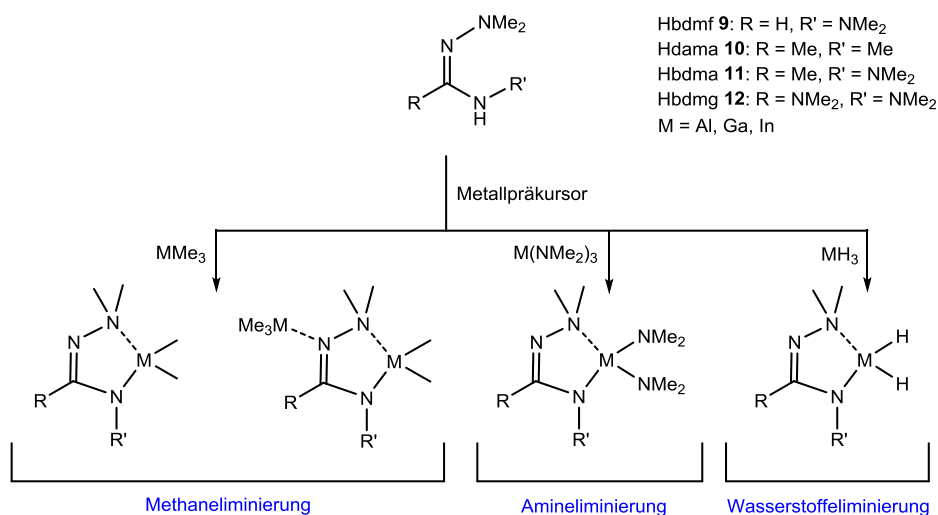
Schema Z2: Untersuchte Liganden auf Basis von Amidin- (rot) und Guanidin- (blau) Strukturmotiven, von links nach rechts: (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)formamidin (Hbdmf, **9**), (H)-N-Dimethylamino-N'-methylacetamidin (Hdama **10**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)acetamidin (Hbdma, **11**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)-N''-dimethylaminoguanidin (Hbdmg, **12**), (H)-Dimethylamino-N',N''-trimethylguanidin (Hdatg, **13**).

Abgrenzend zu den klassischen, dialkylsubstituierten Amidinat- und Guanidinat-Liganden können bei Amidrazonen und Hydrazidinen durch die N-Dimethylamino-Einheiten fünfgliedrige Ringsysteme realisiert werden.



Schema Z3: Am Beispiel von Amidinen gezeigte Abgrenzung klassischer Amidine, Amidrazone und Hydrazidine, wobei erstere zu viergliedrigen Ringsystemen, Amidrazone und Hydrazidine zusätzlich zu fünfgliedrigen Chelatkomplexen führen können, R = Alkyl, NR₂, R' = Alkyl, NR₂, R'' = Alkyl.

Alle synthetisierten Komplexe weisen ein fünfgliedriges Ringsystem mit einer schwachen Stickstoff-Stickstoff-Bindung auf und besitzen zudem eine freie Koordinationsstelle am Imin-Stickstoffatom, wodurch die Koordination einer zusätzlichen Lewis-Säure $[\text{MMe}_3]$ möglich war. Es wurden daher, neben den einfachen Chelatkomplexen mit $[\text{MMe}_2]$ - oder $[\text{M}(\text{NMe}_2)_2]$ -Einheiten, auch entsprechende Addukte des Typs $[\text{MMe}_3\{\text{M}(\text{L})\text{Me}_2\}]$ untersucht.



Schema Z4: Übersicht der synthetischen Zugänge zu Komplexen auf Basis von *N*-Aminoamidinat- und guanidinat-Liganden.

Die synthetisierten Verbindungen wurden mithilfe gängiger analytischer Methoden untersucht, wobei neben NMR-Untersuchungen auch massenspektrometrische und elementaranalytische sowie röntgenstrukturanalytische und thermogravimetrische Messungen durchgeführt wurden. Alle Komplexe lagen in Form farbloser Feststoffe vor und konnten im Feinvakuum sublimiert werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper zeigten molekulare Verbindungen, mit Ausnahme der beiden Indium-Komplexe $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **17** und $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22**, welche im Festkörper als Koordinationspolymer vorliegen. Dies lässt sich durch die geringere Abschirmung des Imin-Stickstoffatoms im Ligandenrückgrat erklären. Aufgrund dessen wurden im Fall des Formamidinat-Liganden **9** vermehrt unselektive Reaktionen beobachtet. Zudem ist der Ligand **9** im Vergleich zum Acetamidinat **10** oder dem Guanidinat **12** nicht in der Lage eine $[\text{GaH}_2]$ -Einheit zu stabilisieren. Während $[\text{Ga}(\text{bdmf})\text{H}_2]$ **39** nicht stabil ist und lediglich mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, liegt $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ **40** als destillierbare Flüssigkeit vor. $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{H}_2]$ **41** ist aufgrund einer größeren molaren Masse ein sublimierbarer Feststoff, wobei die Molekülstruktur neben ausgewählten anderen Festkörperstrukturen in Abbildung Z1 dargestellt ist.

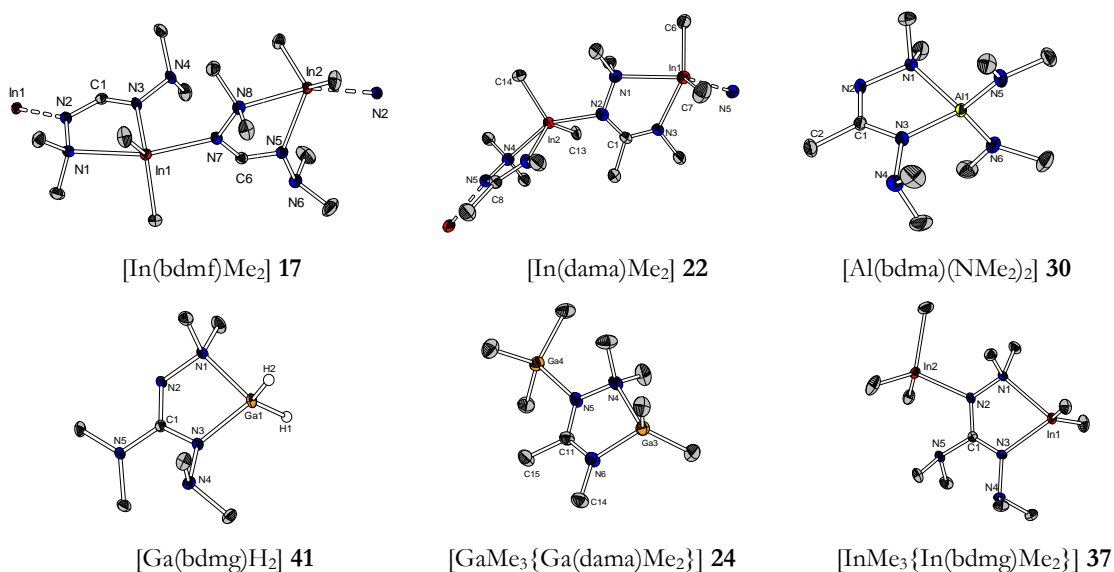


Abbildung Z1: Ausgewählte Festkörperstrukturen von Amidinat- und Guanidinat-Komplexen der Triele.

Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Liganden in analogen Komplexverbindungen konnten verschiedene Trends bezüglich der thermogravimetrischen Eigenschaften beobachtet werden. Durch die Verminderung des sterischen Anspruchs im Ligandenrückgrat, wie bereits anhand der Koordinationspolymere $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **17** und $[\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2]$ **22** erläutert, ist das Imin-Stickstoffatom für koordinative Bindungen zugänglich. Der Trend der entsprechenden Schmelztemperatur korreliert somit nicht mit der Molmasse der Verbindungen. Diese liegt bei den Verbindungen **17** und **22** höher als die des Acetamidinats $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ **26**, während der Guanidinat-Komplex $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33** nicht schmilzt, sondern direkt sublimiert.

Durch Vergleich der thermogravimetrischen Untersuchungen der in Abbildung Z2 gezeigten Verbindungen des Typs $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{L})\text{Me}_2\}]$ konnte gezeigt werden, dass sowohl die Schmelztemperatur als auch die Zersetzungstemperatur von **37** (L = bdmg) am niedrigsten liegt. Ersteres lässt sich auf eine Verdrillung im Komplexmolekül durch die repulsiven Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen, zweites auf die bessere Stabilisierung von Zersetzungsintermediaten durch die Dimethylaminogruppen zurückführen.

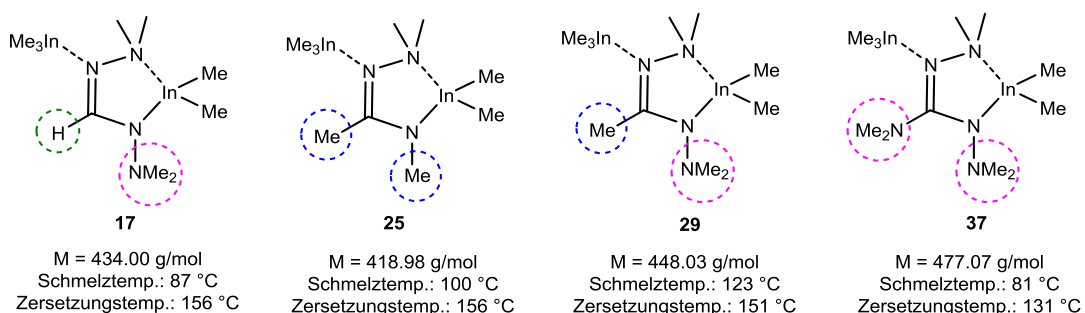
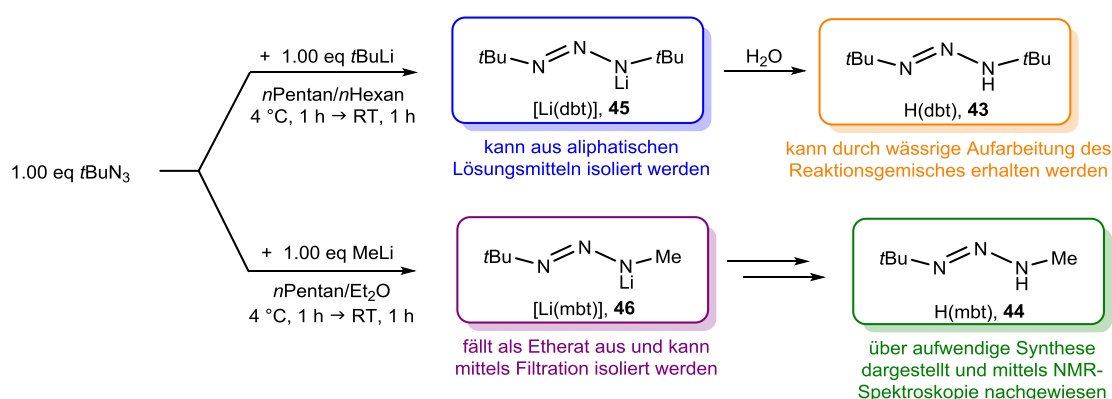


Abbildung Z2: Gegenüberstellung der Verbindungen des Typs $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{L})\text{Me}_2\}]$.

Im dritten Kapitel wurden als weiteres Strukturmotiv ***N,N'*-Dialkyltriazenido-Liganden** zur Darstellung flüchtiger, leicht zersetzbarer Komplexe untersucht. Der einstufige synthetische Zugang zu den beiden Lithium-Triazenido-Verbindungen **45** und **46**, der ausgehend von *tert*-Butylazid und dem entsprechenden Lithiumorganyl ohne Anfallen von Nebenprodukten gelang, ermöglichte Komplexsynthesen über Salzmetathesereaktionen. Der di-*tert*-butylsubstituierte Neutralligand H(dbt) **43** konnte über wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemischs von **45** einfach erhalten werden, während der methyl-*tert*-butylsubstituierte Neutralligand H(mbt) **44** lediglich über eine zweistufige, aufwendige Synthese zugänglich war und daher in seiner protischen Form für Folgereaktionen nicht in Betracht gezogen wurde.



Schema Z5: Synthetischer Zugang zu den Lithium-Verbindungen **45** und **46** und den Neutralliganden **43** und **44**.

Auf Basis der beiden Triazenido-Liganden konnte eine Vielzahl neuer Komplexe mit einer vielfältigen Strukturchemie und unterschiedlichen Koordinationsmodi synthetisiert werden (Abbildung Z3). Der Schwerpunkt wurde auf Salzmetathesereaktionen ausgehend von **45** und **46** gelegt, während der Neutralligand **43** lediglich in ausgewählten Reaktionen über die Eliminierung von Wasserstoff, Methan oder Amin mit Trielpräkursoren zum Einsatz kam.

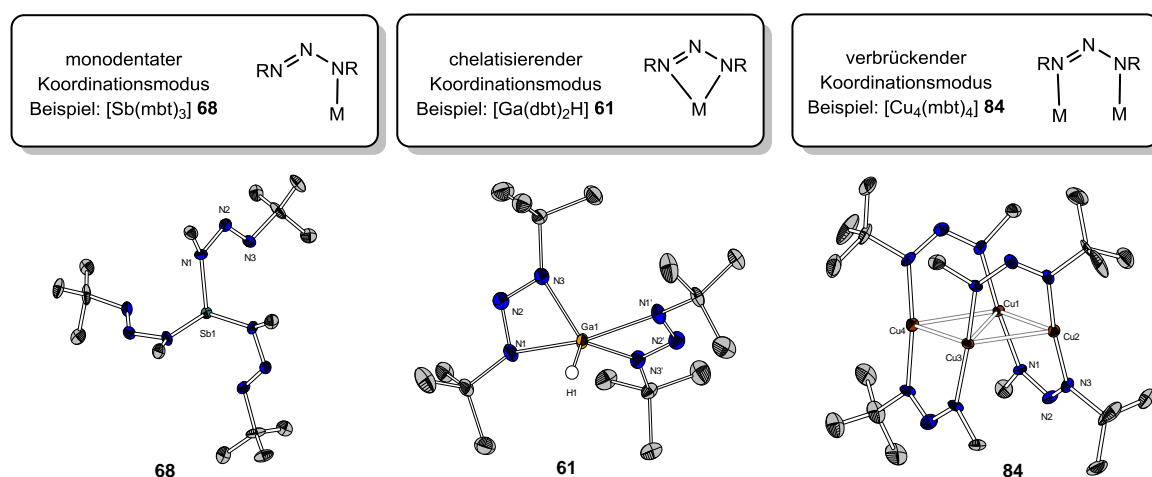


Abbildung Z3: Realisierte Koordinationsmodi der Triazenido-Liganden mit entsprechenden Beispielen.

Zunächst wurde das Potential der Triazenido-Liganden in Kombination mit Trielen zur Darstellung flüchtiger Komplexe untersucht. Es konnten die jeweiligen homoleptischen Verbindungen $[ML_3]$ sowie die heteroleptischen Komplexe des Typs $[ML_2Me]$ und $[MLMe_2]$ über Salz-, Amin- oder Methaneliminierung erhalten werden.

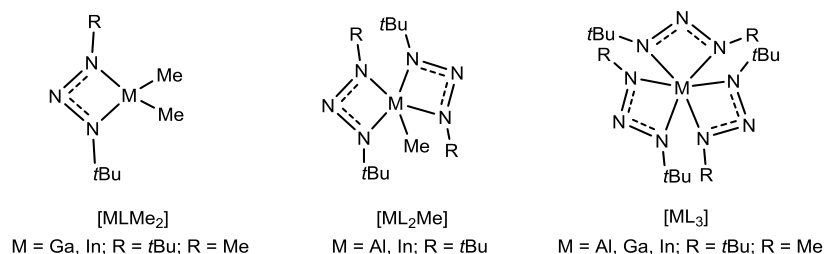


Abbildung Z4: Heteroleptische und homoleptische Triel-Verbindungen auf Basis der N,N'-Dialkyltriazenido-Liganden.

Insbesondere die Gallium- und Indium-Verbindungen des Typs $[MLMe_2]$, welche bei Raumtemperatur in Form destillierbarer Flüssigkeiten vorlagen, erwiesen sich als potentielle Präkursoren. Die thermogravimetrischen Analysen zeigten einstufige Abbaukurven mit Zersetzungstemperaturen von jeweils ungefähr 80 °C und einem Gesamtmasseabbau von etwa 90%. Dies lässt sich auf den dominierenden Verdampfungsprozess zurückführen, welcher vor der Zersetzung stattfindet. In Abbildung Z5 sind als repräsentative Beispiele die Kurven der thermischen Untersuchungen von $[Ga(mbt)Me_2]$ **50** und $[In(mbt)Me_2]$ **51** gezeigt.

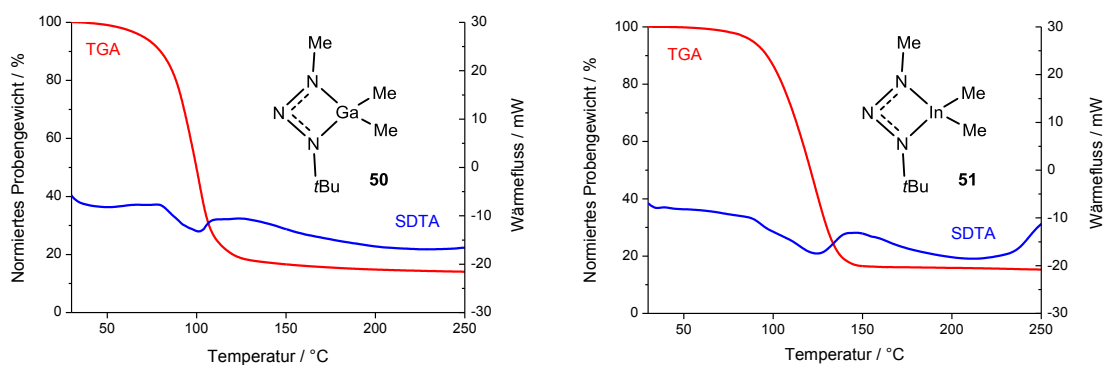


Abbildung Z5: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[Ga(mbt)Me_2]$ **50** (links) und $[In(mbt)Me_2]$ **51** (rechts) (jeweils im Bereich von 25-250 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Zudem waren die hydridosubstituierten Komplexe $[Al(dbt)H_2]_2$ **60** und $[Ga(dbt)_2H]$ **61** ausgehend von Alan und Galan realisierbar und stellten im Feinvakuum sublimierbare Feststoffe dar. Dabei sollten durch Abwesenheit von Metall-Kohlenstoff-Bindungen und Verringerung der Molmasse die Zersetzungstemperaturen herabgesetzt werden, jedoch zeigten sich für die Verbindungen mehrere parallel verlaufende, komplexe Zersetzungsprozesse.

Zudem wurde das Potential der Triazenido-Liganden in Kombination mit Elementen der Gruppe 14 und 15 zur Darstellung flüchtiger Verbindungen untersucht. Im Fall des Antimons wurde ein monodentater Bindungsmodus beobachtet. Bei dem Vergleich von [Li(dbt)] **45** und [Li(mbt)] **46** in analogen Reaktionen zeigte sich, dass bei Synthesen ausgehend vom sterisch anspruchsvolleren [Li(dbt)] **45** eine deutlich höhere thermische Empfindlichkeit der Zielprodukte einhergehend mit dem Ausfallen von beispielsweise elementarem Antimon beobachtet wurde. Jedoch konnte durch thermogravimetrische Analysen belegt werden, dass die Antimon-Verbindung [Sb(dbt)₃] **67** eine deutlich niedrigere Schmelztemperatur und die Bismut-Verbindung [Bi(dbt)₃] **69** eine deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur zeigten als die Komplexe basierend auf dem methyl-*tert*-Butyl-Liganden (Abbildung Z6).

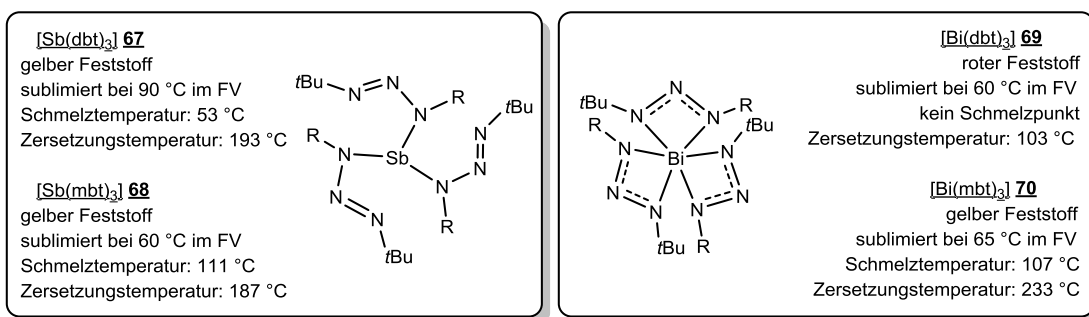


Abbildung Z6: Gegenüberstellung der synthetisierten Antimon- und Bismut-Triazenido-Verbindungen mit Angabe der Daten aus den thermogravimetrischen Untersuchungen.

Auch die Komplexchemie der beiden Triazenido-Liganden mit Übergangsmetallen erwies sich als vielfältig. Sowohl mit Titan und Zirkonium, Cobalt und Ruthenium sowie mit den Münzmetallen wurden Komplexverbindungen dargestellt. Alle Umsetzungen erfolgten über die Salzeliminierungsrouten und zumeist über das Ausfällen von Lithiumchlorid in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Es konnte beobachtet werden, dass der verringerte sterische Anspruch des methyl-*tert*-butylsubstituierten Liganden entweder zu Dimeren oder höher nuklearen Komplexen führt. Der Fall der höheren Nuklearität ist in Abbildung Z7 anhand ausgewählter Beispiele gezeigt.

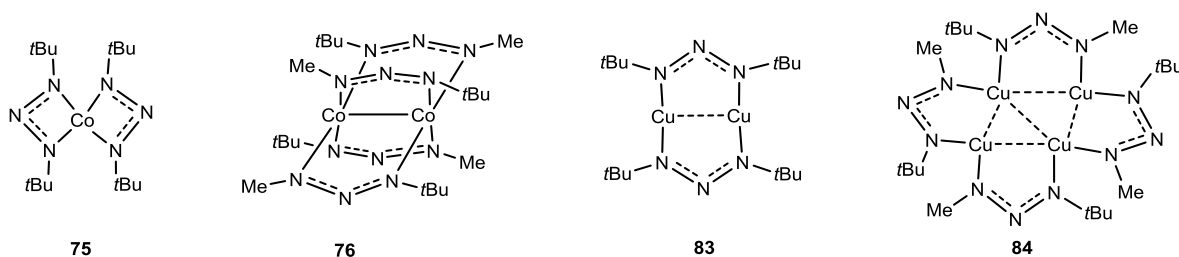


Abbildung Z7: Gegenüberstellung von [Co(dbt)₂] **75** bzw. [Co₂(mbt)₄] **76**, [Cu₂(dbt)₂] **83** bzw. [Cu₄(mbt)₄] **84**.

Neben einigen festen Ruthenium-Komplexen wurden zwei flüssige, destillierbare Verbindungen der Form $[\text{Ru}(\text{L})(\text{H})(p\text{-Cymol})]$ **81** ($\text{L} = \text{dbt}$) und **82** ($\text{L} = \text{mbt}$) synthetisiert. Der Hydridtransfer auf die entsprechenden Chlorido-Vorstufen erfolgte mithilfe von $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$. Die Komplexe zersetzen sich bei etwa $180\text{ }^\circ\text{C}$ unter Abscheidung von elementarem Ruthenium, was durch Untersuchungen mittels RPD der Rückstände aus der TGA bestätigt wurde. **81** und **82** gelten deswegen als äußerst vielversprechende Verbindung für eine potentielle Anwendung.

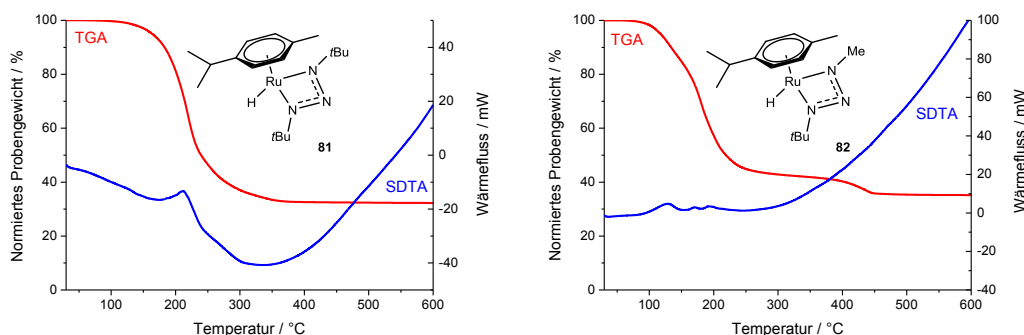


Abbildung Z8: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von **81** (links) und **82** (rechts) (jeweils im Bereich von $25\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 : $30\text{ mL}/\text{min}$).

Münzmetall-Verbindungen konnten ausgehend von den Metall(I)-chloriden und $[\text{Li}(\text{dbt})]$ bzw. $[\text{Li}(\text{mbt})]$ aus THF bei tiefen Temperaturen erhalten werden, beispielsweise $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** (Abb. Z9). Es konnte gezeigt werden, dass die kurze Spannweite der Liganden in der Brückenposition von di- und tetranuklearen Komplexen zu kurzen Metall-Metall-Abständen führt. Die Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe konnten im Feinvakuum nahezu quantitativ sublimiert werden. Sie zersetzen sich unter Abscheidung der elementaren Metalle (Abb. Z10). Starke Au(I)-Au(I)-Wechselwirkungen in $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ wurden mithilfe von EI-Massenspektrometrie bestätigt, da der Molekülionenpeak unter diesen Bedingungen hochaufgelöst detektiert wurde.

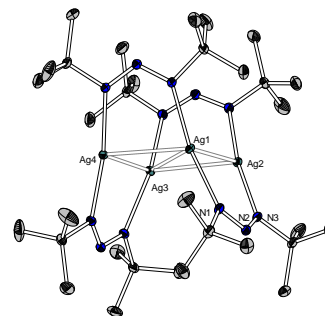


Abbildung Z9: Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85**.

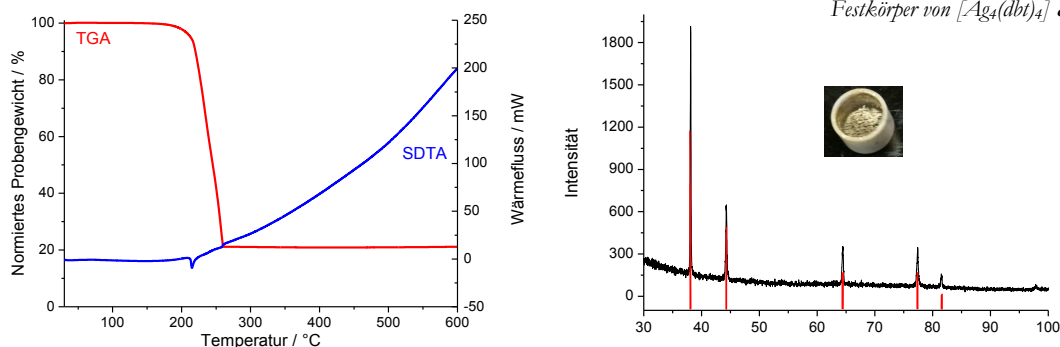


Abbildung Z10: TGA- (rot) und SDTA-Kurven (blau) von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** (im Bereich von $25\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 : $30\text{ mL}/\text{min}$) (links) sowie Röntgenpulverdiffraktogramm (schwarz) des Rückstands mit dem Vergleich einer Modifikation (kubisches System, Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) elementaren Silbers (rot) (rechts).

In Kapitel 4 stand die Entwicklung einer neuen Synthese für die bekannten **Wolfram(VI)-oxo-alkoxide 91** und **92** im Fokus. Diese werden in der Literatur als Präkursoren für die Abscheidung von WO_3 mit Hinblick auf die Anwendung in elektrochromen Materialien diskutiert. Die etablierte Syntheseroute geht aus von WOCl_4 , welches mit dem entsprechenden Lithiumalkoholat in THF umgesetzt wird. Nachteilig ist die hohe Salzfracht von LiCl und nicht zufriedenstellende Ausbeuten. Dies lässt sich auf die Bildung von Lithium-Wolframaten als Nebenprodukt zurückführen. Vier Äquivalente $n\text{BuLi}$ pro Mol Produkt führen ebenfalls zu einer kostenintensiven Produktion.

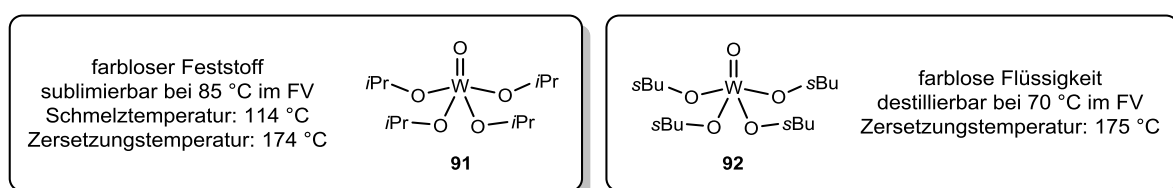
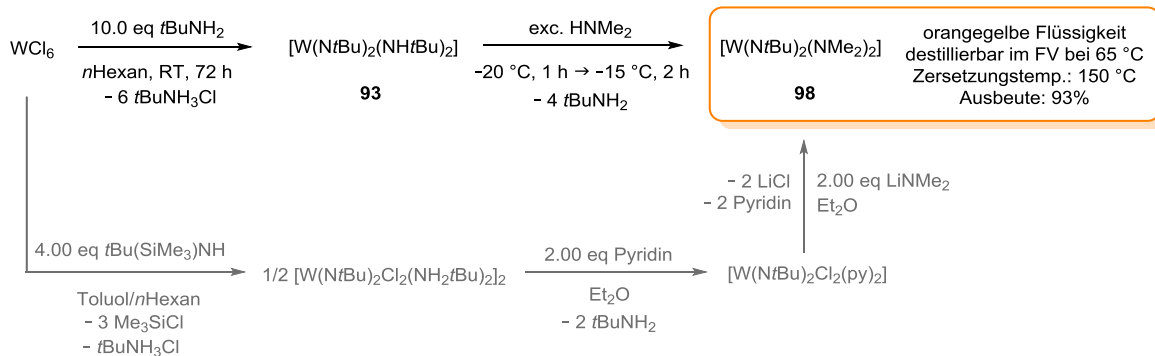


Abbildung Z11: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Wolfram(VI)-oxo-alkoxide **91** und **92**.

Es wurde eine Eintopfsynthese ausgehend von WCl_6 entwickelt. Die Oxo-Einheit wurde mithilfe von $(\text{TMS})_2\text{O}$ eingeführt und das *in situ* generierte Zwischenprodukt umgehend mit dem entsprechenden freien Alkohol unter Einleiten von gasförmigem Ammoniak umgesetzt. Die beiden Produkte **90** und **91** wurden in guten Ausbeuten von über 80% erhalten. Ein Vergleich der über die Lithiumalkoholatroute oder die Ammoniakroute erhaltenen Produkte zeigte, dass die Reinheit des jeweiligen Rohprodukts über die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Ammoniakroute überlegen war.

Es wurde eine Vielzahl weiterer Syntheserouten untersucht, wobei als alternatives Edukt $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ **93** eingesetzt wurde. Es zeigte sich jedoch, dass als Nebenprodukt entstehendes *tert*-Butylamin aufgrund der Koordination an das Wolfram(VI)atom nicht entfernt werden konnte und dieser synthetische Zugang somit kategorisch ausschied.

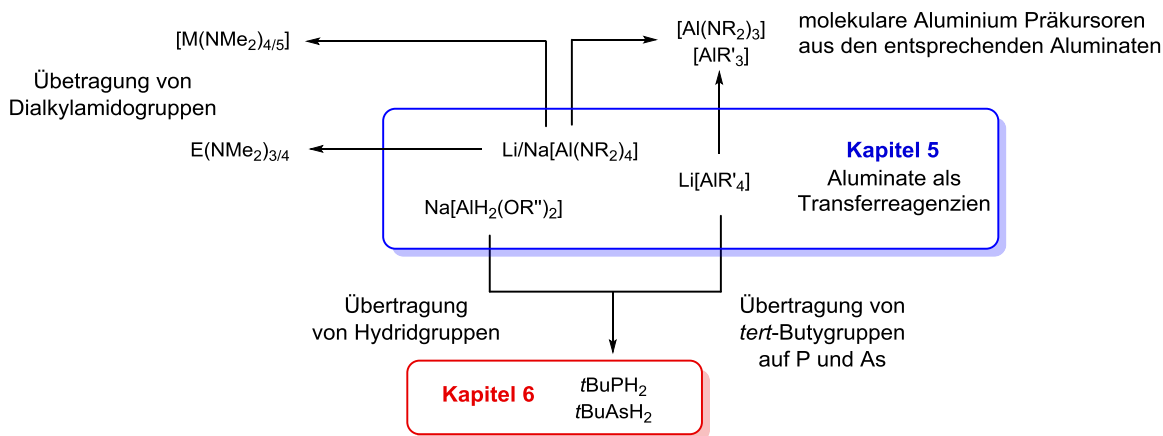
Hingegen erwies sich $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ **93** als ideales Edukt für die Synthese des kommerziell genutzten **Wolfram(VI)-imido-amido-Komplexes** $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ **98**. Die Umsetzung von **93** in verflüssigtem Dimethylamin liefert $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ **98** ohne Salzfracht auf dem Weg der Aminolyse (Schema Z6).



Schema Z6: Entwickelte, etherfreie Synthese (schwarz) zu **98** im Vergleich zu der literaturbekannten Syntheseroute (grau).

Die hier entwickelte etherfreie Synthese vermeidet den Einsatz von Silanen, von giftigem Pyridin und LiNMe_2 . Vor allem durch letzteres wird kostenintensives $n\text{BuLi}$ zur Darstellung von LiNMe_2 eingespart. Außerdem werden zeitaufwendige Reaktionsschritte und industriell schwierig durchführbare Filtrationsschritte von LiCl umgangen.

Kapitel 5 befasste sich mit **verschiedenartig substituierten Aluminaten**, welche als Transferreagenzien zur Übertragung unterschiedlicher funktioneller Gruppen eingesetzt wurden.

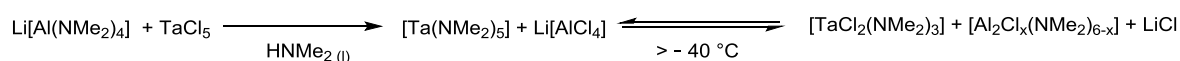


Schema E7: Verschiedenartig substituierte Aluminate (blauer Kasten) als Transferreagenzien für die Übertragung von Dialkylamido-, Alkyl- und Hydridgruppen ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}' = t\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{OR}'' = \text{Glykolat oder Diglykolat}$, $\text{E} = \text{ausgewähltes Hauptgruppenelement}$, $\text{M} = \text{ausgewähltes Refraktärmetall}$).

Die zur Übertragung von Dimethylamidogruppen untersuchten Aluminate $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ **99** und $\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ **100** wurden ohne den Einsatz etherischer Lösungsmittel in flüssigem HNMe_2 ausgehend von LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 bei -50 °C in nahezu quantitativen Ausbeuten dargestellt.

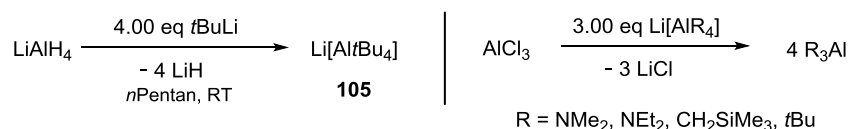
Bei der Darstellung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **101** und $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **102** waren zur vollständigen Substitution Rückflussbedingungen nötig, wobei **101** aufgrund der hohen LEWIS-Acidität des Lithiumatoms nicht vollständig aminfrei erhalten wurde. Das HNEt_2 -freie $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **102** wies eine außergewöhnlich niedrige Schmelztemperatur von 162 °C auf.

Durch Reaktivitätsstudien mit ausgewählten Hauptgruppenelementchloriden, beispielsweise PCl_3 und AsCl_3 , konnte gezeigt werden, dass ausgehend von **99** und **100** alle vier Dimethylamidogruppen übertragen werden können. Im Fokus standen jedoch die Refraktärmetallamide $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ und $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$, welche mithilfe der Aluminate entweder in unpolaren, hochsiedenden Lösungsmitteln oder in verflüssigtem HNMe_2 synthetisiert wurden. Da es sich bei den vollständig dimethylamidosubstituierten Verbindungen nicht um die thermodynamisch begünstigten Produkte handelte, führte eine Erhöhung der Temperatur zu Gleichgewichtsbedingungen und der Bildung gemischtsubstituierter Spezies unter Ausfällen von LiCl (Schema Z8, Beispiel Tantal). Aufgrund dessen mussten die Synthesen unter strenger Temperaturkontrolle erfolgen. Das Zielprodukt $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ wurde in einer kinetisch kontrollierten Reaktion mit einer Ausbeute von 77% erhalten.



Schema Z8: Reaktion von **99** mit TaCl_5 und anschließende Gleichgewichtsreaktion ab einer Temperatur von -40°C zu nebeneinander vorliegenden, gemischtsubstituierten Tantal- und Aluminium-Verbindungen.

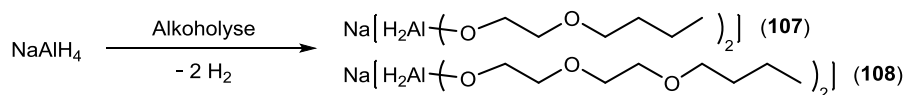
Auch die metathetische Übertragung von Alkylgruppen wurde ausgehend von Aluminaten untersucht, wobei das im Fokus stehende $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) über eine optimierte Synthese aus LiAlH_4 und vier Äquivalenten $t\text{BuLi}$ unter Ausfällen von LiH dargestellt wurde (Schema Z9, links). Neben der Übertragung von *tert*-Butylgruppen auf Phosphor und Arsen wurden die Darstellungen der molekularen Aluminium-Verbindungen R_3Al aus den entsprechenden Aluminaten untersucht (Schema Z9, rechts). Diese wurden durch die Umsetzung mit AlCl_3 in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen und mit hohen Ausbeuten generiert.



Schema Z9: Darstellung von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) sowie Umsetzung der tetrasubstituierten Aluminate mit AlCl_3 .

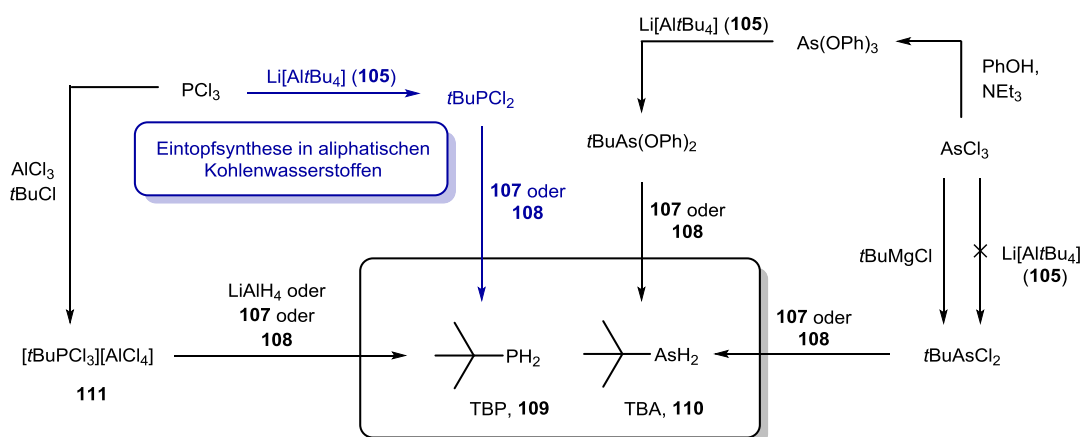
Die Umsetzung von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) mit AlCl_3 führte zu $\text{Al}t\text{Bu}_3$ in guten Ausbeuten von 82% in hochreiner, kristalliner Form, wodurch eine Isomerisierung zu *tert*-Butyl-*iso*-butyl-Aluminium-Spezies vermieden wurde.

Über eine einfache Alkohololyse ausgehend von NaAlH_4 wurden zwei Dihydrido-dialkoxyaluminat dargestellt, welche als mildere Alternative zu LiAlH_4 untersucht wurden. Beide Aluminat **107** und **108** liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor, sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich und wurden mithilfe gängiger Analysemethoden charakterisiert.



Schema Z10: Alkohololyse zu **107** und **108**.

Insbesondere für die etherfreie Darstellung von **tert-Butylphosphin** und **tert-Butylarsin**, welche in Kapitel 6 im Vordergrund standen, wurden die Aluminat **107** und **108** untersucht. Dabei wurde von verschiedenen EX_3 (E = P, As; X = Cl, OPh) ausgegangen (Schema Z11).



Schema Z11: Untersuchte Syntheserouten zu TBP **109** und TBA **110**, der Übersichtlichkeit halber sind die Reaktionen nicht stöchiometrisch gezeigt.

Die Einführung einer *tert*-Butylgruppe als formales Kation an PCl_3 gelang durch die Umsetzung mit AlCl_3 und tBuCl . Das Phosphoniumsalz $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ **111** konnte in guten Ausbeuten aus DCM erhalten werden, eine Syntheseoptimierung in Form einer lösungsmittelfreien oder *in situ* Darstellung war nicht erfolgreich. Die Umsetzungen von **111** mit den beiden Hydrido-Aluminaten **107** und **108** waren, was den löslichen Teil des Reaktionsgemischs betrifft, gemäß ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle selektiv. Auch war es möglich eine Eintopfsynthese zu realisieren, wobei die *tert*-Butylgruppe mithilfe des Aluminats **105** eingeführt wurde und die Hydridübertragung auf *in situ* generiertes tBuPCl_2 mit **107** oder **108** erfolgte. Die gesamte Synthese konnte in aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden, wobei TBP **109** aus *n*-Decan mit einer isolierten Ausbeute von 89% abdestilliert wurde.

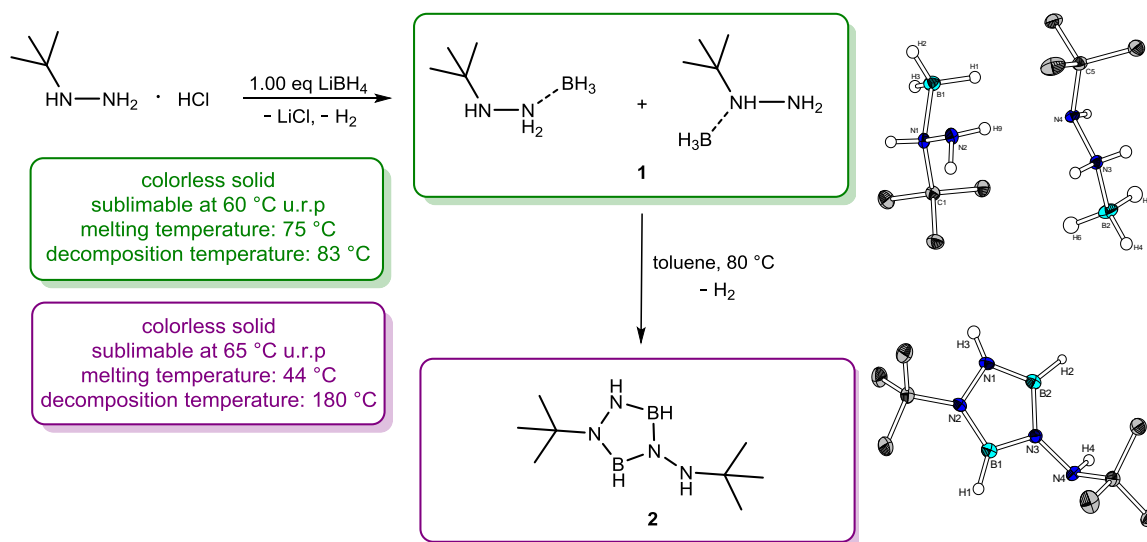
Die synthetischen Zugänge zu TBA **110** erwiesen sich als deutlich schwieriger beherrschbar, da bei der Umsetzung mit $\text{Li}[\text{Al}/\text{Bu}_4]$ die reduktive Wirkung des Aluminats beobachtet und $t\text{BuAsCl}_2$ nicht erhalten wurde. Dennoch führte eine dreistufige Synthese ausgehend von AsCl_3 , welches zu $\text{As}(\text{OPh})_3$ umgesetzt wurde, über die Zwischenstufe $t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ zum Zielprodukt TBA **110**. Die stärker elektronenschiebenden Phenoxygruppen vermeiden weitgehend eine Reduktion des Arsens. Aufgrund der schlechten Ausbeuten ist diese Syntheseroute nicht mit etablierten industriellen Verfahren konkurrenzfähig. Ausgehend von $t\text{BuAsCl}_2$, welches mithilfe des GRIGNARD-Reagenzes dargestellt wurde, konnte jedoch das Potential der Kohlenwasserstoff-löslichen Dihydrido-dialkoxy-Aluminate **107** und **108** unter Beweis gestellt werden, wobei die Synthesen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen erfolgreich zu TBA **110** führten.

Diese Dissertation vereint fundamentale Forschungen zu stickstoffreichen Komplexen auf Basis von *tert*-Butylhydrazin, *N*-Amino-amidinato- und -guanidinato- sowie *N,N'*-Dialkyl-triazenido-Liganden und industrienähe, anwendungsbezogene Forschungen zu technisch relevanten Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung.

V. SUMMARY

The aim of this thesis was the synthesis of highly volatile molecules for potential application as precursors in CVD processes to generate thin films of elements or element nitrides. Besides moderate thermal stability, the developed compounds need to show a high volatility and a low vapour phase decomposition temperature. By designing appropriate ligand systems the characteristics of the novel complexes are attempted to be controlled in a way that they have a low melting temperature, ideally being liquid at room temperature. The investigated ligand systems comprise at least on hydrazine unit as a predetermined breaking point for thermal decomposition at low temperatures in combination with reducing equivalents within to lead to the elemental metal as deposition product.

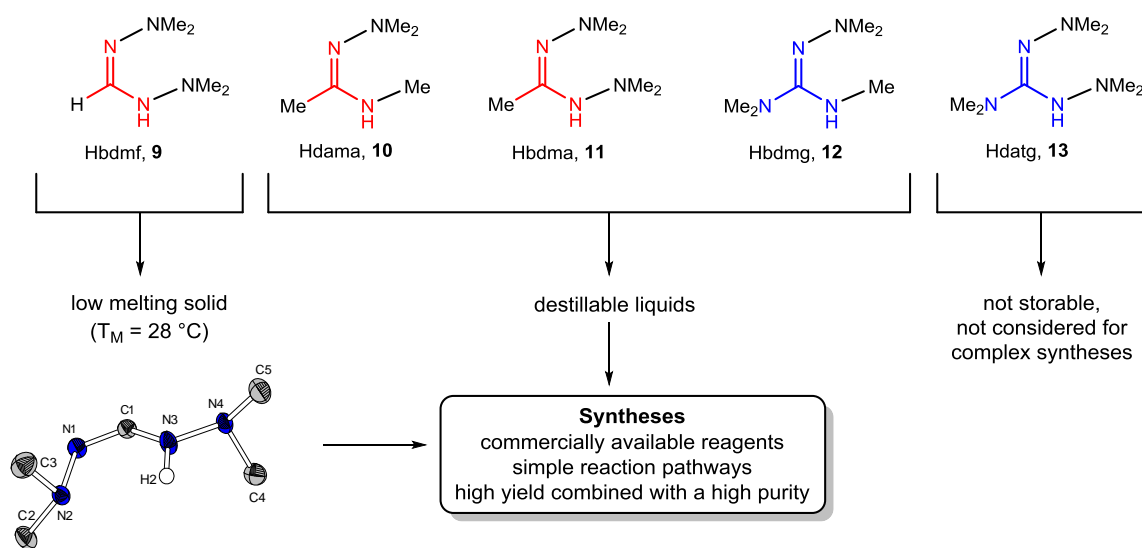
Starting from *tert*-butylhydrazine, which is used as a nitrogen source in CVD processes, two hydrazine-boron-hydrogen compounds were synthesized (first chapter). They were sublimed at 60 °C and 65 °C, respectively, under reduced pressure (u.r.p.) and characterized using standard analytical methods as well as X-ray crystallography and thermogravimetric analysis.



Scheme S1: Hydrazine-borane adduct **1** and its condensation product 1,2,4-triazaborolidine **2**.

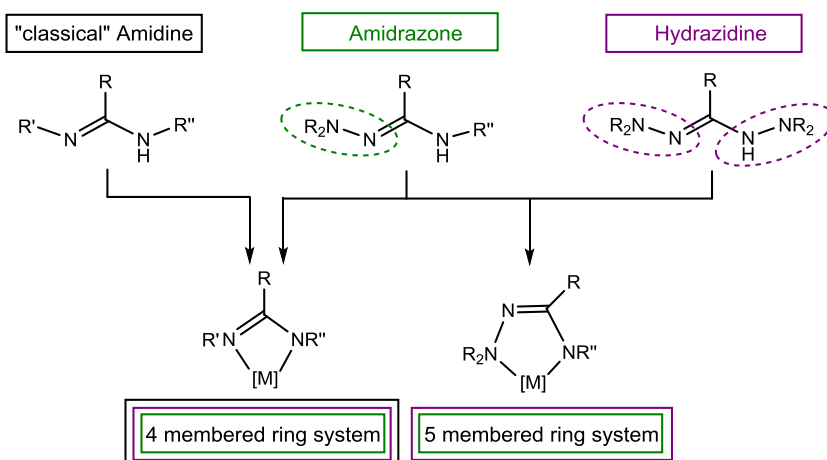
The thermogravimetric analyses showed that the evaporative process dominated before decomposition such that a qualitative statement about the residue was not possible. The high volatility combined with the low melting temperature of compound **2** makes this complex a good candidate for a CVD precursor. **2** could be brought into the reactor from the liquid phase and could undergo a decomposition process on the hot substrate to boron nitride.

In the second chapter **amidine and guanidine structural motifs** were combined with another common nitrogen source, 1,1-dimethylhydrazine, resulting in complexes with a weak nitrogen nitrogen single bond in the ligand backbone. In scheme S2 the amidine and guanidine molecules investigated in this thesis are shown. They can act as monoanionic chelating ligands after deprotonation.



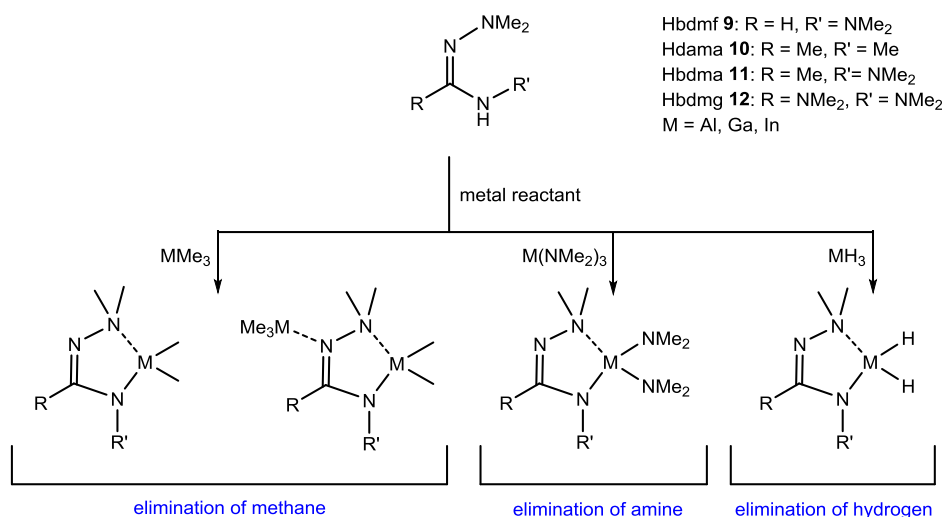
Scheme S2: Investigated ligands based on an amidine (red) or a guanidine (blue) structural motif, from left to right: (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)formamidine (Hbdfmf, **9**), (H)-N-Dimethylamino-N'-methylacetamidine (Hdama, **10**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)acetamidine (Hbdma, **11**), (H)-N,N'-Bis(dimethylamino)-N''-dimethylaminoguanidine (Hbdmg, **12**), (H)-Dimethylamino-N',N''-trimethylguanidine (Hdatg, **13**).

Contrary to classical dialkyl-substituted amidinate and guanidinate ligands amidrazones and hydrazidines can realize five membered ring systems due to the *N*-dimethylamino groups.



Scheme S3: Comparison of "classical" amidines with amidrazones and hydrazidines. Four membered ringsystems can be formed by all three ligand types but only amidrazones and hydrazidines are able to generate five membered chelating complexes, R = alkyl, R' = alkyl, R'' = alkyl, NR₂.

All synthesized complexes incorporate a five membered ring system containing a labile nitrogen nitrogen single bond and offer a free coordination site via the nitrogen atom of the imine function allowing the coordination of an additional LEWIS acid $[MMe_3]$. In addition to the chelating complexes with an $[MMe_2]$ or an $[M(NMe_2)_2]$ unit, the corresponding adduct compounds were also synthesized and investigated.



Scheme S4: Synthetic pathways to generate five membered ring systems with N-Amino-amidinate and -guanidinate ligands.

All synthesized compounds were investigated with standard analytical methods including NMR spectroscopy, EI mass spectrometry, various elemental and structural analyses and thermogravimetric analysis. The compounds were obtained as colorless sublimable and molecular complexes. Two indium complexes $[In(bdmf)Me_2]$ **17** and $[In(dama)Me_2]$ **22** occurred as coordination polymers but also sublimable solids. The reason for this is the lower shielding of the imine function which leads to an additional coordination to another metal center. For the same reason an increased number of unselective reactions with the formamidinate ligand were observed. In addition, it was not possible to stabilize a $[GaH_2]$ unit with ligand **9** while the acetamidinate ligand **10** or the guanidinate ligand **12** can form dihydrido-substituted gallium complexes. $[Ga(bdmf)H_2]$ **39** was only detected by NMR spectroscopy, the complex $[Ga(bdma)H_2]$ **40** however was isolated as distillable liquid. $[Ga(bdmg)H_2]$ **41** exists as a sublimable solid which can be explained by the higher molecular weight. The crystal structures of **41** among other selected complexes with amidinate and guanidinate ligands are shown in figure S1.

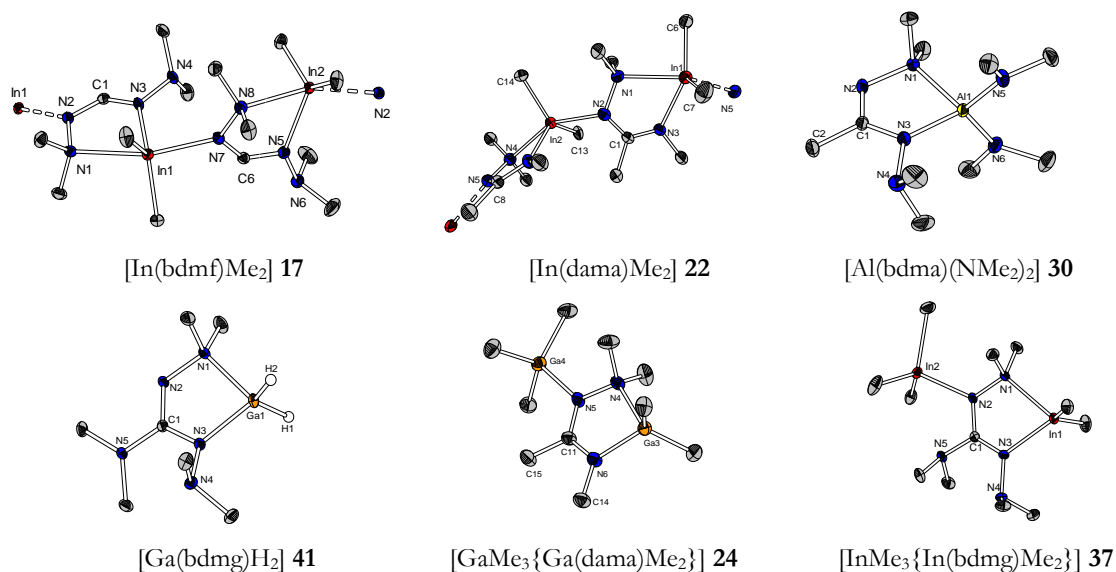


Figure S1: Selection of solid state structures of triel complexes based on amidine and guanidine ligands.

Several trends in the thermogravimetric behaviour were observed by direct comparison of analogous complexes based on different ligands. It was shown that decreasing the sterical demand within the ligand backbone results in the coordination of another metal unit at the imine function. This was mentioned before as a reason for the polymeric structures of [In(bdmf)Me₂] **17** and [In(dama)Me₂] **22**. It follows that the melting point does not correlate with the molecular weight and is higher in case of compounds **17** and **22** in comparison to [In(bdma)Me₂] **26**, whereas [In(bdmg)Me₂] **33** does not show any melting point at all, only a sublimation process.

In figure S2 four indium adducts of the type [InMe₃{In(L)Me₂}] are shown which were compared with regard to their thermogravimetric behaviour. It was observed that complex **37** (L = bdmg) shows the lowest melting and decomposition temperature. The former can be explained by the twist in the complex molecule due to the repulsive interactions of the dimethylamino groups, while the latter is a result of the better stabilization of intermediates by the dimethylamino groups during the decomposition process.

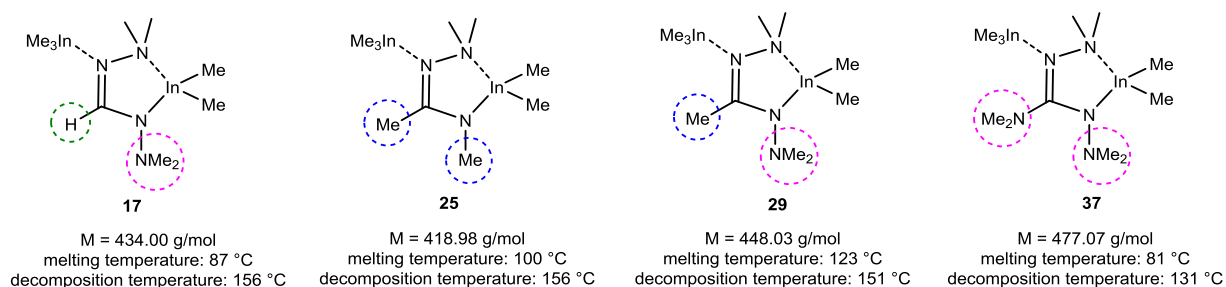
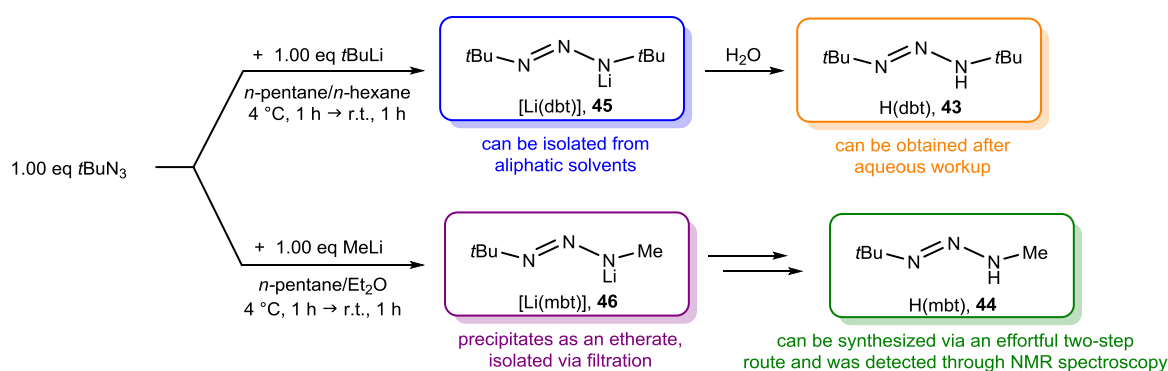


Figure S2: Comparison of the complexes with general type [InMe₃{In(L)Me₂}].

As an additional structural motif, ***N,N'*-dialkyltriazenido ligands** were investigated in the third chapter of this thesis in order to synthesize highly volatile and easily decomposable metal complexes. Both lithium triazenido compounds **45** and **46** could be obtained from a one-step synthesis starting from *tert*-butylazide and the corresponding lithiumorganyl without any side products. This easy synthetic access allows complex syntheses by salt metathesis. The protonated di-*tert*-butyl-substituted triazene **43** could be obtained by aqueous work-up of the reaction mixture of **45**, while the methyl-*tert*-butyl-substituted ligand **44** had to be synthesized in an effortful two-step synthesis. As a result, the protonated ligand **44** was not taken into account of further reaction routes.



Scheme S5: Synthetic pathways to the lithium compounds **45** and **46** and the free ligands **43** and **44**.

Several triazenido based complexes were synthesized showing various coordination modes (figure S3). Because of better comparability between the ligands the salt metathesis reactions starting from [Li(dbt)] **45** and [Li(mbt)] **46** were primarily investigated. H(dbt) **43** was only used for selected reactions of triel precursors under elimination of elemental hydrogen, methane or amine.

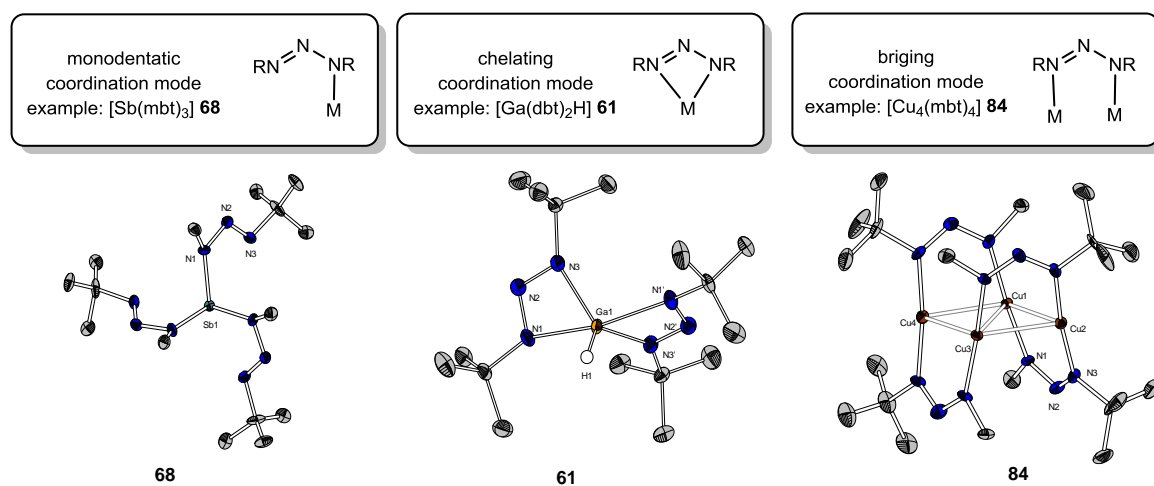


Figure S3: Realized coordination modes with triazenido ligands and respective crystal structures.

The potential of the triazenido ligands regarding their ability to form volatile complexes in combination with triel elements was evaluated. The homoleptic complexes $[ML_3]$ and the heteroleptic compounds $[ML_2Me]$ and $[MLMe_2]$ were synthesized either via salt, amine or methane elimination.

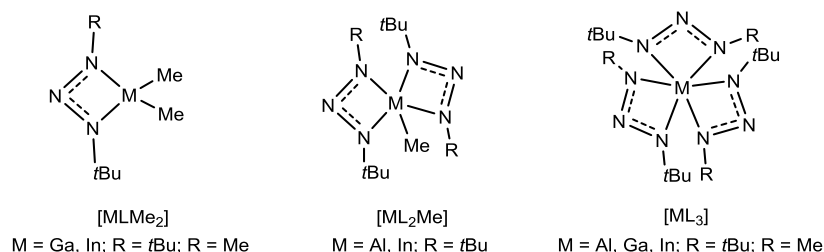


Figure S4: Heteroleptic and homoleptic compounds with triels based on *N,N'*-dialkyl-triazenido ligands.

The gallium and indium complexes of type $[MLMe_2]$ in particular showed great potential as precursor molecules for CVD-processes due to their availability as distillable liquids. The thermogravimetric analyses showed one-step decomposition processes, which start at temperatures of about 80 °C. Due to the predominant evaporation process prior to decomposition the total loss of mass achieved about 90%. In figure S5 representative examples of the thermogravimetric analyses of $[Ga(mbt)Me_2]$ **50** and $[In(mbt)Me_2]$ **51** are shown.

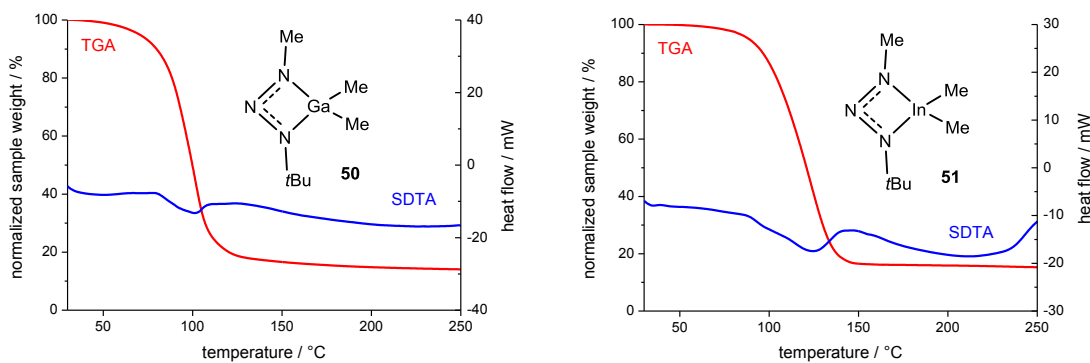


Figure S5: TGA (red) and SDTA graphs (blue) of $[Ga(mbt)Me_2]$ **50** (left) and $[In(mbt)Me_2]$ **51** (right) (each in the range of 25-250 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Furthermore, two hydrido-substituted complexes $[Al(dbt)H_2]_2$ **60** and $[Ga(dbt)_2H]$ **61** were synthesized starting from alane and gallane. Both could be obtained as colorless solids and were sublimed under reduced pressure. The absence of any metal carbon bond and the reduced molecular weight of the complexes should lead to lower decomposition temperatures. This hypothesis could not be confirmed, because a complex decomposition pathway with several overlapping processes was observed leading to impure AlN and GaN, respectively.

The potential of both N,N' -dialkyl-substituted triazenido ligands for the synthesis of group 14 and 15 compounds was investigated. In case of antimony as central atom a monodentate coordination mode was observed, due to an electronic saturation of the metal center. The comparison of the two ligands showed that the products starting from $[\text{Li}(\text{dbt})]$ **45** are distinctively more sensitive to temperature. For example, as a consequence of an imprecise temperature control precipitated elemental antimony was observed. However, the thermogravimetric analyses of $[\text{Sb}(\text{dbt})_3]$ **67** and $[\text{Bi}(\text{dbt})_3]$ **69** demonstrated attractive thermal behaviour resulting either in a lower melting or decomposition temperature (figure S6).

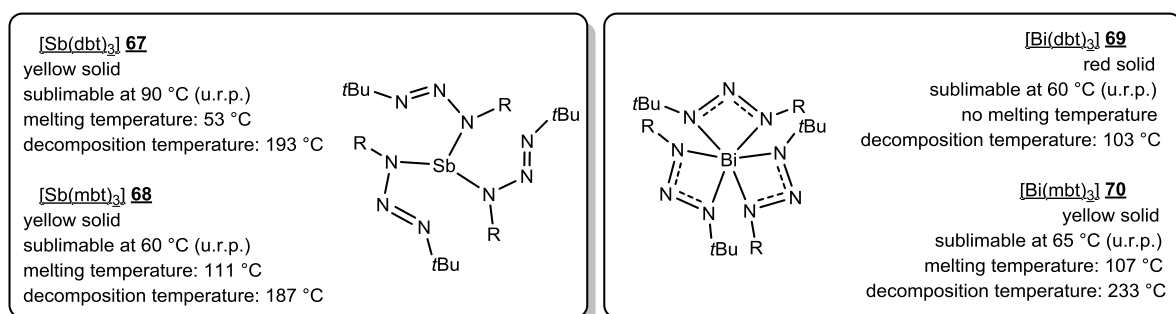


Figure S6: Comparison of synthesized antimony and bismuth triazenido complexes and details about their thermal behaviour.

Moreover, the chemistry of complexes with transition metals showed great diversity. Besides the complexation of early transition metals like titanium and zirconium, metal complexes of cobalt and ruthenium as well as coinage metals were synthesized. All reactions were carried out via the salt elimination route which was mostly driven by precipitating lithium chloride in aliphatic hydrocarbons. Due to the lower sterical demand of the methyl-*tert*-butyl-substituted ligand either a dimerization or an increased nuclearity of the complexes was observed. Second case is shown in figure S7 for selected examples.

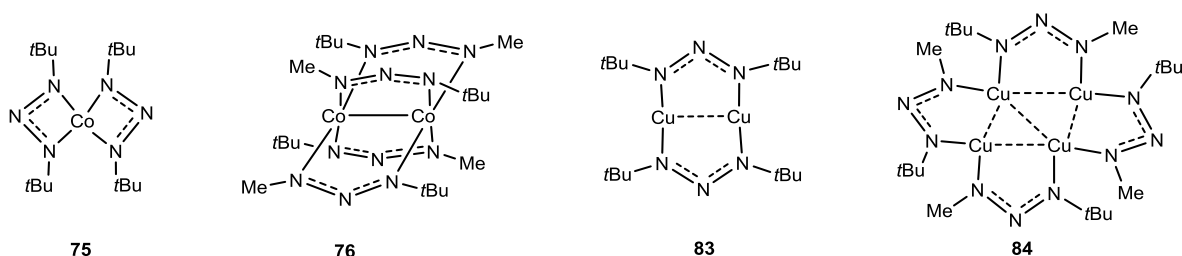


Figure S7: Comparison of $[\text{Co}(\text{dbt})_2]$ **75** and $[\text{Co}_2(\text{mbt})_4]$ **76**, $[\text{Cu}_2(\text{dbt})_2]$ **83** and $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84**.

Next to a few solid ruthenium complexes, two liquid and distillable compounds of the type $[\text{Ru}(\text{L})(\text{H})(p\text{-cymene})]$ **81** (L = dbt) and **82** (L = mbt) were synthesized. The ligand exchange of chloride to hydride starting from $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(p\text{-cymene})]$ was carried out with the $\text{Li}[\text{HBEt}_3]$. Both hydrido-substituted compounds decompose at around 180 °C to elemental ruthenium, which was proven by X-ray powder diffraction. Therefore, **81** and **82** are promising compounds for potential application in CVD.

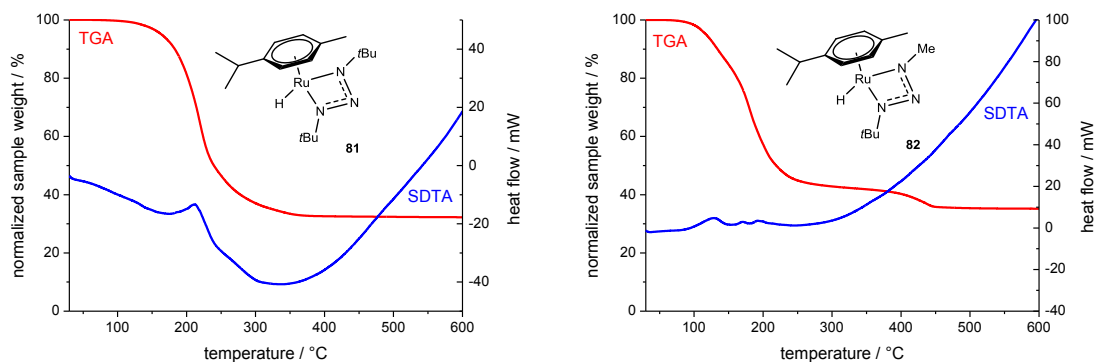


Figure S8: TGA (red) and SDTA graphs (blue) of **81** (left) and **82** (right) (each in the range of 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min).

Coinage metal triazenido complexes were synthesized from the metal(I) chlorides and $[\text{Li}(\text{dbt})]$ or $[\text{Li}(\text{mbt})]$ in THF at low temperatures, for example $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **85** (figure S9). It was observed that the short span of the bridging ligands in di- and tetranuclear structural motifs led to short metal metal distances. The Cu(I) and Ag(I) complexes could be sublimed under reduced pressure and decompose thermally to the elemental metal (Figure S10). Strong Au(I)-Au(I) interactions of $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4]$ could be proven by EI mass spectrometry as the molecular ion could be detected under these conditions with high resolution.

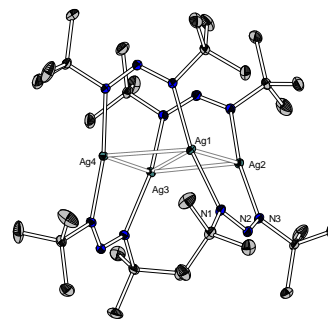


Figure S9: Crystal structure of $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85**.

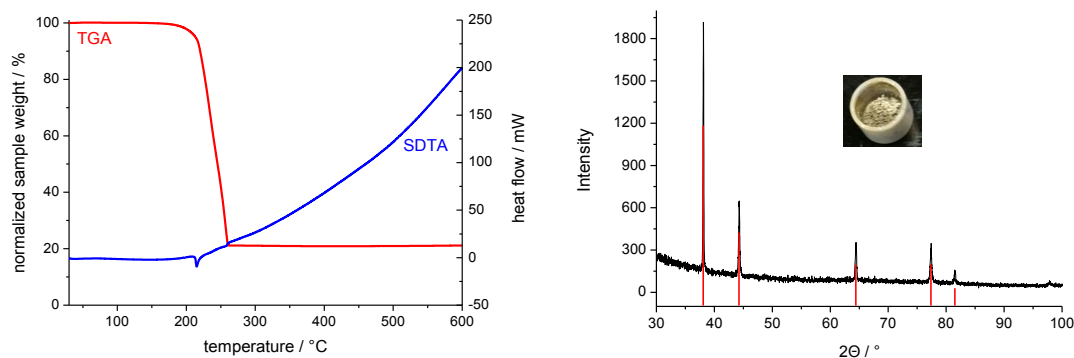


Figure S10: TGA (red) and SDTA graphs (blue) of $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85** (in the range of 25-600 °C, 10 °C/min, N_2 : 30 mL/min) and X-ray powder diffraction pattern of the residue and a comparison to a modification (cubic, space group $Fm\bar{3}m$) of elemental silver.

The development of an alternative synthetic route to the **tungsten(VI)-oxo-alkoxides 91** and **92** was investigated in chapter four. Both precursor molecules are known in the literature and used for the deposition of WO_3 , which finds application in electrochromic materials. The established synthetic route starts from WOCl_4 which is converted with the corresponding lithium alcoholate in THF. This results in a large amount of lithium chloride as undesired and technologically unpractical side product. Moreover, satisfactory yields cannot be achieved with this reaction, because of the formation of lithium wolframates as side products. Consequently, this reaction pathway is expensive, also affected by four equivalents of $n\text{BuLi}$ for each mol product.

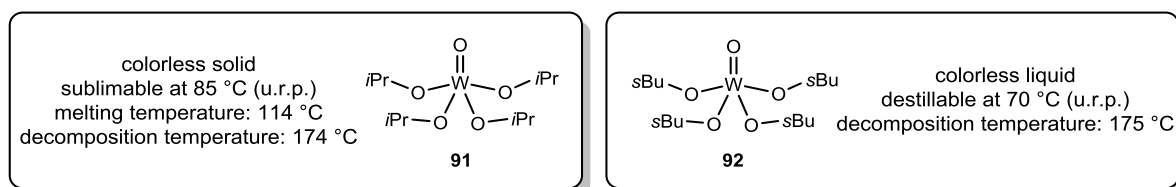
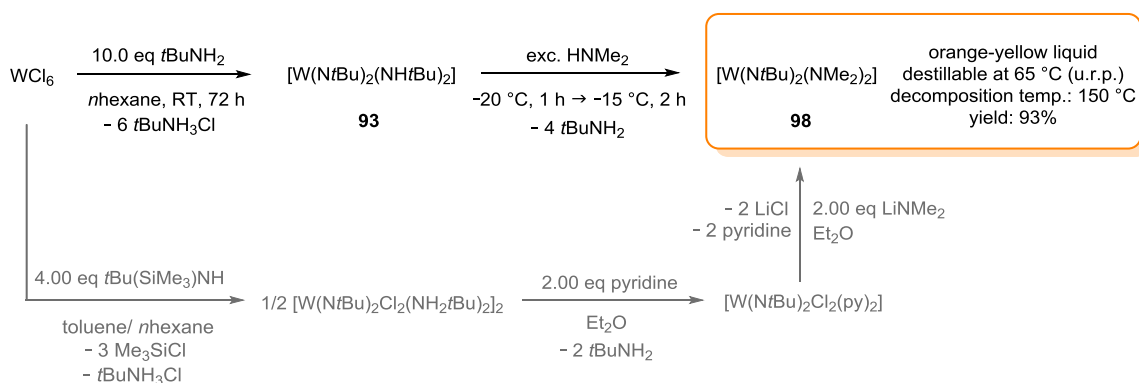


Figure S11: Investigated tungsten(VI)-oxo-alkoxides **91** and **92**.

The optimization resulted in a one-pot synthesis starting from WCl_6 , in which the oxo-unit was transferred using $(\text{TMS})_2\text{O}$. The *in situ* generated intermediate was subsequently converted with the corresponding free alcohol. The reaction mixture had to be treated with ammonia gas to give greater than 80% yields for both products **91** and **92**. The different products derived either from the ammonia or lithium alcoholate route were compared qualitatively. The general quality of the raw material of this synthesis strategy was superior to state of the art.

Multiple other synthetic routes were investigated using alternative reagents. The synthetic pathways starting from $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ **93** could be excluded categorically due to inability to remove the byproduct *tert*-butylamine. This can be explained by coordination of *tert*-butylamine to the tungsten(VI) central atom.

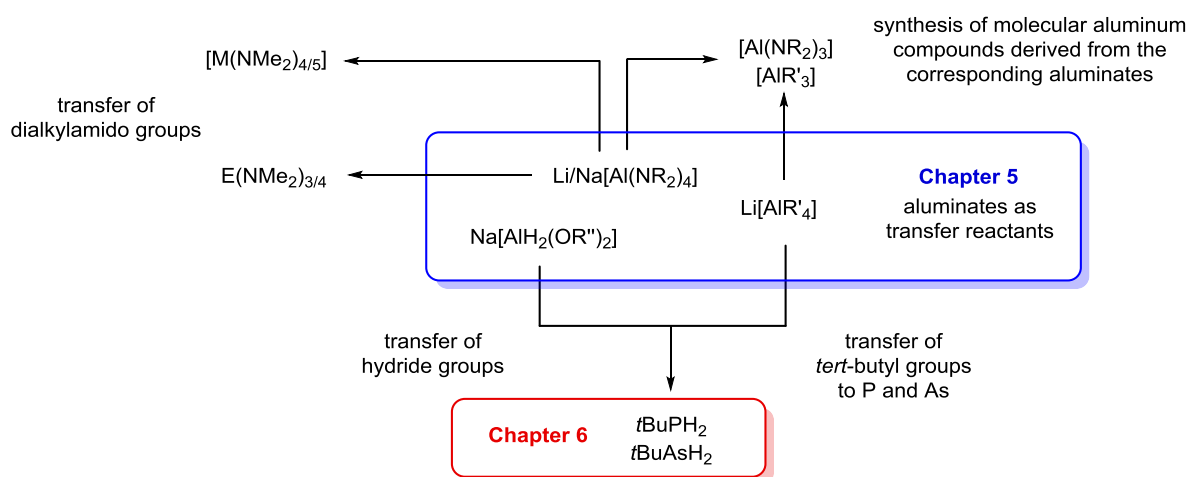
Although $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ **93** was unsuitable for the synthesis of tungsten(VI)-oxo-alkoxides, it turned out to be a practical starting material for the synthesis of commercially used **tungsten(VI)-imido-amido-complex** $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2]$ **98**. This complex **98** was generated in liquefied HNMe_2 without any salt formation via aminolysis reaction (scheme S6).



Scheme S6: New synthesis (black) of $[W(NtBu)_2(NMe_2)_2]$ **98** in comparison to the synthesis known in literature (grey).

The three-step synthetic pathway to **98** known in literature was replaced such that silanes, toxic pyridine and $LiNMe_2$ were avoided. Latter, in particular, leads to a cost reduction due to the synthesis of it starting with four equivalents of $nBuLi$. Moreover, time-consuming steps and technologically unpractical filtration of $LiCl$ was avoided. This constitutes a considerable economic advantage.

In chapter five of this thesis **differently substituted aluminates** for usage in transfer reactions of various functional groups were focused.

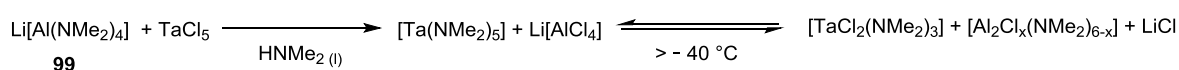


Scheme S7: Differently substituted aluminates (blue box) which should act as reagents to transfer dialkylamido, alkyl or hydride groups ($R = Me, Et$; $R' = tBu, CH_2SiMe_3$, $R'' = glycolat\ or\ diglycolat$, $E = selected\ main\ group\ element$, $M = Ti, Zr, Ta$).

The two aluminates $Li[Al(NMe_2)_4]$ **99** and $Na[Al(NMe_2)_4]$ **100** were investigated for the transfer of dimethylamido groups and could be synthesized starting from the tetrahydrido aluminates with an excess of liquefied $HNMe_2$ at $-50\ ^\circ C$ without the use of ether-based solvents in almost quantitative yields.

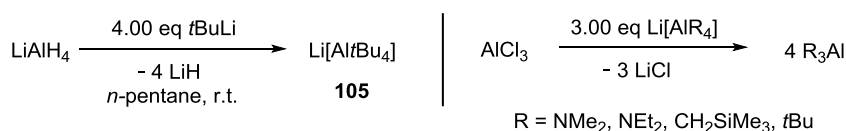
For the reactions to $\text{Li}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **101** and $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **102** reflux conditions were necessary for the complete substitution of four diethylamido groups. Due to the higher LEWIS acidity of the lithium atom in **101** the product always contained residual amine as solvate, while the solvent-free $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ **102** showed an especially low melting temperature of 162 °C.

Reactivity studies with selected main group elements, for example PCl_3 or AsCl_3 , showed that the aluminates **99** and **100** are able to transfer all four dimethylamido groups. However, the main focus was put on the refractory metal compounds $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$, $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]_2$ and $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$, which could be obtained starting from the aluminates in non-polar aliphatic solvents or in an excess of liquefied HNMe_2 . Because the products derived from the complete transfer reaction were not thermodynamically favored, the formation of mixed substituted species as a consequence of increasing temperature was observed (scheme S8, example: tantalum). Thus, the temperature had to be controlled strictly for all syntheses. For example the product $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ was obtained with a yield of 77% in a kinetically controlled reaction.



*Scheme S8: Chemical equation of **99** and TaCl_5 to $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$ and subsequent equilibrium reaction to mixed substituted aluminum and tantalum species. This can be avoided by strict temperature control.*

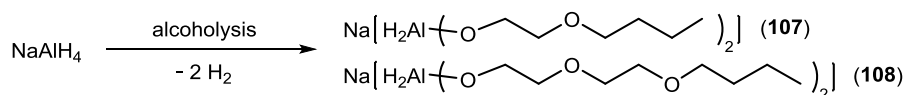
The metathesis reactions of alkyl groups were investigated starting from alkyl-substituted aluminates. The focus was put on an optimized synthesis for $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) starting from LiAlH_4 and four equivalents $t\text{BuLi}$ and precipitation of LiH (scheme 9, left). Apart from the transfer reactions of *tert*-butyl groups to phosphorus or arsenic the syntheses of molecular aluminum compounds R_3Al were studied. These were derived from the corresponding aluminates and AlCl_3 in aliphatic hydrocarbons at low temperatures (scheme S9, right). All molecular aluminium compounds were obtained with good yields.



*Scheme S9: Synthesis of $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) and reactions of tetra-substituted aluminates with AlCl_3 .*

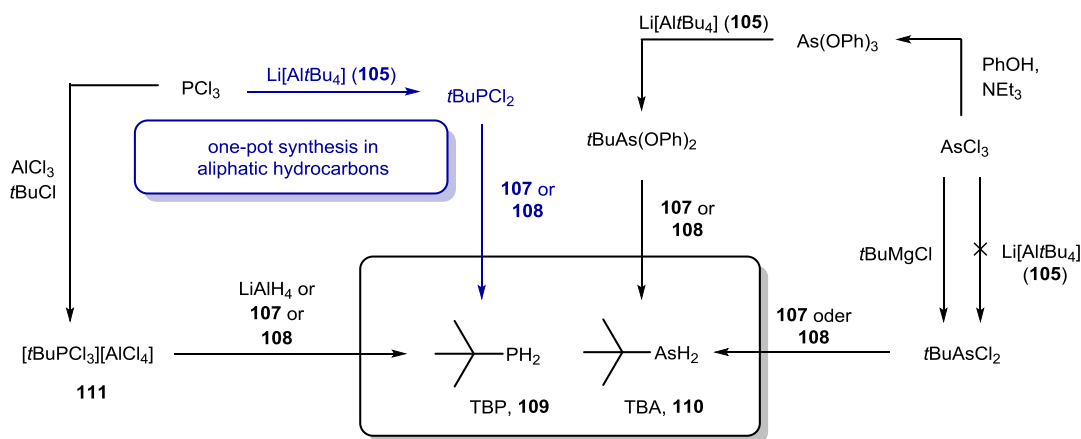
Especially the reaction of $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (**105**) and AlCl_3 led to $\text{Al}t\text{Bu}_3$ in high yields of 82% directly in a highly pure, crystalline form, which could avoid the isomerisation reaction to *iso*-butyl-*tert*-butyl-substituted molecular aluminium species.

Two dihydrido-dialkoxy-aluminates were synthesized via simple alcoholysis reactions starting from NaAlH_4 and investigated as more moderate alternative hydride transfer agents compared to LiAlH_4 . Both aluminates **107** and **108** were obtained as oils, showed a good solubility in aliphatic hydrocarbons and characterized with standard methods.



Scheme S10: Alcoholysis to **107** and **108**.

The aluminates **107** and **108** were investigated in particular in the synthesis of *tert*-butylphosphine (TBP) and *tert*-butylarsine (TBA) in chapter six. For this, different EX_3 (E = P, As, X = Cl, OPh) were investigated (scheme S11).



Scheme S11: Investigated synthetic pathways to TBP **109** and TBA **110**. For better clarity the reactions are not shown in a stoichiometrically manner.

Transferring a *tert*-butyl group as formal cation to PCl_3 was possible by the reaction with AlCl_3 and *t*BuCl. The phosphonium salt $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ **111** was obtained in good yields from DCM, but it was impossible to optimize the reaction in such a way that no solvent was needed or the product was generated *in situ*. Both reactions of **111** with the aluminates **107** and **108** were highly selective as confirmed with ^{31}P -NMR-spectroscopy of the solved species. Moreover, a one-pot synthesis introducing the *tert*-butyl group with the aluminate **105** was successfully developed. The *t*BuPCl₂ generated *in situ* was converted with **107** or **108** in different hydrocarbons. A yield of 89% with respect to TBP **109** was obtained in *n*-decane.

The synthetic access to TBA **110** was proven to be more difficult due to the reductive behaviour of Li[Al/*t*Bu₄] (**105**). In an alternative three-step synthesis AsCl₃ was first converted to As(OPh)₃ in order to avoid reduction processes due to the strongly electron-donating ligands. A hydride transfer reaction involving the intermediate compound *t*BuAs(OPh)₂, which was formed with Li[Al/*t*Bu₄] (**105**), then led to the aimed product **110**. Due to the unsatisfying yields of this synthetic route it cannot compete with the established pathway. However, the potential of alkane soluble dihydrido-dialkoxy-aluminates **107** and **108** was demonstrated by the reaction with *t*BuAsCl₂. The latter was obtained by a GRIGNARD reaction and converted with **107** and **108** in aliphatic hydrocarbons to successfully generate TBA **110**.

In conclusion, this thesis comprises investigations of nitrogen rich complexes based on *tert*-butylhydrazine, *N*-amino-amidinato and -guanidinato as well as *N,N'*-dialkyltriazenido ligands. This was combined with more industry-related research projects on new syntheses to technologically relevant known precursor molecules, both for the application in CVD processes.

VI. EXPERIMENTELLER TEIL

I ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN, LÖSUNGSMITTEL UND REAGENZIEN

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht explizit erwähnt, unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dabei wurde mithilfe gängiger SCHLENK-Techniken gearbeitet und alle Apparaturen wurden vor Verwendung bei 140 °C gelagert, im Feinvakuum ausgeheizt und anschließend entweder mit Stickstoff oder Argon geflutet. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0, Fa. PRAXAIR) direkt aus der Hausleitung oder Argon (Reinheitsgrad 5.0) aus einer Gasflasche verwendet. Die entsprechenden Vakuum-Rechen bzw. SCHLENK-Linien waren mit Drehschieberölpumpen der Fa. VACUUBRAND (Typ RZ 6) verbunden. Sowohl das Abfüllen, das Lagern als auch die Probenvorbereitung für analytische Untersuchungen von Edukten, Reagenzien und synthetisierten Produkten erfolgten in Gloveboxen der Fa. MBRAUN (Typ *LABmaster 130* oder *LABmaster^{pro} sp ECO*) unter Stickstoffatmosphäre.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardprozeduren getrocknet und entweder in Edelstahlsäulen über geeigneten Trocknungsmitteln (Molsieb, Aluminiumoxid, Kupferkatalysator) oder in geeigneten Schutzgaskolben über Molsieb gelagert. Die deuterierten Lösungsmittel C_6D_6 , Toluol- d_8 , THF- d_8 wurden über einer K/Na Legierung; $CDCl_3$, CD_2Cl_2 , MeCN- d_3 , Pyridin- d_5 über Molsieb absolutiert, anschließend kondensiert und wiederum über Molsieb gelagert.

Die im Folgenden aufgelisteten Chemikalien, welche ohne weitere Aufarbeitung verwendet wurden, waren kommerziell erhältlich oder wurden dem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt: $AlCl_3$, $AlMe_3$, $[BH_3(thf)]$, $BiCl_3$, Dichlormethylendimethyliminiumchlorid, 1,1-Dimethylhydrazin, Formamidin-Hydrochlorid, $GaCl_3$, NaN_3 , $NMe_3 \cdot HCl$, NH_4Cl , $GaMe_3$, $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $Li[BHEt_3]$, LiH , $NaAlH_4$ (93%oig), Red-Al[®], $[RuCl_2(p-Cymol)]_2$, $SbCl_3$, s -Triazin, *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid, $[Ti(NMe_2)_4]$, $(TMS)_2O$, WCl_6 , $[Zr(NMe_2)_4]$.

Folgende Chemikalien wurden vor Benutzung entweder destillativ oder sublimativ aufgereinigt: $AsCl_3$, $InMe_3$, $SiCl_4$, PCl_3 , $PhOH$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$. $InMe_2Cl$ wurde dem Arbeitskreis von UMICORE zur Verfügung gestellt oder über die Kommutierungsreaktion von $InMe_3$ und $InCl_3$ synthetisiert und stets aus Et_2O umkristallisiert. $LiAlH_4$, wenn nicht anders erwähnt, wurde aus Et_2O umkristallisiert und im FV bei 100 °C vollständig getrocknet.

Der Gehalt der eingesetzten Lithium-Organyle in Lösung wurde mittels Titration bestimmt: *n*BuLi in *n*Pentan (1.83 M oder 1.88 M), *n*BuLi in *n*Hexan (2.50 M), MeLi in Et₂O (1.60 M), PhLi in *n*Bu₂O (1.43 M). Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert bzw. vor Verwendung getrocknet und dankenswerterweise vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt: Ag(tfsi), [AuCl(PPh₃)], Ca(hmds)₂, CeCl₃, CoCl₂, CuCl, HgCl₂, Na(hmds), La(hmds)₃, LiCH₂SiMe₃, [RuCl₂(CO)₂]_n, [RuCp^{*}Cl]₄.

Gaseinleitungen von HNMe₂ und NH₃ wurden aus sog. *Lecture-Bottels* durchgeführt, wobei HNMe₂ über KOH Plätzchen gelagert wurde. CO wurde direkt aus der Hochdruckleitung ins Reaktionsgemisch eingeleitet.

Folgende Reagenzien wurden entsprechend oder angelehnt an literaturbekannte Vorschriften synthetisiert: [Al(NMe₂)₃]₂ bzw. [Ga(NMe₂)₃]₂,^[165,166] AlH₃·NMe₃,^[607] AuCl,^[608] BnK,^[609] Hda-ma **10**,^[203] In(hmds)₃,^[610] Li[AlH₂*n*Bu₂]·2THF,^[469] MeCNHOEt·HCl,^[211] *n*BuN₃,^[289] *n*BuNHLi,^[611] *n*BuOCl,^[172,173] [*n*BuPCl₃][AlCl₄].^[569]

2 ANALYTISCHE METHODEN

2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Alle Messungen wurden in der Abteilung für NMR-Spektroskopie am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität durchgeführt, wobei in Automation an dem Gerät AV II 300 und im Handbetrieb an den Geräten AV III HD 250, AV III HD 300 oder AV III 500 gemessen wurde. Die entsprechenden Frequenzen werden in der Auflistung der NMR-Daten mit angegeben. Die Heterokern-NMR-Spektren ⁷Li, ¹¹B, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P wurden standardmäßig ¹H-breitbandentkoppelt bei 300 K gemessen. Falls ²⁷Al- oder ³¹P-NMR-Spektren sowohl ¹H-entkoppelt und -gekoppelt gemessen wurden, erfolgt die direkte Unterscheidung derart, dass ersteres mit ²⁷Al{¹H}/³¹P{¹H} und zweites ²⁷Al/³¹P gekennzeichnet wird.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden auf das entsprechende Restprotonensignal des Lösungsmittels als interner Standard kalibriert (¹H-NMR-Spektren: C₆D₆: 7.16 ppm (s), THF-*d*₈: 1.72 ppm (brs), CDCl₃: 7.26 ppm (s), CD₂Cl₂: 5.32 ppm (s), Toluol-*d*₈: 2.03 ppm (quin); ¹³C-NMR-Spektren: C₆D₆: 128.0 ppm (tr), THF-*d*₈: 25.2 ppm (quin), CDCl₃: 77.2 ppm (s), CD₂Cl₂: 53.8 ppm (s), Toluol-*d*₈: 137.5 ppm (s). Im Fall von Lösungsmittelgemischen wie beispielsweise C₆D₆/THF-*d*₈ wird das eingesetzte Verhältnis stets mit angegeben, wobei die Kalibrierung auf das Restprotonensignal des Hauptbestandteils erfolgte.

^{13}C -1k-Messungen wurden in Automation mit 1000 Scans durchgeführt. Vereinzelt wurden die 2D-NMR-Methoden COSY oder HMQC zur Signalzuordnung eingesetzt. Die Kalibrierung der NMR-aktiven Kerne erfolgte mithilfe der folgenden externen Standards: ^7Li : LiOH (1 M in D_2O), ^{11}B : $[\text{BF}_3(\text{OEt})_2]$ (15%-ige Lösung in CDCl_3), ^{27}Al : AlCl_3 (1 M in D_2O), ^{29}Si : SiMe_4 (1 M in CDCl_3), ^{31}P : H_3PO_4 (80%-ige Lösung in H_2O).

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm bezogen auf die δ -Skala angegeben. Multiplizitäten werden mit den folgenden Abkürzungen beschrieben: s (Singulett), brs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sext (Sextett), sept (Septett), m (Multipllett). Die Kopplung zwischen zwei Kernen A und B über n Bindungen werden in der Form ${}^nJ_{\text{AB}}$ und in Hz (Hertz) angegeben.

2.2 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten in Substanz an einem Alpha ATR-IR-Spektrometer der Fa. BRUKER. Lediglich die Messungen im FIR-Bereich wurden an einem Tensor 37 der Fa. BRUKER durchgeführt. Die Auswertungen der Spektren erfolgten mit dem Programm OPUS 6.5,^[612] wobei die Lage der Absorptionsbanden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben wird. Die Intensität wird mit folgenden Abkürzungen beschrieben: w (schwach), m (mittelstark), st (stark), vst (sehr stark). Normiert wurden die Spektren stets auf die intensivste Bande.

2.3 Elementaranalytik (CHN(S))

Elementaranalysen wurden in der zentralen Abteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem *vario* MICRO CUBE Verbrennungsgerät der Fa. ELEMENTAR durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte in einer mit stickstoffgefluteten Glovebox durch Einwiegen der Substanz in Zinn-Tiegeln, welche kalt verschweißt und bis zur Messung unter Schutzgasatmosphäre gelagert wurden. Bei Untersuchungen von flüssigen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden die Tiegel jeweils durch einen zusätzlichen, größeren Tiegel geschützt. Die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel wurden über eine Verbrennungsanalyse ermittelt, wobei die Angabe stets in Massenprozent erfolgt.

2.4 Massenspektrometrie (MS-Spektrometrie)

Alle EI- (*engl.* electron impact) und LIFDI- (*engl.* liquid injection field desorption ionization) massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem AccuTOF GCv Spektrometer der Fa. JOEL in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Chromatographie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. ESI- (*engl.* electrospray ionisation) Messungen erfolgten an einem LTQ-FT Ultra Spektrometer der Fa. Thermo Fischer Scientific.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben für EI-Messungen wurden in einer Glovebox in Tiegeln präpariert und bis zur Messung unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Proben für LIFDI-Messungen wurden mit einer Probenkonzentration von etwa 0.1 mg/mL in absolutiertem THF gelöst. Die durchgeführten ESI-Messungen erfolgten von nicht luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben und wurden in Substanz abgegeben. Im Fall von hochaufgelösten Spektren wird jeweils das Signal mit der höchsten Intensität des Isotopenmusters angegeben.

2.5 Kristallstrukturanalyse (XRD)

Geeignete Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden in der zentralen Serviceabteilung für Strukturanalyse der Philipps-Universität Marburg von HARMS, MARSCH oder RIEDEL vorbereitet und vermessen. Dabei erfolgte die Messung der Einkristallröntgendiffraktogramme an den folgenden Diffraktometern IPDS II (Fa. STOE), StadiVari (Fa. STOE) oder D8 Quest (Fa. BRUKER). Die Bestimmung der Zelle, die Datenintegration und -reduktion sowie die Absorptionskorrektur wurden mithilfe der Programme des jeweiligen Herstellers BRUKER Instrument Service^[613] (APEX2^[614] oder APEX3,^[615] SAINT,^[616] SADABS^[617] oder TWINABS^[618]) bzw. STOE (X-AREA und X-RED,^[619] LANA^[620]).

Die Strukturlösung und -verfeinerung der integrierten Daten wurden von VENKER aus der eigenen Arbeitsgruppe unter Verwendung der Programme Sir-92,^[621] Sir-2014,^[622] Superflip,^[623] ShelXT^[624] und ShelXL^[625] durchgeführt. Dazu wurde die Programmoberfläche von WinGX^[626] genutzt, wobei zur Visualisierung die Programme Mercury^[627] und ShelXle^[628] eingesetzt wurden. Die Prüfung der Strukturlösung erfolgte durch die Verwendung von PLATON^[629].

Die Abbildungen der Strukturen wurden mit Diamond^[630] erstellt und zeigen die Verbindung im ORTEP-Stil. Ellipsoide wurden in der Regel mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt. Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wird der Übersichtlichkeit halber verzichtet, während Wasserstoffatome an Heterokernen in der Regel auf der Fourierkarte gefunden, isotrop verfeinert und mit abgebildet wurden. Fehlernungen wurden zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

2.6 Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD)

Die Messungen von Röntgenpulverdiffraktogrammen wurden von SCHUMANN aus dem eigenen Arbeitskreis an einem StadiMP der Fa. STOE mit Cu-K α -Strahlung durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Mörsern der Proben und Abfüllen in Röhrchen aus Borosilikatglas. Nach Abschmelzen des Röhrchens wurde dieses senkrecht in den Probenhalter eingespannt und mithilfe einer Kamera (Software *Facelt Video X-View*) optimal positioniert. Bei der Messung wurde die Transmission unter Rotation des Röhrchens gemessen, wobei für Messung und Auswertung die Software WinXPow (Fa. STOE) eingesetzt wurde.

2.7 Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA/SDTA)

Die thermischen Untersuchungen wurden an einem TGA/DSC 3+ STAR System der Fa. METTLER TOLEDO unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. TGA (*engl.* thermogravimetric analysis) wurden jeweils mit gekoppelten SDTA (*engl.* simultaneous differential thermoanalysis) gemessen. Die Proben wurden je nach Aggregatzustand bzw. Methode entweder in Aluminiumoxid-, Aluminium- oder speziellen Saphirtiegeln gemessen. Für flüssige Proben wurden Aluminium-Tiegel (Messbereich bis 600 °C) oder Saphirtiegel (Messbereich bis 1000 °C) eingesetzt. Feste Proben, die nicht über einen längeren Zeitraum in der flüssigen Phase vorlagen, wurden in Aluminiumoxidtiegeln (Messbereich bis 1000 °C) vermessen. In der Regel wurden Tiegel mit einem Volumen von 100 μ L eingesetzt. Die Messung des Wärmeflusses erfolgte mithilfe des entsprechenden leeren Referenztiegels.

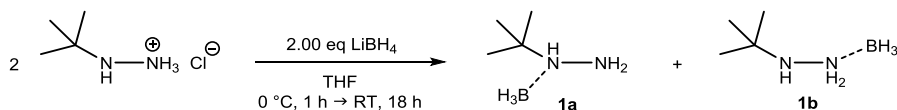
Die Probe wurde unter Schutzgasatmosphäre präpariert und von 25 °C bis zur angegebenen Endtemperatur mit einer definierten Aufheizrate erhitzt. Die Auswertung wurde mithilfe der STARe Software der Fa. METTLER TOLEDO durchgeführt. Der normierte Gesamtmasseabbau in % als Kenngröße kann aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Verbindungen und des Verdampfungsprozesses vor der Zersetzung auf das Verhältnis der jeweiligen Molmasse von Ausgangsverbindung und Rückstand zurückgerechnet werden. Aus der TGA-Kurve wurde zudem die maximale Abbaugeschwindigkeit (T_{MA}) über die erste Ableitung bestimmt. Im Fall von zwei durch ein Plateau mit einer Steigung von null getrennten Stufen wurde jeweils der Masseabbau beider Stufen sowie die jeweiligen maximalen Abbaugeschwindigkeiten bestimmt. Aus der SDTA wurden durch Integration der Signale Schmelz- (T_M) und Zersetzungstemperaturen (T_D) bestimmt, wobei jeweils $T_{M(\text{Onset})}$ und $T_{D(\text{Onset})}$ als einsetzender Prozess und $T_{M(\text{max.})}$ und $T_{D(\text{max.})}$ als Maximum des Signals angegeben werden. Die Bestimmung des 3%-Abbaus, die Temperatur bei der das Probengewicht zu 3% abgebaut ist, wurde zur Bestätigung von Schmelztemperaturen bestimmt.

2.8 Optische Schmelzpunktbestimmungen

Die optische Schmelztemperaturbestimmung erfolgte an einem BÜCHI Melting Point B-540. Dazu wurde die Probe unter Schutzgasatmosphäre in eine Kapillare eingefüllt, welche mit Wachs verschlossen wurde. Das Röhrchen wurde im Gerät mit einer bestimmten Heizrate beginnend bei 25 °C aufgeheizt, während Phasenübergänge optisch beobachtet wurden.

3 DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESEN

Synthese von $[\text{TBH} \cdot \text{BH}_3]$ **1** - Methode A



Tert-Butylhydrazin Hydrochlorid (1.00 g, 8.03 mmol, 2.00 eq) wurde in 30 mL THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Eine Suspension von LiBH₄ (175 mg, 8.03 mmol, 2.00 eq) in 20 mL THF wurde zugegeben, wobei umgehend eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 30 mL Et₂O aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Rohprodukt wurde im FV bei 60 °C sublimiert. Es wurden 66% (540 mg, 5.30 mmol) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. *Als Alternative kann NaBH₄ eingesetzt werden (Ausbeute 62%).*

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.45 (s, 9 H, CMe₃ (**1b**)), 0.91 (s, 9 H, CMe₃ (**1a**)), 2.19 (q, ¹J_{BH} = 99.0 Hz, 6 H, BH₃), 2.78 (brs, 1 H, NH (**1b**)), 2.84 (brs, 2 H, NH₂ (**1a**)), 3.97 (brs, 1 H, NH (**1a**)), 4.18 (brs, 2 H, NH₂ (**1b**)).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 25.1 (CMe₃ (**1b**)), 26.1 (CMe₃ (**1a**)), 52.8 (CMe₃ (**1b**)), 59.7 (CMe₃ (**1a**)).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 128 MHz, 300 K): δ / ppm = -17.6 (s, **1b**), -16.4 (s, **1a**).

Der doppelte Signalsatz lässt sich auf das Vorliegen des Isomerengemischs zurückführen.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3356 (w), 3277 (m), 3238 (m), 3220 (m), 3157 (m), 2377 (st), 2325 (st), 2276 (m), 1595 (m), 1490 (w), 1472 (w), 1402 (w), 1373 (m), 1310 (w), 1285 (w), 1257 (st), 1193 (m), 1158 (vst), 1106 (st), 1081 (st), 1026 (vst), 969 (w), 884 (m), 839 (st), 797 (vst), 739 (m), 671 (w), 539 (w), 462 (w), 433 (w).

Elementaranalyse: für C₄H₁₅BN₂

berechnet: C: 47.11%, H: 14.83%, N: 27.47%.

gefunden: C: 46.86%, H: 15.89%, N: 27.02%.

HR-EI-MS: berechnet für C₄H₁₅BN₂: 101.1250 *m/z*, gefunden: 101.1248 *m/z*.

Schmelztemperatur: 76 °C (optisch, 5 °C / min).

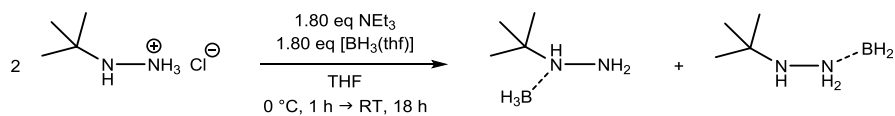
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 109.8 °C, T_{MA}: 135.9, 164.6 °C, Gesamtmasseabbau: 100%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 74.9 °C, T_{M(max)}: 83.1 °C, T_{D(Onset)}: 108.7 °C, T_{D(max)}: 128.5 °C.

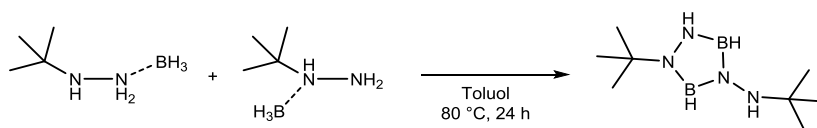
Einkristalle der Verbindung konnten durch Sublimation im FV bei 60 °C erhalten werden.

Synthese von [TBH · BH₃] 1 - Methode B



Tert-Butylhydrazin Hydrochlorid (1.00 g, 8.03 mmol, 2.00 eq) wurde in 20 mL THF vorgelegt und mit NEt₃ (1.1 mL, 7.73 mmol, 1.80 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h auf 45 °C erhitzt. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat bei 0 °C mit einer Lösung von BH₃ in THF (7.7 mL, 1.00 M, 7.73 mmol, 1.80 eq) versetzt und anschließend für 18 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das zurückgebliebene farblose Öl mehrmals gefriergetrocknet. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 59% (465 mg, 4.56 mmol) erhalten werden.

Synthese von [tBu(N₃B₂H₃)NH/tBu] (2)



[TBH · BH₃] (580 mg, 5.68 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und langsam erhitzt. Ab einer Temperatur von 80 °C setzte eine Gasentwicklung ein. Die farblose, klare Reaktionslösung wurde für 24 h auf 80 °C erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Das zurückgebliebene, farblose Öl wurde mehrmals gefriergetrocknet. Es wurden 97% (540 mg, 2.75 mmol) des Produkts als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.07 (s, 9 H, CMe₃), 1.08 (s, 9 H, CMe₃), 3.50 (brs, 1 H, NH), 5.64 (brs, 1 H, NH).

Borgebundene Wasserstoffatome konnten aufgrund einer vermuteten Verbreiterung nicht beobachtet werden.

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.0 (CMe₃), 29.3 (CMe₃), 52.9 (CMe₃), 53.6 (CMe₃).

¹¹B-NMR (C₆D₆, 128 MHz, 300 K): δ / ppm = 23.6 (s), 25.3 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3321 (w), 2970 (m), 2931 (w), 2871 (w), 2611 (w), 2554 (w), 2387 (w), 2282 (w), 1467 (m), 1449 (m), 1382 (vst), 1363 (vst), 1302 (w), 1247 (m), 1205 (st), 1122 (m), 1027 (m), 944 (m), 914 (m), 834 (st), 746 (w), 690 (w), 617 (m), 573 (m), 543 (m), 460 (m).

Elementaranalyse: für $C_8H_{22}B_2N_4$

berechnet: C: 49.05%, H: 11.32%, N: 28.60%.

gefunden: C: 48.27%, H: 11.20%, N: 27.92%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_8H_{22}B_2N_4$: 196.2031 m/z , gefunden: 196.2037 m/z .

HR-LIFDI-MS: berechnet für $[M+H]^+$: 197.2109 m/z , gefunden: 197.9211 m/z .

Schmelztemperatur: 43 °C (optisch, 2 °C / min).

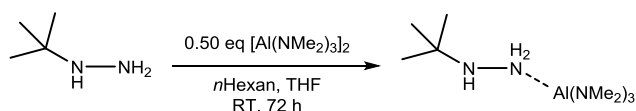
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 106.7 °C, T_{MA} : 173.5 °C, Gesamtmasseabbau: 89.9%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 44.0 °C, $T_{M(max)}$: 46.8 °C, $T_{D(Onset)}$: 180.1 °C, $T_{D(max)}$: 188.7 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei RT erhalten werden.

Synthese von $[tBuNHNH_2 \cdot Al(NMe_2)_3]$ (3)



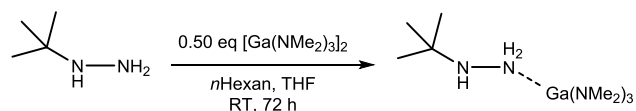
$[Al(NMe_2)_3]_2$ (308 mg, 0.97 mmol, 0.50 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan vorgelegt und mit einer Lösung von TBH (170 mg, 1.93 mmol, 1.00 eq) in 3 mL THF versetzt. Das klare, farblose Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, wodurch das Produkt mit einer Ausbeute 92% (440 mg, 1.78 mmol) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.34 (s, 9 H, CMe_3), 2.72 (s, 18 H, NMe_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 41.9 (NMe_2), 42.2 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2928 (m), 2873 (m), 2809 (st), 2764 (st), 1461 (w), 1440 (w), 1408 (w), 1359 (w), 1261 (m), 1230 (w), 1152 (st), 1111 (m), 1068 (m), 1035 (m), 971 (vst), 896 (st), 806 (w), 664 (st), 602 (st), 543 (st), 522 (st).

Synthese von $[tBuNHNH_2 \cdot Ga(NMe_2)_3]$ (4)



[Ga(NMe₂)₃]₂ (195 mg, 0.97 mmol, 0.50 eq) wurde in 10 mL *n*-Hexan aufgenommen und mit einer Lösung von TBH (170 mg, 1.93 mmol, 1.00 eq) in 3 mL THF versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 72 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, wodurch das Produkt mit einer Ausbeute von 87% (487 mg, 1.68 mmol) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

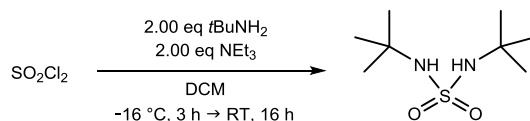
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.48 (s, 9 H, CMe₃), 2.86 (s, 18 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 44.0 (NMe₂), 44.2 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2956 (w), 2923 (w), 2860 (w), 2809 (m), 2759 (vst), 1460 (m), 1439 (w), 1251 (m), 1228 (w), 1159 (st), 1124 (m), 1101 (w), 1065 (m), 1037 (m), 954 (vst), 896 (vst), 804 (m), 558 (m), 538 (m), 495 (vst).

Synthese von SO₂(NH*t*Bu)₂ (5)

Die Synthese wurde angelehnt an eine Vorschrift von STOWELL durchgeführt.^[170]

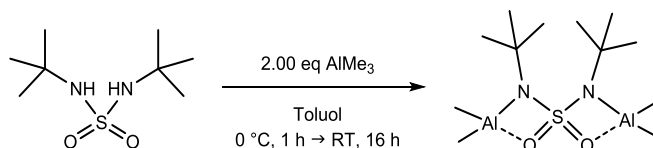


*t*BuNH₂ (21.4 mL, 206 mmol, 2.00 eq) und NEt₃ (28.4 mL, 206 mmol, 2.00 eq) wurden in 70 mL DCM bei -16 °C vorgelegt. SO₂Cl₂ (8.3 mL, 103 mmol, 1.00 eq) wurde zugetropft, wobei eine sehr starke Rauchentwicklung zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei -16 °C gerührt, anschließend langsam auf RT erwärmt und für weitere 16 h bei RT gerührt. Die gelbe Suspension wurde mit 50 mL einer wässriger, 5%-igen Salzsäure gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 20 mL DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels im FV konnte das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Ausbeute betrug 37% (7.91 g, 37.9 mmol).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.25 (s, 18 H, CMe₃), 4.03 (brs, 2 H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 29.9 (CMe₃), 54.1 (CMe₃).

Synthese von [(AlMe₂)₂SO₂(N*t*Bu)₂] (6)



Eine Lösung von SO₂(NH*t*Bu)₂ (250 mg, 1.20 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol wurde auf 0 °C gekühlt. AlMe₃ (173 mg, 2.40 mmol, 2.00 eq), gelöst in 5 mL Toluol, wurde tropfenweise zugegeben, wobei umgehend eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h bei RT gerührt. Die farblose Reaktionslösung wurde von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der erhaltene farblose Feststoff im FV getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 76% (292 mg, 0.91 mmol) isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.31 (s, 12 H, AlMe₂), 1.29 (s, 18 H, NCM₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -8.6 (AlMe₂), 31.1 (CMe₃), 55.4 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2935 (w), 2316 (w), 1467 (w), 1396 (w), 1369 (w), 1241 (m), 1190 (m), 1168 (m), 1114 (st), 1044 (st), 883 (m), 799 (m), 675 (vst), 607 (m), 564 (m), 456 (m).

Elementaranalyse: für C₁₂H₃₀Al₂N₂O₂S

berechnet: C: 44.98%, H: 9.44%, N: 8.74%, S: 10.01%.

gefunden: C: 44.32%, H: 9.19%, N: 8.34%, S: 8.83%.

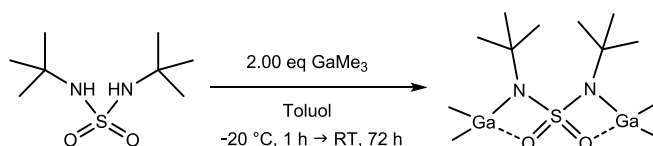
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 161.1 °C, T_{MA}: 198.9 °C, Gesamtmasseabbau: 71.7%.

SDTA: T_{D1(Onset)}: 202.2 °C, T_{D1(max.)}: 209.8 °C, T_{D2(Onset)}: 224.0 °C, T_{D2(max.)}: 234.3 °C,

T_{D3(Onset)}: 298.3 °C, T_{D3(max.)}: 323.9 °C.

Synthese von [(GaMe₂)₂SO₂(N*t*Bu)₂] (7)



SO₂(NH*t*Bu)₂ (250 mg, 1.20 mmol, 1.00 eq) wurde in 8 mL Toluol vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. GaMe₃ (276 mg, 2.40 mmol, 2.00 eq) in 5 mL Toluol wurde tropfenweise zugegeben.

E wurde umgehend eine Gasentwicklung beobachtet. Das schwach trübe Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 3 d gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des schwach gelben Filtrats im FV entfernt, wodurch das Produkt als farb- loser Feststoff erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 89% (434 mg, 1.07 mmol).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.04 (s, 6 H, GaMeMe), 0.14 (s, 6 H, GaMeMe), 1.22 (s, 18 H, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -3.8 (GaMeMe), -3.1 (GaMeMe), 30.9 (CMe₃), 54.0 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2967 (w), 1460 (w), 1393 (w), 1365 (w), 1241 (w), 1197 (m), 1151 (m), 1094 (st), 1039 (w), 996 (vst), 886 (w), 861 (w), 791 (w), 738 (st), 701 (w), 659 (w), 604 (m), 576 (st), 540 (st), 441 (w).

Elementaranalyse: für C₁₂H₃₀Ga₂N₂O₂S

berechnet: C: 35.51%, H: 7.45%, N: 6.90%, S: 7.90%.

gefunden: C: 36.39%, H: 7.24%, N: 6.89%, S: 6.85%.

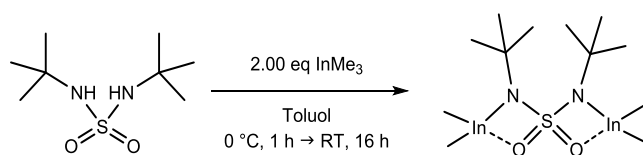
Schmelztemperatur: 82 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 97.9 °C, T_{MA}: 198.5 °C, Gesamtmasseabbau: 99.5%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 81.8 °C, T_{M(max.)}: 92.9 °C, T_{D(Onset)}: 201.9 °C, T_{D(max.)}: 209.5 °C.

Synthese von [(InMe₂)₂SO₂(NtBu)₂] (8)



SO₂(NHtBu)₂ (250 mg, 1.20 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde mit InMe₃ (384 mg, 2.40 mmol, 2.00 eq), gelöst in 5 mL Toluol, tropfenweise versetzt. Beim Erwärmen auf RT wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Suspension wurde 16 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 79% (473 mg, 0.95 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.21 (s, 6 H, InMe₂), 1.26 (s, 18 H, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -1.7 (InMe₂), 31.9 (CMe₃), 53.1 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2963 (w), 2923 (w), 2866 (w), 1460 (w), 1388 (w), 1361 (m), 1237 (m), 1200 (st), 1162 (st), 1124 (st), 1076 (m), 1044 (st), 1008 (st), 970 (m), 935 (st), 870 (m), 779 (w), 765 (w), 714 (vst), 632 (m), 603 (w), 556 (w), 531 (st), 484 (m), 423 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{In}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

berechnet: C: 29.05%, H: 6.10%, N: 5.65%, S: 6.46%.

gefunden: C: 30.33%, H: 6.10%, N: 5.71%, S: 6.17%.

Schmelztemperatur: 85 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 2

3%-Abbau: 116.8 °C, T_{MA} (1. Stufe): 240.8 °C, T_{MA} (2. Stufe): 338.5 °C,

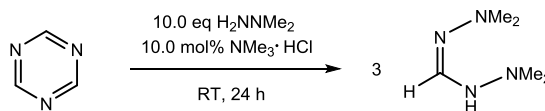
Masseabbau (1. Stufe): 70.8%, Gesamtmasseabbau: 83.7%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 86.5 °C, $T_{M(\text{max})}$: 103.8 °C, $T_{D1(\text{Onset})}$: 244.1 °C, $T_{D1(\text{max})}$: 253.4 °C,

$T_{D2(\text{Onset})}$: 311.6 °C, $T_{D2(\text{max})}$: 338.1 °C.

Synthese von *N,N'*-Bis(dimethylamino)formamidin (Hbdmf, 9)

Angelehnt an eine Vorschrift von GRUNDMANN und KREUZBERGER.^[202]



Bei RT wurden *s*-Triazin (2.50 g, 30.8 mmol, 1.00 eq) und Trimethylammoniumchlorid (294 mg, 3.08 mmol, 10 mol%) vorgelegt und mit 1,1-Dimethylhydrazin (23.7 mL, 308 mmol, 10.0 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT gerührt und entstehendes NH_3 wurde mithilfe von Schutzgas ausgetrieben. Die Bildung von NH_3 wurde durch die Blaufärbung eines pH-Papiers überprüft. Das Gemisch wurde 24 h bei RT gerührt, mit 10 mL THF versetzt und die entstandene farblose Suspension wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei 0 °C im FV entfernt und das erhaltene Öl mehrmals gefriergetrocknet. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 81% (9.74 g, 74.9 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.05 (brs, 6 H, NMe_2), 2.44 (brs, 6 H, NMe_2), 5.98 (brs, 1 H, NH), 7.22 (s, 1 H, CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 300 MHz, 203 K): δ / ppm = 1.99 (s, 6 H, NMe_2), 2.45 (s, 6 H, NMe_2), 6.28 (s, 1 H, NH), 6.94 (s, 1 H, CH).

$^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_6 , 300 MHz, 343 K): δ / ppm = 2.08 (brs, 6 H, NMe_2), 2.29 (brs, 6 H, NMe_2), 5.88 (brs, 1 H, NH), 6.98 (s, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 47.0 (NMe_2), 48.8 (NMe_2), 151.5 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3271 (s), 2982 (m), 2947 (m), 2886 (m), 2847 (m), 2813 (m), 2767 (m), 1643 (vst), 1444 (m), 1324 (w), 1241 (m), 1208 (w), 1157 (st), 1093 (w), 1045 (w), 1017 (st), 984 (m), 959 (st), 900 (m), 809 (w), 680 (st), 629 (st), 564 (s), 475 (m), 447 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4$

berechnet: C: 46.13%, H: 10.84%, N: 43.03%.

gefunden: C: 43.36%, H: 10.00%, N: 41.47%.

Abweichungen kommen durch die hohe Flüchtigkeit der Probe zustande. Zudem liegt der Stickstoffwert außerhalb des Kalibrationsbereichs.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_4$: 130.1219 m/z , gefunden: 130.1228 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

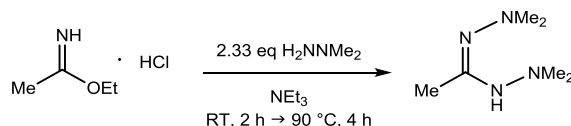
3%-Abbau: 43.1 °C, T_{MA} : 98.8 °C, Gesamtmasseabbau: 78.8%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 27.3 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 33.8 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 78.3 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 99.5 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Sublimation unter Normalbedingungen erhalten werden.

Synthese von N,N' -Bis(dimethylamino)acetamidin (Hbdma, **11**)

Angelehnt an die Vorschrift aus der Dissertation von SCHORN.^[195]



1,1-Dimethylhydrazin (51.0 g, 850 mmol, 2.33 eq) wurde in 150 mL NEt_3 vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde Acetimidoethylesterhydrochlorid (45.0 g, 360 mmol, 1.00 eq) bei RT portionsweise zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt wurde, wurde es anschließend auf 90 °C erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Überschüssiges NEt_3 wurde im FV entfernt, der Rückstand in 100 mL DCM aufgenommen und mit 100 mL konzentrierter NaOH-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert (88 °C / 88 mbar). Das Produkt konnte als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 71% (36.9 g, 260 mmol) erhalten werden.

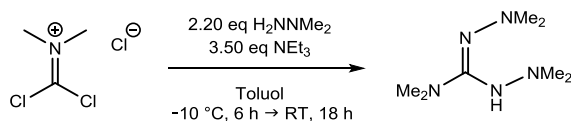
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.01 (s, 3 H, CMe), 2.06 (s, 6 H, NMe₂), 2.42 (s, 6 H, NMe₂), 6.51 (brs, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 17.5 (CMe), 47.0 (NMe₂), 48.5 (NMe₂), 158.4 (CMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3214 (s), 2978 (s), 2947 (s), 2897 (s), 2854 (s), 2818 (s), 2772 (s), 1625 (vst), 1455 (s), 1422 (s), 1398 (m), 1333 (s), 1240 (s), 1203 (s), 1159 (m), 1091 (s), 1072 (s), 1016 (s), 963 (m), 909 (s), 866 (s), 834 (s), 696 (s), 635 (s), 589 (s), 519 (s), 455 (s), 418 (s).

Synthese von *N,N'*-Bis(dimethylamino)-*N''*-dimethylguanidin (Hbdmg, 12)

Angelehnt an eine im Arbeitskreis SUNDERMEYER entwickelte Synthesevorschrift.^[207,223]



Dichloromethyldimethyliminiumchlorid (5.00 g, 30.8 mmol, 1.00 eq) wurde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in 50 mL Toluol vorgelegt. Ein Gemisch aus 1,1-Dimethylhydrazin (5.1 mL, 67.6 mmol, 2.20 eq) und NEt₃ (15.0 mL, 108 mmol, 3.50 eq) wurde langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch für 6 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die farblose Suspension langsam auf RT erwärmt und für weitere 18 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 mL einer KOH-Lösung (2 M) versetzt. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit jeweils 15 mL Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Rohprodukt anschließend destillativ aufgereinigt (0.01 mbar, $60\text{ }^\circ\text{C}$). Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 90% (4.80 g, 27.7 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.12 (s, 6 H, NMe₂), 2.26 (s, 6 H, NMe₂), 2.57 (s, 6 H, NMe₂), 6.55 (bs, 1 H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 38.8 (NMe₂), 47.8 (NMe₂), 48.7 (NMe₂), 161.6 (CNMe₂).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2977 (w), 2944 (m), 2852 (m), 2816 (m), 2769 (m), 1602 (vst), 1490 (m), 1465 (m), 1437 (m), 1397 (st), 1238 (w), 1203 (w), 1155 (m), 1091 (w), 1060 (w), 1012 (st), 972 (m), 913 (m), 876 (w), 816 (m), 791 (m), 694 (m), 627 (m), 456 (w), 406 (w).

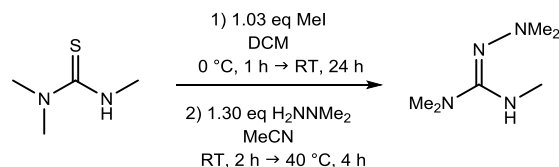
Elementaranalyse: für C₇H₁₉N₅

berechnet: C: 48.53%, H: 11.05%, N: 40.42%.

gefunden: C: 49.08%, H: 10.91%, N: 39.98%.

Synthese von *N*-Dimethylamino-*N'*,*N''*-trimethylguanidin (Hdatg, 13)

Angelehnt an eine im Arbeitskreis SUNDERMEYER entwickelte Syntheseroute.^[207]



Trimethylthioharnstoff (11.8 g, 100 mmol, 1.00 eq) wurde in 50 mL DCM aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde Methyljodid (6.4 mL, 103 mmol, 1.03 eq) hinzu gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 24 h gerührt. Im FV wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und das zurückgebliebene Öl mehrmals gefriergetrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in 10 mL THF aufgenommen, das Gemisch für 30 min bei RT gerührt und anschließend erneut von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der schwach gelbe Feststoff wurde in 15 mL MeCN gelöst und mit 1,1-Dimethylhydrazin (7.81 g, 130 mmol, 1.30 eq) versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei RT gerührt und anschließend für 4 h auf 40 °C erhitzt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt, der Rückstand in 40 mL KOH (2 M) aufgenommen und zweimal mit je 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im FV entfernt. Das Produkt wurde destillativ aufgereinigt (35 mbar, 71 °C) und mit einer Ausbeute von 69% (69.1 mmol, 9.97 g) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.39 (d, 3 H, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.7 Hz, NHMe), 2.43 (s, 6 H, NMe₂), 2.54 (s, 6 H, NMe₂), 5.70 (bs, 1 H, NH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.9 (NHMe), 39.4 (NMe₂), 48.4 (NMe₂), 164.5 (CNMe₂).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3276 (w), 2976 (w), 2943 (m), 2894 (w), 2849 (m), 2811 (w), 2767 (w), 1617 (vst), 1540 (m), 1466 (m), 1431 (st), 1401 (st), 1371 (m), 1338 (w), 1319 (w), 1221 (w), 1203 (w), 1159 (m), 1087 (w), 1018 (m), 961 (st), 909 (w), 860 (w), 811 (w), 649 (m), 563 (m), 519 (m), 490 (m).

Elementaranalyse: für C₆H₁₆N₄

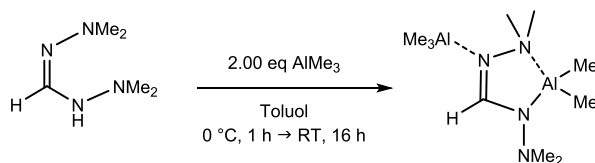
berechnet: C: 49.97%, H: 11.18%, N: 38.85%.

gefunden: C: 49.01%, H: 10.93%, N: 37.13%.

Der Stickstoffwert liegt außerhalb des Kalibrationsbereichs.

HR-EI-MS: berechnet für C₅H₁₄N₄: 130.1219 *m/z*, gefunden: 130.1228 *m/z*.

Synthese von $[AlMe_3\{Al(bdmf)Me_2\}]$ 15



Eine toluolische Lösung von $AlMe_3$ (332 mg, 4.61 mmol, 2.00 eq) wurde auf 0 °C gekühlt. Hbdmf (296 mg, 2.30 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL Toluol, wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im FV entfernt, wodurch das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 86% (509 mg, 1.97 mmol) erhalten wurde.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.68 (s, 6 H, $AlMe_2$), -0.31 (s, 9 H, $AlMe_3$), 2.07 (s, 6 H, NMe_2), 2.25 (s, 6 H, NMe_2), 8.10 (s, 1 H, CH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -9.3 ($AlMe_3$), -5.4 ($AlMe_2$), 48.1 (NMe_2), 49.4 (NMe_2), 164.2 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2992 (w), 2915 (m), 2883 (w), 2821 (w), 2780 (w), 1586 (st), 1455 (w), 1407 (w), 1360 (w), 1299 (w), 1271 (m), 1234 (w), 1189 (m), 1178 (m), 1161 (m), 1096 (w), 1074 (w), 1016 (w), 989 (w), 942 (w), 901 (w), 867 (w), 685 (vst), 661 (st), 626 (st), 605 (m), 561 (m), 516 (m), 456 (m), 420 (m).

Elementaranalyse: für $C_{10}H_{28}Al_2N_4$

berechnet: C: 46.50%, H: 10.93%, N: 21.69%.

gefunden: C: 45.09%, H: 10.54%, N: 21.47%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_7H_{19}AlN_4$: 186.1425 m/z ; gefunden: 186.1420 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von $AlMe_3$ wurde $[Al(bdmf)Me_2]$ detektiert.

Schmelztemperatur: 86 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

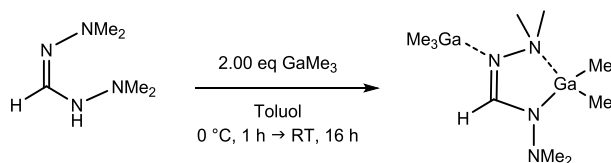
3%-Abbau: 132.8 °C, T_{MA} : 166.9 °C, Gesamtmasseabbau: 72.9%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 84.0 °C, $T_{M(max)}$: 87.5 °C, $T_{D1(Onset)}$: 159.7 °C, $T_{D1(max)}$: 166.4 °C,

$T_{D2(Onset)}$: 254.6 °C, $T_{D2(max)}$: 269.0 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $20_{Lit.}^{[234]} / ^\circ$ ($20_{obs.} / ^\circ$) für AlN: 33.548 (33.340), 36.305 (36.370), 38.289 (38.320), 50.261 (50.260), 59.983 (59.560), 66.631 (66.670), 70.507 (70.270), 72.173 (72.505), 73.432 (73.315), 77.085 (77.215), 81.978 (81.400), 86.736 (86.245).

Synthese von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ **16**



Eine Lösung von GaMe_3 (529 mg, 4.61 mmol, 2.00 eq) in 10 mL Toluol wurde auf 0 °C gekühlt. Hbdmf (300 mg, 2.30 mmol, 1.00 eq), gelöst in 10 mL Toluol, wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die farblose Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im FV entfernt, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff zurückblieb. Die Ausbeute des Produkts betrug 81% (640 mg, 1.86 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.31 (s, 6 H, GaMe_2), 0.00 (s, 9 H, GaMe_3), 2.08 (s, 6 H, NMe_2), 2.24 (s, 6 H, NMe_2), 7.91 (s, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.7 (GaMe_2), -2.3 (GaMe_3), 48.6 (NMe_2), 49.7 (NMe_2), 161.7 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2990 (w), 2936 (w), 2854 (w), 2819 (w), 2777 (w), 1590 (st), 1453 (w), 1405 (w), 1359 (w), 1275 (m), 1233 (w), 1203 (w), 1184 (w), 1160 (w), 1095 (w), 1015 (w), 1002 (w), 985 (w), 949 (w), 761 (m), 727 (st), 698 (st), 664 (m), 580 (st), 565 (m), 537 (vst), 507 (st), 442 (st), 408 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Ga}_2\text{N}_4$

berechnet: C: 34.94%, H: 8.21%, N: 16.30%.

gefunden: C: 33.74%, H: 7.69%, N: 16.57%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{GaN}_4$: 228.0866 m/z , gefunden: 228.0824 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von GaMe_3 wurde $[\text{Ga}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ detektiert.

Schmelztemperatur: 82 °C (optisch, 5 °C / min).

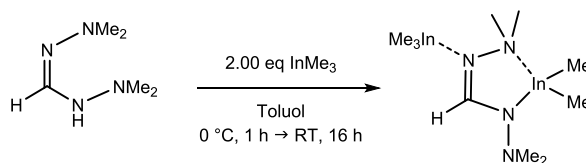
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 99.1 °C, T_{MA} : 165.7 °C, Gesamtmasseabbau: 82.7%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 83.3 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 85.0 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 137.5 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 165.9 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei -24 °C erhalten werden.

Synthese von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ 17



InMe_3 (737 mg, 4.61 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Hbdmf (300 mg, 2.30 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL Toluol, wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt und das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 76% (760 mg, 1.75 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.21 (s, 6 H, InMe_2), 0.06 (s, 9 H, InMe_3), 2.00 (s, 6 H, NMe_2), 2.12 (s, 6 H, NMe_2), 7.90 (s, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.3 (InMe_3), 49.2 (NMe_2), 50.6 (NMe_2), 163.3 (CH).

Die InMe_2 -Einheit wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2990 (w), 2951 (w), 2900 (w), 2836 (w), 2810 (w), 2767 (w), 1580 (st), 1470 (w), 1451 (w), 1424 (w), 1343 (w), 1288 (m), 1228 (w), 1209 (w), 1185 (w), 1156 (w), 1144 (w), 1052 (w), 1013 (w), 1002 (w), 979 (w), 947 (w), 728 (m), 684 (st), 563 (m), 520 (m), 499 (m), 477 (vst), 429 (st), 406 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{In}_2\text{N}_4$

berechnet: C: 27.68%, H: 6.50%, N: 12.91%.

gefunden: C: 26.59%, H: 6.32%, N: 12.65%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{InN}_4$: 274.0648 m/z , gefunden: 274.0699 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von InMe_3 wurde $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ detektiert.

Schmelztemperatur: 91 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 151.6 °C, T_{MA} : 173.0 °C, Gesamtmasseabbau: 61.7%.

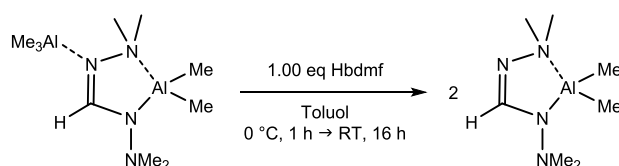
SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 87.2 °C, $T_{\text{M(max)}}$: 90.1 °C, $T_{\text{D1(Onset)}}$: 155.9 °C, $T_{\text{D1(max)}}$: 171.8 °C,

$T_{\text{D2(Onset)}}$: 340.9 °C, $T_{\text{D2(max)}}$: 362.7 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[235]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für In: 32.965 (32.950), 36.328 (36.325), 39.170 (39.145), 54.477 (54.430), 56.592 (56.545), 63.204 (63.145), 67.034 (66.985), 69.115 (69.025), 77.044 (77.005), 84.170 (84.040), 89.892 (89.800), 93.369 (93.325), 95.275 (95.200), 97.037 (97.090), 102.967 (102.970), 108.440 (108.325).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Sublimation im statischen Feinvakuum bei 75 °C erhalten werden.

Synthese von [Al(bdmf)Me₂] **18** - Methode A



[AlMe₃{Al(bdmf)Me₂}] (152 mg, 0.59 mmol, 1.00 eq) und Hbdmf (76 mg, 0.59 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen eingewogen und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 10 mL Toluol langsam hinzu gegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im FV entfernt. Durch mehrmaliges Gefriertrocknen konnte das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 73% (160 mg, 0.86 mmol) erhalten werden.

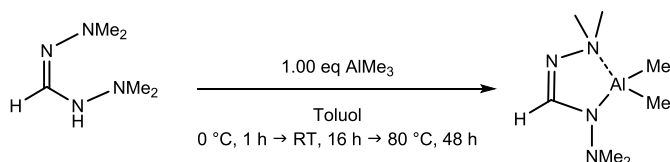
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.47 (s, 6 H, AlMe₂), 2.16 (s, 6 H, NMe₂), 2.35 (s, 6 H, NMe₂), 7.59 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -8.7 (AlMe₂), 48.2 (NMe₂), 50.1 (NMe₂), 162.6 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2980 (w), 2929 (m), 2818 (w), 2777 (w), 1579 (st), 1566 (st), 1458 (m), 1306 (w), 1257 (m), 1191 (m), 1091 (w), 1013 (m), 933 (w), 890 (m), 802 (m), 761 (vst), 679 (m), 604 (m), 493 (w), 455 (w), 427 (w).

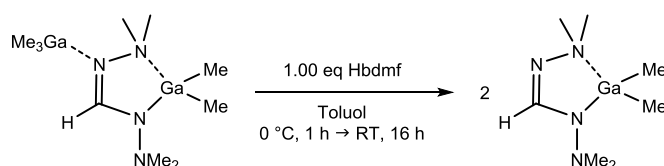
HR-EI-MS: berechnet für C₇H₁₉AlN₄: 186.1425 *m/z*, gefunden: 186.1427 *m/z*.

Synthese von [Al(bdmf)Me₂] **18** - Methode B



Hbdmf (200 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol gelöst und bei 0 °C mit einer Lösung von AlMe₃ (111 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq) in Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde zunächst 16 h bei RT gerührt und anschließend für 48 h auf 80 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Durch mehrmaliges Gefriertrocknen konnte ein schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 44% (126 mg, 0.68 mmol) erhalten werden.

Synthese von [Ga(bdmf)Me₂] **19** - Methode A



Bei 0 °C wurden zu einem Gemisch aus [GaMe₃{Ga(bdmf)Me₂}] (461 mg, 1.34 mmol, 1.00 eq) und Hbdmf (175 mg, 1.34 mmol, 1.00 eq) 15 mL Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Nach 16 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel der schwach gelben Lösung im FV entfernt und das erhaltene Öl mehrmals gefriergetrocknet. Das Produkt konnte als schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 53% (326 mg, 1.42 mmol) isoliert werden.

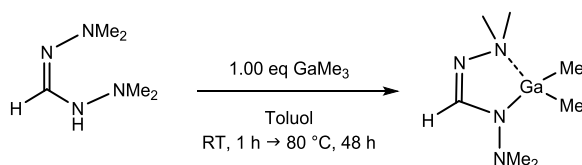
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.16 (s, 6 H, GaMe₂), 2.20 (s, 6 H, NMe₂), 2.28 (s, 6 H, NMe₂), 7.65 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.8 (GaMe₂), 49.0 (NMe₂), 50.2 (NMe₂), 161.0 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2951 (m), 2854 (w), 2817 (w), 2775 (w), 1578 (vst), 1453 (m), 1364 (w), 1317 (w), 1276 (m), 1232 (w), 1201 (m), 1157 (w), 1070 (w), 1014 (w), 943 (w), 861 (w), 731 (st), 696 (st), 577 (st), 537 (vst), 510 (st), 448 (m).

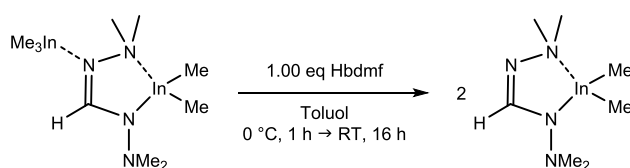
HR-EI-MS: berechnet für C₇H₁₉GaN₄: 228.0866 *m/z*, gefunden: 228.0861 *m/z*.

Synthese von [Ga(bdmf)Me₂] **19** - Methode B



GaMe_3 (177 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol aufgenommen und Hbdmf (200 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend für 48 h auf 80 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im FV bei 0 °C entfernt, wodurch ein schwach gelbes Öl erhalten wurde. Durch mehrmaliges Gefriertrocknen konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 53% (187 mg, 0.82 mmol) in Form eines schwach gelben Feststoffs isoliert werden.

Synthese von $[\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2]$ **20** - Methode A



$[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdmf})\text{Me}_2\}]$ (591 mg, 1.36 mmol, 1.00 eq) und Hbdmf (178 mg, 1.36 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt, bei 0 °C mit 15 mL Toluol versetzt und auf RT erwärmt. Dabei konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Die farblose Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Rohprodukt konnte im FV und 45 °C sublimativ aufgereinigt werden. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 89% (664 mg, 2.42 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.04 (s, 6 H, InMe_2), 2.19 (s, 6 H, NMe_2), 2.24 (s, 6 H, NMe_2), 7.77 (s, 1 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -6.5 (InMe_2), 49.4 (NMe_2), 51.2 (NMe_2), 162.3 (CH).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2960 (w), 2936 (w), 2863 (w), 2835 (w), 2767 (w), 1577 (vst), 1561 (vst), 1452 (m), 1394 (w), 1349 (m), 1302 (st), 1226 (w), 1197 (w), 1151 (m), 1087 (w), 987 (m), 962 (w), 928 (m), 820 (w), 690 (vst), 650 (m), 504 (st), 494 (st), 469 (st), 455 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{InN}_4$

berechnet: C: 30.68%, H: 6.99%, N: 20.44%.

gefunden: C: 30.41%, H: 6.98%, N: 20.62%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{InN}_4$: 274.0648 m/z , gefunden: 274.0658 m/z .

Schmelztemperatur: 59 °C (optisch, 5 °C / min).

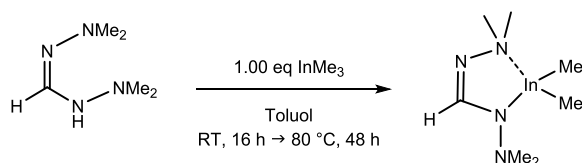
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 72.9 °C, T_{MA} : 136.8 °C, Gesamtmasseabbau: 92.2%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 59.5 °C, $T_{M(\text{max})}$: 61.3 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 113.4 °C, $T_{D(\text{max})}$: 137.0 °C.

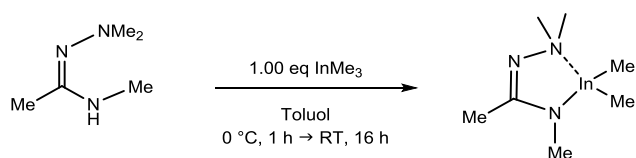
Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei -24 °C erhalten werden.

Synthese von [In(bdmf)Me₂] **20** - Methode B



Hbdmf (200 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und mit InMe₃ (246 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq), gelöst in 5 mL Toluol, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 16 h bei RT gerührt und anschließend für 48 h auf 80 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde das Lösungsmittel bei 0 °C im FV entfernt. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 62% (262 mg, 0.96 mmol) erhalten werden.

Synthese von [In(dama)Me₂] **22**



InMe₃ (444 mg, 2.77 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde Hdama (319 mg, 2.77 mmol, 1.00 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0 °C sowie 16 h bei RT gerührt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Der Rückstand wurde im FV bei 45 °C sublimiert. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 92% (664 mg, 2.56 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.09 (s, 6 H, InMe₂), 1.82 (s, 3 H, NMe), 2.21 (s, 6 H, NMe₂), 2.65 (s, 3 H, CMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -8.8 (InMe₂), 16.8 (CMe), 34.4 (NMe), 49.4 (NMe₂), 167.2 (CMe).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2959 (\text{w}), 2912 (\text{m}), 2866 (\text{m}), 2797 (\text{w}), 1526 (\text{vst}), 1465 (\text{m}), 1445 (\text{m}), 1406 (\text{st}), 1391 (\text{st}), 1352 (\text{st}), 1266 (\text{w}), 1180 (\text{m}), 1153 (\text{m}), 1119 (\text{st}), 1009 (\text{m}), 965 (\text{m}), 941 (\text{m}), 863 (\text{w}), 689 (\text{st}), 640 (\text{st}), 508 (\text{w}), 486 (\text{st}), 466 (\text{st}).$

Elementaranalyse: für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{InN}_3$

berechnet: C: 32.45%, H: 7.00%, N: 16.22%.

gefunden: C: 32.56%, H: 7.03%, N: 17.10%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{InN}_3$: 259.0540 m/z , gefunden: 259.0539 m/z .

Schmelztemperatur: 63 °C (optisch, 5 °C / min).

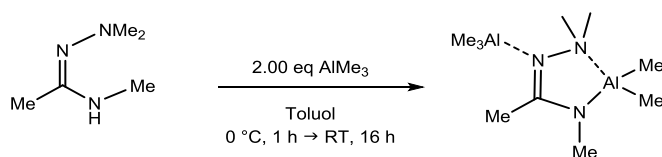
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 89.6 °C, T_{MA} : 149.2 °C, Gesamtmasseabbau: 91.4%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 64.1 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 71.9 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 113.4 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 149.7 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Sublimation im FV bei 45 °C erhalten werden.

Synthese von $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ **23**



Eine Lösung von AlMe_3 (250 mg, 3.47 mmol, 2.00 eq) in 8 mL Toluol wurde vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde Hdama (200 mg, 1.73 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und anschließend 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der ölige Rückstand zweimal gefriergetrocknet, wodurch das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 88% (415 mg, 1.53 mmol) erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -0.72 (\text{s}, 6 \text{ H}, \text{AlMe}_2), -0.23 (\text{s}, 9 \text{ H}, \text{AlMe}_3), 1.72 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{NMe}), 1.97 (\text{s}, 3 \text{ H}, \text{CMe}), 2.34 (\text{s}, 6 \text{ H}, \text{NMe}_2).$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -8.9 (\text{AlMe}_2), -2.8 (\text{AlMe}_3), 15.8 (\text{CMe}), 30.3 (\text{NMe}), 47.4 (\text{NMe}_2), 171.8 (\text{CMe}).$

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2928 (\text{m}), 2815 (\text{w}), 1546 (\text{m}), 1455 (\text{w}), 1420 (\text{w}), 1401 (\text{w}), 1369 (\text{w}), 1236 (\text{w}), 1184 (\text{m}), 1030 (\text{w}), 993 (\text{w}), 954 (\text{w}), 920 (\text{w}), 872 (\text{w}), 774 (\text{w}), 682 (\text{vst}), 634 (\text{st}), 593 (\text{st}), 555 (\text{m}), 522 (\text{m}), 472 (\text{m}), 420 (\text{w}).$

Elementaranalyse: für $C_{10}H_{27}Al_2N_3$

berechnet: C: 49.36%, H: 11.19%, N: 17.27%.

gefunden: C: 47.81%, H: 10.40%, N: 17.78%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_7H_{18}AlN_3$: 171.1316 m/z , gefunden: 171.1314 m/z .

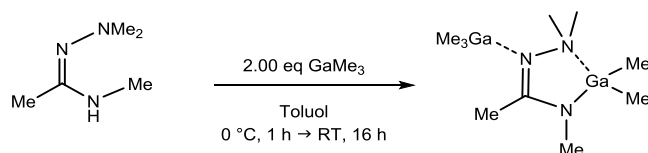
Nach Fragmentierung und Abspaltung von $AlMe_3$ wurde $[Al(dama)Me_2]$ detektiert.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 139.7 °C, T_{MA} : 221.4 °C, Gesamtmasseabbau: 93.0%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 98.1 °C, $T_{M(max)}$: 107.1 °C, $T_{D(Onset)}$: 146.4 °C, $T_{D(max)}$: 206.7 °C.

Synthese von $[GaMe_3\{Ga(dama)Me_2\}]$ 24



$GaMe_3$ (364 mg, 3.17 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL Toluol gelöst, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Hdama (183 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach einer Reaktionszeit von 16 h bei RT wurde die schwach trübe Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Durch zweifaches Gefriertrocknen wurde das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 67% (380 mg, 1.06 mmol) erhalten.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.38 (s, 6 H, $GaMe_2$), 0.11 (s, 9 H, $GaMe_3$), 1.75 (s, 3 H, NMe), 2.16 (s, 3 H, CMe), 2.29 (s, 6 H, NMe_2).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -8.7 ($GaMe_2$), 0.2 ($GaMe_3$), 15.6 (CMe), 31.6 (NMe), 48.0 (NMe_2), 168.7 (CMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2945 (m), 2817 (w), 2775 (w), 1543 (st), 1467 (m), 1450 (m), 1417 (m), 1402 (m), 1368 (m), 1232 (w), 1199 (m), 1184 (m), 1158 (w), 1129 (w), 1096 (w), 1027 (w), 1000 (w), 958 (w), 871 (w), 721 (st), 690 (m), 662 (m), 624 (m), 577 (m), 539 (vst), 523 (st), 509 (st), 421 (w).

Elementaranalyse: für $C_{10}H_{27}Ga_2N_3$

berechnet: C: 36.53%, H: 8.28%, N: 12.78%.

gefunden: C: 35.96%, H: 8.18%, N: 13.47%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_7H_{18}GaN_3$: 213.0757 m/z , gefunden: 213.0751 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von $GaMe_3$ wurde $[Ga(dama)Me_2]$ detektiert.

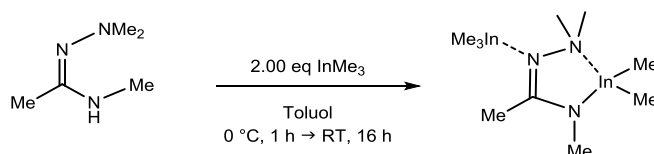
TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 900\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 102.0 °C , T_{MA} : 169.1 °C , Gesamtmasseabbau: 96.9%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 89.7 °C , $T_{M(\text{max.})}$: 98.5 °C , $T_{D(\text{Onset})}$: 129.9 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 169.3 °C .

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Sublimation im statischen FV bei 60 °C erhalten.

Synthese von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{dama})\text{Me}_2\}]$ 25



Eine Lösung von InMe_3 (236 mg, 1.48 mmol, 2.00 eq) in 8 mL Toluol wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Hdama (85 mg, 0.74 mmol, 1.00 eq) versetzt. Dabei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das trübe Reaktionsgemisch wurde filtriert und anschließend das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt wurde bei 60 °C im FV sublimiert und mit einer Ausbeute von 71% (235 mg, 0.56 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.26 (s, 6 H, InMe_2), 0.14 (s, 9 H, InMe_3), 1.79 (s, 3 H, NMe), 2.21 (s, 6 H, NMe_2), 2.24 (s, 3 H, CMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -7.9 (InMe_2), -3.2 (InMe_3), 16.9 (CMe), 34.0 (NMe), 48.6 (NMe_2), 169.5 (CMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2939 (m), 2900 (m), 2876 (m), 2836 (w), 2803 (w), 1537 (vst), 1450 (m), 1415 (m), 1388 (st), 1362 (st), 1230 (m), 1190 (m), 1137 (m), 1026 (m), 1002 (w), 954 (m), 886 (w), 869 (m), 682 (vst), 652 (st), 531 (w), 506 (st), 469 (vst), 456 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{In}_2\text{N}_3$

berechnet: C: 28.67%, H: 6.50%, N: 10.03%.

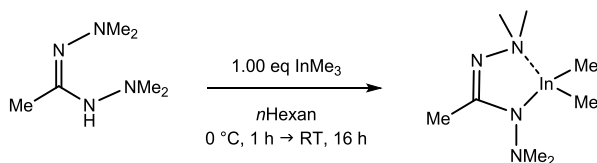
gefunden: C: 29.08%, H: 6.53%, N: 11.12%.

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 700\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 133.1 °C , T_{MA} : 197.2 °C , Gesamtmasseabbau: 91.9%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 100.2 °C , $T_{M(\text{max.})}$: 103.8 °C , $T_{D(\text{Onset})}$: 156.1 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 197.2 °C .

Synthese von [In(bdma)Me₂] 26



InMe₃ (365 mg, 2.28 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Hbdma (329 mg, 2.28 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Anschließend wurde das Gemisch für 16 h bei RT gerührt. Die schwach trübe Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des farblosen Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 80% (526 mg, 1.82 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.00 (s, 6 H, InMe₂), 2.17 (s, 3 H, CMe), 2.21 (s, 12 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -6.2 (InMe₂), 17.4 (CMe), 49.4 (NMe₂), 50.87 (NMe₂), 167.8 (CMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2983 (m), 2941 (m), 2920 (m), 2880 (w), 2842 (w), 2802 (w), 2757 (m), 1538 (vst), 1449 (m), 1416 (st), 1393 (vst), 1346 (w), 1260 (w), 1223 (w), 1180 (m), 1152 (m), 1082 (w), 1007 (m), 949 (st), 919 (w), 872 (w), 800 (w), 685 (st), 622 (st), 547 (st), 507 (vst), 483 (st), 453 (m).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 87.6 °C, T_{MA}: 160.6 °C, Gesamtmasseabbau: 88.9%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 36.1 °C, T_{M(max)}: 39.6 °C, T_{D(Onset)}: 130.7 °C, T_{D(max)}: 161.4 °C.

Synthese von [AlMe₃{Al(bdma)Me₂}] 27



Eine Lösung von AlMe₃ (613 mg, 8.50 mmol, 2.01 eq) in 20 mL Toluol wurde auf 0 °C gekühlt und Hbdma (584 mg, 4.05 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt und anschließend für 2 h gerührt. Die farblose

Suspension wurde filtriert und das Produkt aus dem Filtrat bei $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der kristalline Feststoff im FV getrocknet. Das Produkt konnte in Form von farblosen Kristallen mit einer Ausbeute von 46% (511 mg, 1.88 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.66 (s, 6 H, AlMe_2), -0.21 (s, 9 H, AlMe_3), 2.03 (s, 6 H, NMe_2), 2.28 (s, 3 H, CMe), 2.35 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.2 (AlMe_2), 0.3 (AlMe_3), 15.7 (CMe), 48.0 (NMe_2), 48.7 (NMe_2), 170.1 (CMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2990 (w), 2930 (w), 2859 (w), 2821 (w), 2779 (w), 1619 (w), 1514 (m), 1477 (m), 1450 (m), 1428 (m), 1402 (m), 1368 (m), 1232 (w), 1182 (m), 1162 (w), 1095 (w), 1018 (w), 993 (w), 966 (w), 944 (w), 891 (w), 878 (w), 802 (w), 684 (vst), 647 (m), 636 (m), 592 (m), 565 (m), 525 (m), 452 (w), 429 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{N}_4$

berechnet: C: 48.51%, H: 11.10%, N: 20.57%.

gefunden: C: 48.04%, H: 11.29%, N: 20.53%.

EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{AlN}_4$: 200.1582 m/z , gefunden: 200.1794 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von AlMe_3 wurde $[\text{Al}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ detektiert.

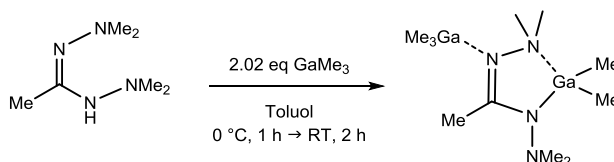
Schmelztemperatur: $139\text{ }^{\circ}\text{C}$ (optisch, $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$).

TGA: ($T_{\text{S}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{E}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$), Stufen: 1

3%-Abbau: $127.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{MA} : $185.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 98.3%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: $139.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{M(max.)}}$: $140.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{D(Onset)}}$: $149.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{D(max.)}}$: $187.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Synthese von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2\}]$ **28**



GaMe_3 (1.16 g, 10.1 mmol, 2.02 eq) wurde in 20 mL Toluol aufgenommen und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Tropfenweise wurde Hbdma (721 mg, 5.00 mmol, 1.00 eq) hinzu gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt, für 2 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 55% (977 mg, 2.73 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.25 (s, 6 H, GaMe_2), -0.13 (s, 9 H, GaMe_3), 2.10 (s, 6 H, NMe_2), 2.22 (s, 3 H, CMe), 2.28 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.3 (GaMe_2), 0.3 (GaMe_3), 15.8 (CMe), 48.2 (NMe_2), 48.8 (NMe_2).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CMe) konnte auch in ^{13}C -1 k -Messungen nicht detektiert werden.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2948 (m), 2855 (w), 2818 (w), 2775 (w), 1516 (m), 1476 (m), 1449 (m), 1425 (m), 1404 (m), 1367 (w), 1261 (w), 1233 (w), 1200 (m), 1185 (m), 1159 (w), 1096 (w), 1016 (w), 1001 (w), 965 (w), 882 (w), 802 (w), 755 (m), 727 (m), 690 (m), 664 (m), 644 (m), 623 (m), 577 (m), 559 (m), 541 (vst), 506 (vst), 454 (m), 421 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Ga}_2\text{N}_4$

berechnet: C: 36.92%, H: 8.45%, N: 15.66%.

gefunden: C: 35.95%, H: 8.57%, N: 15.36%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{GaN}_4$: 242.1022 m/z , gefunden: 242.1011 m/z .

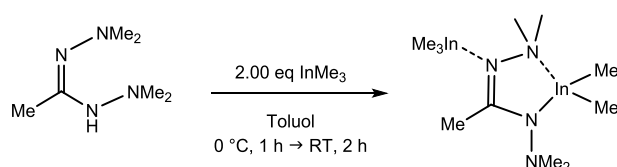
Nach Fragmentierung und Abspaltung von GaMe_3 wurde $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ detektiert.

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 81.1 °C, T_{MA} : 148.4 °C, Gesamtmasseabbau: 85.8%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 45.9 °C, $T_{\text{M(max)}}$: 49.1 °C, $T_{\text{D(Onset)}}$: 116.9 °C, $T_{\text{D(max)}}$: 124.4 °C.

Synthese von $[\text{InMe}_3\{\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2\}]$ 29



InMe_3 (1.60 g, 10.0 mmol, 2.00 eq) wurde in 20 mL Toluol aufgenommen, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit Hbdma (721 mg, 5.00 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 2 h gerührt und anschließend filtriert. Bei -84 °C wurde das Produkt aus Toluol kristallisiert. Die überstehende Lösung wurde bei 0 °C dekantiert und die isolierten Kristalle im FV getrocknet. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 71% (1.59 g, 3.55 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.19 (s, 6 H, InMe_2), 0.13 (s, 9 H, InMe_3), 1.95 (s, 6 H, NMe_2), 2.23 (s, 6 H, NMe_2), 2.27 (s, 3 H, CMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.5 (InMe_2), -3.0 (InMe_3), 17.2 (CMe), 48.6 (NMe_2), 49.8 (NMe_2), 171.0 (CMe).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2902$ (w), 2835 (w), 2763 (w), 1518 (m), 1435 (w), 1401 (w), 1181 (w), 1155 (w), 1143 (w), 1082 (w), 1017 (w), 1002 (w), 963 (w), 937 (w), 876 (w), 793 (w), 680 (st), 643 (m), 619 (m), 549 (m), 514 (m), 501 (m), 470 (vst), 458 (vst), 413 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{In}_2\text{N}_4$

berechnet: C: 29.49%, H: 6.75%, N: 12.51%.

gefunden: C: 29.59%, H: 6.91%, N: 12.41%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{InN}_4$: 288.0805 m/z , gefunden: 288.0802 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von InMe_3 wurde $[\text{In}(\text{bdma})\text{Me}_2]$ detektiert.

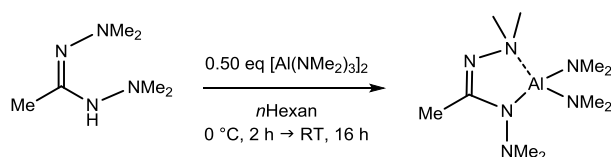
Schmelztemperatur: 122 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 122.4 °C, T_{MA} : 177.9 °C, Gesamtmasseabbau: 80.4%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 122.8 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 124.7 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 151.2 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 178.0 °C.

Synthese von $[\text{Al}(\text{bdma})(\text{NMe}_2)_2]$ **30**



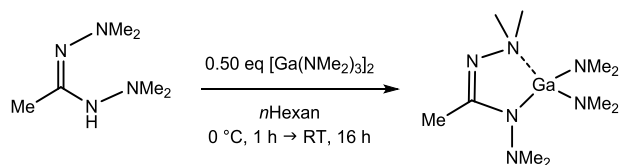
$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (200 mg, 0.63 mmol, 0.50 eq) wurde in 20 mL *n*Hexan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde Hbdma (182 mg, 1.26 mmol, 1.00 eq) zu der Lösung gegeben. Das schwach gelbe Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 0 °C und anschließend für 16 h bei RT gerührt, wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Filtrat bei 0 °C im FV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt konnte als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 90% (292 mg, 1.13 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 2.05$ (s, 3 H, *CMe*), 2.24 (s, 6 H, *NMe}_2*), 2.42 (s, 6 H, *NMe}_2*), 2.74 (s, 12 H, $\text{Al}(\text{NMe}_2)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 16.7$ (*CMe*), 41.6 ($\text{Al}(\text{NMe}_2)_2$), 47.8 (*NMe}_2*), 48.7 (*NMe}_2*), 170.1 (*CMe*).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Einengen einer Lösung von *n*Hexan bei RT erhalten werden.

Synthese von [Ga(bdma)(NMe₂)₂] 31



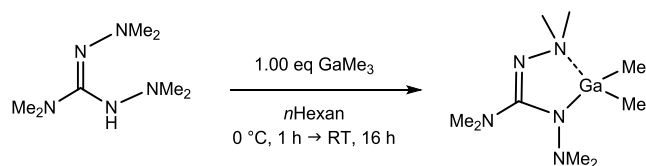
[Ga(NMe₂)₃]₂ (301 mg, 0.75 mmol, 0.50 eq) wurde in 20 mL *n*Hexan vorgelegt und bei 0 °C tropfenweise mit Hbdma (214 mg, 1.49 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt, wobei eine leichte Gasentwicklung zu beobachten war. Die leicht trübe Suspension wurde filtriert und das Filtrat im FV zur Hälfte eingengt. Bei –18 °C wurden Kristalle erhalten, welche durch Abdekantieren der überstehenden Lösung isoliert und im FV getrocknet wurden. Das Produkt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 72% (323 mg, 1.07 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.08 (s, 3 H, CMe), 2.27 (s, 6 H, NMe₂), 2.36 (s, 6 H, NMe₂), 2.83 (s, 12 H, Ga(NMe₂)₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 17.0 (CMe), 43.2 (Ga(NMe₂)₂), 48.5 (NMe₂), 48.9 (NMe₂), 168.3 (CMe).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Einengen einer Lösung von *n*Hexan bei RT erhalten werden.

Synthese von [Ga(bdmg)Me₂] 32 - Methode A



GaMe₃ (232 mg, 2.02 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan gelöst und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hbdmg (350 mg, 2.02 mmol, 1.00 eq), in 10 mL *n*Hexan gelöst und auf 0 °C gekühlt, wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und für 16 h bei RT gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Bei 0 °C wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der ölige Rückstand in *n*Pentan digeriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels im FV und mehrmaliges Gefriertrocknen wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 76% (418 mg, 1.54 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.07 (s, 6 H, GaMe_2), 2.24 (s, 6 H, NMe_2), 2.38 (s, 6 H, NMe_2), 2.86 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.5 (GaMe_2), 40.9 (NMe_2), 48.6 (NMe_2), 49.3 (NMe_2), 166.7 (CNMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2943 (m), 2809 (w), 2766 (w), 1606 (m), 1517 (vst), 1482 (st), 1463 (st), 1449 (st), 1388 (st), 1261 (w), 1231 (w), 1203 (m), 1186 (m), 1155 (m), 1093 (m), 1053 (m), 1008 (m), 941 (m), 917 (m), 878 (m), 806 (m), 734 (st), 699 (m), 574 (st), 538 (vst), 509 (m), 496 (m), 426 (m).

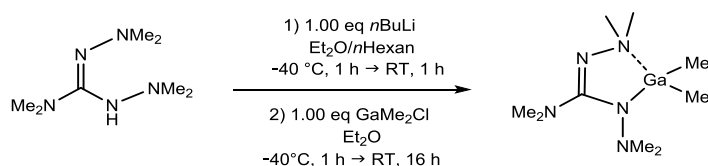
Elementaranalyse: für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{GaN}_5$

berechnet: C: 39.74%, H: 8.89%, N: 25.91%.

gefunden: C: 37.10%, H: 8.73%, N: 23.04%.

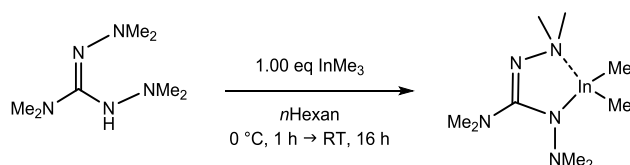
HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{GaN}_5$: 271.1288 m/z , gefunden: 271.1299 m/z .

Synthese von $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **32** - Methode B



Hbdmg (289 mg, 1.67 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Et_2O vorgelegt, auf -40°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in $n\text{Hexan}$ (0.7 mL, 2.50 M, 1.67 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die schwach gelbe Lösung wurde zunächst auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -40°C gekühlt und eine Lösung von GaMe_2Cl (222 mg, 1.67 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Et_2O langsam zugegeben. Die Suspension wurde für 16 h gerührt, das Lösungsmittel im FV entfernt und der Rückstand anschließend in 10 mL $n\text{Hexan}$ aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit 5 mL $n\text{Hexan}$ gewaschen. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats im FV als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 57% (259 mg, 0.95 mmol) erhalten.

Synthese von $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ **33** - Methode A



InMe₃ (323 mg, 2.02 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*-Hexan vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Hbdmg (350 mg, 2.02 mmol, 1.00 eq), in 10 mL *n*-Hexan gelöst und auf 0 °C gekühlt, wurde zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im FV bei 0 °C entfernt und das zurückgebliebene, farblose Öl in *n*-Pentan digeriert. Im FV wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt mehrmals gefriergetrocknet, wodurch dieses als farbloser Feststoff erhalten wurden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.02 (s, 6 H, InMe₂), 2.24 (s, 6 H, NMe₂), 2.32 (s, 6 H, NMe₂), 2.90 (s, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -6.2 (InMe₂), 41.4 (NMe₂), 49.8 (NMe₂), 50.1 (NMe₂), 168.4 (CNMe₂).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2939 (m), 2915 (m), 2800 (m), 2741 (m), 1508 (vst), 1479 (st), 1433 (st), 1376 (vst), 1259 (m), 1223 (m), 1181 (m), 1147 (st), 1080 (m), 1052 (m), 1015 (m), 1002 (m), 942 (m), 870 (m), 806 (m), 690 (st), 560 (w), 506 (vst), 479 (vst), 425 (st).

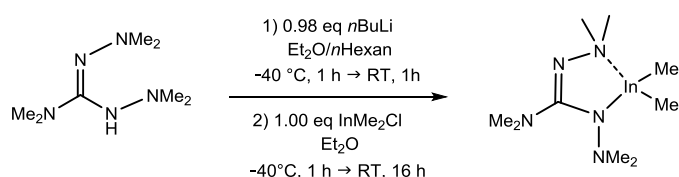
HR-EI-MS: berechnet für C₉H₂₄InN₅: 317.1070 *m/z*; gefunden: 317.1068 *m/z*.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 96.1 °C, T_{MA}: 165.4 °C, Gesamtmasseabbau: 63.4%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 154.0 °C, T_{D(max.)}: 157.6 °C.

Synthese von [In(bdmg)Me₂] **33** - Methode B



Hbdmg (88 mg, 0.51 mmol, 1.00 eq) wurde bei -40 °C in 5 mL Et₂O vorgelegt. Eine Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan (0.2 mL, 2.50 M, 0.50 mmol, 0.98 eq) wurde tropfenweise zugegeben. Nach 1 h Rühren bei RT wurde das Reaktionsgemisch auf -40 °C gekühlt und mit einer Lösung von InMe₂Cl (92 mg, 0.51 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Et₂O versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel der farblosen Suspension wurde im FV entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 37% (60 mg, 0.19 mmol) erhalten.

Synthese von $[\text{AlMe}_3\{\text{Al}(\text{bdmg})\text{Me}_2\}]$ 35



Eine Lösung von AlMe_3 (208 mg, 2.89 mmol, 2.00 eq) in 15 mL Toluol wurde auf 0 °C gekühlt. Hbdmg (250 mg, 1.44 mmol, 1.00 eq), gelöst in 10 mL Toluol, wurde tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 73% (317 mg, 1.05 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.58 (s, 6 H, AlMe_2), -0.39 (s, 9 H, AlMe_3), 2.21 (s, 6 H, NMe_2), 2.45 (s, 6 H, NMe_2), 2.81 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -9.9 (AlMe_2), -3.2 (AlMe_3), 41.4 (NMe_2), 47.3 (NMe_2), 47.6 (NMe_2), 169.8 (CNMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2925 (m), 2818 (w), 2777 (w), 1554 (m), 1449 (m), 1429 (m), 1399 (st), 1266 (w), 1227 (w), 1181 (m), 1155 (w), 1064 (w), 1029 (w), 943 (w), 921 (w), 888 (w), 751 (w), 680 (vst), 627 (st), 589 (m), 557 (m), 523 (m), 476 (w), 452 (w), 431 (w), 416 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Al}_2\text{N}_5$

berechnet: C: 47.82%, H: 11.04%, N: 23.24%.

gefunden: C: 46.54%, H: 11.16%, N: 22.11%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{AlN}_5$: 229.1847 m/z , gefunden: 229.1855 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von AlMe_3 wurde $[\text{Al}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ detektiert.

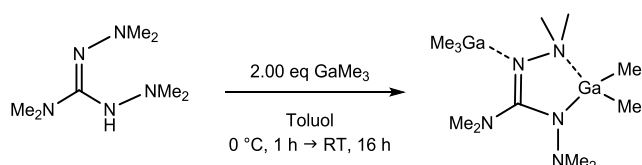
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 139.6 °C, T_{MA} : 201.5 °C, Gesamtmasseabbau: 82.8%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 65.4 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 71.2 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 168.3 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 202.6 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch langsames Eindampfen einer toluolischen Lösung bei RT erhalten werden.

Synthese von $[\text{GaMe}_3\{\text{Ga}(\text{bdmg})\text{Me}_2\}]$ 36



Hbdmg (250 mg, 1.44 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol gelöst und bei 0 °C zu einer Lösung von GaMe₃ (331 mg, 2.89 mmol, 2.00 eq) in 15 mL Toluol getropft. Die Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel im FV entfernt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 69% (384 mg, 0.99 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.14 (s, 6 H, GaMe₂), 0.09 (s, 9 H, GaMe₃), 2.25 (brs, 12 H, NMe₂), 2.76 (brs, 6 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.9 (GaMe₂), 0.1 (GaMe₃), 41.2 (NMe₂), 48.7 (NMe₂).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CNMe₂) wurde im ¹³C-NMR-Spektrum nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2943 (m), 2858 (w), 2771 (w), 1512 (st), 1483 (st), 1447 (st), 1395 (st), 1265 (w), 1228 (m), 1200 (m), 1184 (m), 1090 (m), 1062 (m), 1008 (m), 942 (w), 918 (w), 883 (w), 811 (w), 724 (st), 696 (m), 580 (m), 539 (vst), 522 (st), 506 (st), 476 (w), 417 (w).

Elementaranalyse: für C₁₂H₃₃Ga₂N₅

berechnet: C: 37.26%, H: 8.60%, N: 18.10%.

gefunden: C: 36.18%, H: 8.38%, N: 18.91%.

HR-EI-MS: berechnet für C₉H₂₄GaN₅: 271.1288 *m/z*, gefunden: 271.1241 *m/z*.

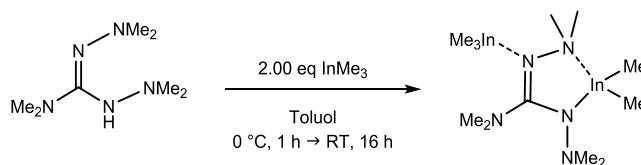
Nach Fragmentierung und Abspaltung von GaMe₃ wurde [Ga(bdmg)Me₂] detektiert.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 76.9 °C, T_{MA}: 128.9 °C, Gesamtmasseabbau: 76.0%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 51.8 °C, T_{M(max)}: 56.4 °C, T_{D(Onset)}: 99.3 °C, T_{D(max)}: 129.4 °C.

Synthese von [InMe₃{In(bdmg)Me₂}] 37



InMe₃ (461 mg, 2.89 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Hbdmg (250 mg, 1.44 mmol, 1.00 eq), gelöst in 10 mL Toluol und auf 0 °C vorgekühlt, wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im FV entfernt wurde. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 77% (529 mg, 1.11 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.08 (s, 6 H, InMe_2), 0.04 (s, 9 H, InMe_3), 2.01 (s, 6 H, NMe_2), 2.22 (s, 6 H, NMe_2), 2.72 (s, 6 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -6.1 (InMe_2), -2.7 (InMe_3), 41.7 (NMe_2), 49.1 (NMe_2), 49.8 (NMe_2), 170.7 (CNMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2944 (m), 2902 (m), 2851 (m), 2773 (m), 2759 (m), 1512 (vst), 1477 (st), 1461 (st), 1440 (st), 1385 (st), 1266 (w), 1154 (m), 1128 (m), 1059 (m), 1002 (st), 931 (w), 807 (w), 679 (vst), 550 (m), 497 (m), 480 (vst), 468 (m), 449 (st), 419 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{In}_2\text{N}_5$

berechnet: C: 30.21%, H: 6.97%, N: 14.68%.

gefunden: C: 30.15%, H: 7.08%, N: 14.72%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{InN}_3$: 317.1070 m/z , gefunden: 317.1088 m/z .

Nach Fragmentierung und Abspaltung von InMe_3 wurde $[\text{In}(\text{bdmg})\text{Me}_2]$ detektiert.

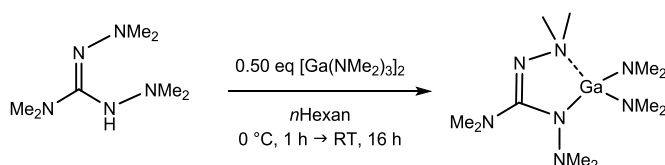
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 109.9 °C, T_{MA} : 169.6 °C, Gesamtmasseabbau: 88.5%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 81.2 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 85.6 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 130.8 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 168.3 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei -24 °C erhalten werden.

Synthese von $[\text{Ga}(\text{bdmg})(\text{NMe}_2)_2]$ **38**



$[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (150 mg, 0.37 mmol, 0.50 eq) wurde in 10 mL $n\text{Hexan}$ vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Hbdmg (128 mg, 0.74 mmol, 1.00 eq) wurde tropfenweise zugegeben. Die schwach gelbe Lösung wurde 16 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel im FV entfernt und der schwach braune Rückstand zweimal gefriergetrocknet. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 66% (148 mg, 0.45 mmol) als schwach brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.29 (s, 6 H, NMe_2), 2.44 (s, 6 H, NMe_2), 2.84 (s, 6 H, NMe_2), 2.88 (s, 12 H, $\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 40.8 (NMe_2), 43.1 ($\text{Ga}(\text{NMe}_2)_2$), 48.1 (NMe_2), 49.4 (NMe_2), 167.2 (CNMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3001 (w), 2978 (w), 2945 (m), 2847 (m), 2808 (m), 2761 (st), 1516 (st), 1484 (st), 1464 (st), 1446 (st), 1259 (st), 1233 (w), 1176 (st), 1155 (m), 1137 (m), 1092 (m), 1070 (m), 1018 (m), 967 (vst), 942 (st), 916 (m), 880 (m), 823 (m), 803 (m), 733 (m), 678 (w), 564 (m), 546 (st), 531 (m), 498 (m), 481 (m), 448 (m), 430 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{GaN}_7$

berechnet: C: 40.02%, H: 9.16%, N: 29.70%.

gefunden: C: 39.67%, H: 9.09%, N: 29.10%.

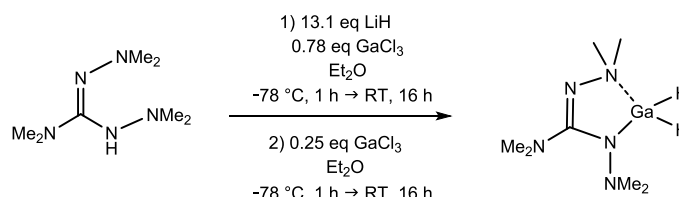
EI-MS: berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{GaN}_7$: 330.1330 m/z , gefunden: 330.1735 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 119.9 °C, T_{MA} : 176.1 °C, Gesamtmasseabbau: 72.7%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 40.5 °C, $T_{M(\text{max})}$: 44.3 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 142.7 °C, $T_{D(\text{max})}$: 177.4 °C.

Synthese von $[\text{Ga}(\text{bdmg})\text{H}_2]$ 41



LiH (180 mg, 22.6 mmol, 13.1 eq) wurde in 10 mL Et_2O vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung aus GaCl_3 (240 mg, 1.36 mmol, 0.78 eq) in 5 mL Et_2O wurde tropfenweise hinzu gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Die farblose Suspension wurde in einen auf -78 °C vorgekühlten Kolben filtriert und zum Filtrat wurde bei -78 °C eine Lösung von GaCl_3 (75 mg, 0.43 mmol, 0.25 eq) in 10 mL Et_2O zugetropft. Das Gemisch wurde auf -20 °C erwärmt, bis das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde und anschließend bei -78 °C mit Hbdmg (300 mg, 1.73 mmol, 1.00 eq) versetzt. Nach Auftauen des Reaktionsgemischs auf RT wurde dieses 16 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Durch Sublimation im FV bei 50 °C konnte das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 34% (144 mg, 0.59 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.33 (s, 6 H, NMe_2), 2.44 (s, 6 H, NMe_2), 2.84 (s, 6 H, NMe_2), 5.45 (bs, 2 H, GaH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 40.6 (NMe_2), 48.7 (NMe_2), 51.6 (NMe_2), 167.4 (CNMe_2).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3005$ (w), 2981 (w), 2938 (m), 2873 (m), 2806 (m), 2760 (m), 1894 (m), 1868 (st), 1513 (st), 1483 (st), 1463 (st), 1446 (st), 1431 (st), 1386 (st), 1259 (m), 1180 (m), 1149 (m), 1139 (m), 1089 (m), 1055 (m), 1004 (m), 941 (m), 912 (m), 880 (m), 828 (w), 747 (vst), 727 (st), 680 (m), 639 (st), 558 (m), 529 (vst), 504 (m), 477 (st), 447 (m), 426 (vst).

Elementaranalyse: für $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{GaN}_5$

berechnet: C: 34.46%, H: 8.26%, N: 28.70%.

gefunden: C: 34.22%, H: 8.10%, N: 28.01%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{GaN}_5$: 243.0975 m/z , gefunden: 243.0967 m/z .

Schmelztemperatur: 40 °C (optisch, 5 °C / min).

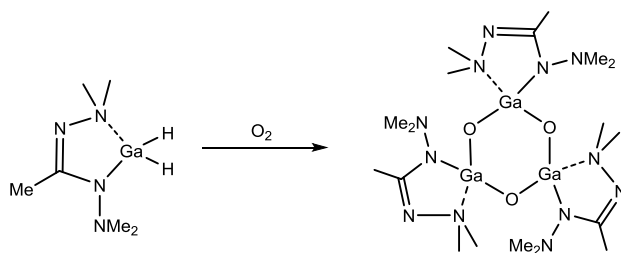
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 77.5 °C, T_{MA} : 130.6 °C, Gesamtmasseabbau: 78.1%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 41.9 °C, $T_{M(\text{max})}$: 45.2 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 107.1 °C, $T_{D(\text{max})}$: 131.5 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Sublimation im statischen FV bei 50 °C erhalten.

Charakterisierung von $[\text{Ga}_3\text{O}_3(\text{bdma})_3]$ **42**



Die Verbindung **42** wurde aus der mit Sauerstoff kontaminierten Probe von $[\text{Ga}(\text{bdma})\text{H}_2]$ in Form farbloser Kristalle erhalten, mit *n*-Pentan gewaschen und im FV getrocknet.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2979$ (w), 2932 (w), 2852 (w), 2812 (w), 2765 (w), 1884 (w), 1553 (st), 1448 (m), 1406 (st), 1351 (w), 1214 (w), 1184 (w), 1161 (w), 1101 (w), 958 (m), 922 (w), 887 (w), 789 (vst), 747 (m), 653 (s), 629 (st), 585 (s), 558 (st), 516 (vst), 457 (m), 412 (m).

IR-FIR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 557$ (m), 517 (st), 459 (m), 413 (m), 372 (st), 347 (w), 332 (w), 318 (w), 297 (m), 274 (w), 260 (m), 251 (m), 241 (m), 210 (w), 162 (m), 145 (m), 137 (w), 114 (st), 81 (st), 64 (st), 48 (vst), 37 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{Ga}_3\text{N}_{12}\text{O}_5$

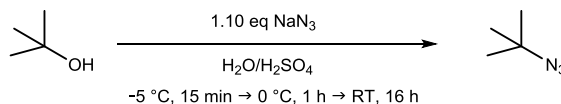
berechnet: C: 31.48%, H: 6.60%, N: 24.47%.

gefunden: C: 30.81%, H: 6.66%, N: 23.86%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{Ga}_3\text{N}_{12}\text{O}_5$: 684.1505 m/z , gefunden: 684.1519 m/z .

Synthese von *tert*-Butylazid

Die Synthese wurde angelehnt an eine Vorschrift von BOTTARO durchgeführt.^[289]



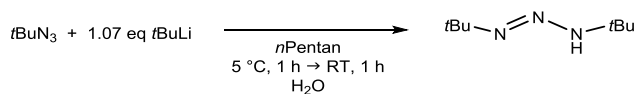
75 mL H₂O und 50 mL konzentrierte H₂SO₄ wurden bei –5 °C vorgelegt. Mithilfe eines Feststoffdosierers wurde NaN₃ (9.80 g, 151 mmol, 1.10 eq) langsam zugegeben. Die farblose Suspension wurde für 15 min gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. *t*BuOH (12.9 mL, 137 mmol, 1.00 eq) wurde über einen Tropftrichter zugetropft, wobei sich der im Reaktionsgemisch vorliegende Feststoff löste. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei RT gerührt und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und umgehend mit NaOH (2 M) neutralisiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 mL NaOH (2 M) gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das Produkt wurde umkondensiert und mit einer Ausbeute von 69% (9.40 g, 94.8 mmol) in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.94 (CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 27.8 (CMe₃), 58.6 (CMe₃).

Synthese von Di-*tert*-butyltriazen (H(dbt), 43)

Die Synthese wurde rudimentär von BRAND und ROBERTS erwähnt.^[298]



*t*BuN₃ (10.2 g, 103 mmol, 1.00 eq) wurde in 100 mL *n*Pentan vorgelegt und auf 5 °C gekühlt. Innerhalb einer Stunde wurde eine Lösung von *t*BuLi in *n*Pentan (60.0 mL, 1.83 M, 110 mmol, 1.07 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam erwärmt und für 1 h bei RT gerührt. Zu der schwach gelben Suspension wurden 180 mL H₂O zugegeben, wodurch sich das Gemisch entfärbte. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische mit 180 mL H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt. Das Produkt wurde durch Destillation bei 60 mbar und 70 °C in Form einer farblosen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 32% (5.15 g, 32.7 mmol) isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.18 (s, 18 H, CMe₃), 6.72 (brs, 1 H, NH).

¹H-NMR (C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.17 (s, 18 H, CMe₃), 6.97 (brs, 1 H, NH).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.23 (s, 18 H, CMe₃), 6.79 (brs, 1 H, NH).

¹H-NMR (Toluol-*d*₈, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.11 (brs, 18 H, CMe₃), 6.56 (brs, 1 H, NH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.8 (CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.8 (CMe₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.7 (CMe₃).

¹³C-NMR (Toluol-*d*₈, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.8 (CMe₃).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CMe₃) wurde auch bei ¹³C-1k-Messungen nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969 (vst), 2930 (m), 2870 (w), 1512 (vst), 1474 (m), 1423 (w), 1388 (m), 1362 (vst), 1275 (w), 1214 (vst), 1139 (vst), 1028 (m), 759 (w), 697 (m), 591 (st), 547 (m), 511 (m), 462 (m).

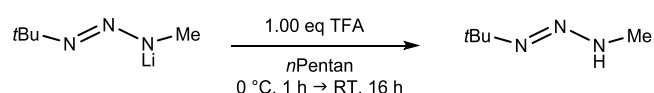
Elementaranalyse: für C₈H₁₉N₃

berechnet: C: 61.10%, H: 12.18%, N: 26.72%.

gefunden: C: 61.19%, H: 12.46%, N: 26.83%.

HR-ESI(+)-MS: berechnet für C₈H₂₀N₃: 158.1657 *m/z*, gefunden: 158.1652 *m/z*.

Synthese von Methyl-*tert*-butyltriazen (H(mbt), 44) – Methode 1

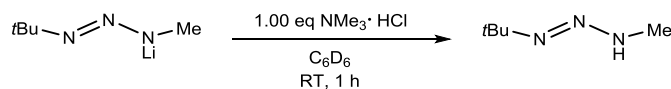


[Li(mbt)] (143 mg, 1.18 mmol, 1.00 eq) wurde in *n*Pentan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. TFA (135 mg, 1.18 mmol, 1.00 eq) wurde langsam zugetropft, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das Produkt konnte in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.26 (s, 9 H, CMe₃), 2.61 (s, 3 H, NMe), 6.41 (brs, 1 H, NH).

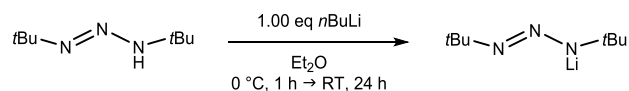
¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.9 (CMe₃), 34.4 (NMe).

Synthese von Methyl-*tert*-butyltriazen (Hmbt, 44) – Methode 2



In einem NMR-Röhrchen wurden [Li(mbt)] (20 mg, 0.17 mmol, 1.00 eq) und Trimethylammoniumchlorid (16 mg, 0.17 mmol, 1.00 eq) zusammen vorgelegt und mit 0.6 mL C₆D₆ versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit bei RT wurde eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt und das Produkt in Lösung detektiert.

Synthese von [Li(dbt)] 45 – Methode 1



H(dbt) (700 mg, 4.45 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Et₂O vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von *n*BuLi in *n*Hexan (1.8 mL, 2.50 M, 4.45 mmol, 1.00 eq) wurde langsam zuge-
tropft. Die schwach gelbe Lösung wurde für 1 h bei 0 °C und anschließend für weitere 24 h
bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der Lösung wurde im FV entfernt, das Produkt im FV
getrocknet und mit einer Ausbeute von 95% (687 mg, 4.21 mmol) als schwach gelber Fest-
stoff erhalten.

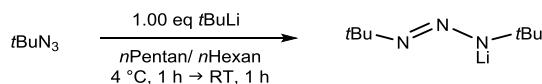
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.38 (s, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.7 (CMe₃).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CMe₃) wurde auch bei ¹³C-1k-Messungen nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (m), 2862 (w), 1473 (w), 1381 (w), 1355 (st), 1333 (st), 1283 (st),
1244 (m), 1220 (vst), 1171 (vst), 1027 (w), 953 (w), 827 (w), 752 (w), 621 (st), 564 (m), 531 (m),
505 (m), 475 (m), 426 (w).

Synthese von [Li(dbt)] 45 – Methode 2



$t\text{BuN}_3$ (1.27 g, 12.8 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL n Pentan vorgelegt und auf 4 °C gekühlt. Eine Lösung von $t\text{BuLi}$ in n Hexan (7.0 mL, 1.83 M, 12.8 mmol, 1.00 eq) wurde zugetropft, wobei eine schwache Gelbfärbung des Reaktionsgemischs zu beobachten war. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 4 °C gerührt, anschließend langsam auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Die leicht trübe Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 83% (1.64 g, 10.0 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.38 (s, CMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.32 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.7 (CMe_3).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CMe_3) wurde auch bei ^{13}C -1k-Messungen nicht detektiert.

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.5 (s).

$^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.8-2.1 (m).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2862 (w), 1473 (w), 1381 (w), 1354 (st), 1333 (st), 1283 (st), 1244 (m), 1220 (vst), 1171 (vst), 1026 (w), 953 (w), 827 (w), 752 (w), 620 (st), 564 (m), 531 (m), 505 (m), 475 (m), 426 (w).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Li}_3\text{N}_6$: 333.3482 m/z , gefunden: 333.3470 m/z .

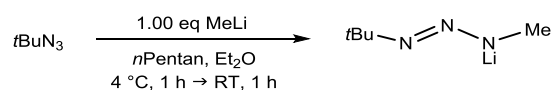
berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Li}_2\text{N}_3$: 170.1821 m/z , gefunden: 170.1810 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 127.2 °C, T_{MA} : 257.5 °C, Gesamtmasseabbau: 82.2%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 112.0 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 157.6 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 225.4 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 231.6 °C.

Synthese von [Li(mbt)] 46



$t\text{BuN}_3$ (1.00 g, 10.1 mmol, 1.00 eq) wurde in 15 mL n Pentan vorgelegt und auf 4 °C gekühlt. Eine Lösung von MeLi in Et_2O (6.3 mL, 1.60 M, 10.1 mmol, 1.00 eq) wurde tropfenweise zur Reaktionslösung zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, filtriert und der isolierte farblose Feststoff wurde im FV bei 60 °C für mehrere Stunden getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 87% (1.13 g, 9.31 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.38 (s, 9 H, CMe_3), 3.41 (s, 3 H, NMe).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.07 (s, 9 H, CMe_3), 3.08 (s, 3 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.8 (CMe_3), 43.6 (NMe), 55.3 (CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.9 (CMe_3), 44.0 (NMe), 54.7 (CMe_3).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.2 (s).

$^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.2 (brs).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2962 (m), 2864 (w), 1475 (w), 1439 (w), 1416 (w), 1397 (m), 1358 (m), 1318 (vst), 1282 (st), 1196 (vst), 1148 (m), 1071 (w), 1020 (w), 964 (m), 801 (w), 620 (m), 454 (m), 498 (m), 453 (m), 413 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{LiN}_3$

berechnet: C: 49.59%, H: 9.99%, N: 34.70%.

gefunden: C: 48.53%, H: 9.75%, N: 32.86%.

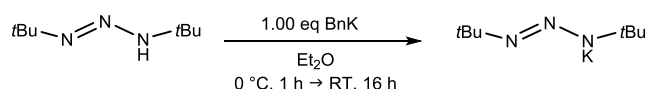
Der Stickstoffwert liegt außerhalb des Kalibrationsbereichs.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 134.9 °C, T_{MA} : 197.1 °C, Gesamtmasseabbau: 78.2%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 192.4 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 196.5 °C.

Synthese von [K(dbt)] 47



BnK (482 mg, 3.70 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Et_2O aufgenommen und bei 0 °C tropfenweise mit H(dbt) (582 mg, 3.70 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die leicht trübe Suspension wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt. Es konnten 85% (614 mg, 3.15 mmol) des Produkts in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.25 (s, CMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.23 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.8 (CMe_3).

Das quartäre Kohlenstoffatom (CMe_3) wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit in C_6D_6 nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 29.6 (CMe_3), 56.1 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2958 (\text{m}), 2859 (\text{w}), 1461 (\text{w}), 1356 (\text{w}), 1343 (\text{w}), 1296 (\text{vst}), 1242 (\text{m}), 1227 (\text{w}), 1216 (\text{w}), 1193 (\text{vst}), 1026 (\text{w}), 920 (\text{w}), 745 (\text{w}), 611 (\text{vst}), 556 (\text{w}), 471 (\text{st}).$

Elementaranalyse: für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{KN}_3$

berechnet: C: 49.19%, H: 9.29%, N: 21.51%.

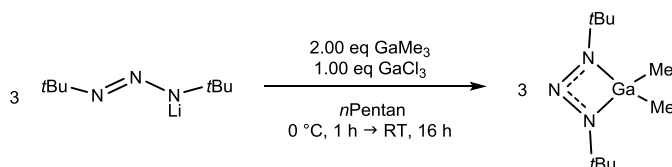
gefunden: C: 47.40%, H: 8.87%, N: 20.39%.

Die Abweichungen lassen sich durch einen systematischen Fehler bei der Messung von stickstoffreichen Kalium-Verbindungen zurückführen.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{K}_2\text{N}_3$: 234.0775 m/z , gefunden: 234.0779 m/z .

berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{KN}_3$: 195.1138 m/z , gefunden: 195.1134 m/z .

Synthese von $[\text{Ga}(\text{dbt})\text{Me}_2]$ **48**



GaMe_3 (181 mg, 1.58 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL *n*Pentan vorgelegt und bei 0 °C zu einer Lösung von GaCl_3 (139 mg, 0.79 mmol, 1.00 eq) in 10 mL *n*Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Bei 0 °C wurde eine Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (387 mg, 2.37 mmol, 3.00 eq) zugetropft, wobei umgehend das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde. Die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit aus dem Rückstand im FV kondensiert. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 43% (261 mg, 1.02 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 0.10 (\text{s}, 6 \text{ H}, \text{GaMe}_2), 1.17 (\text{s}, 18 \text{ H}, \text{CMe}_3).$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -5.2 (\text{GaMe}_2), 29.7 (\text{CMe}_3), 55.8 (\text{NMe}).$

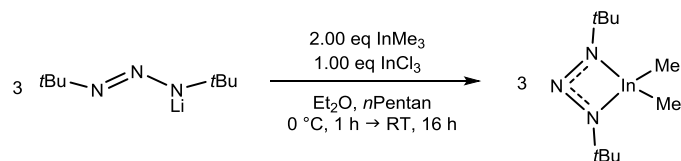
IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2967 (\text{st}), 2870 (\text{w}), 1459 (\text{w}), 1387 (\text{w}), 1361 (\text{m}), 1295 (\text{vst}), 1217 (\text{vst}), 1029 (\text{w}), 924 (\text{w}), 767 (\text{m}), 699 (\text{m}), 630 (\text{m}), 583 (\text{st}), 545 (\text{st}), 484 (\text{m}).$

TGA: ($T_{\text{S}} = 25 \text{ °C}, T_{\text{E}} = 450 \text{ °C}, 10 \text{ °C} / \text{min}$), Stufen: 1

3%-Abbau: 64.2 °C, T_{MA} : 116.0 °C, Gesamtmasseabbau: 89.9%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: 79.5 °C, $T_{\text{D(max.)}}$: 115.7 °C.

Synthese von [In(dbt)Me₂] 49 – Methode 1



InMe₃ (434 mg, 2.71 mmol, 2.00 eq) und InCl₃ (300 mg, 1.36 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen eingewogen und bei 0 °C mit 15 mL Et₂O versetzt. Die Lösung wurde 16 h bei RT gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. [Li(dbt)] (664 mg, 4.08 mmol, 3.00 eq), gelöst in 10 mL *n*Pentan, wurde tropfenweise hinzu gegeben. Die farblose Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel des schwach gelben Filtrats im FV entfernt und die erhaltene Flüssigkeit im FV bei 40 °C kondensiert. Das Produkt konnte als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 43% (527 mg, 1.75 mmol) erhalten werden.

Die Synthese kann alternativ auch in reinem *n*Pentan durchgeführt werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.12 (s, 6 H, InMe₂), 1.17 (s, 18 H, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.0 (CMe₃), 55.9 (CMe₃).

Die InMe₂-Einheit wurde im ¹³C-NMR-Spektrum nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2965 (m), 2924 (w), 2866 (w), 1458 (w), 1359 (w), 1303 (vst), 1269 (m), 1211 (vst), 1029 (w), 924 (w), 763 (w), 726 (m), 692 (m), 628 (m), 570 (w), 513 (st), 479 (st).

Elementaranalyse: für C₁₀H₂₄InN₃

berechnet: C: 39.88%, H: 8.03%, N: 13.95%.

gefunden: C: 37.76%, H: 7.77%, N: 12.75%.

Abweichungen lassen sich auf die hohe Flüchtigkeit der Probe zurückführen.

HR-EI-MS: berechnet für C₁₆H₃₆InN₆: 427.2040 *m/z*, gefunden: 427.2033 *m/z*;

berechnet für C₉H₂₁InN₃: 286.0774 *m/z*, gefunden: 286.0772 *m/z*;

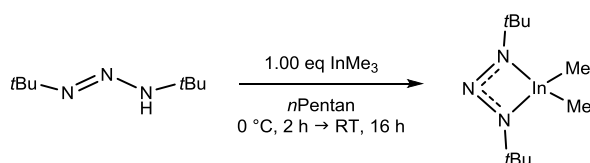
berechnet für C₂H₆In: 144.9508 *m/z*, gefunden: 144.9507 *m/z*;

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 62.2 °C, T_{MA}: 110.1 °C, Gesamtmasseabbau: 85.7%.

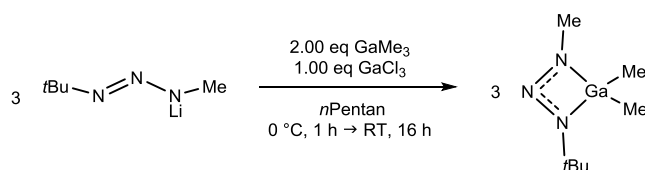
SDTA: T_{D1(Onset)}: 69.3 °C, T_{D1(max)}: 76.4 °C, T_{D2(Onset)}: 97.0 °C, T_{D2(max)}: 109.8 °C.

Synthese von [In(dbt)Me₂] 49 – Methode 2



H(dbt) (250 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq) wurde in 8 mL *n*Pentan zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von InMe₃ (254 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq) in 5 mL *n*Pentan getropft. Dabei konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei 0 °C und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit isoliert und zur Aufreinigung bei 40 °C im FV umkondensiert.

Synthese von [Ga(mbt)Me₂] **50**



GaMe₃ (146 mg, 1.27 mmol, 2.00 eq) wurde in 5 mL *n*Pentan vorgelegt und bei 0 °C zu einer Lösung von GaCl₃ (112 mg, 0.64 mmol, 1.00 eq) in 10 mL *n*Pentan gegeben. Die farblose Lösung wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt, erneut auf 0 °C gekühlt und zu einer Lösung von [Li(mbt)] (231 mg, 1.91 mmol, 3.00 eq) in 10 mL *n*Pentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel der Suspension wurde im FV entfernt und das gewünschte Produkt aus dem Rückstand mittels Kondensation im FV isoliert. Das Produkt wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 57% (233 mg, 1.09 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.05 (s, 6 H, GaMe₂), 1.17 (s, 18 H, CMe₃), 3.03 (s, 3 H, NMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -5.6 (GaMe₂), 29.7 (CMe₃), 39.4 (NMe).

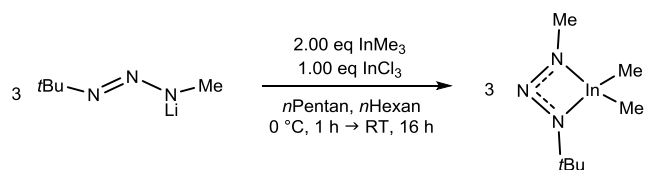
IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2969 (m), 2902 (w), 1524 (w), 1459 (w), 1435 (m), 1361 (vst), 1309 (m), 1271 (w), 1199 (vst), 1068 (m), 1026 (w), 955 (w), 930 (w), 866 (st), 787 (w), 737 (st), 688 (m), 646 (st), 572 (vst), 534 (vst), 481 (w), 460 (m), 438 (w).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 450 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 63.2 °C, T_{MA}: 100.9 °C, Gesamtmasseabbau: 87.4%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 81.6 °C, T_{D(max.)}: 100.3 °C.

Synthese von [In(mbt)Me₂] 51



InMe₃ (268 mg, 1.68 mmol, 2.00 eq) wurde in *n*Pentan aufgenommen und bei 0 °C zu InCl₃ (186 mg, 0.84 mmol, 1.00 eq) in *n*Pentan gegeben. Die farblose Suspension wurde langsam auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und anschließend erneut auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von [Li(mbt)] (308 mg, 2.52 mmol, 3.00 eq) in *n*Hexan wurde tropfenweise zugegeben. Die farblose Suspension wurde 1 h bei 0 °C und 16 h bei RT gerührt, anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene Öl im FV umkondensiert. Das Produkt wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 48% (313 mg, 1.21 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.03 (s, 6 H, InMe₂), 1.17 (s, 18 H, CMe₃), 3.13 (s, 3 H, NMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -4.5 (InMe₂), 30.0 (CMe₃), 41.1 (NMe), 55.8 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2967 (m), 2923 (w), 2868 (w), 2803 (w), 1496 (w), 1457 (w), 1420 (w), 1307 (vst), 1258 (st), 1224 (st), 1201 (m), 1160 (w), 1084 (w), 1024 (w), 986 (w), 887 (w), 709 (st), 628 (m), 569 (m), 514 (st), 482 (st), 428 (m).

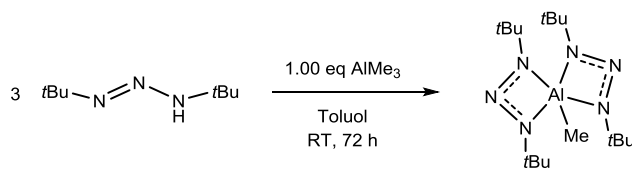
HR-EI-MS: berechnet für C₇H₁₈InN₃: 259.0540 *m/z*, gefunden: 259.0537 *m/z*.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 500 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 82.3 °C, T_{MA}: 123.3 °C, Gesamtmasseabbau: 85.1%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 88.6 °C, T_{D(max.)}: 123.4 °C.

Synthese von [Al(dbt)₂Me] 52



Eine Lösung von AlMe_3 (33 mg, 0.46 mmol, 1.00 eq) in 8 mL Toluol wurde vorgelegt und bei RT tropfenweise mit H(dbt) (216 mg, 1.37 mmol, 3.00 eq) versetzt, wobei umgehend eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Das farblose Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, wodurch ein farbloses Öl erhalten wurde. Nach mehrmaligem Gefriertrocknen wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 87% (141 mg, 0.40 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.27 (s, 3 H, AlMe), 1.33 (s, 36 H, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -1.3 (AlMe), 30.2 (CMe_3), 56.3 (CMe_3).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 71.9 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2969 (m), 2928 (w), 2869 (w), 1475 (w), 1459 (w), 1387 (w), 1358 (m), 1293 (vst), 1271 (st), 1206 (vst), 1119 (w), 1100 (w), 1022 (w), 804 (w), 770 (w), 691 (w), 622 (st), 571 (w), 545 (w), 498 (w), 422 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{AlN}_6$

berechnet: C: 57.59%, H: 11.09%, N: 23.71%.

gefunden: C: 57.20%, H: 10.88%, N: 23.43%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{AlN}_6$: 339.2817 m/z , gefunden: 339.2817 m/z .

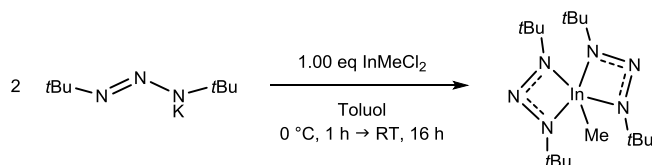
Schmelztemperatur: 46 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 127.2 °C, T_{MA} : 203.7 °C, Gesamtmasseabbau: 91.2%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 45.9 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 52.6 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 156.5 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 202.4 °C.

Synthese von $[\text{In}(\text{dbt})_2\text{Me}]$ 53



K(dbt) (190 mg, 0.97 mmol, 2.00 eq) und InMeCl_2 (98 mg, 0.49 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen bei 0 °C vorgelegt und mit 10 mL auf 0 °C gekühltes Toluol versetzt. Das schwach gelbe Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Hexan aufgenommen. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Ausbeute von 52% (112 mg, 0.25 mmol) erhalten und im FV bei 70 °C sublimiert.

Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 38% (82 mg, 0.19 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.35 (s, CMe_3).

Die *InMe*-Gruppe wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.0 (CMe_3), 57.4 (CMe_3).

Die *InMe*-Gruppe wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2966 (m), 2926 (w), 2867 (w), 1473 (w), 1458 (w), 1385 (w), 1357 (m), 1310 (vst), 1258 (st), 1208 (vst), 1029 (m), 908 (st), 859 (m), 795 (st), 760 (m), 709 (st), 656 (m), 625 (st), 570 (m), 528 (m), 506 (st), 463 (st), 411 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{InN}_6$

berechnet: C: 46.16%, H: 8.89%, N: 19.00%.

gefunden: C: 44.33%, H: 8.47%, N: 18.22%.

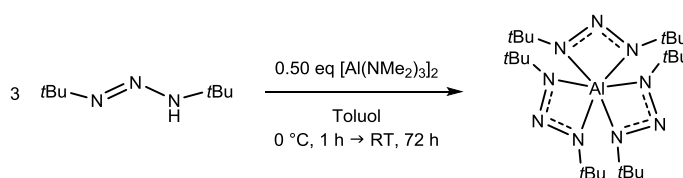
HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{InN}_6$: 427.2040 m/z , gefunden: 427.2033 m/z .

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 142.7 °C, T_{MA} : 274.2 °C, Gesamtmasseabbau: 90.2%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 169.0 °C, $T_{D1(\text{max.})}$: 173.9 °C, $T_{D2(\text{Onset})}$: 231.0 °C, $T_{D2(\text{max.})}$: 274.0 °C.

Synthese von $[\text{Al}(\text{dbt})_3]_2$ **54**



$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (154 mg, 0.97 mmol, 0.50 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit $\text{H}(\text{dbt})$ (458 mg, 2.91 mmol, 3.00 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Dabei war eine Gasentwicklung zu beobachten. Nachdem die gelbe Lösung für 16 h bei RT gerührt wurde, konnte durch Entfernen des Lösungsmittels im FV ein schwach gelber Feststoff erhalten werden. Das Rohprodukt wurde bei 55 °C im FV sublimativ aufgereinigt und als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 51% (244 mg, 0.49 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.38 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.2 (CMe_3), 57.2 (CMe_3).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 24.6.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2972 \text{ (m)}, 2929 \text{ (s)}, 2870 \text{ (s)}, 2812 \text{ (s)}, 2767 \text{ (s)}, 1474 \text{ (s)}, 1387 \text{ (s)}, 1360 \text{ (m)}, 1302 \text{ (vst)}, 1257 \text{ (st)}, 1201 \text{ (vst)}, 1160 \text{ (st)}, 1069 \text{ (s)}, 1034 \text{ (s)}, 977 \text{ (m)}, 899 \text{ (s)}, 845 \text{ (s)}, 767 \text{ (s)}, 627 \text{ (m)}, 570 \text{ (m)}, 543 \text{ (vst)}, 438 \text{ (s)}.$

Elementaranalyse: für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlN}_9$

berechnet: C: 58.15%, H: 10.98%, N: 25.43%.

gefunden: C: 58.25%, H: 10.13%, N: 24.32%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{AlN}_9$: 495.4318 m/z gefunden: 495.4322 m/z .

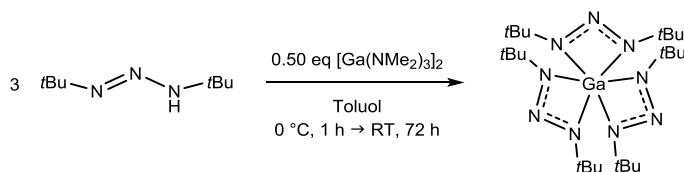
berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{AlN}_6$: 339.2817 m/z gefunden: 339.2811 m/z .

TGA: ($T_S = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 1

3%-Abbau: $126.8 \text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} : $172.6, 302.0 \text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 95.3%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: $270.0 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D(\text{max.})}$: $302.7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Synthese von $[\text{Ga}(\text{dbt})_3]$ 55



$[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (86 mg, 0.43 mmol, 0.50 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt, auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit $\text{H}(\text{dbt})$ (201 mg, 1.28 mmol, 3.00 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend auf RT erwärmt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die farblose Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im FV entfernt wurde. Der Rückstand wurde bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im FV sublimativ aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 55% (127 mg, 0.24 mmol) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.39 \text{ (s, } \text{CMe}_3\text{)}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 31.2 \text{ (CMe}_3\text{)}, 57.9 \text{ (CMe}_3\text{)}$.

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2971 \text{ (m)}, 2928 \text{ (s)}, 1473 \text{ (s)}, 1385 \text{ (s)}, 1356 \text{ (s)}, 1310 \text{ (vst)}, 1255 \text{ (st)}, 1199 \text{ (vst)}, 1030 \text{ (s)}, 927 \text{ (s)}, 810 \text{ (s)}, 762 \text{ (s)}, 628 \text{ (st)}, 573 \text{ (s)}, 503 \text{ (st)}, 479 \text{ (m)}, 425 \text{ (s)}.$

Elementaranalyse: für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{GaN}_9$

berechnet: C: 53.53%, H: 10.11%, N: 23.41%.

gefunden: C: 53.33%, H: 10.69%, N: 24.30%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{GaN}_9$: 537.3758 m/z gefunden: 537.3762 m/z .

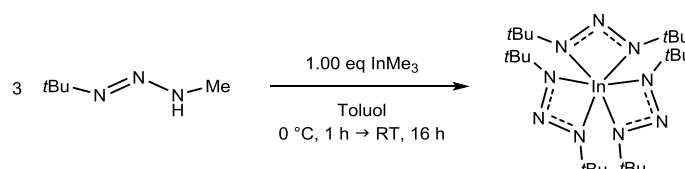
berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{GaN}_6$: 381.2257 m/z gefunden: 381.2250 m/z .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 700\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 204.8 °C , T_{MA} : 300.3 °C , Gesamtmasseabbau: 96.5%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 186.7 °C , $T_{M(\text{max.})}$: 189.9 °C , $T_{D(\text{Onset})}$: 271.3 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 300.7 °C .

Synthese von $[\text{In}(\text{dbt})_3]$ **56**



InMe_3 (150 mg, 0.94 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit $\text{H}(\text{dbt})$ (444 mg, 2.83 mmol, 3.00 eq) versetzt. Dabei war eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und das Lösungsmittel im FV entfernt. Das Produkt wurde im FV bei 80 °C sublimiert und in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 73% (403 mg, 0.69 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.35 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.0 (CMe_3), 57.4 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2966 (st), 2927 (m), 2901 (m), 2866 (w), 1473 (w), 1385 (m), 1307 (vst), 1261 (st), 1207 (vst), 1107 (w), 761 (w), 625 (st), 570 (m), 507 (m), 485 (m), 412 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{InN}_9$

berechnet: C: 49.40%, H: 9.33%, N: 21.60%.

gefunden: C: 48.31%, H: 8.82%, N: 21.93%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{InN}_9$: 583.3541 m/z , gefunden: 583.3557 m/z

berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{InN}_6$: 427.2040 m/z , gefunden: 427.2038 m/z .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 400\text{ °C}$, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 194.9 °C , T_{MA} : 277.2 °C , Gesamtmasseabbau: 87.2%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 173.5 °C , $T_{M(\text{max.})}$: 175.6 °C , $T_{D1(\text{Onset})}$: 197.8 °C , $T_{D1(\text{max.})}$: 227.9 °C

$T_{D2(\text{Onset})}$: 255.1 °C , $T_{D2(\text{max.})}$: 277.1 °C .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 900\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

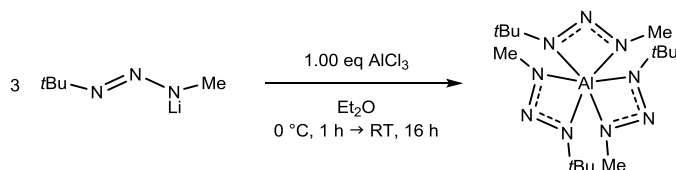
3%-Abbau: 196.7 °C , T_{MA} : 280.4 °C , Gesamtmasseabbau: 92.8%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 173.4 °C , $T_{D1(\text{max.})}$: 176.6 °C , $T_{D2(\text{Onset})}$: 282.7 °C , $T_{D2(\text{max.})}$: 285.6 °C .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 170\text{ °C}$, 20 °C / min ; Isotherme: 170 °C , 120 min)

Masseabbau: 33.3%.

Synthese von [Al(mbt)₃] 57



Eine Lösung von AlCl_3 (131 mg, 0.98 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Et_2O wurde bei 0 °C zu einer Lösung von $[\text{Li}(\text{mbt})]$ (357 mg, 2.95 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Et_2O getropft. Das farblose Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit 10 mL Et_2O extrahiert und das Filtrat im FV bis zur Trockene eingedampft. Der blass gelbe Feststoff wurde im FV bei 45 °C sublimiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 21% (76 mg, 0.21 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.31 (s, 27 H, CMe_3), 3.16 (s, 9 H, NMe).

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.3 (CMe_3), 37.5 (NMe), 55.8 (CMe_3).

²⁷Al-NMR (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 28.1.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2968 (m), 2926 (m), 2896 (m), 2802 (w), 1473 (w), 1457 (w), 1415 (w), 1387 (w), 1358 (m), 1300 (vst), 1263 (vst), 1229 (st), 1199 (st), 1106 (w), 1025 (w), 954 (w), 796 (w), 625 (m), 572 (w), 524 (vst), 435 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AlN}_9$

berechnet: C: 48.76%, H: 9.82%, N: 34.12%.

gefunden: C: 47.95%, H: 9.63%, N: 33.55%.

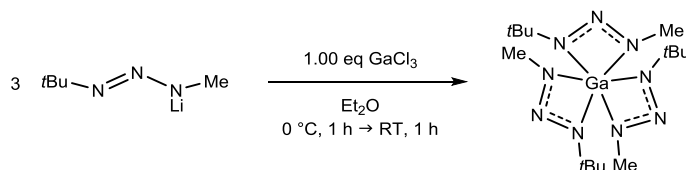
HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{AlN}_6$: 255.1878 m/z , gefunden: 255.1873 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 124.6 °C, T_{MA} : 216.1 °C, Gesamtmasseabbau: 96.4%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 45.6 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 49.7 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 205.1 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 218.8 °C.

Synthese von [Ga(mbt)₃] 58



[Li(mbt)] (210 mg, 1.73 mmol, 3.00 eq) wurde in 10 mL Et₂O vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von GaCl₃ (101 mg, 0.57 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Et₂O versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und für 1 h bei RT gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mehrmals gefriergetrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde im FV bei 45 °C sublimativ aufgereinigt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 50% (117 mg, 0.28 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.33 (s, 27 H, CMe₃), 3.19 (s, 9 H, NMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.4 (CMe₃), 37.4 (NMe), 56.4 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2966 (m), 2926 (m), 2895 (m), 2865 (m), 2802 (w), 1458 (w), 1414 (w), 1356 (m), 1304 (vst), 1262 (vst), 1226 (st), 1190 (st), 1104 (w), 1047 (w), 1023 (w), 942 (w), 793 (w), 625 (st), 574 (m), 491 (m), 445 (st).

Elementaranalyse: für C₁₅H₃₆GaN₉

berechnet: C: 43.70%, H: 8.80%, N: 30.58%.

gefunden: C: 42.38%, H: 8.60%, N: 29.90%.

HR-EI-MS: berechnet für C₁₅H₃₆GaN₉: 411.2350 *m/z*, gefunden: 411.2340 *m/z*.

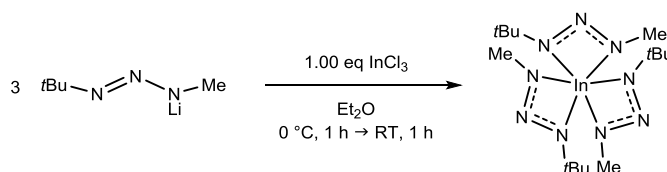
berechnet für C₁₀H₂₄GaN₆: 297.1318 *m/z*, gefunden: 297.1334 *m/z*.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 700 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 124.9 °C, T_{MA}: 217.3 °C, Gesamtmasseabbau: 84.2%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 51.6 °C, T_{M(max)}: 55.6 °C, T_{D(Onset)}: 195.7 °C, T_{D(max)}: 216.4 °C.

Synthese von [In(mbt)₃] 59



[Li(mbt)] (192 mg, 1.57 mmol, 3.00 eq) wurde in 10 mL Et₂O vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit einer Suspension von InCl₃ (116 mg, 0.52 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Et₂O versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde im FV eingedampft und der Rückstand dreimal gefriergetrocknet. Der farblose Feststoff wurde im FV bei 40 °C sublimiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 73% (173 mg, 0.38 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.33 (s, 27 H, CMe_3), 3.25 (s, 9 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.6 (CMe_3), 39.2 (NMe), 56.4 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2963 (m), 2925 (m), 2894 (m), 2865 (m), 2803 (w), 1457 (w), 1414 (w), 1297 (vst), 1257 (vst), 1223 (vst), 1180 (st), 1103 (w), 1047 (w), 1023 (w), 942 (w), 792 (w), 621 (st), 570 (m), 482 (m), 428 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{InN}_9$

berechnet: C: 39.39%, H: 7.93%, N: 27.56%.

gefunden: C: 39.28%, H: 8.01%, N: 28.03%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{InN}_9$: 457.2133 m/z , gefunden: 457.2120 m/z .

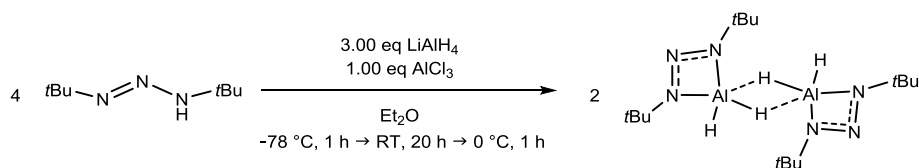
berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{InN}_6$: 343.1101 m/z , gefunden: 343.1106 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 136.9 °C, T_{MA} : 224.2 °C, Gesamtmasseabbau: 96.2%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 51.0 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 53.9 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 214.7 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 227.9 °C.

Synthese von $[\text{Al}(\text{dbt})\text{H}_2]_2$ **60**



LiAlH_4 (54 mg, 1.43 mmol, 3.00 eq) wurde in 5 mL Et_2O aufgenommen und bei -78 °C mit AlCl_3 (64 mg, 0.48 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 20 h gerührt. Nach der Filtration wurde das Filtrat auf 0 °C gekühlt und mit $\text{H}(\text{dbt})$ (300 mg, 1.91 mmol, 4.00 eq) versetzt. Dabei war umgehend eine Gasentwicklung zu beobachten. Die schwach graue Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde im FV bei 65 °C sublimiert. Die Ausbeute des Produkts betrug 62% (219 mg, 0.59 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.33 (s, 36 H, CMe_3), 3.95 (brs, 4 H, AlH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.4 (CMe_3), 56.4 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2969 (m), 2929 (w), 2868 (w), 1833 (w), 1699 (brs), 1474 (w), 1388 (w), 1360 (m), 1280 (vst), 1217 (vst), 1101 (w), 1036 (w), 980 (m), 927 (w), 830 (st), 780 (w), 739 (w), 694 (w), 651 (w), 627 (m), 605 (m), 569 (m), 547 (st), 492 (st), 471 (m), 408 (m).

Elementaranalyse: für $C_8H_{20}AlN_3$

berechnet: C: 51.87%, H: 10.88%, N: 22.68%.

gefunden: C: 49.27%, H: 10.05%, N: 21.29%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_8H_{20}AlN_3$: 185.1473 m/z , gefunden: 185.1469 m/z .

berechnet für $C_8H_{19}AlN_3$: 184.1394 m/z , gefunden: 184.1401 m/z .

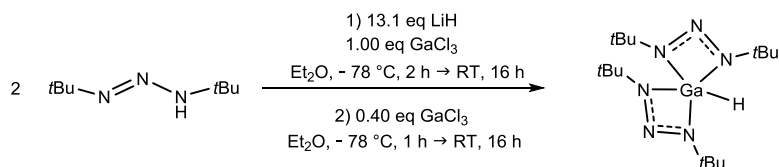
berechnet für $C_8H_{18}AlN_3$: 183.1316 m/z , gefunden: 183.1326 m/z .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 600\text{ °C}$, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 115.9 °C , T_{MA} : 135.7 °C , Gesamtmasseabbau: 41.8%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 112.9 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 126.2 °C .

Synthese von $[Ga(\text{dbt})_2H]$ **61**



Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von $GaCl_3$ (440 mg, 2.50 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Et_2O wurde zu einer Suspension aus LiH (260 mg, 32.8 mmol, 13.1 eq) in 5 mL Et_2O getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei -78 °C und anschließend für 16 h bei RT gerührt. Die schwach graue Suspension wurde in einen auf -78 °C vorgekühlten Kolben filtriert. Zu dem Filtrat wurde eine Lösung von $GaCl_3$ (176 mg, 1.00 mmol, 0.40 eq) in 5 mL Et_2O getropft. Die Suspension wurde unter Rühren auf 0 °C erwärmt und anschließend in einen auf -78 °C vorgekühlten Kolben filtriert. Das farblose Filtrat wurde bei 0 °C zu einer Lösung von H(dbt) (786 mg, 5.00 mmol, 2.00 eq) in 5 mL Et_2O zugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Suspension wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im FV entfernt. Der farblose Feststoff wurde in 5 mL *n*-Hexan aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, wodurch das Produkt mit einer Ausbeute von 53% (508 mg, 1.33 mmol) erhalten wurde.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.34 (s, 36 H, CMe_3), 6.12 (brs, 1 H, GaH).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.3 (CMe_3), 57.3 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2965 (st), 2927 (w), 2865 (w), 1902 (w), 1473 (w), 1458 (w), 1421 (m), 1384 (w), 1357 (st), 1261 (st), 1228 (st), 1207 (st), 1173 (vst), 1095 (st), 1054 (st), 1017 (st), 801 (st), 769 (m), 723 (m), 681 (m), 632 (st), 569 (vst), 537 (st), 497 (m), 481 (m).

Elementaranalyse: für $C_{16}H_{37}GaN_6$

berechnet: C: 50.15%, H: 9.73%, N: 21.93%.

gefunden: C: 49.11%, H: 9.57%, N: 21.33%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{16}H_{37}GaN_6$: 382.2336 m/z , gefunden: 382.2298 m/z .

berechnet für $C_{16}H_{36}GaN_6$: 381.2257 m/z , gefunden: 381.2226 m/z .

Schmelztemperatur: 48 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 116.1 °C, T_{MA} : 152.9, 206.5, 262.5 °C, Gesamtmasseabbau: 86.6%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 45.6 °C, $T_{M(max)}$: 50.6 °C, $T_{D1(Onset)}$: 151.7 °C, $T_{D1(max)}$: 155.5 °C,

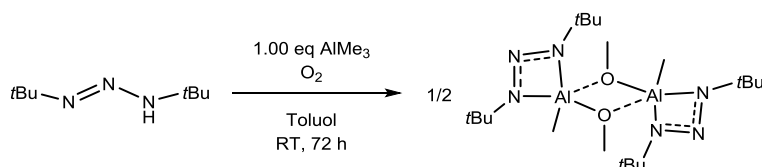
$T_{D2(Onset)}$: 195.7 °C, $T_{D2(max)}$: 204.1 °C, $T_{D3(Onset)}$: 261.7 °C, $T_{D3(max)}$: 281.6 °C.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 42$ °C, 10 °C / min; Isotherme: 42 °C, 60 min)

Masseabbau: 3.3%.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Sublimation im statischen Feinvakuum bei 60 °C erhalten werden.

Synthese von $[Al(dbt)(OMe)(Me)]_2$, **62**



H(dbt) (500 mg, 3.18 mmol, 2.00 eq) wurde in 5 mL Toluol vorgelegt und bei RT mit einer Lösung von $AlMe_3$ (229 mg, 3.18 mmol, 2.00 eq) in 15 mL Toluol versetzt. Dabei konnte umgehend eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT ohne Schutzgasatmosphäre gerührt und anschließend filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden entfernt, wodurch ein farbloser, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 41% (299 mg, 0.65 mmol) erhalten wurde.

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.45 (s, 6 H, $AlMe$), 1.32 (s, 36 H, CMe_3), 3.29 (s, 6 H, OMe).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -9.7 ($AlMe$), 30.0 (CMe_3), 51.4 (OMe), 55.6 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2969 (m), 2845 (w), 1473 (w), 1377 (w), 1359 (m), 1271 (m), 1249 (w), 1218 (m), 1192 (vst), 1120 (w), 1047 (st), 811 (w), 770 (w), 691 (m), 657 (vst), 638 (vst), 627 (vst), 569 (vst), 518 (m), 494 (m), 441 (m).

Elementaranalyse: für $C_{20}H_{48}Al_2N_6O_2$

berechnet: C: 52.38%, H: 10.55%, N: 18.33%.

gefunden: C: 51.66%, H: 10.25%, N: 18.02%.

Schmelztemperatur: 125 °C (optisch, 5 °C / min).

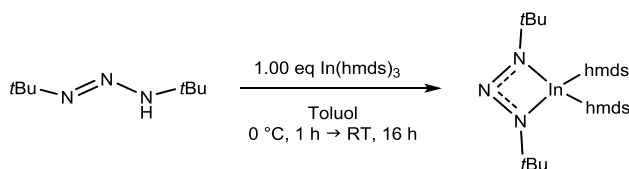
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 113.8 °C, T_{MA} : 249.3 °C, Gesamtmasseabbau: 88.6%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 126.1 °C, $T_{M(max)}$: 136.7 °C, $T_{D(Onset)}$: 168.7 °C, $T_{D(max)}$: 251.0 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von *n*Hexan bei -84 °C erhalten.

Synthese von $[In(dbt)(hmde)_2]$ **63**



$In(hmde)_3$ (229 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und bei 0 °C mit $H(dbt)$ (60 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das Produkt im FV bei 40 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 61% (136 mg, 0.23 mmol).

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.34 (s, 36 H, $SiMe_3$), 1.35 (s, 18 H, CMe_3).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 5.9 ($SiMe_3$), 31.0 (CMe_3), 57.4 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2949 (m), 2899 (w), 1311 (m), 1245 (st), 1209 (m), 1096 (w), 1018 (w), 933 (vst), 858 (st), 831 (vst), 790 (vst), 751 (st), 711 (w), 672 (st), 626 (m), 570 (m), 508 (w), 486 (w).

Elementaranalyse: für $C_{20}H_{54}InN_5Si_4$

berechnet: C: 40.59%, H: 9.20%, N: 11.83%.

gefunden: C: 41.65%, H: 9.36%, N: 12.57%.

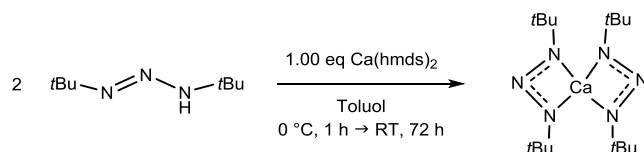
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 2

3%-Abbau: 96.9 °C, T_{MA} (1. Stufe): 99.3 °C, T_{MA} (2. Stufe): 259.5 °C,

Masseabbau (1. Stufe): 4.7%, Gesamtmasseabbau: 85.3%.

SDTA: $T_{D1(Onset)}$: 60.1 °C, $T_{D1(max)}$: 77.0 °C, $T_{D2(Onset)}$: 245.0 °C, $T_{D2(max)}$: 260.0 °C.

Synthese von [Ca(dbt)₂] **64**



Ca(hmnds)₂ (122 mg, 0.34 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde H(dbt) (106 mg, 0.68 mmol, 2.00 eq) hinzu gegeben. Das farblose Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt, filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingedampft. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 63% (75 mg, 0.21 mmol) als schwach gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.38 (s, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.1 (CMe₃), 56.2 (CMe₃).

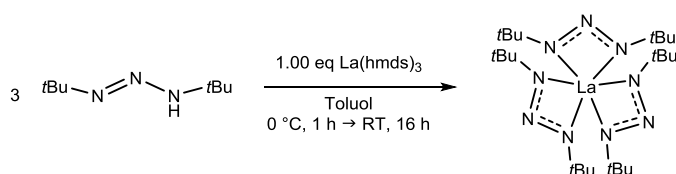
IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2958 (m), 2860 (w), 1601 (w), 1473 (w), 1459 (w), 1384 (w), 1356 (m), 1295 (st), 1243 (m), 1194 (vst), 1026 (w), 989 (w), 806 (w), 748 (w), 614 (st), 472 (st).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 800 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 115.3 °C, T_{MA}: 133.3, 309.0 °C, Gesamtmasseabbau: 79.3%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 194.4 °C, T_{D(max.)}: 263.7 °C.

Synthese von [La(dbt)₃] **65**



La(hmnds)₃ (225 mg, 0.36 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde H(dbt) (171 mg, 1.09 mmol, 3.00 eq) zu der farblosen Lösung gegeben. Das farblose Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung wurden im FV entfernt und der erhaltene farblose Feststoff bei 60 °C im FV getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 72% (158 mg, 0.26 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.29 (s, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.0 (CMe₃), 57.5 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2960 (m), 2863 (w), 1471 (w), 1383 (w), 1357 (m), 1265 (st), 1241 (st), 1195 (vst), 1073 (w), 1029 (w), 922 (w), 898 (w), 802 (w), 750 (w), 615 (vst), 483 (w), 466 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{LaN}_9$

berechnet: C: 47.44%, H: 8.96%, N: 20.75%.

gefunden: C: 45.61%, H: 8.54%, N: 19.89%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{LaN}_9$: 607.3566 m/z , gefunden: 607.3545 m/z .

berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{LaN}_6$: 451.2065 m/z , gefunden: 451.2011 m/z .

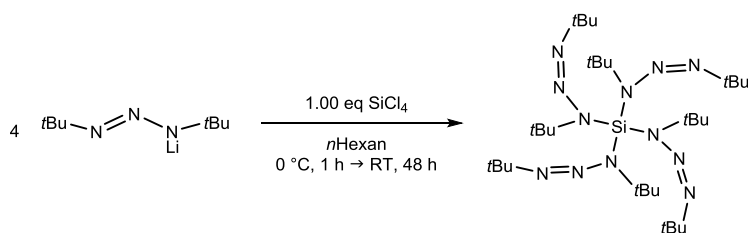
TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 2

3%-Abbau: 85.0 °C, T_{MA} (1. Stufe): 84.5 °C, T_{MA} (2. Stufe): 251.9 °C,

Masseabbau (1. Stufe): 8.8%, Gesamtmasseabbau: 84.6%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 76.0 °C, $T_{D1(\text{max.})}$: 81.4 °C, $T_{D2(\text{Onset})}$: 103.3 °C, $T_{D2(\text{max.})}$: 182.7 °C.

Synthese von $[\text{Si}(\text{dbt})_4]$ **66**



$[\text{Li}(\text{dbt})]$ (285 mg, 1.75 mmol, 4.00 eq) wurde in *n*Hexan vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und tropfenweise mit SiCl_4 (74 mg, 0.44 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und 48 h bei RT gerührt. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Filtrat im FV bis zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde bei 65 °C im FV sublimiert. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 51% (147 mg, 0.22 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.30 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.7(CMe_3), 56.7 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2862 (w), 2000 (w), 1669 (w), 1473 (w), 1381 (w), 1355 (m), 1334 (m), 1282 (m), 1244 (m), 1170 (vst), 1027 (w), 957 (m), 826 (w), 787 (w), 752 (w), 620 (m), 564 (m), 473 (m), 424 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{SiN}_{12}$

berechnet: C: 58.85%, H: 11.11%, N: 25.74%.

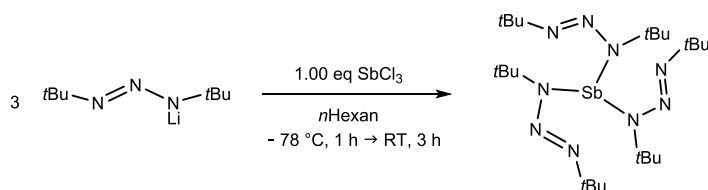
gefunden: C: 58.66%, H: 10.95%, N: 24.04%.

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 900\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 184.3 °C , T_{MA} : 261.3 °C , Gesamtmasseabbau: 96.0%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 237.2 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 263.6 °C .

Synthese von [Sb(dbt)₃] **67**



SbCl₃ (92 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL *n*Hexan vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Eine vorgekühlte Lösung von [Li(dbt)] (197 mg, 1.21 mmol, 3.03 eq) in 5 mL *n*Hexan wurde zugetropft, wobei sich die Suspension dunkelgrau färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -78 °C und anschließend für 3 h bei RT gerührt. Die dunkelgraue Suspension wurde filtriert und das gelbe Filtrat im FV bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde im FV bei 90 °C sublimativ aufgereinigt und als dunkelgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 43% (100 mg, 0.17 mmol) erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.39$ (s, CMe₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 30.6$ (CMe₃), 60.9 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2965$ (st), 2927 (m), 2866 (w), 1471 (w), 1456 (w), 1413 (m), 1385 (w), 1357 (st), 1257 (m), 1221 (m), 1201 (st), 1144 (vst), 1017 (m), 930 (w), 884 (w), 802 (w), 757 (w), 618 (st), 562 (w), 499 (m), 473 (w), 431 (w).

Elementaranalyse: für C₂₄H₅₄SbN₉

berechnet: C: 48.82%, H: 9.22%, N: 21.35%.

gefunden: C: 47.95%, H: 9.11%, N: 19.23%.

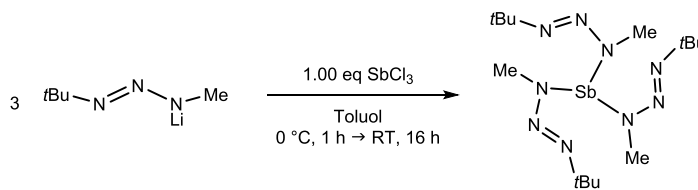
HR-EI-MS: berechnet für C₁₆H₃₆SbN₆: 433.2040 m/z , gefunden: 433.2039 m/z .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 700\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 150.6 °C , T_{MA} : 211.1 °C , Gesamtmasseabbau: 92.8%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 52.8 °C , $T_{M(\text{max.})}$: 58.1 °C , $T_{D(\text{Onset})}$: 192.7 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 209.4 °C .

Synthese von [Sb(mbt)₃] **68**



SbCl₃ (250 mg, 1.10 mmol, 1.00 eq) und [Li(mbt)] (400 mg, 3.30 mmol, 3.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 10 mL, auf 0 °C vorgekühltes, Toluol zugegeben. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei RT gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Nach Zugabe von 10 mL *n*Pentan wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des schwach gelben Filtrats im FV entfernt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 63% (320 mg, 0.69 mmol) als farbloser Feststoff erhalten und im FV bei 60 °C quantitativ sublimiert.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.21 (s, 27 H, CMe₃), 3.27 (s, 9 H, NMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 29.3 (CMe₃), 37.5 (NMe), 59.1 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2966 (m), 2926 (w), 2867 (w), 1430 (vst), 1400 (m), 1358 (m), 1272 (m), 1249 (m), 1203 (vst), 1054 (m), 1015 (st), 919 (w), 785 (w), 656 (w), 606 (st), 569 (st), 483 (w), 450 (st).

Elementaranalyse: für C₁₅H₃₆SbN₉

berechnet: C: 38.81%, H: 7.82%, N: 27.15%.

gefunden: C: 37.25%, H: 7.55%, N: 26.62%.

HR-EI-MS: berechnet für C₁₀H₂₄SbN₆: 349.1101 *m/z*, gefunden: 349.1005 *m/z*.

Schmelztemperatur: 112 °C (optisch, 5 °C / min).

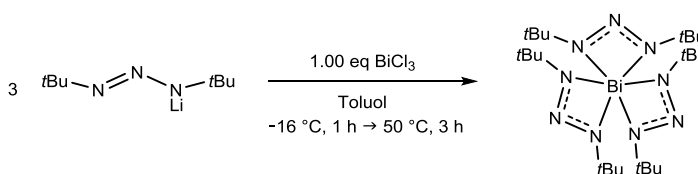
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 134.4 °C, T_{MA}: 199.6 °C, Gesamtmasseabbau: 96.1%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 110.8 °C, T_{M(max)}: 116.3 °C, T_{D(Onset)}: 187.2 °C, T_{D(max)}: 202.6 °C.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von *n*Hexan bei RT erhalten werden.

Synthese von [Bi(dbt)₃] **69**



BiCl_3 (103 mg, 0.33 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf $-16\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (162 mg, 0.99 mmol, 3.00 eq) in 5 mL Toluol wurde tropfenweise zugegeben. Das braune Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und anschließend für 3 h auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt wurde durch Sublimation im FV bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgereinigt und mit einer Ausbeute von 61% (136 mg, 0.20 mmol) als roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.32 (s, CMe_3).

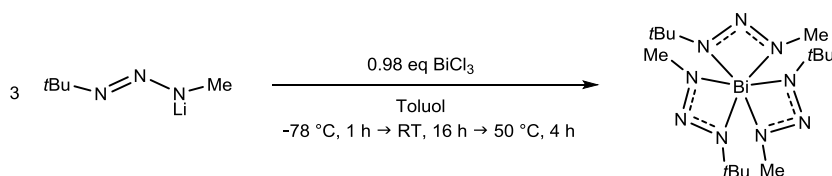
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.7 (CMe_3), 56.7 (CMe_3).

TGA: ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 1

3%-Abbau: $126.6\text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} : $223.6\text{ }^\circ\text{C}$, Gesamtmasseabbau: 57.3%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: $102.6\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{D(max)}}$: $153.4\text{ }^\circ\text{C}$.

Synthese von $[\text{Bi}(\text{mbt})_3]$ **70**



BiCl_3 (175 mg, 0.56 mmol, 0.98 eq) wurde in 5 mL Toluol vorgelegt, auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit $[\text{Li}(\text{mbt})]$ (207 mg, 1.71 mmol, 3.00 eq) in 10 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und anschließend für 4 h auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Lösungsmittel der schwach grünen Suspension wurde im FV entfernt, das Produkt aus dem Rückstand bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert und mit einer Ausbeute von 90% (277 mg, 0.50 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.20 (s, 27 H, CMe_3), 3.69 (s, 9 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 29.7 (CMe_3), 42.6 (NMe), 59.3 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2965$ (m), 2924 (w), 2900 (w), 2863 (w), 1455 (w), 1417 (st), 1387 (st), 1357 (st), 1283 (st), 1248 (m), 1201 (vst), 1055 (w), 1015 (m), 921 (w), 785 (w), 601 (st), 566 (st), 481 (w), 435 (st).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BiN}_9$

berechnet: C: 32.67%, H: 6.58%, N: 22.86%.

gefunden: C: 32.39%, H: 6.39%, N: 23.42%.

EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BiN}_6$: 437.1866 m/z , gefunden: 437.1902 m/z .

Schmelztemperatur: 105 °C (optisch, 5 °C / min).

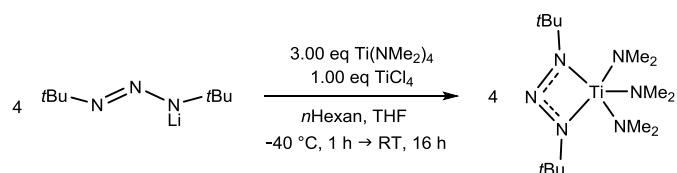
TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 152.4 °C, T_{MA} : 231.5 °C, Gesamtmasseabbau: 81.9%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 106.9 °C, $T_{M(max)}$: 109.5 °C, $T_{D(Onset)}$: 233.4 °C, $T_{D(max)}$: 243.4 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $20_{Lit.}^{[631]} / ^\circ (20_{obs.} / ^\circ)$ für Bi: 22.468 (22.570), 23.794 (23.620), 27.164 (27.205), 37.955 (37.975), 39.619 (39.655), 44.554 (44.575), 45.863 (45.970), 46.020 (46.030), 46.470 (46.600), 48.700 (48.700), 56.027 (56.050), 59.325 (59.290), 61.126 (61.270), 62.181 (62.185), 62.895 (62.815), 64.513 (64.525), 67.439 (67.510), 70.786 (70.795), 71.528 (71.515), 71.885 (71.920), 73.711 (73.750), 75.333 (75.340), 76.408 (76.330), 81.143 (81.100), 85.000 (84.970), 85.341 (85.390), 87.089 (87.085), 89.582 (89.590).

Synthese von [Ti(dbt)(NMe₂)₃] 71



[Ti(NMe₂)₄] (412 mg, 1.84 mmol, 3.00 eq) wurde in *n*Hexan vorgelegt, auf –80 °C gekühlt und tropfenweise mit TiCl₄ (116 mg, 0.61 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und mit 5 mL THF versetzt. Bei –40 °C wurde [Li(dbt)] (400 mg, 2.45 mmol, 4.00 eq) in 20 mL *n*Hexan zugegeben. Die farblose Suspension wurde langsam auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in *n*Hexan aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, wodurch das gewünschte Produkt als schwach gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 70% (571 mg, 1.70 mmol) erhalten wurde.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.28 (s, 18 H, CMe₃), 3.19 (s, 18 H, NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 29.9 (CMe₃), 45.4 (NMe₂), 58.7 (CMe₃).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963 (m), 2842 (m), 2811 (m), 2764 (m), 1447 (w), 1415 (w), 1381 (w), 1356 (w), 1244 (m), 1151 (m), 1119 (w), 1052 (w), 939 (vst), 830 (w), 757 (w), 623 (w), 589 (st), 559 (st), 503 (w), 432 (w).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₄H₃₆TiN₆: 336.2481 *m/z*, gefunden: 336.2494 *m/z*.

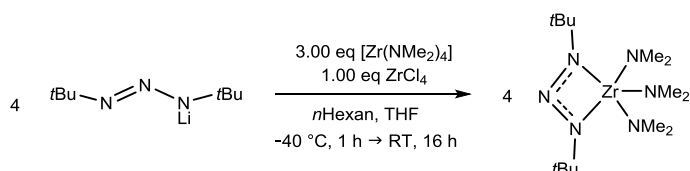
TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 126.3 °C, T_{MA} : 177.8 °C, Gesamtmasseabbau: 83.3%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 136.3 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 187.7 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[632]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für TiO_2 : 37.329 (37.225), 43.363 (43.360), 62.965 (770), 75.444 (75.415), 79.472 (79.420).

Synthese von $[\text{Zr}(\text{dbt})(\text{NMe}_2)_3]$ **73**



$[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ (508 mg, 1.90 mmol, 3.00 eq) und ZrCl_4 (148 mg, 6.33 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 mL *n*Hexan versetzt. Die farblose Suspension wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und mit 5 mL THF versetzt. Die entstandene Lösung wurde auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (413 mg, 2.53 mmol, 4.00 eq) in 10 mL *n*Hexan wurde tropfenweise zugegeben. Dabei war ein Farbwechsel nach gelb-braun zu beobachten. Die Suspension wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Aufnahmen des Rückstands in *n*Hexan wurde die gelbe Suspension filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte in Form einer gelben Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 39% (372 mg, 0.98 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.26$ (s, 18 H, CMe_3), 3.00 (s, 18 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 29.7$ (CMe_3), 41.6 (NMe_2), 58.0 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2965$ (m), 2844 (m), 2816 (m), 2763 (m), 1455 (w), 1356 (w), 1242 (m), 1190 (m), 1150 (m), 1055 (w), 930 (vst), 829 (w), 758 (w), 715 (m), 621 (st), 527 (st), 469 (w).⁷

Elementaranalyse: für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{ZrN}_6$

berechnet: C: 44.29%, H: 9.56%, N: 22.13%.

gefunden: C: 43.29%, H: 9.27%, N: 22.24%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{ZrN}_6$: 378.2049 m/z , gefunden: 378.2061 m/z .

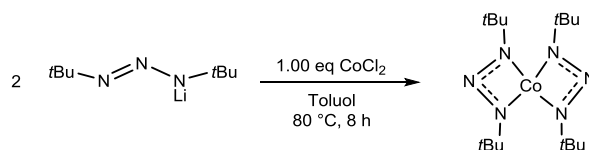
TGA: ($T_s = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 1

3%-Abbau: 105.2 °C, T_{MA} : 191.8 °C, Gesamtmasseabbau: 82.3%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 174.3 °C, $T_{D1(\text{max.})}$: 176.6 °C, $T_{D2(\text{Onset})}$: 192.3 °C, $T_{D2(\text{max.})}$: 195.0 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[633]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für ZrO_2 : 30.120 (30.175), 34.960 (34.990), 50.220 (50.335), 59.740 (59.890), 62.680 (62.935), 73.940 (74.005), 81.760 (81.790), 84.400 (84.595), 94.740 (94.600), 102.680 (102.700).

Synthese von [Co(dbt)₂] 75



[Li(dbt)] (654 mg, 4.00 mmol, 2.00 eq) wurde zusammen mit CoCl₂ (260 mg, 2.00 mmol, 1.00 eq) vorgelegt und mit 15 mL Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 h auf 80 °C erhitzt, wobei ein Farbwechsel von blau nach dunkelrot beobachtet wurde. Das Lösungsmittel des abgekühlten Reaktionsgemischs wurde im FV entfernt und das Produkt aus dem Rückstand im FV bei 100 °C sublimiert. [Co(dbt)₂] wurde in Form eines dunkelroten, fast schwarzen Feststoffs mit einer Ausbeute von 53% (394 mg, 1.06 mmol) erhalten.

¹H-NMR (Toluol-*d*₈, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 3.79 (brs, CMe₃).

¹³C-NMR (Toluol-*d*₈, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.8 (brs, CMe₃).

Das quartäre Kohlenstoffatom wurde auch in ¹³C-1k-Messungen nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (w), 1410 (w), 1356 (w), 1345 (w), 1303 (w), 1246 (m), 1196 (w), 962 (vst), 850 (w), 776 (vst), 641 (w), 612 (w), 469 (m), 432 (st).

HR-EI-MS: berechnet für C₁₆H₃₆CoN₆: 371.2333 *m/z*, gefunden: 371.2321 *m/z*.

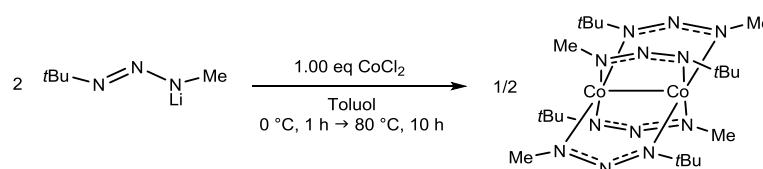
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 155.6 °C, T_{MA}: 248.1 °C, Gesamtmasseabbau: 96.7%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 90.5 °C, T_{M(max)}: 173.3 °C, T_{D(Onset)}: 244.9 °C, T_{D(max)}: 247.9 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: 2θ_{Lit.}^[634] / ° (2θ_{obs.} / °) für Co: 44.218 (44.195), 51.523 (51.425), 75.857 (75.815), 92.226 (92.120).

Synthese von [Co₂(mbt)₄] 76



[Li(mbt)] (193 mg, 1.59 mmol, 2.00 eq) und CoCl₂ (103 mg, 0.79 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und bei 0 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde zunächst auf RT erwärmt und anschließend für 10 h auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel der Suspension wurde im FV entfernt und das Produkt aus dem dunkelbraunen

Rückstand im FV bei 85 °C sublimiert. Der dinukleare Cobalt-Komplex konnte als rotbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 51% (116 mg, 0.20 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.11 (s, 36 H, NCM_e), 3.58 (s, 12 H, NMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.3 (CM_e), 44.7 (NMe), 59.4 (CM_e).

Aufgrund von Spinpaarung der beiden Cobalt-Kerne im [Co₂(mbt)₄] zeigt dieses diamagnetisches Verhalten.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2963 (m), 2924 (m), 2891 (st), 1472 (m), 1455 (m), 1425 (st), 1374 (vst), 1357 (vst), 1326 (m), 1258 (m), 1235 (m), 1219 (st), 1209 (st), 1161 (st), 1095 (st), 1013 (vst), 865 (w), 791 (vst), 705 (w), 670 (st), 575 (m), 522 (w), 477 (w), 449 (m), 407 (w).

EI-MS: berechnet für C₂₀H₄₈Co₂N₁₂: 574.2789 *m/z*, gefunden: 574.2578 *m/z*,

berechnet für C₁₅H₃₆Co₂N₉: 460.1758 *m/z*, gefunden: 460.1583 *m/z*,

berechnet für C₁₀H₂₄Co₂N₆: 346.0726 *m/z*, gefunden: 346.0596 *m/z*.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

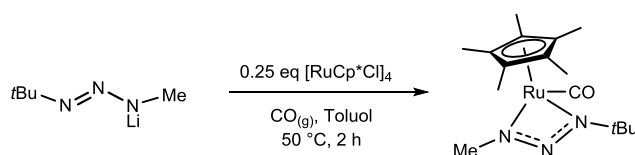
3%-Abbau: 147.0 °C, T_{MA}: 188.6 °C, Gesamtmasseabbau: 81.7%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 184.1 °C, T_{D(max.)}: 188.4 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: 2θ_{Lit.}^[634] / ° (2θ_{obs.} / °) für Co: 44.217 (44.275), 51.524 (51.595), 75.855 (75.925), 92.227 (92.215), 97.660 (97.615).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Sublimation im FV bei 100 °C erhalten werden.

Synthese von [Ru(Cp*)(mbt)(CO)] 77



[RuCp*Cl]₄ (484 mg, 0.45 mmol, 0.25 eq) und [Li(mbt)] (218 mg, 1.80 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und in 25 mL Toluol aufgenommen. Die dunkelbraune Lösung wurde für 1 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurde für 1 h bei 50 °C gasförmiges CO durch das Reaktionsgemisch geleitet. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, wodurch ein dunkelrotes hochviskoses Öl isoliert wurde. Das Produkt konnte im FV bei 65 °C destillativ aufgereinigt und mit einer Ausbeute von 76% (515 mg, 1.36 mmol) als rote Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.30 (s, 9 H, CMe_3), 1.60 (s, 15 H, C_5Me_5), 3.25 (s, 3 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 10.5 (C_5Me_5), 30.4 (CMe_3), 44.7 (NMe), 58.6 (CMe_3), 91.4 (C_5Me_5), 205.6 (CO).

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{RuON}_3$: 379.1198 m/z , gefunden: 379.1185 m/z .

berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{RuN}_3$: 351.1249 m/z , gefunden: 351.1251 m/z .

berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Ru}$: 237.0217 m/z , gefunden: 237.0242 m/z .

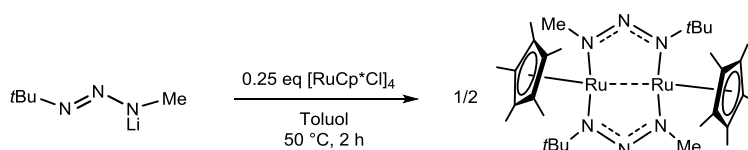
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 116.0 °C, T_{MA} : 198.3, 349.1, 439.3 °C, Gesamtmasseabbau: 65.9%.

SDTA: $T_{\text{D1(Onset)}}$: 76.6 °C, $T_{\text{D1(max.)}}$: 113.4 °C, $T_{\text{D2(Onset)}}$: 175.6 °C, $T_{\text{D2(max.)}}$: 210.4 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[344]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ru: 38.388 (38.410), 42.153 (42.160), 44.006 (44.035), 58.324 (58.375), 69.407 (69.385), 78.390 (78.370), 82.224 (82.210), 84.705 (84.610), 85.960 (85.930), 92.038 (92.140), 97.088 (97.045).

Synthese von $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{mbt})] \mathbf{78}$



$[\text{RuCp}^*\text{Cl}]_4$ (538 mg, 0.50 mmol, 0.25 eq) und $[\text{Li}(\text{mbt})]$ (244 mg, 1.98 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und in 10 mL Toluol aufgenommen. Die dunkelbraune Suspension wurde für 2 h auf 50 °C erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, wodurch ein dunkelgrüner, fast schwarzer, zäher Feststoff isoliert wurde. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.30 (s, 18 H, CMe_3), 1.38 (s, 18 H, CMe_3), 1.65 (s, 30 H, C_5Me_5), 3.49 (s, 6 H, NMe), 3.71 (s, 6 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 11.4 (C_5Me_5), 30.0 (CMe_3), 31.3 (CMe_3), 42.7 (NMe), 53.5 (NMe), 76.1 (C_5Me_5).

Der doppelte Signalsatz lässt sich auf das Vorliegen von Diastereomeren zurückführen.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2965 (st), 2900 (st), 2035 (w), 1622 (m), 1454 (m), 1405 (m), 1386 (m), 1362 (st), 1348 (vst), 1290 (vst), 1244 (st), 1213 (vst), 1152 (st), 1114 (m), 1066 (m), 1021 (st), 924 (w), 803 (w), 778 (w), 625 (w), 558 (w), 494 (m), 447 (m).

HR-EI-MS: berechnet für $C_{15}H_{27}RuN_3$: 351.1249 m/z , gefunden: 351.1235 m/z ,

berechnet für $C_{10}H_{15}Ru$: 237.0217 m/z , gefunden: 237.0228 m/z .

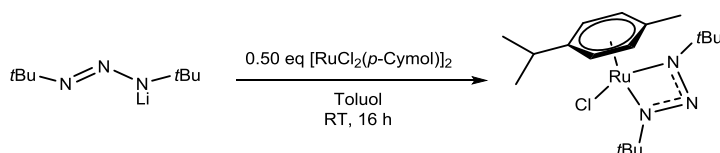
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 87.9 °C, T_{MA} : 96.2, 339.8, 414.3 °C, Gesamtmasseabbau: 56.7%.

SDTA: $T_{D1(Onset)}$: 78.5 °C, $T_{D1(max)}$: 96.2 °C, $T_{D2(Onset)}$: 157.0 °C, $T_{D2(max)}$: 181.7 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{Lit.}^{[635]} / ^\circ$ ($2\theta_{obs.} / ^\circ$) für Ru: 38.381 (38.395), 42.179 (42.130), 44.015 (44.035), 58.335 (58.315), 69.410 (69.430), 78.389 (78.415), 82.208 (82.210), 84.679 (84.685), 85.938 (86.050), 92.052 (92.110), 97.087 (97.180).

Synthese von $[Ru(Cl)(dbt)(p\text{-Cymol})]$ **79**



[Li(dbt)] (248 mg, 1.52 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol vorgelegt und portionsweise mit $[RuCl_2(p\text{-Cymol})]_2$ (465 mg, 0.76 mmol, 0.50 eq) versetzt. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des dunkelgrünen Filtrats wurde im FV entfernt. Das Produkt konnte in Form eines dunkelgrünen Feststoffs mit einer Ausbeute von 51% (331 mg, 0.78 mmol) erhalten werden.

1H -NMR (Toluol- d_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.15 (d, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6 H, $CHMe_2$), 1.42 (s, 18 H, CMe_3), 2.06 (s, 3 H, $C_{arom.}Me$), 2.63 (sept, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 1 H, $CHMe_2$), 4.57 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 2 H, $CH_{arom.}$), 5.03 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 2 H, $CH_{arom.}$).

^{13}C -NMR (Toluol- d_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 19.0 ($C_{arom.}Me$), 22.9 ($CHMe_2$), 30.7 (CMe_3), 32.6 ($CHMe_2$), 59.9 (CMe_3), 78.8 ($C_{arom.}$), 80.9 ($C_{arom.}$), 100.8 ($C_{q,arom.}$), 101.4 ($C_{q,arom.}$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3052 (w), 2962 (st), 2921 (m), 2868 (m), 1529 (w), 1470 (m), 1452 (m), 1384 (m), 1351 (w), 1320 (st), 1286 (st), 1257 (st), 1198 (vst), 1109 (w), 1089 (w), 1051 (m), 1032 (m), 1004 (w), 925 (w), 885 (w), 863 (m), 802 (m), 686 (w), 670 (w), 630 (m), 584 (m), 524 (w), 492 (m), 446 (m).

Elementaranalyse: für $C_{18}H_{32}RuN_3Cl$

berechnet: C: 50.63%, H: 7.55%, N: 9.84%.

gefunden: C: 51.45%, H: 7.48%, N: 9.79%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{18}H_{32}RuN_3Cl$: 427.1328 m/z , gefunden: 427.1320 m/z .

Schmelztemperatur: 66 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 600\text{ °C}$, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 137.1 °C , T_{MA} : 225.0 °C , Gesamtmasseabbau: 65.3%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 70.1 °C , $T_{M(\text{max})}$: 77.0 °C , $T_{D1(\text{Onset})}$: 118.7 °C , $T_{D1(\text{max})}$: 124.2 °C ,

$T_{D2(\text{Onset})}$: 219.6 °C , $T_{D2(\text{max})}$: 226.4 °C .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 900\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 152.8 °C , T_{MA} : 235.0 °C , Gesamtmasseabbau: 67.1%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 66.5 °C , $T_{M(\text{max})}$: 77.9 °C , $T_{D1(\text{Onset})}$: 131.2 °C , $T_{D1(\text{max})}$: 138.5 °C ,

$T_{D2(\text{Onset})}$: 230.2 °C , $T_{D2(\text{max})}$: 236.9 °C .

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 125\text{ °C}$, 10 °C / min ; Isotherme: 125 °C , 60 min)

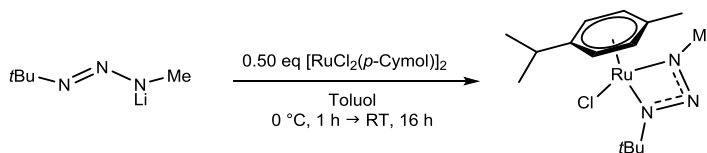
Masseabbau: 6.5%.

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 225\text{ °C}$, 10 °C / min ; Isotherme: 225 °C , 60 min)

Masseabbau: 52.3%.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[344]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ru: 38.388 (38.335), 42.153 (42.205), 44.006 (44.005), 58.324 (58.255), 69.407 (69.415), 78.390 (78.355), 82.224 (82.285), 84.705 (84.625), 85.960 (85.915), 92.038 (92.155), 97.088 (97.030).

Synthese von [Ru(Cl)(mbt)(*p*-Cymol)] **80**



[Li(mbt)] (221 mg, 1.82 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und bei 0 °C portionsweise mit $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-Cymol})]_2$ (559 mg, 0.91 mmol, 0.50 eq) versetzt. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des dunkelroten Filtrats wurde im FV entfernt und der erhaltene Feststoff mehrmals gefriergetrocknet. Das Produkt konnte in Form eines dunkelroten Feststoffs mit einer Ausbeute von 59% (414 mg, 1.07 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.02$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 3 H, CHMe_2), 1.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 3 H, CHMe_2), 1.41 (s, 9 H, CMe_3), 1.94 (s, 3 H, $\text{C}_{\text{arom.}}\text{Me}$), 2.48 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 1 H, CHMe_2), 3.42 (s, 3 H, NMe), 4.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 4.83 ($^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 19.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}\text{Me}$), 22.3 (CHMe), 22.9 (CHMe), 30.4 (CMe_3), 32.1 (CHMe_2), 44.7 (NMe), 60.1 (CMe_3), 79.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 79.9 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 80.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 81.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 99.3 ($\text{C}_{\text{q,arom.}}$), 100.5 ($\text{C}_{\text{q,arom.}}$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3060 (w), 2961 (st), 2922 (st), 2875 (st), 2779 (w), 1529 (w), 1470 (m), 1455 (m), 1430 (m), 1386 (m), 1355 (vst), 1293 (vst), 1255 (vst), 1219 (st), 1184 (st), 1155 (m), 1106 (m), 1091 (m), 1053 (m), 1027 (m), 1005 (m), 927 (w), 887 (w), 844 (m), 803 (m), 728 (w), 688 (w), 671 (m), 631 (m), 571 (m), 528 (w), 487 (m), 447 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{RuN}_3\text{Cl}$

berechnet: C: 46.81%, H: 6.81%, N: 10.92%.

gefunden: C: 46.71%, H: 6.59%, N: 10.87%.

EI-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{RuN}_3\text{Cl}$: 385.0937 m/z gefunden: 385.0821 m/z .

Schmelztemperatur: 53 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 101.3 °C, T_{MA} : 159.7 °C, Gesamtmasseabbau: 69.5%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 140.3 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 160.8 °C.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 118.4 °C, T_{MA} : 168.5 °C, Gesamtmasseabbau: 63.5%.

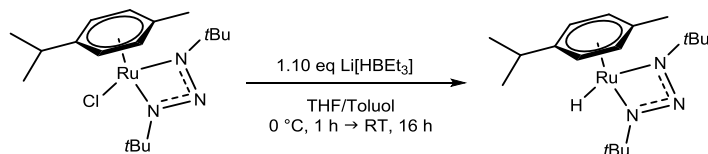
SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 51.9 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 64.7 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 151.4 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 168.9 °C.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 145$ °C, 10 °C / min; Isotherme: 145 °C, 60 min)

Masseabbau: 35.8%.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[344]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ru: 38.388 (38.410), 42.153 (42.145), 44.006 (44.035), 58.324 (58.270), 69.407 (69.415), 78.390 (78.325), 82.224 (82.195), 84.705 (84.670), 85.960 (85.930), 92.038 (92.915), 97.088 (97.030).

Synthese von [Ru(dbt)(H)(*p*-Cymol)] **81**



[Ru(Cl)(dbt)(*p*-Cymol)] (227 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol vorgelegt. Bei 0 °C wurde eine Lösung von Li[HB(Et)₃] in THF (0.6 mL, 1.00 M, 0.60 mmol, 1.13 eq) zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte

nach mehrmaligem Gefriertrocknen in Form einer dunkelgrünen viskosen Flüssigkeit erhalten werden. Zur Aufreinigung wurde das Produkt im FV bei 95 °C umkondensiert.

Als alternatives Hydridübertragungsreagenz kann LiAlH₄ (0.25 eq) eingesetzt werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -3.20 (s, 1 H, RuH), 1.24 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.27 (s, 18 H, CMe₃), 2.14 (s, 3 H, C_{arom.}Me), 2.52 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1 H, CHMe₂), 4.53 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 4.72 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 21.5 (C_{arom.}Me), 24.3 (CHMe₂), 29.9 (CMe₃), 33.0 (CHMe₂), 57.8 (CMe₃), 76.9 (C_{arom.}), 78.2 (C_{arom.}), 99.1 (C_{arom.}), 107.8 (C_{arom.}).

Das quartäre, aromatische Kohlenstoffatom (C_{q,arom.}) wurde nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2962 (m), 2922 (w), 2867 (w), 1891 (w), 1451 (w), 1382 (w), 1355 (w), 1284 (w), 1259 (vst), 1204 (m), 1086 (vst), 1016 (vst), 865 (m), 798 (vst), 628 (w), 583 (w).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 500 °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 135.3 °C, T_{MA}: 202.0 °C, Gesamtmasseabbau: 66.3%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 196.5 °C, T_{D(max.)}: 200.7 °C.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 150.5 °C, T_{MA}: 218.1 °C, Gesamtmasseabbau: 67.8%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 181.1 °C, T_{D(max.)}: 212.9 °C.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 130 °C, 10 °C / min; Isotherme: 130 °C, 60 min)

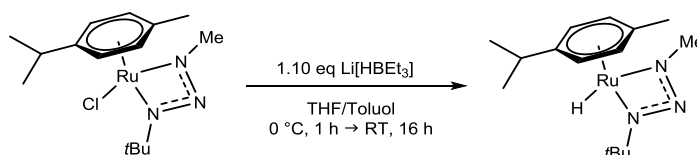
Masseabbau: 17.6%.

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 150 °C, 10 °C / min; Isotherme: 150 °C, 60 min)

Masseabbau: 36.5%.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[344]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ru: 38.388 (38.605), 42.153 (42.115), 44.006 (44.005), 58.324 (58.555), 69.407 (69.355), 78.390 (78.865), 82.224 (82.555), 84.705 (84.475), 85.960 (85.780), 92.038 (92.110), 97.088 (97.135).

Synthese von [Ru(mbt)(H)(*p*-Cymol)] 82



[Ru(Cl)(mbt)(*p*-Cymol)] (196 mg, 0.51 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Toluol gelöst und bei 0 °C mit einer Lösung von Li[HBET₃] in THF (0.5 mL, 1.00 M, 0.50 mmol, 1.02 eq) versetzt.

Die Suspension wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt. Das Produkt konnte nach mehrmaligem Gefriertrocknen in Form einer dunkelbraunen viskosen Flüssigkeit erhalten werden. Das Produkt wurde durch Kondensation im FV bei 85 °C aufgereinigt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -2.93 (s, 1 H, RuH), 1.21 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6 H, CHMe₂), 1.31 (s, 9 H, CMe₃), 2.00 (s, 3 H, C_{arom.}Me), 2.49 (sept, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, CHMe₂), 3.40 (s, 3 H, NMe), 4.72 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 4.91 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 2 H, CH_{arom.}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2958 (m), 2920 (m), 2864 (m), 1884 (w), 1457 (w), 1382 (w), 1356 (m), 1290 (w), 1260 (st), 1216 (w), 1193 (w), 1086 (st), 1021 (st), 913 (w), 799 (vst), 661 (w), 631 (w), 552 (w).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C / min), Stufen: 2

3%-Abbau: 108.2 °C, T_{MA} (1. Stufe): 181.3 °C, T_{MA} (2. Stufe): 436.1 °C,

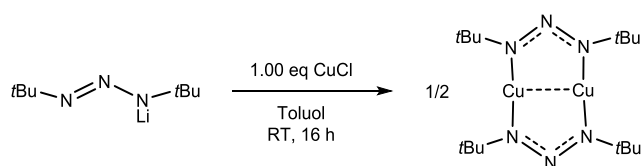
Masseabbau (1. Stufe): 58.0%, Gesamtmasseabbau: 64.8%.

SDTA: T_{D1(Onset)}: 97.3 °C, T_{D1(max.)}: 127.8 °C, T_{D2(Onset)}: 162.1 °C, T_{D2(max.)}: 169.8 °C,

T_{D3(Onset)}: 183.8 °C, T_{D3(max.)}: 192.1 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[636]} / \circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / \circ$) für Ru: 38.384 (38.455), 42.178 (42.415), 44.017 (44.245), 58.337 (58.195), 69.415 (69.595), 78.390 (78.355), 82.215 (82.480), 84.684 (84.670), 85.945 (85.705).

Synthese von [Cu₂(dbt)₂] 83



[Li(dbt)] (280 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq) und CuCl (170 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq) wurden zusammen vorgelegt und mit 10 mL Toluol versetzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt, filtriert und anschließend wurde das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Der Rückstand wurde im FV bei 70 °C sublimiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 71% (268 mg, 0.61 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.27 (s, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.8 (CMe_3), 58.8 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2961 (m), 2860 (w), 1470 (w), 1376 (vst), 1354 (vst), 1223 (m), 1182 (vst), 1101 (w), 1027 (w), 912 (w), 870 (w), 802 (w), 783 (w), 649 (st), 581 (m), 529 (w), 500 (m), 417 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6$

berechnet: C: 43.72%, H: 8.25%, N: 19.12%.

gefunden: C: 43.72%, H: 8.21%, N: 19.30%.

EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6$: 438.1593 m/z , gefunden: 438.1491 m/z .

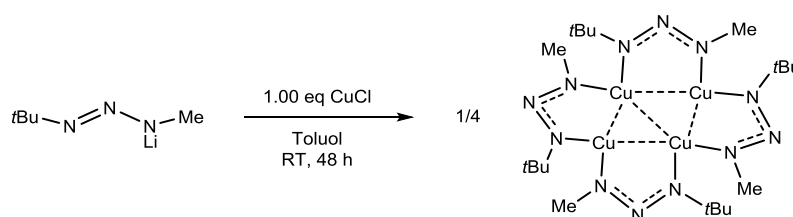
Schmelztemperatur: 228 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 1000$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 156.2 °C, T_{MA} : 249.9 °C, Gesamtmasseabbau: 96.1%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 223.5 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 225.7 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 252.4 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 254.9 °C.

Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{mbt})_4]$ **84**



$[\text{Li}(\text{mbt})]$ (208 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq) und CuCl (170 mg, 1.72 mmol, 1.00 eq) wurden vorgelegt und mit 10 mL Toluol versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei RT gerührt, wobei eine Farbänderung zu leuchtend gelb beobachtet werden konnte. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Der leuchtend gelbe Rückstand wurde im FV bei 65 °C sublimativ aufgereinigt und konnte mit einer Ausbeute von 82% (248 mg, 0.35 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.39-1.46 (m, 36 H, CMe_3), 3.33-3.51 (m, 12 H, NMe).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.35-1.39 (m, 36 H, CMe_3), 3.26-3.51 (m, 12 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.2-31.5 (CMe_3), 45.6-46.4 (NMe), 59.3 (CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.1-31.6 (CMe_3), 45.5-46.4 (NMe), 59.3 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (m), 2922 (w), 1469 (w), 1424 (st), 1351 (vst), 1262 (w), 1205 (vst), 1149 (m), 1099 (w), 1019 (w), 943 (w), 919 (w), 794 (w), 669 (st), 578 (st), 496 (m), 417 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{N}_{12}$

berechnet: C: 33.79%, H: 6.81%, N: 23.64%.

gefunden: C: 34.07%, H: 7.01%, N: 24.10%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_6$: 354.0655 m/z , gefunden: 354.0657 m/z .

berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_4$: 296.0124 m/z , gefunden: 296.0135 m/z .

Schmelztemperatur: 152 °C (optisch 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

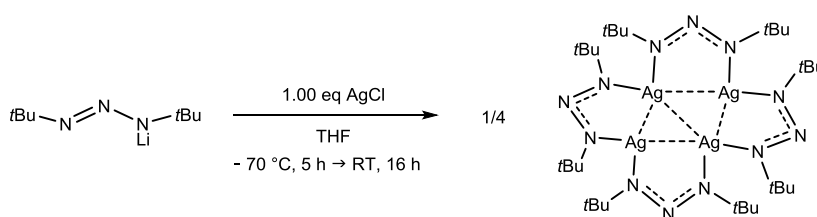
3%-Abbau: 197.8 °C, T_{MA} : 248.3 °C, Gesamtmasseabbau: 78.7%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 151.0 °C, $T_{M(\text{max.})}$: 154.0 °C, $T_{D(\text{Onset})}$: 235.5 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 247.1 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[551]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Cu: 43.298 (43.345), 50.434 (50.455), 74.132 (74.155), 89.934 (89.950), 95.143 (95.170).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von *n*Hexan bei RT erhalten werden.

Synthese von $[\text{Ag}_4(\text{dbt})_4]$ **85**



AgCl (250 mg, 1.70 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL THF vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und mit einer Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (277 mg, 1.70 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF versetzt. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 16 h gerührt und anschließend im FV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in 10 mL *n*Hexan aufgenommen und die schwach rötliche Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt, der Rückstand bei 90 °C im FV sublimativ aufgereinigt und das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 47% (178 mg, 0.20 mmol) erhalten.

Die Synthese kann alternativ mit $\text{Ag}(\text{tfsi})$ durchgeführt werden. Sowohl das Reaktionsgemisch als auch das Produkt sollten unbedingt unter Ausschluss von Licht gehandhabt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.27 (s, 36 H, CMe_3), 1.43 (s, 36 H, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.0 (CMe_3), 31.9 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2859 (w), 1471 (w), 1403 (vst), 1354 (vst), 1316 (m), 1222 (st), 1179 (vst), 1101 (w), 1055 (w), 1016 (w), 921 (w), 888 (w), 802 (w), 766 (w), 642 (st), 574 (st), 503 (w), 478 (m), 411 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Ag}_4\text{N}_{12}$

berechnet: C: 36.38%, H: 6.87%, N: 15.91%.

gefunden: C: 36.79%, H: 6.93%, N: 16.60%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Ag}_2\text{N}_3$: 369.9603 m/z , gefunden: 369.9608 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 700$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

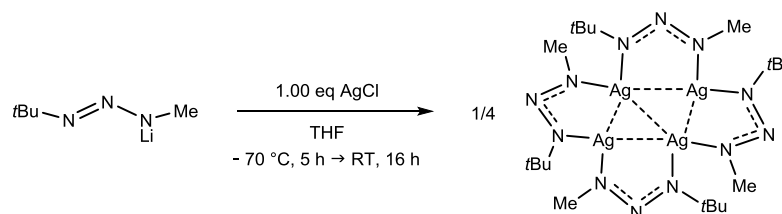
3%-Abbau: 205.4 °C, T_{MA} : 256.6 °C, Gesamtmasseabbau: 78.7%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 212.5 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 215.2 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit}}^{[352]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ag: 38.117 (38.110), 44.278 (44.305), 64.427 (64.451), 77.475 (77.455), 81.539 (81.535), 97.891 (97.900), 110.501 (110.500).

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von *n*Hexan bei RT erhalten werden.

Synthese von $[\text{Ag}_4(\text{mbt})_4]$ **86**



AgCl (250 mg, 1.70 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL THF suspendiert, auf -70 °C gekühlt und mit einer Lösung von [Li(mbt)] (205 mg, 1.70 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF versetzt. Das schwach grüne Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei -70 °C und für 16 h bei RT gerührt und anschließend von allen flüchtigen Bestandteilen im FV befreit. Der Rückstand wurde in *n*Hexan aufgenommen und die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt. Der Rückstand wurde bei 100 °C im FV sublimiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 33% (124 mg, 0.14 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

Die Synthese kann alternativ mit einem Äquivalent Ag(*tfsi*) durchgeführt werden. Sowohl das Reaktionsgemisch als auch das Produkt sollten unbedingt unter Ausschluss von Licht gehandhabt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.40 (s, 36 H, CMe_3), 3.46 (s, 12 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.6 (CMe_3), 47.9 (NMe), 59.0 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2959 (m), 2922 (w), 2858 (w), 1429 (st), 1354 (vst), 1320 (st), 1201 (vst), 1146 (w), 1111 (w), 1046 (w), 1018 (w), 934 (w), 854 (w), 789 (w), 650 (m), 571 (m), 487 (w), 448 (w), 411 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Ag}_4\text{N}_{12}$

berechnet: C: 27.05%, H: 5.45%, N: 18.92%.

gefunden: C: 30.97%, H: 6.15%, N: 21.24%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Ag}_4\text{N}_9$: 769.9297 m/z , gefunden: 769.9308 m/z .

berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Ag}_2\text{N}_6$: 442.0164 m/z , gefunden: 442.0170 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 600$ °C, 10 °C / min), Stufen: 2

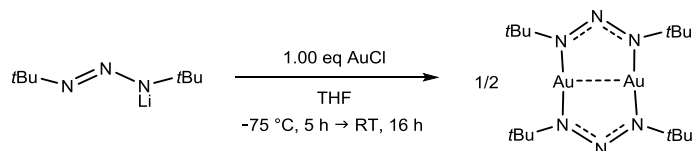
3%-Abbau: 143.3 °C, T_{MA} (1. Stufe): 162.5 °C, T_{MA} (2. Stufe): 308.6 °C,

Masseabbau (1. Stufe): 43.4%, Gesamtmasseabbau: 53.1%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 147.2 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 163.2 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[352]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Ag: 38.117 (38.110), 44.278 (44.275), 64.427 (64.435), 77.475 (77.470), 81.539 (81.535), 97.891 (97.885), 110.501 (110.545).

Synthese von $[\text{Au}_2(\text{dbt})_2]$ **87**



AuCl (253 mg, 1.09 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL THF suspendiert, auf -75 °C gekühlt und mit einer Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (179 mg, 1.09 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei -75 °C gehalten, anschließend auf RT erwärmt und weitere 16 h gerührt. Das Lösungsmittel des braunen Reaktionsgemischs wurde im FV entfernt, der Rückstand in *n*Hexan aufgenommen und die erhaltene Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt und der Rückstand wurde im FV bei 80 °C sublimativ aufgereinigt. Das Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffs mit einer Ausbeute von 13% (50 mg, 0.14 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.12 (s, 9 H, CMe_3), 1.27 (s, 18 H, CMe_3), 1.45 (s, 9 H, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 30.2 (CMe_3), 30.4 (CMe_3), 31.0 (CMe_3), 56.5 (CMe_3), 60.2 (CMe_3), 62.4 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2858 (w), 1469 (w), 1404 (st), 1381 (vst), 1356 (vst), 1317 (w), 1222 (m), 1184 (vst), 1020 (w), 803 (w), 650 (m), 578 (m), 510 (w), 483 (w).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{N}_6$

berechnet: C: 27.20%, H: 5.14%, N: 11.90%.

gefunden: C: 29.77%, H: 5.75%, N: 13.46%.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Au}_2\text{N}_6$: 706.2333 m/z , gefunden: 706.2324 m/z .

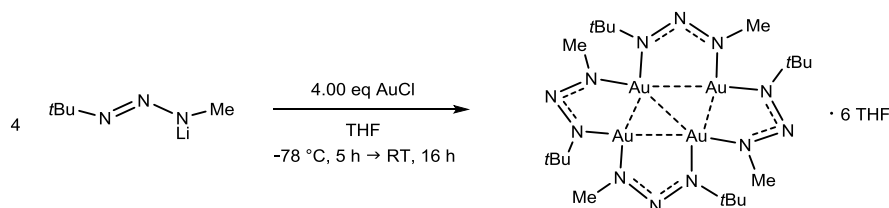
TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 121.8 °C, T_{MA} : 221.4 °C, Gesamtmasseabbau: 62.0%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 212.6 °C, $T_{D(\text{max.})}$: 217.4 °C.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $2\theta_{\text{Lit.}}^{[637]} / ^\circ$ ($2\theta_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Au: 38.188 (38.185), 44.386 (44.350), 64.578 (64.555), 77.569 (77.515), 81.725 (81.715), 98.130 (98.125), 110.820 (110.815).

Synthese von $[\text{Au}_4(\text{mbt})_4] \cdot 88 \cdot 6\text{THF}$



AuCl (104 mg, 0.45 mmol, 4.00 eq) wurde in 8 mL THF suspendiert, auf -78 °C gekühlt und mit einer Lösung von $[\text{Li}(\text{dbt})]$ (52 mg, 0.45 mmol, 4.00 eq) in 5 mL THF versetzt. Dabei konnte ein Farbwechsel von gelb nach braun beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt, für 16 h bei RT gerührt und anschließend im FV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan aufgenommen und die entstandene Suspension filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im FV entfernt und der erhaltene, gelbe Feststoff bei 50 °C im FV getrocknet. Das Produkt konnte als Etherat mit einer Ausbeute von 58% (117 mg, 0.07 mmol) erhalten werden. Das Produkt wurde im FV bei 100 °C mit einer Ausbeute von 5% (12 mg, 0.01 mmol) sublimiert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.43-1.54 (s, 36 H, CMe_3), 1.70 (m, 24 H, OCH_2CH_2) 3.32 (m, 24 H, OCH_2CH_2), 3.54-3.75 (m, 12 H, NMe).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 27.2 (OCH_2CH_2), 31.5-31.7 (CMe_3), 70.9 (OCH_2CH_2).

Die NMe-Einheit und das quartäre Kohlenstoffatom (CMe_3) wurden in ^{13}C -1k-Messungen nicht detektiert.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Au}_4\text{N}_{12}$: 1244.2787 m/z , gefunden: 1244.2793 m/z .

TGA: ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 2

3%-Abbau: $178.8\text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} (1. Stufe): $218.8\text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} (2. Stufe): $403.0\text{ }^\circ\text{C}$,

Masseabbau (1. Stufe): 36.1%, Gesamtmasseabbau: 55.2%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: $186.8\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D1(\text{max.})}$: $193.9\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D2(\text{Onset})}$: $208.2\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D2(\text{max.})}$: $216.8\text{ }^\circ\text{C}$,

$T_{D3(\text{Onset})}$: $339.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D1(\text{max.})}$: $344.1\text{ }^\circ\text{C}$.

RPD: Rückstand aus TGA-Analyse: $20_{\text{Lit.}}^{[637]} / ^\circ$ ($20_{\text{obs.}} / ^\circ$) für Au: 38.188 (38.215), 44.386 (44.440), 64.578 (64.615), 77.569 (77.605), 81.725 (81.685), 98.130 (98.005), 110.820 (110.830).

[Au₄(mbt)₄] 88 nach Sublimation

^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.43-1.54 (s, 36 H, CMe_3), 3.54-3.75 (m, 12 H, NMe).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.4-31.7 (CMe_3), 50.9-51.2 (NMe).

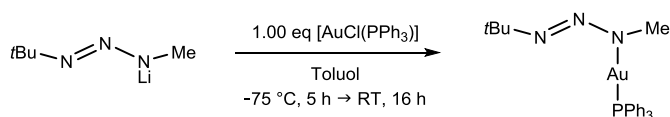
TGA: ($T_S = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $T_E = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 2

3%-Abbau: $144.6\text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} (1. Stufe): $227.5\text{ }^\circ\text{C}$, T_{MA} (2. Stufe): $562.3\text{ }^\circ\text{C}$,

Masseabbau (1. Stufe): 19.8%, Gesamtmasseabbau: 27.8%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: $212.1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{D(\text{max.})}$: $227.1\text{ }^\circ\text{C}$.

Synthese von [Au(mbt)PPh₃] 89



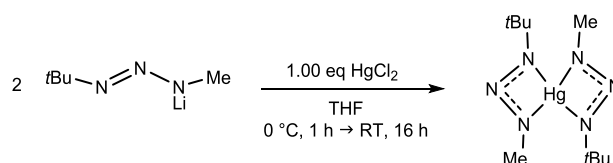
[AuCl(PPh₃)] (100 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq) wurde in 8 mL Toluol vorgelegt und bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von [Li(mbt)] (25 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq) in 15 mL Toluol versetzt. Das farblose Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Filtration entfernt und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 88% (101 mg, 0.18 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.67 (s, 9 H, CMe_3), 3.84 (s, 3 H, NMe), 6.92-6.96 (m, 9 H, m -/ p - Pb), 7.36-7.43 (m, 6 H, o - Pb).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.5 (CMe_3), 46.6 (NMe), 57.4 (CMe_3), 128.9 (m - Pb), 129.1 (m - Pb), 131.0 (p - Pb), 131.1 (p - Pb), 134.3 (o - Pb), 134.5 (i - Pb).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 122 MHz, 300 K): δ / ppm = 27.3.

Synthese von $[\text{Hg}(\text{mbt})_2]$ **90**



$[\text{Li}(\text{mbt})]$ (200 mg, 1.65 mmol, 2.00 eq) wurde in 2 mL THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. HgCl_2 (224 mg, 0.83 mmol, 1.00 eq), gelöst in 8 mL THF, wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei RT gerührt. Die schwach graue Suspension wurde bis zur Trockene eingedampft, in n Pentan aufgenommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats konnte das Produkt als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 12% (40 mg, 0.09 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.28 (m, 18 H, CMe_3), 3.31 (m, 6 H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.0 (CMe_3), 44.1 (NMe), 57.8 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2964 (st), 2926 (m), 2903 (m), 2864 (w), 1437 (st), 1379 (m), 1360 (st), 1260 (st), 1227 (vst), 1203 (vst), 1095 (st), 1072 (st), 1015 (st), 922 (w), 865 (w), 799 (st), 665 (m), 608 (m), 569 (m), 475 (w).

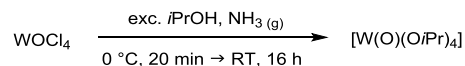
TGA: ($T_s = 25^\circ\text{C}$, $T_E = 600^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C} / \text{min}$), Stufen: 2

3%-Abbau: 127.1°C , T_{MA} (1. Stufe): 162.4°C , T_{MA} (2. Stufe): 358.4°C ,

Masseabbau (1. Stufe): 68.1%, Gesamtmasseabbau: 100%.

SDTA: $T_{\text{D(Onset)}}$: 143.0°C , $T_{\text{D(max.)}}$: 161.4°C .

Synthese von [W(O)(O*i*Pr)₄] (91) ausgehend von WOCl₄



WOCl₄ (1.00 g, 2.93 mmol, 1.00 eq) wurde in 60 mL *i*PrOH vorgelegt, wobei eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Bei 0 °C wurde für 20 min gasförmiger Ammoniak durch die farblose Reaktionslösung geleitet. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 63% (802 mg, 1.84 mmol) isoliert.

Die Reaktion kann auch in Toluol oder DCM durchgeführt werden.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 24 H, CHMe₂), 4.76-4.94 (m, 4 H, CHMe₂).

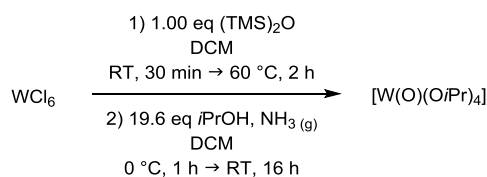
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.30 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 24 H, CHMe₂), 4.80-4.95 (m, 4 H, CHMe₂).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 25.0 (CHMe₂), 79.0 (CHMe₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 24.8 (CHMe₂), 78.4 (CHMe₂).

Synthese von [W(O)(O*i*Pr)₄] (91) ausgehend von WCl₆

Der erste Schritt erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von GIBSON.^[418]



WCl₆ (18.4 g, 46.4 mmol, 1.00 eq) wurde in 300 mL DCM vorgelegt und bei RT tropfenweise mit (TMS)₂O (9.8 mL, 46.3 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die leuchtend orange Suspension wurde für 2 h auf 40 °C erhitzt und anschließend bei 0 °C mit *i*PrOH (70.0 mL, 908 mmol, 19.6 eq) versetzt. Bei 0 °C wurde für 1 h gasförmiger Ammoniak in das Reaktionsgemisch geleitet. Die Suspension wurde auf RT erwärmt und die Gaseinleitung für 1 h fortgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und zweimal mit 30 mL DCM gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden im FV abgetrennt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 91% (18.4 g, 42.1 mmol) erhalten und quantitativ bei 85 °C und 2·10⁻² mbar sublimiert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 24 H, CHMe_2), 4.74-4.94 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 4 H, CHMe_2).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 24 H, CHMe_2), 4.80-4.95 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 4 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 25.0 (CHMe_2), 78.8 (CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 24.8 (CHMe_2), 78.4 (CHMe_2).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2989 (w), 2965 (m), 2922 (w), 2860 (w), 1464 (w), 1371 (m), 1359 (m), 1338 (m), 1161 (m), 1126 (st), 1105 (vst), 1023 (w), 968 (vst), 848 (st), 767 (vst), 598 (vst), 445 (vst).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{W}$

berechnet: C: 33.04%, H: 6.47%, N: 0.00%.

gefunden: C: 32.75%, H: 6.23%, N: 0.63%.

Der gefundene Stickstoffgehalt lässt sich durch die Probenvorbereitung in einer mit Stickstoff gefluteten Glovebox begründen.

EI-MS: berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{W}$: 377.0949 m/z , gefunden: 377.0926 m/z .

TGA: ($T_{\text{S}} = 25$ °C, $T_{\text{E}} = 300$ °C, 2 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 109.2 °C, T_{MA} : 148.3, 159.2 °C, Gesamtmasseabbau: 70.9%.

SDTA: $T_{\text{D1(Onset)}}$: 111.1 °C, $T_{\text{D1(max)}}$: 113.7 °C, $T_{\text{D2(Onset)}}$: 157.3 °C, $T_{\text{D2(max)}}$: 159.7 °C.

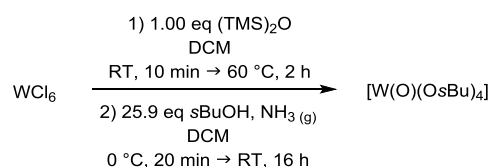
TGA: ($T_{\text{S}} = 25$ °C, $T_{\text{E}} = 300$ °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 120.0 °C, T_{MA} : 174.6 °C, Gesamtmasseabbau: 58.3%.

SDTA: $T_{\text{D1(Onset)}}$: 114.0 °C, $T_{\text{D1(max)}}$: 115.5 °C, $T_{\text{D2(Onset)}}$: 173.7 °C, $T_{\text{D2(max)}}$: 174.6 °C.

Synthese von $[\text{W}(\text{O})(\text{OsBu})_4]$ (92) ausgehend von WCl_6

Der erste Schritt erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von GIBSON.^[418]



WCl_6 (1.00 g, 2.52 mmol, 1.00 eq) wurde in 20 mL DCM vorgelegt und bei RT tropfenweise mit $(\text{TMS})_2\text{O}$ (409 mg, 2.52 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die orangefarbene Suspension wurde für 2 h auf 40 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und mit sBuOH (6.0 mL, 65.2 mmol, 25.9 eq) versetzt. Bei 0 °C wurde für 20 min gasförmiger Ammoniak in die farblose Reaktionslösung eingeleitet. Die Gaseinleitung wurde für weitere

20 min bei RT fortgesetzt. Die Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 10 mL DCM gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile des farblosen Filtrats wurden im FV abgetrennt. Das Produkt wurde im FV bei 50 °C umkondensiert und mit einer Ausbeute von 83% (1.03 g, 2.09 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.94 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 12 H, CH₂Me), 1.28 (d, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 12 H, CHMe), 1.54-1.66 (m, 8 H, CH₂Me), 4.59-4.69 (m, 4 H, CHMe).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.94 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 12 H, CH₂Me), 1.28 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12 H, CHMe), 1.52-1.66 (m, 8 H, CH₂Me), 4.59-4.67 (m, 4 H, CHMe).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 10.2 (CH₂Me), 22.3 (CHMe), 32.5 (CH₂Me), 83.9 (CHMe).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 9.9 (CH₂Me), 22.0 (CHMe), 32.0 (CH₂Me), 83.5 (CHMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2965 (m), 2927 (w), 2876 (w), 1455 (w), 1372 (m), 1328 (m), 1296 (w), 1267 (w), 1163 (m), 1119 (st), 1095 (st), 1028 (vst), 989 (vst), 963 (vst), 925 (vst), 847 (w), 830 (m), 805 (m), 789 (m), 642 (st), 600 (st), 503 (w), 461 (w).

Elementaranalyse: für C₁₆H₃₆O₅W

berechnet: C: 39.04%, H: 7.37%, N: 0.00%.

gefunden: C: 39.04%, H: 7.27%, N: 0.23%.

Der gefundene Stickstoffgehalt der Probe lässt sich durch die Probenvorbereitung in einer stickstoffgefluteten Glovebox begründen.

EI-MS: berechnet für C₁₂H₂₇O₄W: 419.1419 *m/z*, gefunden: 414.1478 *m/z*.

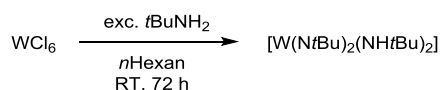
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 5 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 135.8 °C, T_{MA}: 181.8 °C, Gesamtmasseabbau: 40.9%.

SDTA: T_{D(Onset)}: 174.7 °C, T_{D(max.)}: 182.0 °C.

Synthese von [W(NtBu)₂(NHtBu)₂] (93)

Die Synthese wurde angelehnt an eine Vorschrift von NUGENT durchgeführt.^[414]



*t*BuNH₂ (21.0 g, 287 mmol, 11.4 eq) wurde in 350 mL *n*Hexan vorgelegt und bei RT portionsweise mit WCl₆ (10.0 g, 25.2 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dabei schwach gelb, während ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt wurde bei 65 °C im FV sublimativ aufgereinigt und als schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 71% (8.28 g, 17.6 mmol) erhalten.

Alternativ kann das Produkt bei -24 °C aus Toluol kristallisiert werden, jedoch liegt die Ausbeute lediglich bei 45- 51%.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.27 (s, 18 H, NCM₃), 1.45 (s, 18 H, NHCMe₃), 5.22 (s, 2 H, NHCMe₃).

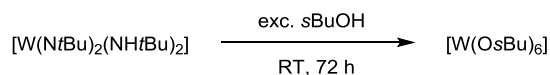
¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 33.7 (NCMe₃), 33.8 (NHCMe₃), 53.3 (NHCMe₃), 66.0 (NCMe₃).

TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 900 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 125.3 °C, T_{MA}: 195.7 °C, Gesamtmasseabbau: 95.0%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 85.3 °C, T_{M(max)}: 90.0 °C, T_{D(Onset)}: 137.3 °C, T_{D(max)}: 150.8 °C.

Synthese von [W(O*t*Bu)₆] (94)



[W(N*t*Bu)₂(NH*t*Bu)₂] (700 mg, 1.49 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und mit 15 mL *t*BuOH versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde für 72 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Der ausgefallene Feststoff wurde im FV getrocknet. Das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs mit einer Ausbeute von 77% (716 mg, 1.15 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.79 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 18 H, CH₂Me), 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 18 H, CHMe), 1.19-1.31 (m, 12 H, CH₂Me), 3.38-3.44 (m, 6 H, CHMe).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.93 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 18 H, CH₂Me), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 18 H, CHMe), 1.43-1.53 (m, 12 H, CH₂Me), 3.70-3.76 (m, 6 H, CHMe).

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 10.1 (CH₂Me), 23.2 (CHMe), 32.3 (CH₂Me), 69.0 (CHMe).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 9.9 (CH₂Me), 29.9 (CHMe), 32.1 (CH₂Me), 69.5 (CHMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2972 (w), 2878 (w), 2801 (w), 2560 (w), 2505 (w), 1613 (w), 1520 (w), 1479 (w), 1405 (w), 1379 (w), 1299 (w), 1222 (w), 937 (m), 916 (m), 835 (st), 798 (st), 725 (vst), 653 (st), 598 (m), 579 (m), 514 (w), 444 (w), 409 (w).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 2

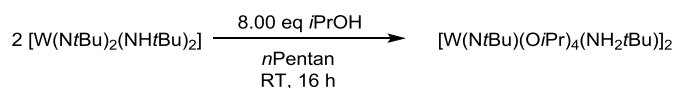
3%-Abbau: 159.6 °C, T_{MA} (1. Stufe): 185.4 °C, T_{MA} (2. Stufe): 290.6 °C,

Masseabbau (1. Stufe): 11.5% , Gesamtmasseabbau: 22.3% .

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 175.9 °C, $T_{D1(\text{max.})}$: 185.3 °C, $T_{D2(\text{Onset})}$: 269.3 °C, $T_{D2(\text{max.})}$: 290.9 °C.

Synthese von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})(\text{O}i\text{Pr})_4(\text{NH}_2t\text{Bu})_2]$ (95)

Die folgende Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von BRADLEY.^[417]



$[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ (1.00 g, 2.13 mmol, 2.00 eq) wurde in 10 mL *n*Pentan gelöst und die schwach gelbe Lösung wurde bei RT tropfenweise mit *i*PrOH (511 mg, 8.50 mmol, 8.00 eq) versetzt. Die Lösung wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im FV entfernt. Der schwach beige Feststoff wurde für mehrere Stunden bei 40 °C getrocknet und anschließend im FV bei 70 °C sublimiert. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 76% (913 mg, 0.81 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.20 (s, 18 H, NH_2CMe_3), 1.33 (s, 18 H, NCMe_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 48 H, CHMe_2), 2.22 (brs, 4 H, NH_2CMe_3), 4.99 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 8 H, CHMe_2).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Pyridin-}d_5$ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.79 (brs, 4 H, NH_2CMe_3), 1.00 (s, 18 H, NH_2CMe_3), 1.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 48 H, CHMe_2), 1.44 (s, 18 H, NCMe_3), 5.09 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 8 H, CHMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 26.0 (CHMe_2), 31.3 (NH_2CMe_3), 33.0 (NCMe_3), 76.8 (CHMe_2).

Das quartäre Kohlenstoffatom der *tert*-Butylgruppen wurde nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2962 (m), 2928 (w), 2860 (w), 1463 (w), 1369 (w), 1358 (w), 1321 (w), 1272 (m), 1220 (w), 1161 (w), 1113 (st), 1086 (m), 1011 (w), 969 (vst), 928 (m), 912 (m), 838 (st), 807 (w), 750 (w), 672 (w), 610 (m), 587 (vst), 552 (vst), 443 (m), 422 (st).

Elementaranalyse: für $C_{40}H_{96}N_4O_8W_2$

berechnet: C: 42.56%, H: 8.57%, N: 4.96%.

gefunden: C: 40.84%, H: 8.10%, N: 4.55%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{17}H_{39}N_2O_5W_2$: 719.1878 m/z , gefunden: 719.1856 m/z ,

berechnet für $C_{13}H_{30}N_1O_3W_1$: 432.1735 m/z , gefunden: 432.1729 m/z .

Schmelztemperatur: 48 °C (optisch, 5 °C / min).

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 93.8 °C, T_{MA} : 105.8, 184.9 °C, Gesamtmasseabbau: 94.6%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 49.4 °C, $T_{M(max)}$: 55.1 °C, $T_{D1(Onset)}$: 87.6 °C, $T_{D1(max)}$: 106.4 °C,

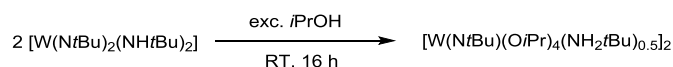
$T_{D2(Onset)}$: 151.5 °C, $T_{D2(max)}$: 184.9 °C.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 89$ °C, 2 °C / min; Isotherme: 89 °C, 60 min)

Masseabbau: 15.0%.

Synthese von $[W(NtBu)(OiPr)_2(NH_2tBu)_{0.5}]_2$ (96)

Die folgende Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von BRADLEY.^[417]



$[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (500 mg, 1.06 mmol, 1.00 eq) wurde in 30 mL *i*PrOH aufgenommen. Die farblose Reaktionslösung wurde für 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt, wodurch ein farbloser Feststoff isoliert wurde. Die Ausbeute betrug 82% (347 mg, 0.44 mmol).

1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.23 (s, 9 H, NH_2CMe_3), 1.31 (s, 18 H, $NCMe_3$), 1.35 (d, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 48 H, $CHMe_2$), 2.46 (brs, 2 H, NH_2CMe_3), 4.94 (sept, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, 8 H, $CHMe_2$).

1H -NMR (C_6D_6 /Pyridin-*d*₅ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.79 (brs, 2 H, NH_2CMe_3), 1.00 (s, 9 H, NH_2CMe_3), 1.36 (d, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 48 H, $CHMe_2$), 1.44 (s, 18 H, $NCMe_3$), 5.09 (sept, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 8 H, $CHMe_2$).

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 25.9 ($CHMe_2$), 31.0 (NH_2CMe_3), 32.8 (CMe_3), 68.6 (CMe_3), 76.3 ($CHMe_2$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2965 (m), 2929 (w), 2862 (w), 1569 (w), 1464 (w), 1371 (w), 1360 (w), 1323 (w), 1273 (m), 1219 (w), 1162 (w), 1109 (vst), 1011 (w), 968 (vst), 840 (st), 774 (m), 589 (vst), 555 (m), 521 (w), 448 (m), 424 (w).

Elementaranalyse: für $C_{36}H_{85}N_3O_8W_2$

berechnet: C: 40.96%, H: 8.12%, N: 3.98%.

gefunden: C: 39.76%, H: 7.77%, N: 3.75%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{17}H_{39}N_2O_5W_2$: 719.1878 m/z , gefunden: 719.1874 m/z

berechnet für $C_{13}H_{30}N_1O_3W_1$: 432.1735 m/z , gefunden: 432.1746 m/z .

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 800$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 92.9 °C, T_{MA} : 90.4, 173.9 °C, Gesamtmasseabbau: 80.3%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 44.9 °C, $T_{M(max.)}$: 50.5 °C, $T_{D1(Onset)}$: 68.9 °C, $T_{D1(max.)}$: 77.1 °C,

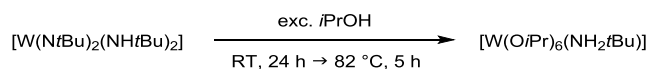
$T_{D2(Onset)}$: 148.4 °C, $T_{D2(max.)}$: 176.4 °C.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 89$ °C, 2 °C / min; Isotherme: 89 °C, 60 min)

Masseabbau: 12.1%.

Synthese von $[W(OiPr)_6(NH_2tBu)]$ (97)

Die folgende Umsetzung erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von BRADLEY.^[417]



$[W(NtBu)_2(NHtBu)_2]$ (1.00 g, 2.13 mmol, 1.00 eq) wurde bei RT mit 20 mL i PrOH versetzt und die gelbe Lösung für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der schwach beige Rückstand bei 40 °C getrocknet. Der Feststoff wurde erneut in 15 mL i PrOH gelöst und die Lösung für 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf RT wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 51% (660 mg, 1.08 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.28 (s, 9 H, NH_2CMe_3), 1.28 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 24 H, $CHMe_2$), 1.34 (d, $^3J_{HH} = 5.8$ Hz, 12 H, $CHMe_2$), 4.91 (m, 6 H, $CHMe_2$).

Die Signale der $CHMe_2$ - und der CMe_3 -Gruppen überlagern sich bei 1.28 ppm und wurden auf insgesamt 33 Wasserstoffen integriert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 24.9 ($CHMe_2$), 25.8 ($CHMe_2$), 32.3 (CMe_3), 78.3 ($CHMe_2$).

Das quartäre Kohlenstoffatom der tert-Butylgruppe wurde nicht detektiert.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2988 (w), 2965 (st), 2922 (m), 2861 (w), 1464 (m), 1372 (st), 1360 (st), 1338 (st), 1329 (m), 1276 (m), 1219 (w), 1162 (st), 1126 (st), 1106 (vst), 1023 (w), 969 (vst), 848 (vst), 769 (vst), 599 (vst), 523 (m), 446 (vst).

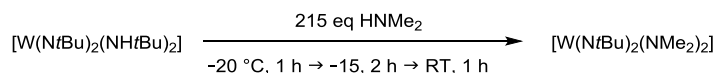
HR-EI-MS: berechnet für $C_{13}H_{30}NO_3W$: 432.1735 m/z , gefunden: 432.1737 m/z .

TGA: ($T_s = 25\text{ °C}$, $T_E = 800\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 123.2 °C , T_{MA} : 183.0 °C , Gesamtmasseabbau: 96.8%.

SDTA: $T_{M(\text{Onset})}$: 97.9 °C , $T_{M(\text{max})}$: 107.0 °C , $T_{D(\text{Onset})}$: 150.7 °C , $T_{D(\text{max})}$: 184.6 °C .

Synthese von $[W(N\text{/}i\text{Bu})_2(NMe_2)_2]$ (**98**)



$[W(N\text{/}i\text{Bu})_2(NH\text{/}i\text{Bu})_2]$ (250 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt, in flüssigem Stickstoff eingefroren und HNMe_2 (5.13 g, 114 mmol, 215 eq) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf -20 °C erwärmt, bis $[W(N\text{/}i\text{Bu})_2(NH\text{/}i\text{Bu})_2]$ in Lösung ging. Die hellgelbe Lösung wurde auf -15 °C erwärmt und für 2 h gerührt. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde auf RT gebracht, wobei überschüssiges HNMe_2 verdampfte. Im FV wurden Reste von HNMe_2 sowie entstandenes $i\text{BuNH}_2$ entfernt. Das Produkt wurde in Form einer orangefarbenen Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 93% (206 mg, 0.50 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.41$ (s, 18 H, CMe_3), 3.51 (s, 12 H, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 34.1$ (CMe_3), 53.8 (NMe_2), 66.2 (CMe_3).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2965$ (m), 2919 (m), 2896 (m), 2857 (m), 2821 (m), 2776 (m), 1450 (m), 1421 (w), 1354 (m), 1288 (m), 1240 (vst), 1212 (st), 1159 (w), 1142 (w), 1125 (w), 1054 (w), 1024 (w), 975 (st), 958 (vst), 806 (w), 780 (w), 696 (w), 636 (w), 561 (st), 476 (w).

Elementaranalyse: für $C_{12}H_{30}N_4W$

berechnet: C: 34.79%, H: 7.30%, N: 13.53%.

gefunden: C: 33.21%, H: 6.74%, N: 14.89%.

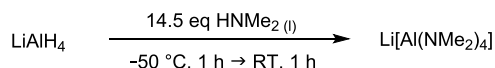
HR-EI-MS: berechnet für $C_{12}H_{30}N_4W$: 414.1979 m/z , gefunden: 414.1964 m/z .

TGA: ($T_s = 25\text{ °C}$, $T_E = 600\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 120.7 °C , T_{MA} : 185.2 °C , Gesamtmasseabbau: 97.3%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 150.3 °C , $T_{D(\text{max})}$: 186.9 °C .

Synthese von Li[Al(NMe₂)₄] (99)



LiAlH₄ (1.00 g, 26.4 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde HNMe₂ (17.3 g, 383 mmol, 14.5 eq) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei –50 °C gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war und LiAlH₄ langsam in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 1 h gerührt. Der erhaltene, farblose Feststoff wurde für 1 h bei 55 °C im FV getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 99% (5.49 g, 26.1 mmol) erhalten.

Die Synthese kann in analoger Weise mit kommerziell erhältlichen LiAlH₄ Tabletten durchgeführt werden.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.49 (s, NMe₂).

¹H-NMR (C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.80 (s, NMe₂).

¹³C-NMR (THF-*d*₈, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 42.7 (NMe₂).

¹³C-NMR (C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 42.8 (NMe₂).

⁷Li-NMR (THF-*d*₈, 155 MHz, 300 K): δ / ppm = –0.1 (s).

²⁷Al-NMR (THF-*d*₈, 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 110.1 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{–1} = 2935 (w), 2817 (m), 2770 (m), 1447 (w), 1242 (m), 1134 (st), 1058 (m), 932 (vst), 840 (m), 624 (st), 602 (vst), 412 (vst).

Elementaranalyse: für C₈H₂₄AlLiN₄

berechnet: C: 45.71%, H: 11.51%, N: 26.65%.

gefunden: C: 44.78%, H: 11.20%, N: 26.74%.

HR-EI-MS: berechnet für C₈H₂₄AlLiN₄: 210.1976 *m/z*, gefunden: 210.1966 *m/z*.

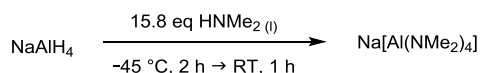
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 500 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 236.9 °C, T_{MA}: 328.5 °C, Gesamtmasseabbau: 45.1%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 247.7 °C, T_{M(max.)}: 251.7 °C, T_{D1(Onset)}: 313.2 °C, T_{D1(max.)}: 327.2 °C,

T_{D2(Onset)}: 372.7 °C, T_{D2(max.)}: 409.9 °C.

Synthese von Na[Al(NMe₂)₄] (100)



NaAlH₄ (2.24 g, 41.4 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und mithilfe von flüssigem Stickstoff wurde HNMe₂ (29.5 g, 650 mmol, 15.8 eq) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde schrittweise auf -45 °C erwärmt, wobei eine Gasentwicklung einsetzte und NaAlH₄ in Lösung ging. Nach 2 h wurde die Lösung auf RT erwärmt und der erhaltene, farblose Feststoff für 1 h im FV getrocknet. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 97% (9.09 g, 40.2 mmol) als schwach grauer Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (THF-*d*₈, 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.49 (s, NMe₂).

¹³C-NMR (THF-*d*₈, 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 42.9 (NMe₂).

²⁷Al-NMR (THF-*d*₈, 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 109.9 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2933 (w), 2859 (w), 2805 (m), 2757 (m), 1461 (w), 1447 (w), 1409 (w), 1244 (m), 1138 (st), 1059 (m), 936 (vst), 695 (w), 652 (w), 600 (vst) 410 (st).

Elementaranalyse: für C₈H₂₄AlNaN₄

berechnet: C: 42.46%, H: 10.69%, N: 24.76%.

gefunden: C: 39.03%, H: 9.65%, N: 23.11%.

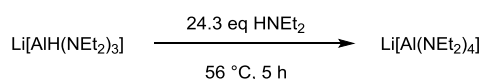
TGA: (T_S = 25 °C, T_E = 600 °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 326.0 °C, T_{MA}: 351.3 °C, Gesamtmasseabbau: 31.2%.

SDTA: T_{M(Onset)}: 222.5 °C, T_{M(max)}: 225.2 °C, T_{D1(Onset)}: 312.7 °C, T_{D1(max)}: 315.6 °C,

T_{D2(Onset)}: 353.0 °C, T_{D2(max)}: 354.1 °C.

Synthese von Li[Al(NEt₂)₄] (101)



Li[AlH(NEt₂)₃] (500 mg, 1.99 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und bei RT mit HNEt₂ (5.0 mL, 48.3 mmol, 24.3 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h auf 56 °C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Mittels IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle wurde die Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Überschüssiges HNEt₂ wurde im FV bei RT entfernt. Der farblose, ölige Rückstand wurde anschließend im FV bei 100 °C getrocknet sowie mehrmals gefriergetrocknet. Zudem wurde das Produkt in *n*Pentan, *n*Hexan und Toluol digeriert. Zuletzt wurde das Rohprodukt bei 3.4·10⁻⁷ mbar und 80 °C getrocknet, wodurch der Anteil an freiem HNEt₂ auf 6% relativ zum Li[Al(NEt₂)₄] reduziert werden konnte. Das Produkt konnte als farbloser, ölgiger Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 97% (622 mg, 1.93 mmol), nicht vollständig frei von HNEt₂, erhalten werden.

Die Berechnung des Anteils HNEt_2 erfolgte anhand des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$. Die Synthese kann auch einstufig, ohne Isolierung von $\text{Li}[\text{AlH}(\text{NEt}_2)_3]$ (**103**), ausgehend von LiAlH_4 durchgeführt werden. Nachdem das Produkt für einige Tage in einer Glovebox gelagert wurde, kam es zur sichtbaren Zersetzung.

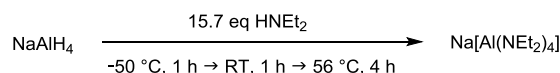
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 24 H, CH_2CH_3), 2.89 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 16 H, CH_2CH_3).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 194 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.3 (s).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 107.5 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2954 (st), 2923 (m), 2860 (m), 2835 (m), 2789 (m), 2684 (w), 1451 (w), 1366 (st), 1339 (w), 1285 (w), 1260 (w), 1173 (vst), 1143 (vst), 1096 (m), 1067 (m), 1042 (m), 1011 (vst), 936 (m), 890 (st), 866 (st), 829 (m), 781 (vst), 688 (w), 644 (m), 622 (m), 573 (st), 517 (m), 470 (m), 408 (w).

Synthese von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NEt}_2)_4]$ (**102**)



NaAlH_4 (50 mg, 0.93 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und auf -50 °C gekühlt. Langsam wurde HNEt_2 (1.5 mL, 14.6 mmol, 15.7 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren 1 h bei -50 °C, anschließend 1 h bei RT und 4 h auf 56 °C erwärmt. Mittels IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle wurde die Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Das Lösungsmittel der klaren Reaktionslösung wurde im FV entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan digeriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und der farblose Feststoff bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 96% (301 mg, 0.89 mmol) erhalten.

Nachdem das Produkt für einige Tage in einer Glovebox gelagert wurde, kam es zur sichtbaren Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 24 H, CH_2CH_3), 2.90 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 16 H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 16.7 (CH_2CH_3), 42.7 (CH_2CH_3).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 107.8 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2953 (m), 2922 (m), 2859 (m), 2792 (m), 2683 (w), 1452 (w), 1364 (m), 1339 (w), 1285 (w), 1261 (w), 1174 (st), 1097 (st), 1068 (m), 1039 (m), 1004 (vst), 928 (w), 886 (m), 870 (st), 837 (w), 789 (st), 614 (st), 470 (m), 427 (m).

Elementaranalyse: für $C_{16}H_{40}AlNaN_4$

berechnet: C: 56.77%, H: 11.91%, N: 16.55%.

gefunden: C: 54.18%, H: 11.60%, N: 15.39%.

HR-EI-MS: berechnet für $C_{16}H_{40}AlN_4$: 315.3068 m/z , gefunden: 315.3057 m/z .

Schmelztemperatur: 162 °C (optisch, 5 °C / min).

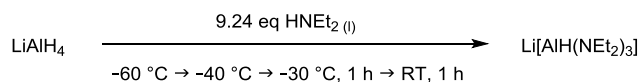
TGA: ($T_s = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 185.9 °C, T_{MA} : 205.7, 265.2 °C, Gesamtmasseabbau: 60.0%.

SDTA: $T_{M(Onset)}$: 160.2 °C, $T_{M(max.)}$: 165.5 °C, $T_{D1(Onset)}$: 200.9 °C, $T_{D1(max.)}$: 209.0 °C,

$T_{D2(Onset)}$: 223.4 °C, $T_{D2(max.)}$: 257.4 °C.

Synthese von $Li[AlH(NEt_2)_3]$ (103)



$LiAlH_4$ (600 mg, 15.8 mmol, 1.00 eq) wurde vorgelegt und auf -60 °C gekühlt. Auf -30 °C gekühltes $HNEt_2$ (15.0 mL, 146 mmol, 9.24 eq) wurde langsam zugegeben und eingefroren ($Smp = -50$ °C). Bei -40 °C verflüssigte sich $HNEt_2$, $LiAlH_4$ ging in Lösung und es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -30 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im FV entfernt und das erhaltene Produkt für 1 h bei 60 °C getrocknet. Die isolierte Ausbeute des farblosen Feststoffs betrug 89% (3.55 g, 14.1 mmol).

1H -NMR (THF- d_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.96 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 18 H, CH_2CH_3), 2.90 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 12 H, CH_2CH_3).

Das aluminiumgebundene Wasserstoffatom wurde nicht detektiert.

^{13}C -NMR (THF- d_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 16.2 (CH_2CH_3), 42.3 (CH_2CH_3).

7Li -NMR (THF- d_6 , 155 MHz, 300 K): δ / ppm = -0.2 (s).

$^{27}Al\{^1H\}$ -NMR (THF- d_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 118.0 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (m), 2928 (w), 2883 (w), 2840 (w), 1647 (brs), 1445 (w), 1366 (m), 1343 (w), 1181 (m), 1148 (vst), 1105 (w), 1045 (w), 1005 (st), 896 (m), 872 (st), 789 (st), 698 (vst), 634 (m), 584 (w), 499 (m), 467 (m).

Elementaranalyse: für $C_{12}H_{31}AlLiN_3$

berechnet: C: 57.35%, H: 12.43%, N: 16.72%.

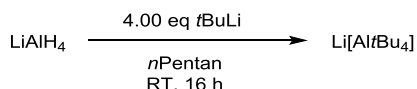
gefunden: C: 56.49%, H: 11.89%, N: 16.67%.

TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 700\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 200.8 °C , T_{MA} : 228.1 °C , Gesamtmasseabbau: 71.7%.

SDTA: $T_{D(\text{Onset})}$: 219.6 °C , $T_{D(\text{max.})}$: 228.4 °C .

Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (105)



LiAlH_4 (150 mg, 3.95 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Pentan vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von *t*BuLi in *n*Hexan (8.6 mL, 1.83 M, 15.8 mmol, 4.00 eq) versetzt. Dabei konnte beobachtet werden, dass das eingesetzte LiAlH_4 in Lösung ging, während ein farbloser Feststoff ausfiel. Die farblose Suspension wurde für 16 h bei RT gerührt. Das emulsionsartige Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Filterkuchen mit 5 mL *n*Pentan gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 80% (824 mg, 3.14 mmol) erhalten werden.

*Alternativ kann das Produkt durch Dekantieren und anschließendes Eindampfen isoliert werden. Die Synthese kann auch in *n*Hexan oder *n*Decan durchgeführt werden.*

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 1.10$ (s, CMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 0.91$ (sext, $^3J_{\text{HAl}} = 4.0\text{ Hz}$, CMe_3).

$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ -NMR (THF- d_8 , 500 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 0.91$ (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 33.3$ (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 19.5$ (sext, $^1J_{\text{CAI}} = 76\text{ Hz}$, CMe_3), 35.1 (brs, CMe_3).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 117 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -0.48$ (s).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 143.9$ (m, $^3J_{\text{AlH}} = 4.0\text{ Hz}$).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = 143.9$ (s).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2955$ (m), 2933 (m), 2864 (m), 2814 (vst), 1496 (w), 1467 (m), 1382 (m), 1259 (w), 1170 (w), 1005 (w), 916 (m), 805 (st), 784 (vstbr), 557 (w), 523 (st), 439 (st).

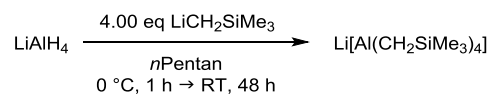
TGA: ($T_S = 25\text{ °C}$, $T_E = 900\text{ °C}$, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 112.0 °C , T_{MA} : 128.2 , 188.8 °C , Gesamtmasseabbau: 84.3%.

SDTA: $T_{D1(\text{Onset})}$: 119.4 °C , $T_{D1(\text{max.})}$: 188.2 °C , $T_{D2(\text{Onset})}$: 296.7 °C , $T_{D2(\text{max.})}$: 345.0 °C .

Bei der TGA/SDTA-Messung kam es zu einer explosiven Zersetzung der Probe.

Synthese von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (106)



LiAlH_4 (100 mg, 2.64 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Pentan suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Bei RT wurde eine Lösung von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (992 mg, 10.5 mmol, 4.00 eq) in 15 mL *n*Pentan zugetropft. Das farblose Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C, anschließend 48 h bei RT gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 39% (399 mg, 1.04 mmol) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -2.04 (s, 8 H, CH_2SiMe_3), 0.18 (s, 36 H, CH_2SiMe_3).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = -2.22 (s, 8 H, CH_2SiMe_3), 0.21 (s, 36 H, CH_2SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -4.6 (s, CH_2SiMe_3), 3.6 (s, CH_2SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = -7.0 (s, CH_2SiMe_3), 6.0 (s, CH_2SiMe_3).

$^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.3 (s).

$^7\text{Li-NMR}$ (THF- d_8 , 117 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.3 (s).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 150.7 (sept, $^2J_{\text{AlH}} = 9.0$ Hz).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 150.4 (sept, $^2J_{\text{AlH}} = 9.1$ Hz).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 150.6 (s).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 150.4 (s).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 99 MHz, 300 K): δ / ppm = -3.9 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2945 (m), 2890 (w), 2815 (w), 2787 (w), 1430 (w), 1241 (st), 1046 (w), 935 (w), 851 (vst), 811 (vst), 714 (vst), 668 (st), 603 (w), 454 (st).

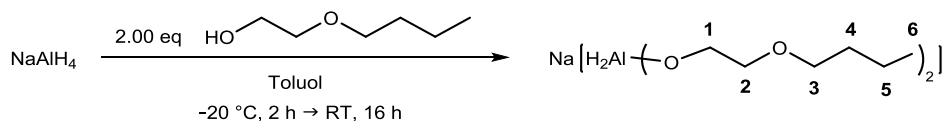
Elementaranalyse: für $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{AlLiSi}_4$

berechnet: C: 50.20%, H: 11.59%, N: 0.00%.

gefunden: C: 49.53%, H: 10.93%, N: 0.25%.

Der gefundene Stickstoffgehalt lässt sich durch die Probenvorbereitung in einer mit Stickstoff gefluteten Glovebox begründen.

Synthese von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (107)



NaAlH_4 (500 mg, 9.26 mmol, 1.00 eq) wurde in 30 mL Toluol suspendiert und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 2-Butoxyethanol (2.4 mL, 18.5 mmol, 2.00 eq) tropfenweise versetzt. Es war eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und für 16 h bei RT gerührt. Die trübe Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt und das zurückgebliebene Öl bei $4 \cdot 10^{-7}$ mbar getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Öl mit einer isolierten Ausbeute von 85% (2.25 g, 7.87 mmol) erhalten.

Alternativ kann die Synthese auch in Kohlenwasserstoffen wie nPentan, nHexan oder nDecan durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, **6**), 1.31-1.43 (m, 4 H, **4/5**), 1.54-1.64 (m, 4 H, **4/5**), 3.44-3.49 (m, 8 H, **2+3**), 3.76-3.80 (m, 4 H, **1**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 14.2 (**6**), 20.0 (**4/5**), 32.5 (**4/5**), 61.6 (**1**), 71.3 (**2/3**), 75.1 (**2/3**).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 98.2 (t, $^1J_{\text{AlH}} = 170.2$ Hz).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 98.1 (s).

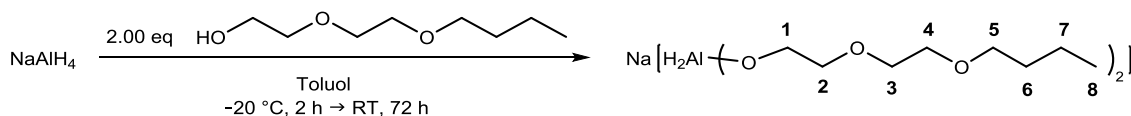
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (m), 2932 (m), 2862 (st), 2722 (w), 1776 (w), 1706 (w), 1459 (w), 1381 (w), 1361 (w), 1248 (w), 1118 (st), 1079 (vst), 1034 (m), 1016 (m), 983 (m), 914 (m), 857 (w), 760 (st), 737 (st), 674 (vst), 600 (m), 559 (m).

Elementaranalyse: für $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AlNaO}_4$

berechnet: C: 50.34%, H: 9.86%, N: 0.00%.

gefunden: C: 50.22%, H: 9.66%, N: 3.58%.

Der Stickstoffwert lässt sich auf die Probenvorbereitung zurückführen.

Synthese von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (108)


NaAlH_4 (500 mg, 9.26 mmol, 1.00 eq) wurde in 30 mL Toluol vorgelegt. Bei -20 °C wurde 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (3.2 mL, 18.5 mmol, 2.00 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei -20 °C gerührt, wobei eine moderate Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für 72 h gerührt. Die leicht trübe Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im FV entfernt und das zurückgebliebene Öl bei $4 \cdot 10^{-7}$ mbar getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls mit einer Ausbeute von 89% (3.08 g, 8.24 mmol) erhalten.

Alternativ kann die Synthese auch in Kohlenwasserstoffen wie *n*Pentan, *n*Hexan oder *n*Decan durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H, 8), 1.28-1.41 (m, 4 H, 6/7), 1.52-1.61 (m, 4 H, 6/7), 3.37-3.45 (m, 8 H, 4+5), 3.54-3.59 (m, 8 H, 2+3), 4.07-4.10 (m, 4 H, 1).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, 8), 1.31-1.43 (m, 2 H, 6/7), 1.53-1.63 (m, 2 H, 6/7), 3.46-3.53 (m, 4 H, 4+5), 3.56-3.62 (m, 4 H, 2+3), 3.76-3.80 (m, 2 H, 1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 14.1 (8), 19.6 (6/7), 31.9 (6/7), 61.4 (1), 69.9 (2/3), 71.2 (2/3), 71.7 (4/5), 75.1 (4/5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 14.2 (8), 20.0 (6/7), 32.4 (6/7), 61.5 (1), 70.3 (2/3), 70.5 (2/3), 71.7 (4/5), 75.5 (4/5).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 98.6 (t, $^1J_{\text{AlH}} = 170.2$ Hz).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 98.7 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2930 (m), 2863 (st), 2721 (w), 1770 (w), 1657 (w), 1459 (w), 1376 (w), 1350 (w), 1249 (w), 1101 (vst), 1079 (vst), 980 (w), 938 (st), 919 (st), 760 (vst), 687 (vst), 560 (m).

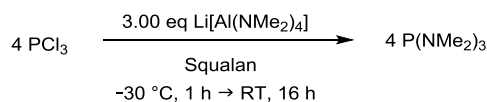
Elementaranalyse: für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{AlNaO}_6$

berechnet: C: 51.33%, H: 9.69%, N: 0.00%.

gefunden: C: 51.04%, H: 9.45%, N: 2.25%.

Der hohe Stickstoffwert lässt sich auf die Probenvorbereitung zurückführen.

Umsetzung von mit PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (**99**)



Eine Suspension von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (200 mg, 0.95 mmol, 3.00 eq) in 8 mL Squalan wurde auf 0 °C gekühlt und mit PCl_3 (174 mg, 1.27 mmol, 4.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei dieser Temperatur gehalten, anschließend auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Nach Abtrennen des schwach grauen, ausgefallenen Feststoffs wurde das Produkt aus dem Filtrat kondensiert und mit einer Ausbeute von 73% (151 mg, 0.93 mmol) erhalten.

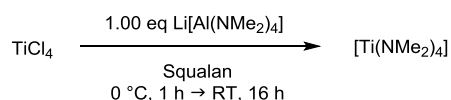
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.45 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 42.9 ($^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, NMe_2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 123.1.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$.

Umsetzung von TiCl_4 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (**99**)



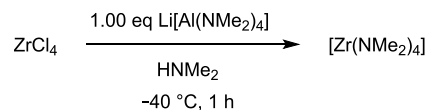
$\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (111 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq) wurde in 5 mL Squalan vorgelegt. Bei 0 °C wurde TiCl_4 (100 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben. Das dunkelgelbe Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und für weitere 16 h gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 69% (82 mg, 0.37 mmol) in Form einer gelbbraunen Flüssigkeit kondensiert.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 3.11 (s, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 43.9 (NMe_2).

Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$.

Umsetzung von $ZrCl_4$ mit $Li[Al(NMe_2)_4]$ (99)



$Li[Al(NMe_2)_4]$ (204 mg, 0.97 mmol, 1.00 eq) wurde in flüssigem $HNMe_2$ (~ 5 g) vorgelegt und langsam auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. $ZrCl_4$ (226 mg, 0.97 mmol, 1.00 eq) wurde portionsweise zugegeben, wobei ein Farbwechsel von farblos nach schwach gelb beobachtet werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im FV von überschüssigem Amin befreit. Der schwach gelbe Rückstand wurde auf RT erwärmt und das Produkt im FV bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Rückstand sublimiert. $[Zr(NMe_2)_4]$ wurde mit einer Ausbeute von 81% (210 mg, 0.79 mmol) in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Die Reaktion kann auch ausgehend von $LiAlH_4$ bzw. $NaAlH_4$, welches in $HNMe_2$ in situ umgesetzt wird, oder ausgehend von zuvor isoliertem $Na[Al(NMe_2)_4]$ durchgeführt werden.

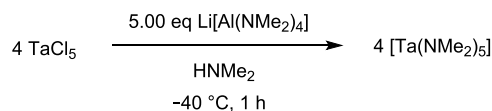
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.97 (s, NMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 41.6 (NMe_2).

Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von $[Zr(NMe_2)_4]$.

HR-EI-MS: berechnet für $C_8H_{24}N_4Zr$: 266.1048 m/z , gefunden: 266.1050 m/z .

Umsetzung von $TaCl_5$ mit $Li[Al(NMe_2)_4]$ (99)



$Li[Al(NMe_2)_4]$ (222 mg, 1.06 mmol, 5.00 eq) wurde in flüssigem $HNMe_2$ (~ 5 g) vorgelegt und langsam auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. $TaCl_5$ (303 mg, 0.85 mmol, 4.00 eq) wurde portionsweise zugegeben, wobei ein Farbwechsel von farblos nach orange beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Gemisch wurde bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im FV von überschüssigem Amin befreit. Der Rückstand wurde auf RT gebracht und das Produkt bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im FV heraus sublimiert. $[Ta(NMe_2)_5]$ wurde in Form orangefarbener Kristalle mit einer Ausbeute von 77% (261 mg, 0.65 mmol) erhalten.

Die Reaktion kann auch ausgehend von LiAlH_4 bzw. NaAlH_4 , welches in HNMe_2 in situ umgesetzt wird, oder ausgehend von $\text{Na}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ durchgeführt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 3.26 (s, NMe_2).

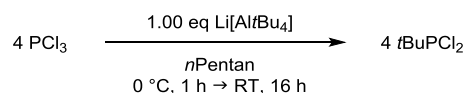
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 43.1 (NMe_2).

Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von $[\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5]$.

HR-EI-MS: berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ta}$: 357.1481 m/z , gefunden: 357.1497 m/z .

Der Molekülionenpeak wurde aufgrund von Fragmentierung nicht detektiert.

Umsetzung von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (105) im Verhältnis 4:1



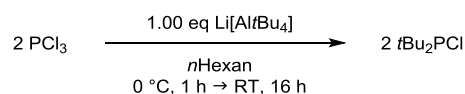
PCl_3 (746 mg, 5.43 mmol, 4.00 eq) wurde in 15 mL n Pentan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (356 mg, 1.36 mmol, 1.00 eq) in 20 mL n Pentan wurde tropfenweise zugegeben, wobei das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0°C und für 16 h bei RT gerührt und anschließend mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

Die Synthese kann alternativ in Toluol, n Hexan oder n Decan durchgeführt werden, wobei das Produkt nicht aus allen Lösungsmitteln isoliert, sondern weiter umgesetzt wurde. Die fraktionierte Destillation von tBuPCl_2 aus Toluol lieferte eine Ausbeute von 84%.

$^{31}\text{P-NMR}$ (n Pentan, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 197.2.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von tBuPCl_2 sowie mit Literaturdaten.^[638]

Umsetzung von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{tBu})_4]$ (105) im Verhältnis 2:1

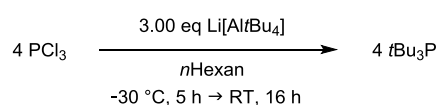


Li[Al*t*Bu₄] (75 mg, 0.29 mmol, 2.00 eq) wurde in 8 mL *n*Hexan vorgelegt, bei 0 °C mit PCl₃ (80 mg, 0.58 mmol, 4.00 eq) versetzt und für 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Die schwach gelbe Suspension wurde über filtriert und das Filtrat mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P-NMR (*n*Hexan, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 144.9.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von *t*Bu₂PCl sowie mit Literaturdaten.^[489]

Umsetzung von PCl₃ mit Li[Al*t*Bu₄] (105) im Verhältnis 4:3

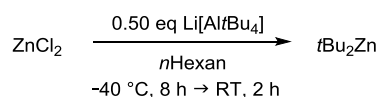


Li[Al*t*Bu₄] (75 mg, 0.29 mmol, 3.00 eq) wurde in 8 mL *n*Hexan vorgelegt, auf –30 °C gekühlt und tropfenweise mit PCl₃ (53 mg, 0.39 mmol, 4.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei –30 °C gerührt, auf RT erwärmt und umgehend filtriert. Das Filtrat wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P-NMR (Toluol, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 58.0.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten aus der Literatur.^[491]

Umsetzung von ZnCl₂ mit Li[Al*t*Bu₄] (105) im Verhältnis von 2:1

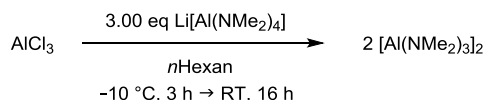


ZnCl₂ (100 mg, 0.73 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan vorgelegt und auf –40 °C gekühlt. Eine Lösung von Li[Al*t*Bu₄] (96 mg, 0.37 mmol, 0.50 eq) in 10 mL *n*Hexan wurde tropfenweise zugegeben. Die gräuliche Suspension wurde für 8 h bei –40 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde filtriert, auf –10 °C gekühlt und vom Lösungsmittel befreit. Zn*t*Bu₂ wurde nach mehrmaligem Gefriertrocknen als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 30% (40 mg, 0.22 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 0.85 (s, CMe_3).

Weder im $^7\text{Li-NMR}$ - noch im $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum wurde ein Signal detektiert, was die vollständige Umsetzung zu $t\text{Bu}_2\text{Zn}$ anzeigte.

Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (**99**)



AlCl_3 (50 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL n Hexan vorgelegt, auf -10 °C gekühlt und mit einer Lösung von $\text{Li}[\text{Al}(\text{NMe}_2)_4]$ (240 mg, 1.14 mmol, 3.00 eq) in 20 mL n Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei -10 °C und 16 h bei RT gerührt. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingedampft. Das Produkt wurde bei 80 °C im FV sublimiert und mit einer Ausbeute von 82% (198 mg, 0.62 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 2.55 (s, 12 H, $\mu\text{-NMe}_2$), 2.56 (s, 24 H, NMe_2).

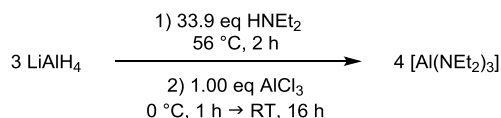
Die Identifizierung erfolgte über den Vergleich NMR-spektroskopischer Daten mit einer Probe von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$, welches über die LiNMe_2 -Route synthetisiert wurde.

TGA: ($T_S = 25$ °C, $T_E = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 111.7 °C, T_{MA} : 178.0 °C, Gesamtmasseabbau: 83.5%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 86.8 °C, $T_{\text{M(max.)}}$: 89.7 °C, $T_{\text{D(Onset)}}$: 136.6 °C, $T_{\text{D(max.)}}$: 178.0 °C.

Umsetzung von LiAlH_4 mit HNEt_2 und AlCl_3



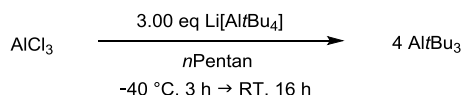
LiAlH_4 (50 mg, 1.32 mmol, 3.00 eq) wurde vorgelegt und HNEt_2 (1.09 g, 14.9 mmol, 33.9 eq) wurde zugegeben. Das suspensionsartige Reaktionsgemisch wurde für 2 h zum Sieden erhitzt, auf 0 °C gekühlt und mit AlCl_3 (59 mg, 0.440 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und 16 h bei RT gerührt, bevor 10 mL n Hexan zugegeben wurden. Die Suspension wurde filtriert und das farblose Filtrat eingedampft, wodurch das Produkt in Form eines farblosen Öls erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 90% (386 mg, 1.58 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 18 H, CH_2CH_3), 3.12 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 12.7 (CH_2CH_3), 39.9 (CH_2CH_3).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 130 MHz, 300 K): δ / ppm = 117.8.

Umsetzung von AlCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (105)



AlCl_3 (70 mg, 0.53 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Pentan vorgelegt, auf -40 °C gekühlt und mit einer Lösung von $\text{Li}[\text{Al}t\text{Bu}_4]$ (417 mg, 1.59 mmol, 3.00 eq) in 20 mL *n*Pentan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei -40 °C und 16 h bei RT gerührt. Die schwach graue Suspension wurde bei 0 °C filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde bei -10 °C entfernt. Das Produkt konnte in Form farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 82% (345 mg, 1.74 mmol) erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.18 (s, CMe_3).

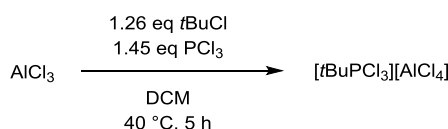
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 32.0 (CMe_3).

Das quartäre Kohlenstoffatom wurde im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert.

Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten durch Entfernen des Lösungsmittels im FV bei -10 °C erhalten werden.

Synthese von $[t\text{BuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (111)

Die Synthese erfolgte angelehnt an eine von SCHORN entwickelte Vorschrift.^[572]



*t*BuCl (5.81 g, 62.8 mmol, 1.26 eq) und PCl_3 (9.93 g, 72.3 mmol, 1.45 eq) wurden in 120 mL DCM vorgelegt und portionsweise mit AlCl_3 (6.66 g, 49.9 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h auf 40 °C erhitzt. Das Produkt wurde bei -24 °C aus der Lösung kristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert der farblose Feststoff im FV getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 52% (9.51 g, 26.2 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.76 (d, $^3J_{\text{PH}} = 35.5$ Hz, CMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 23.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, CMe_3), 35.6 (s, CMe_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 138.4 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2987 (w), 1462 (m), 1375 (m), 1170 (m), 1012 (m), 941 (w), 784 (w), 633 (vst), 528 (w), 474 (vst).

Elementaranalyse: für $\text{C}_4\text{H}_9\text{AlCl}_7\text{P}$

berechnet: C: 13.23%, H: 2.50%, N: 0.00%.

gefunden: C: 13.25%, H: 2.52%, N: 0.28%.

Der Stickstoffwert lässt sich auf die Probenvorbereitung zurückführen.

HR-EI-MS: berechnet für Al_2Cl_5 : 230.8044 m/z , gefunden: 230.8049 m/z .

berechnet für PCl_2 : 100.9115 m/z , gefunden: 100.9127 m/z .

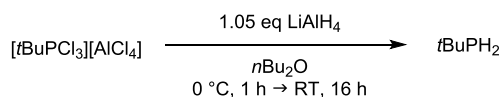
TGA: ($T_{\text{S}} = 25$ °C, $T_{\text{E}} = 900$ °C, 10 °C / min), Stufen: 1

3%-Abbau: 109.5 °C, T_{MA} : 125.9, 137.0, 168.2, 261.9 °C, Gesamtmasseabbau: 97.3%.

SDTA: $T_{\text{M(Onset)}}$: 57.4 °C, $T_{\text{M(max.)}}$: 59.7 °C, $T_{\text{D1(Onset)}}$: 110.8 °C, $T_{\text{D1(max.)}}$: 126.5 °C,

$T_{\text{D2(Onset)}}$: 131.5 °C, $T_{\text{D2(max.)}}$: 137.2 °C.

Umsetzung von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (111) mit LiAlH_4



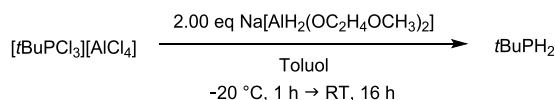
LiAlH_4 (149 mg, 3.92 mmol, 1.05 eq) wurde in 10 mL $n\text{Bu}_2\text{O}$ aufgenommen und bei 0 °C portionsweise mit $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (1.02 g, 3.73 mmol, 1.00 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 0 °C und anschließend 16 h bei RT gerührt. Die schwach gelbe Suspension wurde filtriert und das Filtrat mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}$ ($n\text{Bu}_2\text{O}$, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = -79.9 (td).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($n\text{Bu}_2\text{O}$, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = -79.9 (s).

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von tBuPH_2 .

Umsetzung von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) mit Red-Al[®]

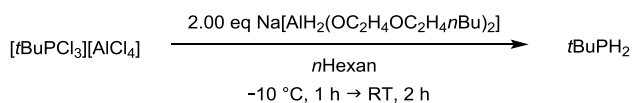


$[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (1.00 g, 2.76 mmol, 1.00 eq) wurde in 20 mL Toluol vorgelegt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine toluolische Lösung von Red-Al[®] (1.60 g, 70 w%, 5.52 mmol, 2.00 eq) wurde mit zusätzlich 5 mL Toluol verdünnt und tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde langsam erwärmt und für 16 h bei RT gerührt. Der ausgefallene, farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle untersucht.

^{31}P -NMR (Toluol, 101 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -79.7$.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von tBuPH_2 .

Umsetzung von $[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (**111**) mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OnBu})_2]$ (**108**)



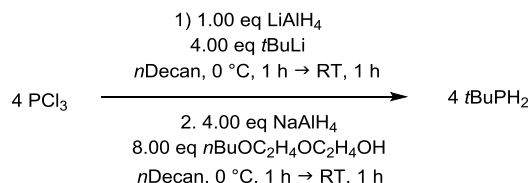
$[\text{tBuPCl}_3][\text{AlCl}_4]$ (272 mg, 0.75 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OnBu})_2]$ (560 mg, 1.50 mmol, 2.00 eq) in 13 mL *n*Hexan versetzt. Es konnte eine moderate Gasentwicklung unter Schaumbildung beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, anschließend auf RT erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Produkt wurde mit dem Lösungsmittel umkondensiert.

Die Reaktion kann in analoger Weise mit $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OnBu})_2]$ (**107**) durchgeführt werden. Zudem kann die Synthese in Toluol oder *p*-Cymol als Lösungsmittel erfolgen. Eine fraktionierte Destillation wurde nicht durchgeführt, weswegen keine isolierte Ausbeute von tBuPH_2 angegeben werden kann.

^{31}P -NMR (*n*Hexan, 101 MHz, 300 K): $\delta / \text{ppm} = -80.3$.

Die Identifizierung des Produkts erfolgte durch Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit einer Referenzprobe von tBuPH_2 .

Umsetzung von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{Al}/\text{tBu}_4]$ (105) und $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (108)



PCl_3 (1.45 g, 10.6 mmol, 4.00 eq) wurde in 15 mL *n*Decan vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von *in situ* dargestelltem $\text{Li}[\text{Al}/\text{tBu}_4]$ ausgehend von LiAlH_4 (100 mg, 2.65 mmol, 1.00 eq) und *t*BuLi (5.8 mL, 1.83 M, 10.6 mmol, 4.00 eq) in 20 mL *n*Decan wurde langsam zutropft, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt, auf 0 °C gekühlt und mit *in situ* dargestelltem $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ ausgehend von NaAlH_4 (570 mg, 10.6 mmol, 4.00 eq) und 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol (3.42 g, 21.1 mmol, 8.00 eq) in 10 mL *n*Decan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Das Produkt wurde zusammen mit *n*Decan im FV umkondensiert. Durch fraktionierte Destillation konnte das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 89% (850 mg, 9.43 mmol) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Die Reaktion kann in analoger Weise in nPentan durchgeführt werden, jedoch konnte dieses nicht durch fraktionierte Destillation vom Produkt abgetrennt werden.

Zwischenprodukt:

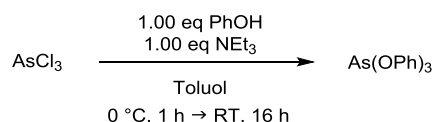
$^{31}\text{P-NMR}$ (*n*Decan, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = 197.2.

Endprodukt:

$^{31}\text{P-NMR}$ (*n*Decan, 101 MHz, 300 K): δ / ppm = -80.3.

Synthese von $\text{As}(\text{OPh})_3$ (113)

Die Synthese wurde angelehnt an eine literaturbekannte Synthese von BRILL durchgeführt.^[587]



PhOH (2.50 g, 26.6 mmol, 1.00 eq) wurde in 15 mL Toluol vorgelegt und mit AsCl_3 (4.82 g, 26.6 mmol, 1.00 eq) versetzt. Bei 0 °C wurde NEt_3 (2.69 g, 26.6 mmol, 1.00 eq) tropfenweise zugegeben. Dabei konnte eine heftige Rauchentwicklung und das Ausfallen eines farblosen Feststoffs beobachtet werden. Die farblose Suspension wurde für 1 h bei 0 °C und für 16 h

bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats im FV entfernt. Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 88% (8.29 g, 23.4 mmol) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 6.81-6.86 (m, 3 H, *p*-Ph), 6.99-7.07 (m, 12 H, *o*-/*m*-Ph).

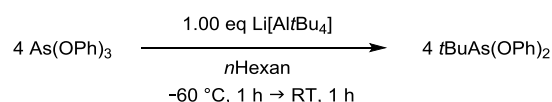
Elementaranalyse: für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsO}_3$

berechnet: C: 61.03%, H: 4.27%, N: 0.00%.

gefunden: C: 60.34%, H: 4.56%, N: 0.97%.

Der Stickstoffwert lässt sich auf die Probenvorbereitung zurückführen.

Synthese von $t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (**114**)

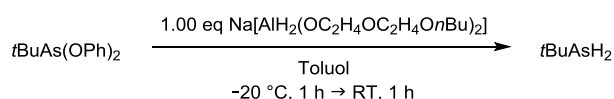


$\text{As}(\text{OPh})_3$ (200 mg, 0.57 mmol, 4.00 eq) wurde in 10 mL *n*Hexan vorgelegt und auf -60 °C gekühlt. Eine Lösung von $\text{Li[Al}t\text{Bu}_4]$ (37 mg, 0.14 mmol, 1.00 eq) in 5 mL *n*Hexan wurde auf -30 °C vorgekühlt und tropfenweise zugegeben, wobei ein Farbwechsel von farblos nach orangefarben beobachtet wurde. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde bei -60 °C gehalten wurde und ein dunkelroter Feststoff ausfiel, wurde die Suspension auf RT erwärmt. Das Produkt wurde zunächst mit dem Lösungsmittel im FV bei 45 °C umkondensiert, anschließend im FV vom Lösungsmittel befreit und mit einer Ausbeute von 19% (34 mg, 0.11 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.20 (s, 9 H, CMe_3), 6.65-6.68 (m, 6 H, *m/p*-Ph), 6.99-7.06 (m, 4 H, *o*-Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 31.5 (CMe_3), 41.9 (CMe_3), 121.1 (*m*-Ph), 123.8 (*p*-Ph), 130.0 (*o*-Ph), 154.3 (*i*-Ph).

Umsetzung von $t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (**114**) mit $\text{Na[AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OnBu})_2]$ (**108**)



$t\text{BuAs}(\text{OPh})_2$ (431 mg, 1.35 mmol, 1.00 eq) wurde in 10 mL Toluol vorgelegt und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Eine Lösung von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}n\text{Bu})_2]$ (507 mg, 1.35 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol wurde tropfenweise zugegeben. Die farblose Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wurde mit dem Zielprodukt abkondensiert. Das Kondensat wurde zur Hälfte eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Ausbeute von $t\text{BuAsH}_2$ wurde anhand des Integralverhältnisses auf 71% berechnet. Eine fraktionierte Destillation wurde nicht durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 300 K): δ / ppm = 1.22 (s, 9 H, CMe_3), 2.67 (s, 2 H, AsH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 300 K): δ / ppm = 33.9 (CMe_3).

Das quartäre Kohlenstoffatom wurde auch bei $^{13}\text{C-1k}$ -Messungen nicht detektiert.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Spur, H.-W. Zoch, *Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten*, Hanser Verlag, München, 2. Auflage, **2015**.
- [2] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 1–103.
- [3] B. Schultrich, *Dünnschichttechnologien - Methoden und Verfahren*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2016**, 28. 14–61.
- [4] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter deGruyter Verlag, Berlin, New York, 101. Auflage, **1995**.
- [5] F. Wöhler, L. Uslar, *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *94*, 255–256.
- [6] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Am. Chem. Soc., Trans.* **1890**, *57*, 749–753.
- [7] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1997**, *1*, 1–42.
- [8] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, *Vakuum in der Praxis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1994**, *4*, 259–265.
- [9] M. L. Green, R. A. Levy, R. G. Nuzzo, E. Coleman, *Thin Solid Films* **1984**, *114*, 367–377.
- [10] S. E. Alexandrov, M. L. Hitchman, *CVD of Compound Semiconductors - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Processes*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 494–534.
- [11] S. J. C. Irvine, D. Lamb, *CVD of Compound Semiconductors - Photo-assisted CVD*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 477–493.
- [12] P. Heger, *Dissertation*, Technische Universität Chemnitz **2003**.
- [13] S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- [14] M. Ritala, J. Niinistö, *CVD of Compound Semiconductors - Atomic Layer Deposition*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 158–206.
- [15] S. E. Koponen, P. G. Gordon, S. T. Barry, *Polyhedron* **2016**, *108*, 59–66.
- [16] A. M. Schwartzberg, D. Olynick, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5778–5784.
- [17] S. P. Krumdieck, *CVD of Compound Semiconductors - CVD Reactors and Delivery System Technology*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 37–92.
- [18] M. A. Malik, M. Afzaal, P. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4417–4446.
- [19] M. A. Malik, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors - Basic Chemistry of CVD and ALD Precursors*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 207–271.
- [20] A. Devi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3332–3384.
- [21] Persönliche Mitteilung von Dr. Manuel Kapitein, Marburg **2018**.
- [22] Y. Takahashi, N. Onoyama, Y. Ishikawa, S. Motojima, K. Sugiyama, *Chem. Lett.* **1978**, *5*, 525–528.
- [23] T. L. Chu, *Solar Cells* **1988**, *23*, 31–48.
- [24] Y. Zhang, J. R. G. Evans, S. Yang, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 328–337.
- [25] B. A. Andersson, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2000**, *8*, 61–76.
- [26] C. A. Larsen, C. H. Chen, M. Kitamura, G. B. Stringfellow, D. W. Brown, A. J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 1531–1533.
- [27] M. Ozeki, *Mater. Science Reports* **1992**, *8*, 97–146.

-
- [28] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, *CVD of Compound Semiconductors - Chemical Vapour Deposition of Metal Oxides for Microelectronic Applications*, Royal Society of Chemistry, London, **2009**, 357–412.
- [29] K. Black, P. R. Chalker, A. C. Jones, P. J. King, J. L. Roberts, P. N. Heys, *Chem. Vap. Deposition* **2010**, *16*, 106–111.
- [30] R. U. Kirss, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 609–617.
- [31] H. J. Kim, S. Y. Kwon, S. Yim, H. Na, B. Kee, E. Yoon, J. Kim, S. H. Park, H. Jeon, S. Kim, J. H. Seo, K. Park, M. S. Seon, C. Sone, O. H. Nam, Y. Park, *Curr. Appl. Phys.* **2003**, *3*, 351–354.
- [32] D. A. Neumayer, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 9–25.
- [33] F. Maury, F. Ossola, *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 82–89.
- [34] D. K. Gaskill, N. Bottka, M. C. Lin, *J. Cryst. Growth* **1986**, *77*, 418–423.
- [35] R. A. Fischer, H. Parala, *CVD of Compound Semiconductors - Metal-organic Chemical Vapour Deposition of Refractory Transition Metal Nitrides*, Royal Society of Chemistry, London, **2009** 357–412.
- [36] N. Harmgarth, F. Zörner, P. Liebing, E. P. Burte, M. Silinskas, F. Engelhardt, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1150–1166.
- [37] M. Rusek, T. Komossa, G. Bendt, S. Schulz, *J. Cryst. Growth* **2017**, *470*, 128–134.
- [38] E. de L. Jiménez, S. Javed, D. M. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 385–388.
- [39] D. V. Baxter, M. H. Chisholm, G. J. Gama, A. L. Hector, I. P. Parkin, *Chem. Vap. Depos.* **1995**, *1*, 49–51.
- [40] A. Miehr, O. Ambacher, W. Rieger, T. Metzger, E. Born, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Depos.* **1996**, *2*, 51–55.
- [41] C. H. Winter, K. C. Jayaratne, J. W. Proscia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *327*, 103–108.
- [42] K. C. Molloy, P. A. Williams, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 560–564.
- [43] P. Marchand, C. J. Carmalt, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3202–3221.
- [44] A. A. Tedstone, E. A. Lewis, N. Savjani, X. L. Zhong, S. J. Haigh, P. O'Brien, D. J. Lewis, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3858–3862.
- [45] M. Imam, C. Höglund, J. Jensen, S. Schmidt, I. G. Ivanov, R. Hall-Wilton, J. Birch, H. Pedersen, *J. Phys. Chem.* **2016**, *120C*, 21990–21997.
- [46] E. Sterzer, A. Beyer, L. Nattermann, W. Schorn, K. Schlechter, S. Pulz, J. Sundermeyer, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2016**, *454*, 173–179.
- [47] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 404–409.
- [48] T. K. Yoo, J. S. Park, E. H. Park, *WO2005/022655A1*, **2005**.
- [49] B. Luo, S. Y. Lee, J. M. White, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 629–638.
- [50] D. K. Choi, C. Y. Lee, C. R. Lee, *J. Cryst. Growth* **2002**, *236*, 113–118.
- [51] W. Chang, J. Lin, W. Zhou, S. J. Chua, Z. C. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 4497–4499.
- [52] L. Nattermann, P. Ludewig, N. Knaub, N. W. Rosemann, T. Hepp, E. Sterzer, S. R. Jin, K. Hild, S. Chatterjee, S. J. Sweeney, W. Stolz, K. Volz, *Appl. Mater. Today* **2016**, *5*, 209–214.
- [53] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, **1995**.
- [54] H. Winkler, A. Devi, A. Manz, A. Wohlfart, W. Rogge, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol.* **2000**, *177A*, 27–35.
- [55] A. Brazeau, S. T. Barry, *Chem. Mater.* **2008**, *23*, 7287–7291.
- [56] J. McMurran, D. Dai, K. Balasubramanian, C. Steffek, J. Kouvetakis, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6638–6644.
- [57] M. Gebhard, M. Hellwig, A. Kroll, D. Rogalla, M. Winter, B. Mallick, A. Ludwig, M. Wiesing, A. D. Wieck, G. Grundmeier, A. Devi, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10220–10231.

- [58] K. B. Wiberg, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5800–5803.
- [59] F. Qi, L.-S. Sheng, S.-Q. Yu, Y.-W. Zhang, *Chin. J. Chin. Univ.* **1994**, *15*, 1228–1230.
- [60] Y. J. Jin, X. H. Tang, J. H. Teng, D. H. Zhang, *J. Cryst. Growth* **2015**, *416*, 12–16.
- [61] J. Pahle, M. Czerniak, A. Seeley, D. Baker, *J. Cryst. Growth* **2004**, *272*, 810–815.
- [62] N. Y. Li, P. R. Sharps, F. Newman, P. C. Chang, A. G. Baca, R. Kanjolia, H. Q. Hou, *Proc. Electrochem. Soc.* **2001**, 2001–2020.
- [63] Y. Takamatsu, T. Yoneyama, Y. Ishihama, *JP 1999/11217673 A*, **1999**.
- [64] S. Ruffenach, M. Moret, O. Briot, B. Gil, C. Giesen, M. Heuken, S. Rushworth, T. Leese, M. Succi, *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 2791–2794.
- [65] K. Väyrynen, K. Mizohata, J. Räisänen, D. Peeters, A. Devi, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6502–6510.
- [66] Z. Golrokhi, P. A. Marshall, S. Romani, S. Rushworth, P. R. Chalker, R. J. Potter, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *399*, 123–131.
- [67] H. Kato, S. Yamasaki, H. Okushi, *Phys. Stat. Sol.* **2005**, *202*, 2122–2128.
- [68] H. Kato, W. Futako, S. Yamasaki, H. Okushi, *Diamond and Related Mater.* **2005**, *14*, 340–343.
- [69] C. H. Chen, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, D. W. Brown, A. J. Robertson, *J. Cryst. Growth* **1986**, *77*, 11–18.
- [70] S. H. Li, N. I. Buchan, C. A. Larsen, G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **1989**, *98*, 309–316.
- [71] R. L. Sellin, I. Kaiander, D. Ouyang, T. Kettler, U. W. Pohl, D. Bimberg, N. D. Zakharov, P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 841–843.
- [72] A. Stegmüller, K. Werner, M. Reutzler, A. Beyer, P. Rosenow, U. Höfer, W. Stolz, K. Volz, M. Dörr, R. Tonner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14920–14928.
- [73] S. H. Li, C. A. Larsen, N. I. Buchan, G. B. Stringfellow, *J. Electron. Mater.* **1989**, *18*, 457–464.
- [74] E. Sterzer, B. Ringler, L. Nattermann, A. Beyer, C. von Hänisch, W. Stolz, K. Volz, *J. Cryst. Growth* **2017**, *467*, 132–136.
- [75] C. von Hänisch, K. Volz, W. Stolz, E. Sterzer, A. Beyer, D. Keiper, B. Ringler, *DE2016/10 2014 014 036 A1*, **2016**.
- [76] O. J. Scherer, W. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 69–70.
- [77] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [78] R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 105–114.
- [79] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O’Kane, J. M. Gaskell, L. M. Smith, *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12*, 83–98.
- [80] W. Cho, K.-S. An, T.-M. Chung, C. G. Kim, B.-S. So, Y.-H. You, J.-H. Hwang, D. Jung, Y. Kim, *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12*, 665–669.
- [81] B. Lee, K. J. Choi, A. Hande, M. J. Kim, R. M. Wallace, J. Kim, Y. Senzaki, D. Shenai, H. Li, M. Rousseau, J. Suydam, *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 272–276.
- [82] H.-T. Chiu, C.-N. Wang, S.-H. Chuang, *Chem. Vap. Depos.* **2000**, *6*, 223–225.
- [83] R. U. Kirss, L. Meda, *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, *12*, 155–160.
- [84] J. Yang, K. Li, J. Feng, R. G. Gordon, *J. Mater. Chem.* **2015**, *3C*, 12098–12106.

-
- [85] W. P. Pratt, S. F. Lee, P. Holody, Q. Yang, R. Loloee, J. Bass, P. A. Schroeder, *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, *126*, 406–409.
- [86] W. P. Pratt, S. Lee, Q. Yang, P. Holody, R. Loloee, P. A. Schroeder, J. Bass, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 5326–5331.
- [87] N. Koiso, Y. Yamamoto, H. Oike, T. Furukawa, K. Tada, *WO2017/104619A1*, **2017**.
- [88] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *J. Vac. Sci. Technol.* **2011**, *29A*, 050801-1–050801-26.
- [89] R. G. Gordon, B. S. Lim, *WO2004/046417A2*, **2004**.
- [90] K. Lee, T. Park, J. Lee, J. Kim, N. Kwak, S. Yeom, H. Jeon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 5396.
- [91] G. Bandoli, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, R. Seraglia, E. Tondello, A. Devi, R. A. Fischer, M. Winter, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 82–89.
- [92] T. Pugh, S. D. Cosham, J. A. Hamilton, A. J. Kingsley, A. L. Johnson, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13719–13729.
- [93] Z. Li, D. K. Lee, M. Coulter, L. N. J. Rodriguez, R. G. Gordon, *Dalton Trans.* **2008**, *19*, 2592–2597.
- [94] J. Gatineau, C. Lansalot-Matras, *WO2013/117955A1*, **2013**.
- [95] L. G. Wen, P. Roussel, O. V. Pedreira, B. Briggs, B. Groven, S. Dutta, M. I. Popovici, N. Heylen, I. Ciofi, K. Vanstreels, F. W. Osterberg, O. Hansen, D. H. Peterson, K. Opsomer, C. Detavernie, C. J. Wilson, S. van Elshocht, K. Croes, J. Bömmels, Z. Tökei, C. Adelman, *Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26119-26125.
- [96] R. G. Gordon, H. Li, T. Aaltonen, B. S. Lim, Z. Li, *Open Inorg. Chem. J.* **2008**, *2*, 11–17.
- [97] H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin, J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, 642–647.
- [98] M. Popovici, B. Groven, K. Marcoen, Q. M. Phung, S. Dutta, J. Swerts, J. Meersschant, J. A. van den Berg, A. Franquet, A. Moussa, K. Vanstreels, P. Lagrain, H. Bender, M. Jurcak, S. van Elshocht, A. Delabie, C. Adelman, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4654–4666.
- [99] K. Gregorczyk, L. Henn-Lecordier, J. Gatineau, C. Dussarrat, G. Rubloff, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2650–2656.
- [100] R. Gaur, L. Mishra, M. A. Siddiqi, B. Atakan, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33785–33805.
- [101] M. Mäkelä, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, K. Mizohata, K. Meinander, J. Räisänen, *J. Vac. Sci. Technol.* **2017**, *35A*, 01B112-1-01B112-9.
- [102] P. G. Gordon, A. Kurek, S. T. Barry, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *4*, N3188–N3197.
- [103] Z. Li, R. G. Gordon, *Chem. Vap. Depos.* **2006**, *12*, 435–441.
- [104] M. Mäkelä, T. Hatanpää, K. Mizohata, J. Räisänen, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6130–6136.
- [105] D. J. Mandia, W. Zhou, M. J. Ward, H. Joress, J. J. Sims, J. B. Giorgi, J. Albert, S. T. Barry, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 434002-434012.
- [106] K. Shima, H. Shimizu, T. Momose, Y. Shimogaki, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, *4*, 305–313.
- [107] M. Kariniemi, J. Niinistö, T. Hatanpää, M. Kemell, T. Sajavaara, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2901–2907.
- [108] B. S. Lim, A. Rahtu, J. S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958.
- [109] E. S. Beh, L. Tong, R. G. Gordon, *Organometallics* **2017**, *36*, 1453–1456.
- [110] B. S. Lim, A. Rahtu, J. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958.

- [111] H. Nöth, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *13*, 602–612.
- [112] W. Uhl, C. H. Emden, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1529–1539.
- [113] W. Uhl, C. H. Emden, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1382–1388.
- [114] W. Uhl, A. Vogelpohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 93–97.
- [115] H. Hommer, H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1187–1194.
- [116] L.-H. Jia, R.-Y. Li, Z.-M. Duan, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 144–154.
- [117] T. Hügle, M. F. Kühnel, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7444–7446.
- [118] P. G. Yot, V. Yadav, S. O. Amara, J.-P. Itié, U. B. Demirci, G. Maurin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2845–2850.
- [119] Y. S. Chua, Q. Pei, X. Ju, W. Zhou, T. J. Udovic, G. Wu, Z. Xiong, P. Chen, H. Wu, *J. Phys. Chem.* **2014**, *118C*, 11244–11251.
- [120] J. R. During, S. Chatterjee, J. M. Casper, J. D. Odom, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 1805–1811.
- [121] N. W. Mitzel, M. Hofmann, K. Angermaier, A. Schier, P. von Ragué Schleyer, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4840–4845.
- [122] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 327–329.
- [123] R. A. Fleming, *US1961/2992061*, **1961**.
- [124] H. Nöth, W. Regnet, H. Rihl, R. Standfest, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 722–733.
- [125] H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3596–3607.
- [126] H. Fußstetter, H. Nöth, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *3*, 633–641.
- [127] S. Diemer, H. Nöth, W. Storch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1765–1779.
- [128] B. Luo, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3431–3437.
- [129] W. Uhl, T. Abel, A. Hepp, S. Grimme, M. Steinmetz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *3*, 543–551.
- [130] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, B. Rezaeirad, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1014–1022.
- [131] W. Uhl, T. Abel, A. Hepp, T. Nilges, F. Rogel, E. U. Würthwein, N. Ghavtadze, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 752–759.
- [132] W. Uhl, A. Vogelpohl, J. Kösters, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 854–861.
- [133] W. Uhl, A. Vogelpohl, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 687–694.
- [134] W. Uhl, C. H. Emden, G. Geiseler, K. Harms, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2157–2167.
- [135] W. Uhl, B. Rezaeirad, M. Layh, E. Hagemeyer, E. U. Würthwein, N. Ghavtadze, I. Kuzu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12195–12198.
- [136] A. Storr, A. D. Penland, *J. Chem. Soc.* **1971**, 1237–1242.
- [137] W. Uhl, T. Abel, J. Kösters, F. Rogel, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 117–123.
- [138] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/194972?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **02.10.2017**.
- [139] <https://www.alfa.com/de/catalog/B23876/>,
zugegriffen am **02.10.2017**.
- [140] F. Klages, G. Nöber, F. Kircher, M. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* **1940**, *547*, 1–38.
- [141] L. Candish, C. M. Forsyth, D. W. Lupton, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9319–9322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9149–9152.
- [142] *CN2015/104803879A*, **2015**.

- [143] Y. Fukumoto, Y. Tamura, Y. Iyori, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3161–3167.
- [144] D. Grosse-Hagenbrock, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2017**.
- [145] P. A. S. Smith, J. M. Clegg, J. Lakritz, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1595–1599.
- [146] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=16940-66-2&interface=CASNo.&N=0&mode=partialmax&lang=de®ion=DE&focus=product>,
zugegriffen am **02.10.2017**.
- [147] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/222356?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **02.10.2017**.
- [148] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **2015**, *70b*, 421–424.
- [149] H. V. R. Dias, S. Alidori, G. G. Lobbia, G. Papini, M. Pellei, C. Santini, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9708–9714.
- [150] L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Cryst.* **1981**, *37B*, 1363–1366.
- [151] U. Grošelj, D. Bevk, R. Jakše, A. Meden, B. Stanovnik, J. Svete, *Tetrahedron* **2006**, *17*, 79–91.
- [152] T. F. van Dijkman, H. M. de Bruijn, M. A. Siegler, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *32*, 5387–5394.
- [153] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434.
- [154] F. Dirschl, H. Elisabeth, H. Nöth, R. Wilfried, *Z. Naturforsch.* **1985**, *41b*, 32–37.
- [155] P. C. Thomas, I. C. Paul, *Chem. Commun.* **1968**, 1130–1131.
- [156] H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. von Schnering, J. C. Huffman, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3881–3890.
- [157] H. V. Ly, H. M. Tuononen, M. Parvez, R. Roesler, *Chem. Commun.* **2007**, *408*, 4522–4524.
- [158] U. Engelhardt, S. S. Park, *Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 3248–3250.
- [159] M. A. Tehfe, S. Schweizer, A. C. Chany, C. Ysacco, J. L. Clément, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, J. P. Fouassier, M. Neuburger, T. Tschamber, N. Blanchard, J. Lalevée, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5054–5063.
- [160] F. A. Kunrath, O. L. Casagrande, L. Toupet, J.-F. Carpentier, *Acta Cryst.* **2005**, *61*, 521–523.
- [161] E. M. Holt, S. L. Tebben, S. L. Holt, K. J. Watson, *Acta Cryst.* **1977**, *33*, 1986–1988.
- [162] B. Wrackmeyer, K. Shahid, R. Kempe, C. Döring, W. Milius, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 398–401.
- [163] H. Fußstetter, J. C. Huffmann, H. Nöth, R. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1441.
- [164] F. Kumpfmüller, D. Nölle, H. Nöth, H. Pommerening, R. Staudigl, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 483–494.
- [165] M. Benaissa, K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3685–3687.
- [166] P. Konrad, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30b*, 681–687.
- [167] K. M. Waggoner, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Polyhedron* **1990**, *9*, 257–263.
- [168] S. V. Usacheva, G. A. Nikiforov, Y. A. Strelenko, I. I. Chervin, K. A. Lyssenko, R. G. Kostyanovsky, *Mendeleev Commun.* **2003**, *13*, 136–139.
- [169] J. W. Timberlake, J. Alender, A. W. Garner, M. L. Hodges, C. Özmeral, S. Szilagyi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2082–2089.
- [170] J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2360–2362.
- [171] J. L. Atwood, A. H. Cowley, W. E. Hunter, S. K. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 435–437.
- [172] G. Vincent, D. Karila, G. Khalil, P. Sancibrao, D. Gori, C. Kouklovsky, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9358–9365.
- [173] H. M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.* **1952**, *32*, 20.
- [174] K. Smith, M. Butters, W. E. Paget, D. Goubet, E. Fromentin, B. Nay, *Green Chem.* **1999**, *1*, 83–90.
- [175] P. Blais, J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 384–388.
- [176] J. K. Brask, T. Chivers, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5588–5592.

- [177] S. T. Barry, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3192–3201.
- [178] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253–2268.
- [179] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300.
- [180] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [181] P. J. Pallister, S. C. Buttera, S. T. Barry, *Phys. Stat. Sol.* **2015**, *212*, 1514–1518.
- [182] H. F. Han, S. F. Zhang, Z. Q. Guo, H. B. Tong, X. H. Wei, *Polyhedron* **2015**, *99*, 71–76.
- [183] D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368–2372.
- [184] R. Matusch, H.-R. Hoffmann, B. Asmussen, A. Koch, *DE2009/102009008256.A*, **2009**.
- [185] L. M. Fleury, E. E. Wilson, M. Vogt, T. J. Fan, A. G. Oliver, B. L. Ashfeld, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11803–11807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11589–11593.
- [186] J. Kotthaus, T. Steinmetzer, A. van de Locht, B. Clement, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2011**, *26*, 115–122.
- [187] D. Rudolf, E. Kaifer, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4952–4961.
- [188] Y. Koide, J. A. Francis, S. G. Bott, A. R. Barron, *Polyhedron* **1998**, *17*, 983–991.
- [189] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Dalton Trans.* **2007**, *5*, 585–594.
- [190] B. Gutschank, M. Bayram, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5495–5502.
- [191] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, S. Parsons, J. A. Yeoman, *Dalton Trans.* **2005**, *9*, 1591–1597.
- [192] J. Barker, D. R. Aris, N. C. Blacker, W. Errington, P. R. Phillips, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 138–144.
- [193] S. Dagorne, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1999**, *18*, 4619–4623.
- [194] V. C. Gibson, C. Redshaw, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1014–1017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 961–964.
- [195] W. Schorn, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2012**.
- [196] J. Sundermeyer, W. Schorn, R. Karch, *WO2012/113761A1*, **2012**.
- [197] J. Sundermeyer, W. Schorn, R. Karch, *DE2011/012515A1*, **2012**.
- [198] C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1621–1627.
- [199] S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274–289.
- [200] R. J. Baker, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3940–3943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3852–3855.
- [201] H.-F. Han, Z.-Q. Guo, S.-F. Zhang, J. Li, X.-H. Wei, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 101437–101446.
- [202] C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2839–2843.
- [203] R. F. Smith, R. R. Soelch, T. P. Feltz, M. J. Martinelli, S. M. Geer, *J. Heterocyc. Chem.* **1981**, *18*, 319–325.
- [204] G. S. Gol'din, V. G. Poddubnyi, A. A. Simonova, G. S. Shor, E. A. Rybakov, *Zh. Org. Khimii* **1969**, *5*, 1404–1410.
- [205] A. A. Aly, A. M. Nour-El-Din, *Arkinoc* **2008**, *1*, 153–194.
- [206] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Lexikon Chemie*, Thieme Verlag, 10. Auflage, **1998**.
- [207] K. Brakhage, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2011**.
- [208] R. Ustabas, U. Coruh, K. Sancak, E. Demirkan, E. M. Vázquez-López, *Acta Cryst.* **2007**, *63*, 2774–2775.
- [209] Y. E. Bakri, A. Harmaoui, E. M. Essassi, M. Saadi, L. E. Ammari, *IUCrData* **2016**, *1*, 161229.
- [210] G. Laus, V. Kahlenberg, H. Schottenberger, *Crystals* **2016**, *6*, 20.
- [211] F. E. Jernigan, N. A. Sieracki, M. T. Taylor, A. S. Jenkins, S. E. Engel, B. W. Rowe, F. A. Jove, G. P. A. Yap, E. T. Papish, G. M. Ferrence, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *46*, 360–362.

- [212] A. Pinner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 321, 1643–1655.
- [213] A. Pinner, F. Klein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 380, 1475–1487.
- [214] A. Pinner, F. Klein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 476, 1889–1897.
- [215] I. Tiritiris, W. Kantlehner, *Zeit. Naturforsch.* **2012**, 67B, 685–698.
- [216] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [217] A. D. Mohanty, C. Bae, *J. Mater. Chem.* **2014**, 2, 17314–17320.
- [218] L. Liu, Q. Li, J. Dai, H. Wang, B. Jin, R. Bai, *J. Memb. Sci.* **2014**, 453, 52–60.
- [219] B. Rathke, *Chem. Ber.* **1881**, 14, 1774–1780.
- [220] H. Lecher, F. Graf, *Chem. Ber.* **1923**, 56, 1326–1330.
- [221] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2278–2295.
- [222] G. Ottmann, H. Hooks, *J. Med. Chem.* **1966**, 9, 962–964.
- [223] H. Schumann, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2013**.
- [224] A. R. Katritzky, T.-B. Huang, M. V. Voronkov, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2246–2248.
- [225] H. Wittmann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **1999**.
- [226] R. M. Claramunt, M. Foces-Foces, F. Hernández-Cano, A. Fruchier, P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1990**, 1859–1969.
- [227] P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, M. Foces-Foces, F. Hernández-Cano, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1264–1268.
- [228] E. López-Torres, J. R. Dilworth, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 3012–3023.
- [229] R. Brehme, G. Reck, B. Schulz, R. Radeaglia, *Synthesis (Stuttg.)* **2003**, 10, 1620–1625.
- [230] S. Pulz, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg **2012**.
- [231] F. V. Cochran, A. S. Hock, R. R. Schrock, *Organometallics* **2004**, 23, 665–678.
- [232] S. Singh, H. J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1853–1860.
- [233] P. C. Kuo, J. H. Huang, C. H. Hung, G. H. Lee, S. M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 7, 1440–1444.
- [234] K. Karch, G. Portisch, F. Bechstedt, P. Pavone, D. Strauch, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1996**, 142, 967.
- [235] F. Swanson, *Natl. Bur. Stand.* **1954**, 539, 12.
- [236] L. A. Lesikar, A. F. Richards, *Polyhedron* **2010**, 29, 1411–1422.
- [237] J. Moilanen, J. Borau-Garcia, R. Roesler, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8949.
- [238] K. Gajda, B. Zarychta, K. Ejsmont, *Chemik* **2014**, 68, 363–368.
- [239] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem.* **2013**, 117, 8981–8995.
- [240] S. Liu, M.-A. Munoz-Hernandez, P. Wei, D. A. Atwood, *J. Mol. Struct.* **2000**, 550–551, 467–472.
- [241] E. Iravani, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2509–2515.
- [242] A. M. Felix, D. A. Dickie, I. S. Horne, G. Page, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4650–4662.
- [243] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7 b, 577–578.
- [244] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Symp. A Q. J. Mod. Foreign Lit.* **1991**, 2, 5149–5162.
- [245] S. I. Bakum, S. F. Kuznetsova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2012**, 57, 874–875.
- [246] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1951**, 6b, 171–172.
- [247] B. Luo, W. L. Gladfelter, *Chem. Commun.* **2000**, 51, 825–826.
- [248] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3, 4952–4961.

- [249] D. Rudolf, G. Storch, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2368–2372.
- [250] S. Singh, H. J. Ahn, A. Stasch, V. Jancik, H. W. Roesky, A. Pal, M. Biadene, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1853–1860.
- [251] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 193–197.
- [252] S. Marchant, C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Greene, H.-J. Himmel, S. Parsons, *Dalton Trans.* **2005**, *20*, 3281–3290.
- [253] W. Harrison, A. Storr, J. Trotter, *Dalton Trans.* **1972**, *14*, 1554–1555.
- [254] B. Luo, B. E. Kucera, W. L. Gladfelter, *Chem. Commun.* **2005**, *874*, 3463–3465.
- [255] P. D. Croucher, A. Drljaca, S. Papadopoulos, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, *2*, 153–154.
- [256] D. C. Swenson, F. Richard, *Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, 1213–1215.
- [257] M. V. Capparelli, P. Hodge, B. Piggott, *Chem. Commun.* **1997**, *8*, 937–938.
- [258] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, W. Ponikwar, H. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 246–251.
- [259] P. Hodge, B. Piggott, *Chem. Commun.* **1998**, *4*, 1933–1934.
- [260] S. J. Kim, N. Yang, D. H. Kim, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* **2000**, *19*, 4036–4042.
- [261] N. J. Hardman, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2474–2475.
- [262] D. J. Rose, Y. D. Chang, Q. Chen, P. B. Kettler, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3973–3979.
- [263] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Dodonov, X. J. Yang, V. A. Chudakova, A. V. Piskunov, S. Demeshko, E. V. Baranov, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9047–9056.
- [264] J. Storre, A. Klemp, H. W. Roesky, R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1997**, *16*, 3074–3076.
- [265] E. V. Suslova, N. Y. Turova, Z. A. Starikova, A. V. Kepman, *Russ. J. Coord. Chem.* **2016**, *42*, 19–26.
- [266] P. Tarte, M. J. Pottier, A. M. Pnoels, *Spectrochim. Acta* **1972**, *29A*, 1017–1027.
- [267] D. M. Makowiecki, D. A. Lynch, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1963–1969.
- [268] G. Mann, H. Olapinski, R. Ott, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 195–205.
- [269] J. Haladjian, J. Roziere, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3821–3829.
- [270] J. T. Leman, J. Braddock-Wilking, A. J. Coolong, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4324–4336.
- [271] A. L. Johnson, A. M. Willcocks, S. P. Richards, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8613–8622.
- [272] S. Hyui, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126–6128.
- [273] N. Nimitsiriwat, V. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988–9997.
- [274] L. R. Falvello, E. P. Urriolabettia, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Acta Cryst.* **1999**, *55*, 170–172.
- [275] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 106–107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 95–96.
- [276] F. Schröder, nicht veröffentlichte Ergebnisse, Philipps-Universität Marburg **2015**.
- [277] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1866**, *137*, 39–91.
- [278] O. Dimroth, *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 3905–3912.
- [279] C. Lego, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1784–1789.
- [280] D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorganics* **2017**, *5*, 1–14.
- [281] D. H. Sieh, D. J. Wilbur, C. J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 3883–3887.
- [282] R. H. Smith, C. J. Michejda, *Synthesis* **1983**, 476–477.
- [283] P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5956–5959.

- [284] R. H. Smith, B. D. Wladowski, A. F. Mehl, M. J. Cleveland, E. A. Rudrow, G. N. Chmurny, C. J. Michejda, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1036–1042.
- [285] F. E. Brinckman, H. S. Haiss, R. A. Robb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 936–942.
- [286] E. Correa-Ayala, C. Campos-Alvarado, D. Chávez, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, J. J. García, M. Flores-Álamo, V. Miranda-Soto, M. Parra-Hake, *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *466*, 510–519.
- [287] G. Kiefer, T. Riedel, P. J. Dyson, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 306–310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 302–305.
- [288] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320–5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [289] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1465–1467.
- [290] A. L. Logothetis, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 749–754.
- [291] R. Haiges, J. A. Boatz, J. M. Williams, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8990–8995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8828–8833.
- [292] R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5027–5032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4919–4924.
- [293] P. A. S. Smith, J. M. Clegg, J. Lakritz, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1595–1599.
- [294] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis* **1997**, *4*, 413–414.
- [295] P. Margaretha, S. Solar, O. E. Polansky, *Angew. Chem.* **1971**, *11*, 410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 412–413.
- [296] W. Pritzkow, D. Timm, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *4*, 178–189.
- [297] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2011**.
- [298] J. C. Brand, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 748–749.
- [299] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580–582.
- [300] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Springer Verlag, Berlin, 6. Auflage, **2008**.
- [301] H. S. Lee, S.-O. Hauber, D. Vindus, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4401–4412.
- [302] D. Kalden, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099.
- [303] J. T. Leman, A. R. Barron, J. W. Ziller, R. M. Kren, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1909–1912.
- [304] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2009**, *13*, 2326–2336.
- [305] M. L. Cole, A. J. Davies, C. Jones, P. C. Junk, A. I. McKay, A. Stasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2233–2244.
- [306] J. T. Leman, H. A. Roman, A. R. Barron, *Dalton Trans.* **1992**, *1*, 2183.
- [307] R. Litlabo, H. S. Lee, M. Niemeyer, K. W. Törnroos, R. Anwender, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6815–6825.
- [308] W. Uhl, I. Hahn, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 417–420.
- [309] J. Ashenhurst, G. Wu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2541–2547.
- [310] N. Ikpo, S. M. Barbon, M. W. Drover, L. N. Dawe, F. M. Kerton, *Organometallics* **2012**, *31*, 8145–8158.
- [311] A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199–1203.
- [312] N. Wiberg, H. J. Pracht, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1388–1391.
- [313] N. Wiberg, H. J. Pracht, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1377–1387.
- [314] N. Wiberg, K. H. Schmid, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 938–940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 953–954.
- [315] W. Wirschun, G. M. Maier, J. C. Jochims, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5755–5766.
- [316] W. Yang, Z. Yang, L. Xu, L. Zhang, X. Xu, M. Miao, H. Ren, *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 2478–2487.

- [317] P. L. Shutov, S. S. Karlov, K. Harms, J. Sundermeyer, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *J. Fluor. Chem.* **2009**, *130*, 1017–1021.
- [318] N. Burford, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4013–4016.
- [319] P. L. Shutov, S. S. Karlov, K. Harms, D. A. Tyurin, A. V. Churakov, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6147–6152.
- [320] I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4017–4022.
- [321] V. C. Gibson, D. F. Reardon, A. K. Tomov, *WO/2004063233*, **2004**.
- [322] Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 275–281.
- [323] M. Venter, I. Haiduc, L. David, O. Cozar, *J. Mol. Struct.* **1997**, *408/409*, 483–486.
- [324] E. Pfeiffer, M. W. Kokkes, K. Vrieze, *Transition Met. Chem.* **1979**, *4*, 389–393.
- [325] F. A. Cotton, L. M. Daniels, X. Feng, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 291–301.
- [326] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3652–3653.
- [327] F. A. Cotton, X. Feng, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1180–1183.
- [328] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7542–7546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7406–7410.
- [329] T. Clark, J. Cochrane, S. F. Colson, K. Z. Malik, S. D. Robinson, J. W. Steed, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1875–1880.
- [330] M. Menon, A. Pramanik, S. Chattopadhyay, N. Bag, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1361–1367.
- [331] J. Vajs, I. Steiner, A. Brozovic, A. Pevec, A. Ambriović-Ristov, M. Matković, I. Piantanida, D. Urankar, M. Osmak, J. Košmrlj, *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *153*, 42–48.
- [332] F. A. Cotton, L. R. Falvello, T. Ren, K. Vidyasagar, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *194*, 163–170.
- [333] G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. Paganelli, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2142–2152.
- [334] A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **1987**, *6*, 2723–2736.
- [335] S. F. Colson, S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta Lett.* **1988**, *149*, 13–14.
- [336] D. Wang, J. Unold, M. Bubrin, I. Elser, W. Frey, W. Kaim, G. Xu, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5462–5468.
- [337] B. K. Maiti, H. Görls, O. Klobes, W. Imhof, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5713–5720.
- [338] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Dalton Trans.* **1973**, *10*, 1021–1023.
- [339] Y. Fukuzaki, Y. Tomita, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5989–5995.
- [340] J. Terasawa, H. Kondo, T. Matsumoto, K. Kirchner, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Organometallics* **2005**, *24*, 2713–2721.
- [341] Y. Yamaguchi, H. Nagashima, *Organometallics* **2000**, *19*, 725–727.
- [342] G. Jia, D. W. Meek, J. C. Gallucci, *Organometallics* **1990**, *9*, 2549–2555.
- [343] A. Castellanos, J. A. Ayllon, S. Sabo-Étienne, B. Donnadiu, B. Chaudret, W. Yao, K. Kavallieratos, R. H. Crabtree, *Mol. Inorg. Chem.* **1999**, *2*, 359–368.
- [344] *Natl. Bur. Stand.* **1955**, *539*.
- [345] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis, E. R. Corey, *Chem. Commun.* **1968**, 445–446.
- [346] D. An, J. Wang, T. Dong, Y. Yang, T. Wen, H. Zhu, X. Lu, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *3*, 4506–4512.

- [347] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 480–485.
- [348] E. Hartmann, R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 778–785.
- [349] E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 31–40.
- [350] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 163–170.
- [351] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand.* **1953**, *539*, 15.
- [352] T. Swanson, *Natl. Bur. Stand.* **1953**, *539*, 23.
- [353] E. G. Rukhadze, T. V. Ershova, S. A. Fedorova, A. P. Terent'ev, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 303–306.
- [354] M. K. Rofouei, M. Barghamadi, M. Taghdiri, J. Attar Gharamaleki, *Acta Cryst.* **2009**, *65*, 1185–1186.
- [355] T. J. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1204–1205.
- [356] P. Peringer, *Monatsh. Chem.* **1979**, *110*, 1123–1126.
- [357] M. K. Rofouei, Z. Ghalami, J. Attar Gharamaleki, V. Ghoulipour, G. Bruno, H. A. Rudbari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 798–803.
- [358] P. I. Van Vliet, M. Kokkes, G. Van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 413–426.
- [359] J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 99–111.
- [360] J. Kuyper, P. I. Van Vliet, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 379–387.
- [361] T. S. Moss, R. C. Dye, R. T. Tuenge, *Mater. Research Soc. Symp. Proc.* **1998**, *508*, 289–293.
- [362] T. S. Moss, R. C. Dye, D. C. Smith, J. A. Samuels, M. J. DelaRosa, C. F. Schaus, *Mater. Research Soc. Symp. Proc.* **1996**, *415*, 21–29.
- [363] J. L. Cervantes-López, R. Rangel, J. Espino, E. Martínez, R. García-Gutiérrez, P. Bartolo-Pérez, J. J. Alvarado-Gil, O. E. Contreras, *Appl. Phys.* **2017**, *123*, 86.
- [364] T. V. Ivanova, J. Toivonen, P. S. Maydannik, T. Kääriäinen, M. Sillanpää, T. Homola, D. C. Cameron, *J. Vac. Sci. Technol.* **2016**, *34*, 031506.
- [365] X. Zhong, Y. Zhou, M. He, Y. Tong, L. Fan, Z. Cai, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 12806–12817.
- [366] S. Vangelista, R. Piagge, S. Ek, T. Sarnet, G. Ghidini, Alessio Lamperti, *Electron. Devices Mater.* **2017**, *2*, 3005–3010.
- [367] T. Matsumura, T. Furuya, T. Sato, Y. Okabe, S. Suzuki, K. Ishibashi, Y. Yamamoto, *ECS Solid State Lett.* **2015**, *4*, 17–19.
- [368] L. G. Hubert-Pfalzgraf, V. Abada, J. Vaissermann, *Dalton Trans.* **1998**, *20*, 3437–3442.
- [369] D. A. Thompson, *US/19844424165A*, **1984**.
- [370] R. Anwander, M. Dolg, F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2017**.
- [371] H. Schumann, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2018**.
- [372] R. D. Rauh, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3165–3176.
- [373] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 862–863.
- [374] M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik, *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 2181.
- [375] R. U. Giesen, *Dissertation*, Universität Kassel **2017**.
- [376] S. K. Deb, *Appl. Opt.* **1969**, *8*, 192.
- [377] S. K. Deb, J. A. Chopoorian, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4818.
- [378] S. K. Deb, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1967**, *12*, 7.
- [379] S. K. Deb, *Proc. Roy. Soc. London* **1968**, *304*, 211.
- [380] K. H. Heckner, A. Kraft, *Sol. Stat. Ionics* **2002**, *152/153*, 899–905.
- [381] H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 89–94.

- [382] A. Kraft, M. Rottmann, K. H. Heckner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 469–476.
- [383] H. Berneth, U. Claussen, R. Neigl, W. Jacobsen, *WO1999/040481A1*, **1998**.
- [384] C. A. Dornan, H. Habibi, N. R. Lynam, I. A. McCabe, D. V. Varaprasad, M. Zhao, *EP1994/0758929B1*, **1994**.
- [385] M. Rissmann, T. Paul, *DE1996/0515A1*, **1996**.
- [386] M. Rissmann, T. Paul, *WO1998/014824A1*, **1998**.
- [387] Y. S. Ishima, H. S. Kikuchi, O. Nawamaki, *DE1998/69905960T2*, **1998**.
- [388] K. Grosskopf, U. von Falko, *EP1997/1007389A1*, **1997**.
- [389] B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1563–1571.
- [390] K. Sauvet, L. Sauques, A. Rougier, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71*, 696–699.
- [391] D. R. Rosseinsky, R. J. Mortimer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 783–793.
- [392] N. A. Galiete, R. L. T. Parreira, J. M. Rosolen, F. Huguenin, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 733–736.
- [393] J. Malm, T. Sajavaara, M. Karppinen, *Chem. Vap. Depos.* **2012**, *18*, 245–248.
- [394] C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1583–1590.
- [395] M. A. Mamun, K. Zhang, H. Baumgart, A. A. Elmustafa, *ECS Trans.* **2014**, *64*, 211–217.
- [396] M. Epifani, T. Andreu, J. Arbiol, R. Díaz, P. Siciliano, J. R. Morante, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5215–5221.
- [397] C. Dussarrat, A. Colas, J. M. Kim, *WO2016/006231A1*, **2016**.
- [398] R. O. Bonsu, D. C. Bock, H. Kim, R. Y. Korotkov, K. A. Abboud, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10897–10908.
- [399] R. O. Bonsu, H. Kim, C. O'Donohue, R. Y. Korotkov, K. R. McClain, K. A. Abboud, A. A. Ellsworth, A. V. Walker, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9226–9233.
- [400] N. Y. Turova, V. G. Kessler, S. I. Kucheiko, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2617–2628.
- [401] H. Funk, W. Weiss, G. Mohaupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *304*, 238–240.
- [402] Y. Ogata, H. Ono, *JP1986/ 61212591A*, **1986**.
- [403] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1551–1557.
- [404] A. Kopllick, S. Jenkins, *WO1999/23865A*, **1999**.
- [405] Z. A. Starikova, E. P. Turevskaya, N. Y. Turova, A. I. Yanovsky, *Polyhedron* **2002**, *21*, 193–195.
- [406] V. G. Kessler, A. N. Panov, N. Y. Turova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, F. M. Dolgushin, A. P. Pisarevsky, Y. T. Struchkov, *Dalton Trans.* **1998**, 21–29.
- [407] S. I. Kucheiko, N. Y. Turova, N. I. Kozlova, B. V. Zhadanov, *Koord. Khimiya* **1985**, *11*, 1521–1528.
- [408] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, M. W. Extine, M. E. Stager, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1794–1801.
- [409] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, C. E. Heath, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1969**, 1261.
- [410] W. Clegg, R. J. Errington, P. Kraxner, C. Redshaw, *Dalton Trans.* **1992**, *1*, 1431–1438.
- [411] L. B. Handy, K. G. Sharp, F. E. Brinckman, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 523–531.
- [412] O. J. Klejnot, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1668–1670.
- [413] P. Dabas, R. Saxena, M. K. Rastogi, *Asian J. Chem.* **1997**, *9*, 457–461.
- [414] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 777–779.
- [415] H. Choujaa, S. D. Cosham, A. L. Johnson, G. R. Kafka, M. F. Mahon, S. L. Masters, K. C. Molloy, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. A. Wann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2289–2299.
- [416] G. M. DeLima, J. D. Dunchalf, *Organometallics* **1999**, *18*, 4884–4886.
- [417] D. C. Bradley, A. J. Howes, M. B. Hursthouse, J. D. Runnacles, *Polyhedron* **1991**, *10*, 477–482.

-
- [418] V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 579–580.
- [419] R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 447.
- [420] W. Clegg, R. J. Errington, K. A. Fraser, D. G. Richards, *Chem. Commun.* **1993**, *13*, 1105–1107.
- [421] R. J. Errington, M. D. Kerlogue, D. G. Richards, *Chem. Commun.* **1993**, 649–651.
- [422] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/265012?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **24.02.2018**.
- [423] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241911?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **24.02.2018**.
- [424] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/205389?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **24.02.2018**.
- [425] J. W. Klaus, S. J. Ferro, S. M. George, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1175–1181.
- [426] J. Gatineau, C. Ko, J. Yokota, C. Lansalot-Matras, *WO2014/140668*, **2014**.
- [427] J. S. Becker, R. G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2239–2241.
- [428] A. B. Mukhopadhyay, C. B. Musgrave, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 1731201–1731203.
- [429] M. J. Sowa, Y. Yemane, F. B. Prinz, J. Provine, *J. Vac. Sci. Technol.* **2016**, *34*, 0515161–7.
- [430] N. B. Srinivasan, T. B. Thiede, T. de los Arcos, D. Rogalla, H.-W. Becker, A. Devi, R. A. Fischer, *Phys. Stat. Sol.* **2014**, *211*, 260–266.
- [431] I. Novak, B. Kovac, M. Jokic, *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 5636–5641.
- [432] J. C. F. Rodríguez-Reyes, A. V. Teplyakov, *J. Appl. Phys.* **2008**, 0849071–6.
- [433] J. S. Becker, S. Suh, S. Wang, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2969–2976.
- [434] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979.
- [435] A. J. Nielson, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1657–1667.
- [436] S. Saito, *Sci. Synth.* **2014**, *7*, 15–20.
- [437] H. Clasen, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 322–331.
- [438] H. Elsen, C. Färber, G. Ballmann, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1–7.
- [439] J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2835–2839.
- [440] H. Yamamoto, *Sci. Synth.* **2014**.
- [441] S. Böck, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 53–60.
- [442] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1101–1112.
- [443] D. J. Eisler, T. Chivers, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 443–452.
- [444] R. G. Beach, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1888–1891.
- [445] C. Banerjee, C. R. Wade, A. Soulet, G. Jursich, J. McAndrew, J. A. Belot, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 761–763.
- [446] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 169–178.
- [447] F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 2011–2013.
- [448] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4680–4682.
- [449] V. Mark, *Org. Synth. Coll.* **1973**, *5*, 602–604.
- [450] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 281–289.
- [451] M. Antler, A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5250–5253.
- [452] W. R. Trost, *Canad. J. Chem.* **1952**, *30*, 842–843.

- [453] J. G. Hefner, B. W. S. Kolthammer, D. R. Gifford, *EP1991/0476671*, **1991**.
- [454] A. A. Naiini, S. L. Ringrose, Y. Su, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1290–1296.
- [455] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5–7.
- [456] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857–3861.
- [457] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2515–2520.
- [458] W. Fischer, A.-L. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *306*, 1–12.
- [459] G. J. Janz, C. B. Allen, J. R. Downey, R. P. T. Tomkins, *Natl. Bur. Stand.* **1978**, *61*, 1–244.
- [460] P. Reich, D. Müller, M. Feist, G. Blumenthal, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 344–350.
- [461] S. H. Huang, V. N. Nesterov, M. G. Richmond, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3453–3461.
- [462] M. D. Fryzuk, J. Ballmann, R. F. Munhá, N. R. Halcovitch, *Reagents Org. Synth.* **2011**, 1–5.
- [463] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, L. S. Tan, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1859–1866.
- [464] E. C. Ashby, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1967**, *21*, 259–285.
- [465] M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 586–588.
- [466] C. Giancaspro, G. Sleiter, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 876–877.
- [467] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *589*, 91–121.
- [468] M. B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4th ed., **1992**, 1208.
- [469] C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakkoli, *Organometallics* **1994**, *13*, 4143–4144.
- [470] C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *59*, 3332–3335.
- [471] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37–53.
- [472] H. Lehmkuhl, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 40–49.
- [473] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 923–928.
- [474] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191–192.
- [475] F. Pourpoint, Y. Morin, R. M. Gauvin, J. Trébosc, F. Capet, O. Lafon, J.-P. Amoureux, *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 18091–18099.
- [476] S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5052–5057.
- [477] B. Wrackmeyer, E. V. Klimkina, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 41–46.
- [478] K. T. Higa, C. George, *Organometallics* **1990**, *9*, 275–277.
- [479] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2809–2814.
- [480] D. L. Freeman, J. D. Odom, W. R. Nutt, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2718–2722.
- [481] D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **1988**, *7*, 1112–1115.
- [482] E. C. Ashby, A. B. Goel, *J. Indian Chem. Soc.* **1982**, *59*, 134–138.
- [483] T. D. Westmoreland, N. Ahmad, M. C. Day, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 329–335.
- [484] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1441–1445.
- [485] W. Uhl, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1511–1516.
- [486] M. U. Kramer, D. Robert, Y. Nakajima, U. Englert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *3*, 665–674.
- [487] R. L. Kieft, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 289–298.
- [488] W. Uhl, K.-W. Klinkhammer, M. Layh, W. Massa, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 279–284.
- [489] F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, S. Straub, M. A. O. Volland, P. Hofmann, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540–550.
- [490] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 692–693.

- [491] L. Rösch, W. Schmidt-Fritsche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 99–106.
- [492] W. H. Henderson, J. M. Alvarez, C. C. Eichman, J. P. Stambuli, *Organometallics* **2011**, *30*, 5038–5044.
- [493] D. L. Schmidt, C. B. Roberts, P. F. Reigler, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 47–52.
- [494] C. R. Wade, C. Silvernail, C. Banerjee, A. Soulet, J. McAndrew, J. A. Belot, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 5079–5082.
- [495] E. K. Styron, C. H. Lake, S. J. Schauer, C. L. Watkins, L. K. Krannich, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1595–1602.
- [496] C.-C. Chang, M.-D. Li, M. Y. Chiang, S.-M. Peng, Y. Wang, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1955–1960.
- [497] O. T. Beachley, C. Tessier-Youngs, R. G. Simmons, R. B. Hallock, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1970–1973.
- [498] M. Capuzzi, A. Gambacorta, T. Gasperi, M. A. Loreto, P. A. Tardella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 5076–5082.
- [499] W. G. Feighery, R. U. Kirss, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 47–51.
- [500] H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, *4*, 708–714.
- [501] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, *24*, 5702–5709.
- [502] M. Woski, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 269–273.
- [503] D. C. Bradley, G. Coumbarides, I. S. Harding, E. Hawkes, I. A. Maia, M. Motevalli, *Dalton Trans.* **1999**, *1*, 3553–3558.
- [504] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2605–2611.
- [505] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2002**, *21*, 1408–1419.
- [506] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 155–168.
- [507] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/196193?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **18.10.2018**.
- [508] J. J. Lohmann, D. Seebach, M. A. Syfrig, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 125–126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 128–130.
- [509] Y. Kobayashi, M. Takase, Y. Ito, S. Terashima, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1989**, *62*, 3038–3040.
- [510] J. Vit, *Org. Chem. Bull.* **1970**, *42*, 1–9.
- [511] R. Lagermann, *Spec. Chem. Mag.* **2008**, *28*, 51–52.
- [512] S. Zhang, *CN2013/103665361*, **2013**.
- [513] K. Dercová, S. Baláž, L. Haluška, E. Šturdík, K. Vozárová, J. Krupčík, E. Benická, P. Bielek, *World J. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *9*, 648–652.
- [514] J. V. Hetflejš, M. Czakoova, R. Rericha, J. Vcelak, *Chemosphere* **2001**, *44*, 1521–1529.
- [515] B. Casensky, J. Macháček, K. Abraham, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 2537–2543.
- [516] B. Casensky, J. Macháček, E. C. Ashby, H. S. Prasad, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 149–152.
- [517] T. Iwao, S. Osaka, T. Sakaki, T. Nishida, K. Yamamura, S. Koga, R. Hirai, H. Nakagawa, *WO1990/05128*, **1990**.
- [518] H. J. Fitzpatrick, *GB1970/1189512*, **1970**.
- [519] N. Y. Turova, M. I. Karpovskaya, A. V. Novoselova, S. I. Bakum, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 157–161.
- [520] H. C. Brown, C. J. Shoaf, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1079–1085.
- [521] L. I. Zhakarkin, D. N. Maslin, V. V. Gavrilenko, *Zh. Obs. Khim.* **1966**, *36*, 200.
- [522] G. L. Heise, B. M. Rein, *WO1998/9807653A1*, **1998**.
- [523] S. Cucinella, G. Dozzi, G. Del Piero, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 1–12.

- [524] J. Fusek, F. Hanousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1977**, *42*, 967–973.
- [525] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2191–2203.
- [526] X. Pan, A. Liu, L. Yao, L. Wang, J. Zhang, J. Wu, X. Zhao, C. C. Lin, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 763–766.
- [527] H. Nöth, A. Schlegel, S. R. Lima, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1793–1800.
- [528] T. Söhner, F. Braun, L. C. Over, S. Mehlhose, F. Rominger, B. F. Straub, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4696–4707.
- [529] S. Hermanek, J. Fusek, O. Kríz, B. Cásensky, Z. Cerný, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 539–545.
- [530] Z. Cerný, J. Fusek, J. Macháček, O. Kríz, B. Cásensky, *J. Org. Chem.* **1996**, *516*, 115–122.
- [531] B. Cásensky, J. Macháček, J. Vit, *CS1970/134720*, **1970**.
- [532] S. N. Tsiomo, N. K. Efimov, O. I. Koroleva, A. I. Gorbunov, V. I. Zubanova, E. L. Gurkova, *Depos. Doc.* **1980**, *6*.
- [533] J. Y. Park, W. K. Shin, A. K. Jaladi, D. K. An, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3247–3251.
- [534] T. Abe, T. Haga, S. Negi, Y. Morita, K. Takayanagi, K. Hamamura, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2701–2710.
- [535] W. K. Shin, D. Kang, D. K. An, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 2169–2171.
- [536] Z. Cerný, J. Malek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 119–130.
- [537] O. Kríz, B. Cásensky, O. Strouf, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 2076–2081.
- [538] C. J. Calbick, M. A. Kuck, D. H. Valentine, *US1991/5260485*, **1991**.
- [539] S. Tadashi, W. Tsutomu, S. Natsuhiko, *JP1998/10158284*, **1998**.
- [540] D. Shenai-Khatkathe, M. Power, A. Amamchyan, R. DiCarlo, *US2003/0181746*, **2003**.
- [541] H. Ohsaki, K. Asakura, M. Sugiya, Y. Demura, T. Yanai, *US1992/5354918*, **1992**.
- [542] M. Sugiya, S. Shimura, *US1996/5536880*, **1996**.
- [543] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 61–67.
- [544] W. Hoelderich, M. Hesse, M. Schwarzmann, *US1990/4922025*, **1990**.
- [545] C. J. Calbick, M. A. Kuck, D. H. Valentine, *US1993/5260485*, **1993**.
- [546] C. J. Calbick, M. A. Kuck, D. H. Valentine, *EP1993/0560029*, **1993**.
- [547] D. H. Valentine, *EP1988/0324958*, **1988**.
- [548] N. Takayuki, N. Koichi, *JP1992/05310764*, **1992**.
- [549] D. Shenai-Khatkathe, M. Power, A. Amamchyan, *EP2003/1335416*, **2003**.
- [550] M. Murakoshi, T. Matsueda, *EP1997/0839817*, **1997**.
- [551] W. A. Herrmann, H. H. Karsch, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Berlin, 1. Auflage **1996**.
- [552] F. Pass, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 148–156.
- [553] Y. S. Li, A. W. Cox, J. R. Durig, *J. Mol. Spectr.* **1987**, *70*, 34–40.
- [554] G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *443*, 42–52.
- [555] D. K. Shenai-Khatkathe, A. Amamchyan, R. DiCarlo, J. E. Felton, *US2005/6939983*, **2005**.
- [556] N. Kreutzkamp, *Chem. Ber.* **1954**, 919–921.
- [557] H. Jakobs, K. M. Hassiepen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *531*, 108–118.
- [558] G. Fritz, P. Scheer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3341–3401.
- [559] F. Pass, E. Steininger, H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 792–798.

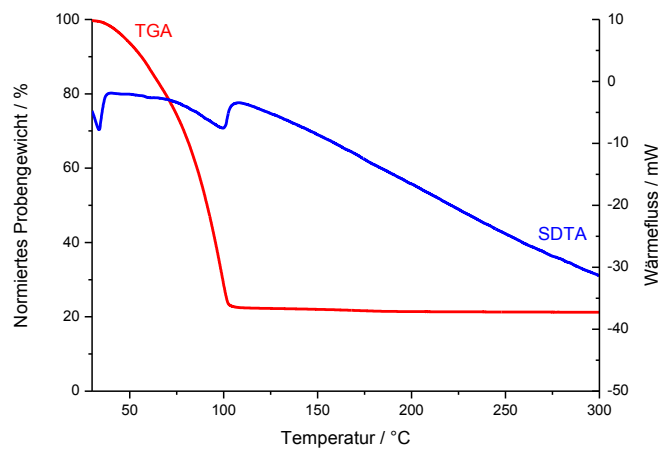
- [560] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1118–1126.
- [561] H. Albers, W. Schuler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 23–26.
- [562] W. Kuchen, H. Buchwald, *Angew. Chem.* **1957**, *9*, 307–308.
- [563] W. Kuchen, H. Buchwald, *Chem. Ber.* **1959**, *15*, 227–231.
- [564] F. Pass, E. Steining, H. Zorn, *Monatsh. Chem.* **1961**, *352*, 230–236.
- [565] F. Pass, E. Steining, H. Zorn, *DE1959/1126867*, **1959**.
- [566] https://dockchemicals.com/?post_type=portfolio&p=192,
zugegriffen am **09.06.2018**.
- [567] https://dockchemicals.com/?post_type=portfolio&p=180
zugegriffen am **09.06.2018**.
- [568] H. Schindlbauer, E. Steining, *Monatsh. Chem.* **1961**, *92*, 868–875.
- [569] A. M. Kinnear, E. A. Perren, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3437–3445.
- [570] J. I. Bullock, N. J. Taylor, F. W. Parrett, *Dalton Trans.* **1972**, *17*, 1843–1846.
- [571] M. P. Kaushik, R. Vaidyanathaswamy, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2270–2271.
- [572] W. Schorn, unveröffentlichte Ergebnisse, Philipps-Universität Marburg **2014**.
- [573] R. Wartchow, K. Imkame, *Z. Krist.* **1996**, *211*, 263–264.
- [574] G. Ménard, L. Tran, J. S. McCahill, A. J. Lough, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6759–6763.
- [575] P. G. Jones, E. Bembenek, *Z. Krist.* **1998**, *213*, 611–614.
- [576] J. J. Weigand, N. Burford, R. J. Davidson, T. S. Cameron, P. Seelheim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17943–17953.
- [577] S. Lata, S. N. Dubey, D. M. Puri, *J. Indian Chem. Soc.* **1983**, *60*, 911–913.
- [578] G. Allegra, G. Perego, A. Immirzi, *Macromol. Chem.* **1963**, *61*, 69–78.
- [579] J. Thomaier, G. Alcaraz, H. Grützmacher, H. Hillebrecht, C. Marchand, U. Heim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 91–97.
- [580] W. Uhl, A. Vester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *589*, 175–186.
- [581] H. Rojas-Sáenz, G. V. Suárez-Moreno, I. Ramos-García, A. M. Duarte-Hernández, E. Mijangos, A. Peña-Hueso, R. Contreras, A. Flores-Parra, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 391–405.
- [582] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3042–3046.
- [583] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357–362.
- [584] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [585] D. R. Lyon, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1942**, 666–671.
- [586] D. Lu, S. Arulmozhiraja, M. L. Coote, A. D. Rae, G. Salem, A. C. Willis, S. B. Wild, S. Benhenda, V. L. Breitenbach, H. De Thé, X. Zhai, P. J. Hogg, P. J. Dilda, *Organometallics* **2015**, *34*, 829–840.
- [587] T. B. Brill, N. C. Campbell, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1884–1888.
- [588] J. Hochido, M. Kondo, T. Mogi, *JP1996/08198626A*, **1996**.
- [589] F. Kober, W. J. Rühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *403*, 56–60.
- [590] J. Götz, M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *243*, 239–241.
- [591] W. A. Waters, J. H. Williams, *J. Chem. Soc.* **1950**, 18–22.
- [592] F. Kober, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *2*, 97–111.
- [593] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg.* **1914**, 405–422.
- [594] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 241–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 222–238.

- [595] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [596] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3–5.
- [597] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [598] L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1343–1346.
- [599] C. M. Gordon, *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *222*, 101–117.
- [600] P. J. Dyson, T. J. Geldbach, *Electrochem. Soc. Interface* **2007**, 50–53.
- [601] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356.
- [602] J. F. Liu, G. B. Jiang, J. Å. Jönsson, *Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 20–27.
- [603] P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 3–12.
- [604] W. Schorn, J. Sundermeyer, A. Frey, R. Karch, A. Rivas-Nass, E. Woerner, A. Doppiu, *EP2015/0709677*, **2015**.
- [605] J. Sundermeyer, A. Frey, W. Schorn, D. Grosse-Hagenbrock, R. Karch, A. Rivas-Nass, E. Woerner, A. Doppiu, *WO2015/024893A1*, **2015**.
- [606] “<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/86870?lang=de®ion=DE>,
zugegriffen am **17.06.2018**.
- [607] E. Wiberg, A. May, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 239–240.
- [608] G. Brauer, M. Baudler, F. Fehér, F. Huber, R. Klement, W. Kwasnik, P.W. Schenk, M. Schmeisser, R. Steudel, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [609] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *12*, 544–545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 508–509.
- [610] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 1–12.
- [611] L. A. Seaman, S. Fortier, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 636–646.
- [612] Programm *Opus 5.6*, Ettlingen **2009**.
- [613] Bruker Instrument Service v3.0.26, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [614] APEX2 v2013.10-1, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [615] APEX3 v2016.9-0, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [616] SAINT v8.37A, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [617] Bruker AXS area detector scaling and absorption correction, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [618] TWINABS vers. 2012.1, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, **2013**.
- [619] STOE X-Area, Stoe and Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2016**.
- [620] J. Koziskova, F. Hahn, J. Richter, J. Kozisek, *Acta Chim. Slovaca* **2016**, *9*, 136–140.
- [621] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [622] M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 306–309.
- [623] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [624] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *71*, 3–8.
- [625] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *64*, 112–122.

- [626] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*.
- [627] C. F. Macrea, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453–457.
- [628] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*.
- [629] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *65*, 148–155.
- [630] K. B. H. Putz, Diamond 4, Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstraße 102, 53227 Bonn, Germany, **2014**.
- [631] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 865.
- [632] B. Braekken, *Z. Krist.* **1928**, *67*, 547.
- [633] H. Tomaszewski, K. Godwod, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, *15*, 17.
- [634] A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 571–588.
- [635] V. A. Vinkel, M. I. Palatnik, G. P. Kovtun, *Phys. Met.* **1971**, *32*, 231.
- [636] A. Hellowell, *Philos. Mag.* **1954**, *45*, 797.
- [637] E. Jette, F. Foote, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 605.
- [638] Y. Liu, B. Ding, D. Liu, Z. Zhang, Y. Liu, W. Zhang, *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43*, 4959–4966.

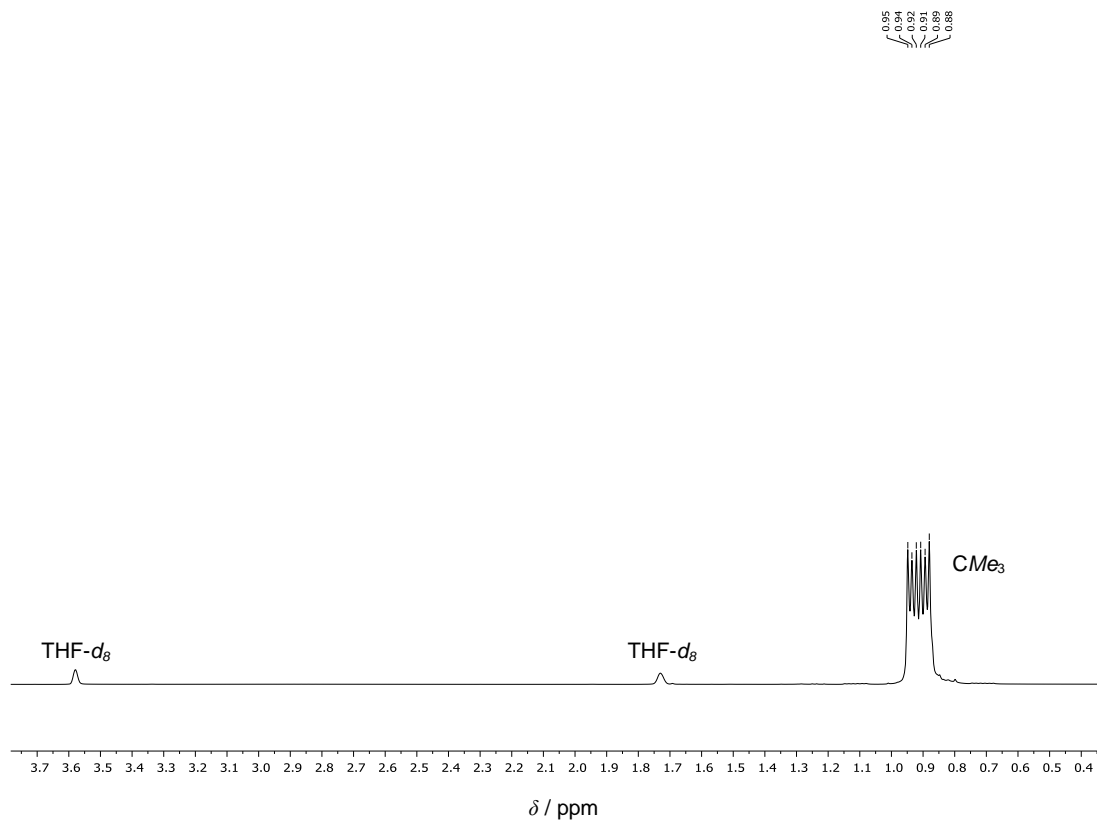
VIII. ANHANG

TGA/SDTA von Hbdmf 9

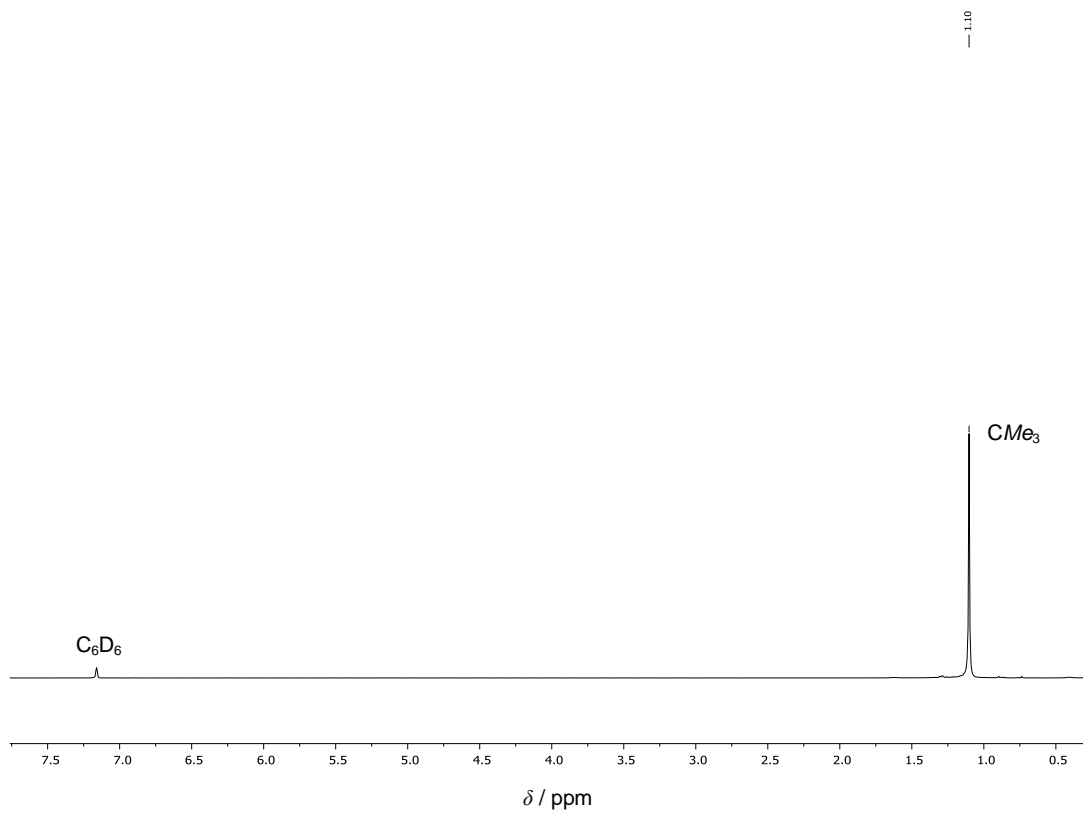


NMR Spektren von Li[Al/Bu₄] (105)

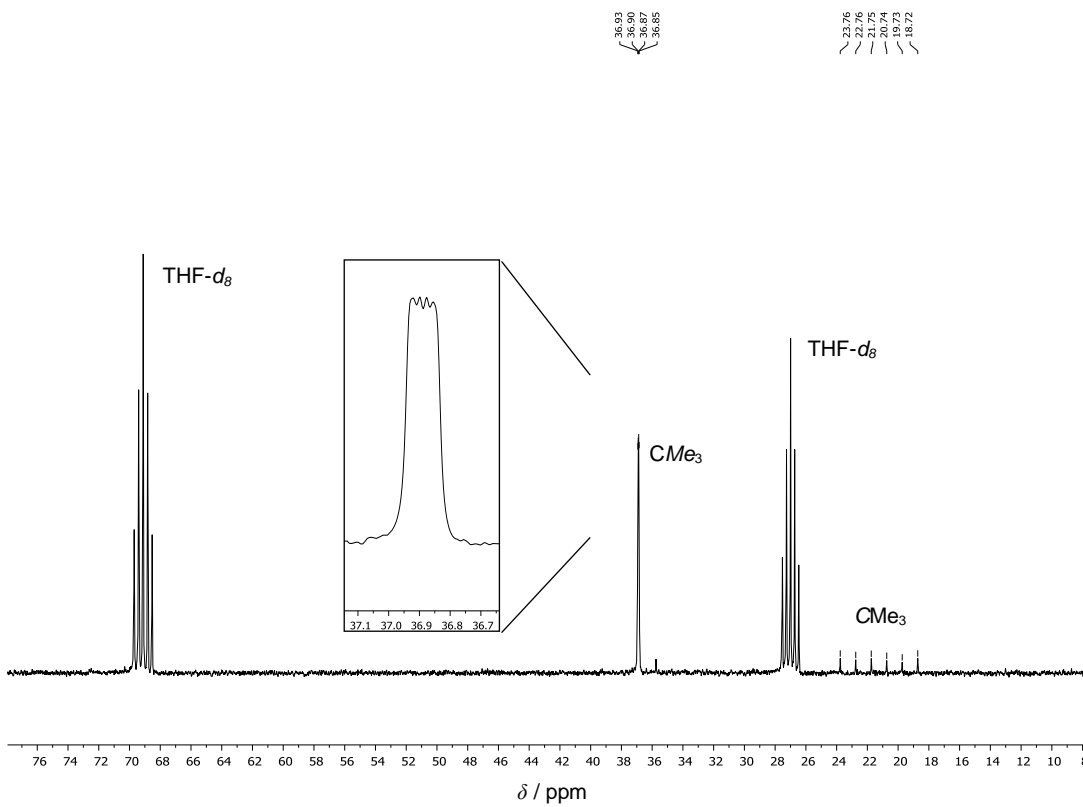
¹H-NMR-Spektrum von **105** in THF-*d*₈



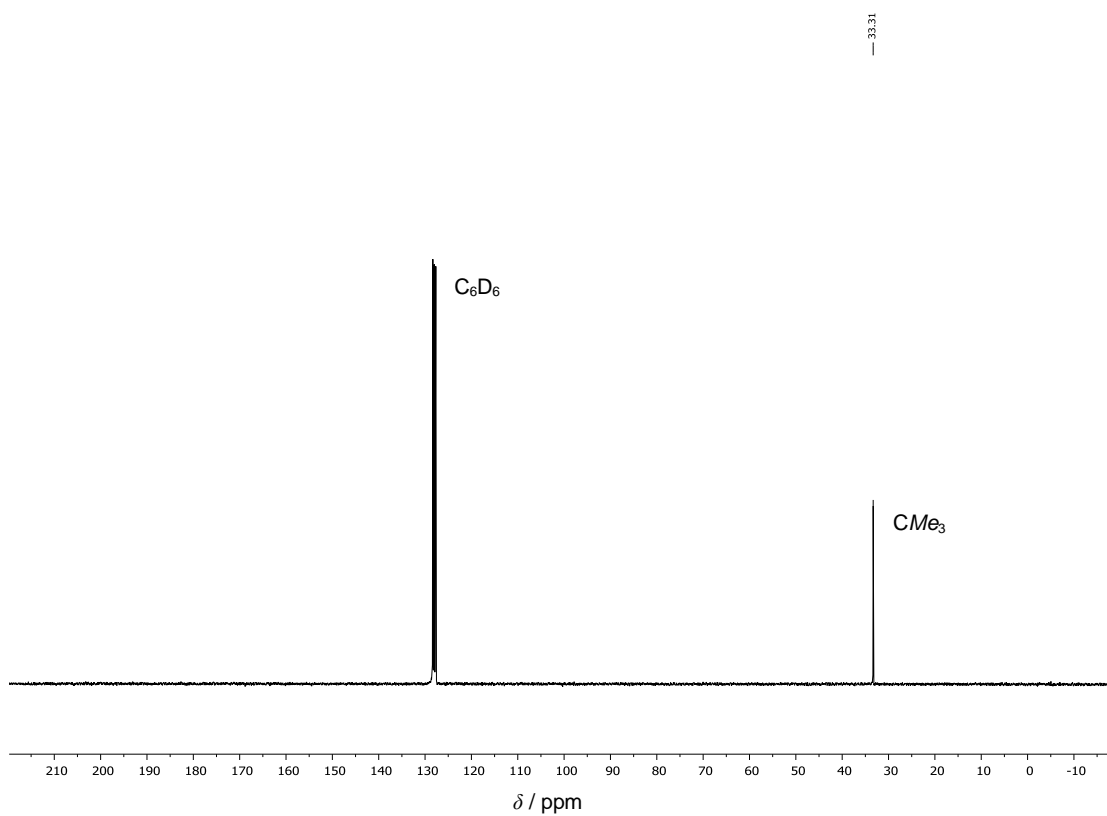
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **105** in C_6D_6



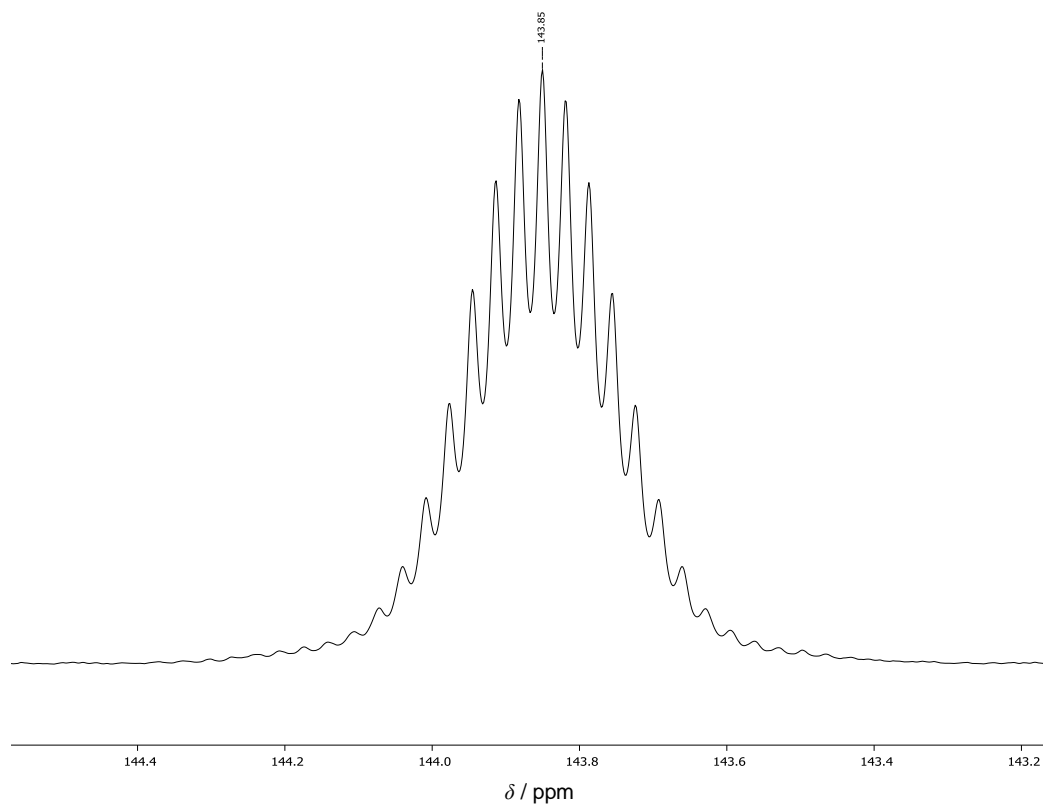
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **105** in $\text{THF-}d_8$



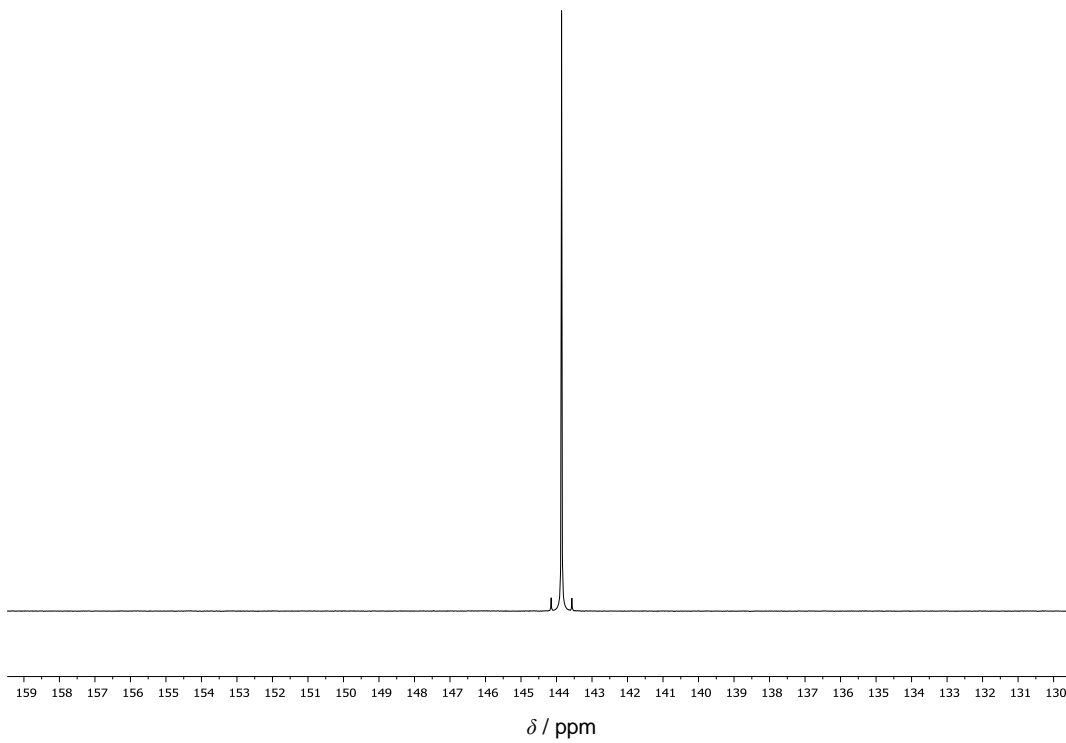
^{13}C -NMR-Spektrum von **105** in C_6D_6



^{27}Al -NMR-Spektrum von **105** in $\text{THF-}d_8$

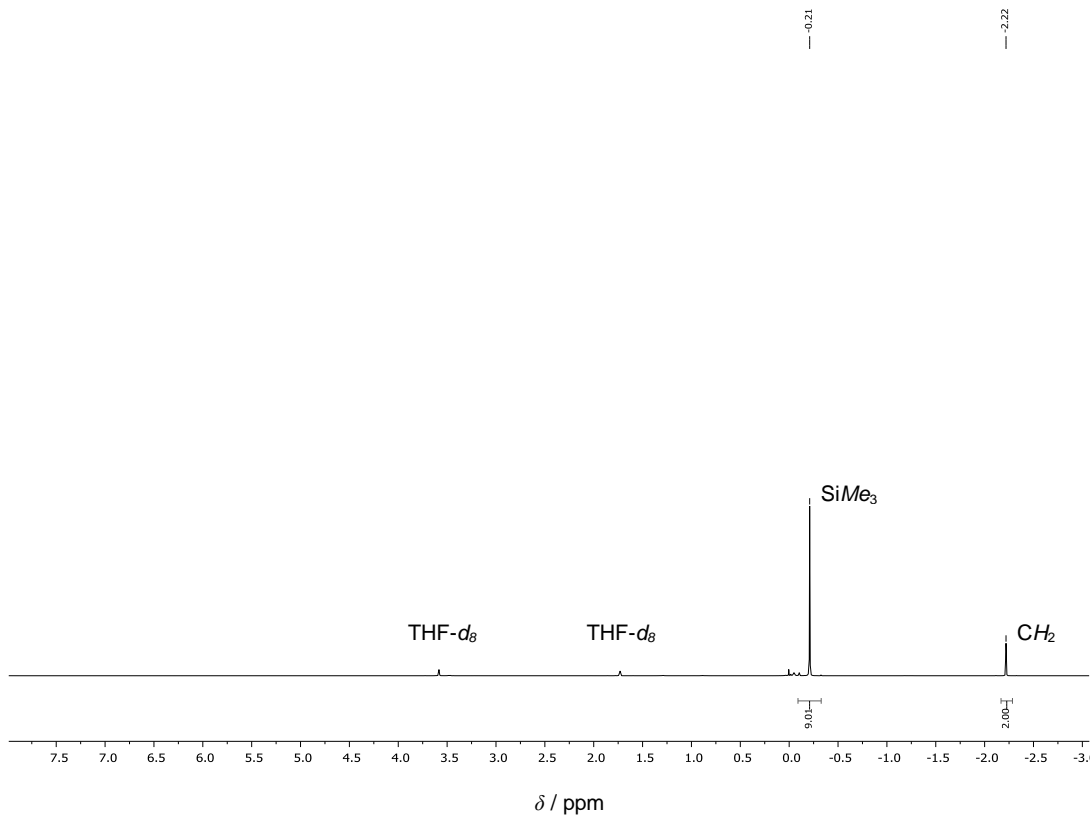


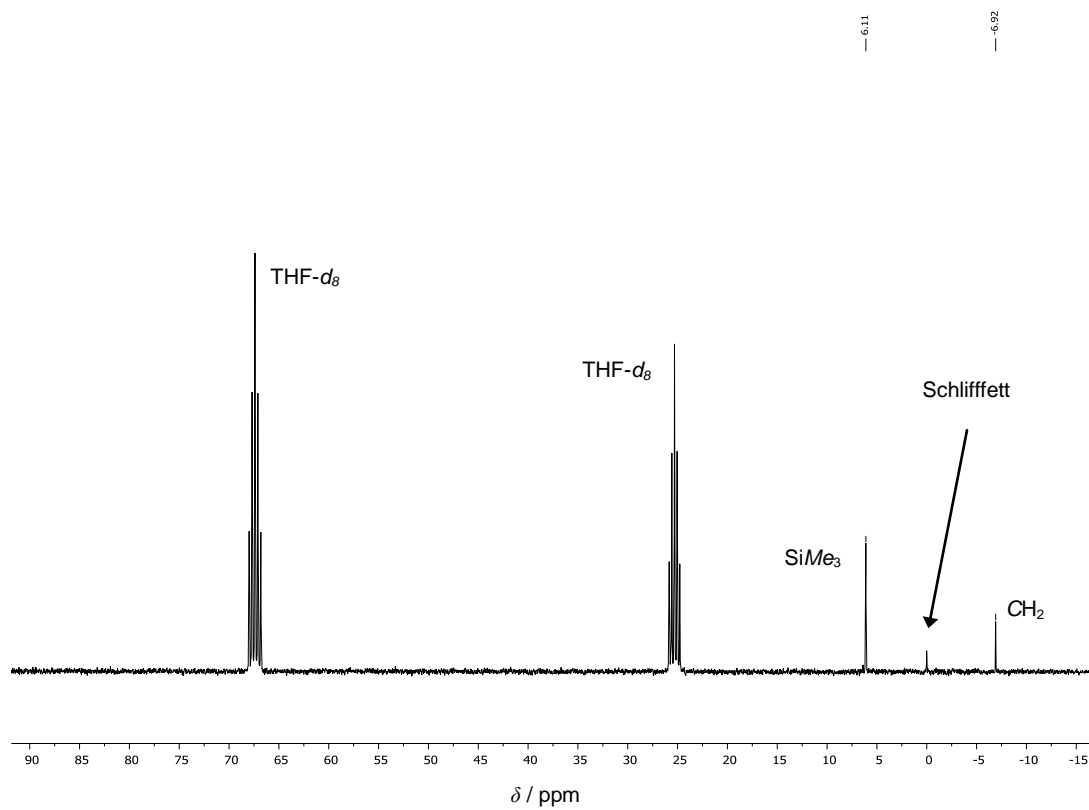
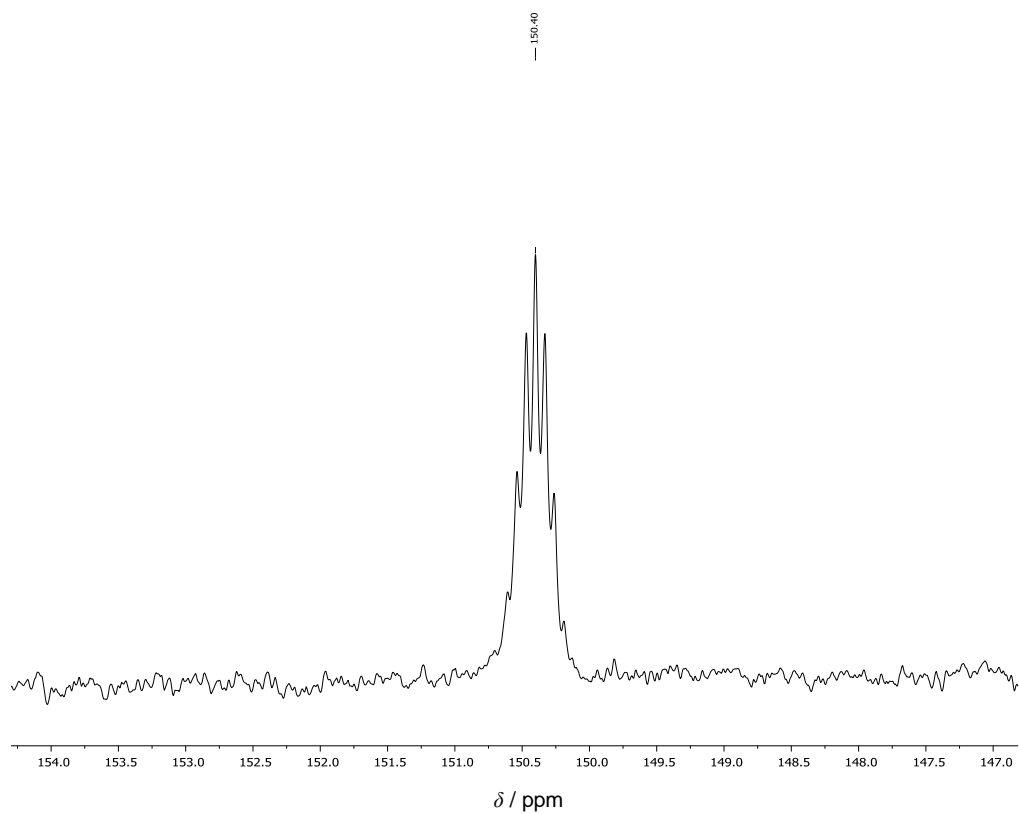
$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **105** in THF- d_8

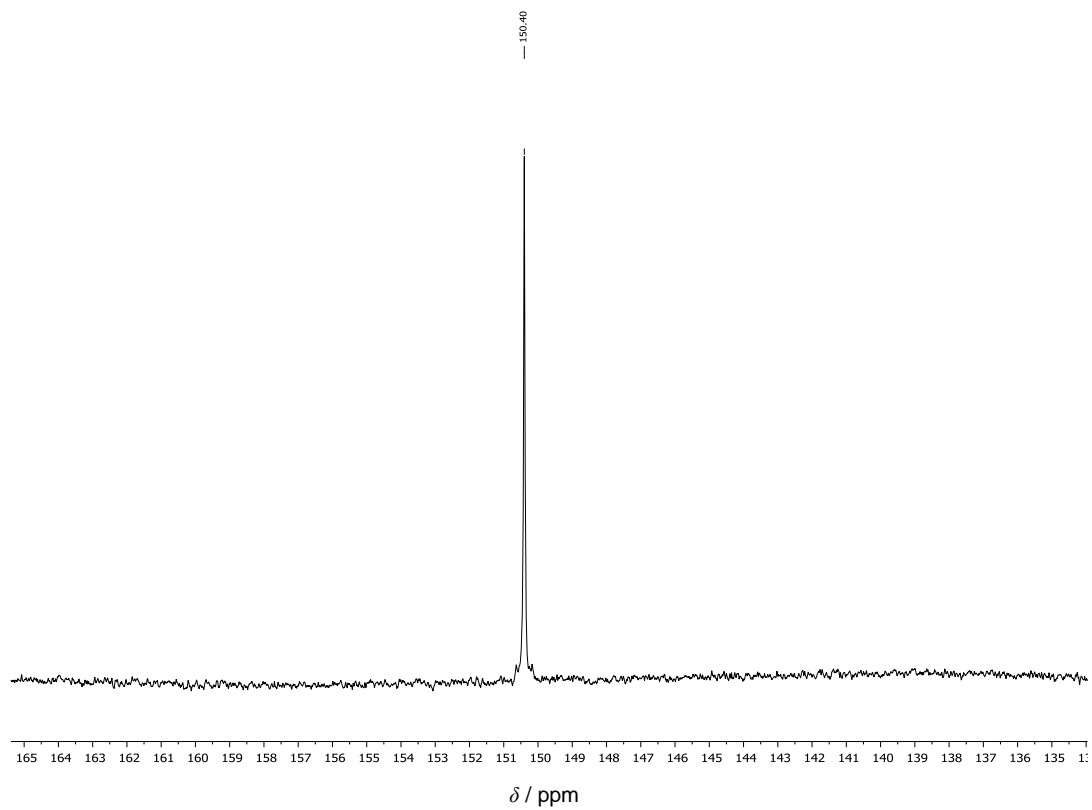
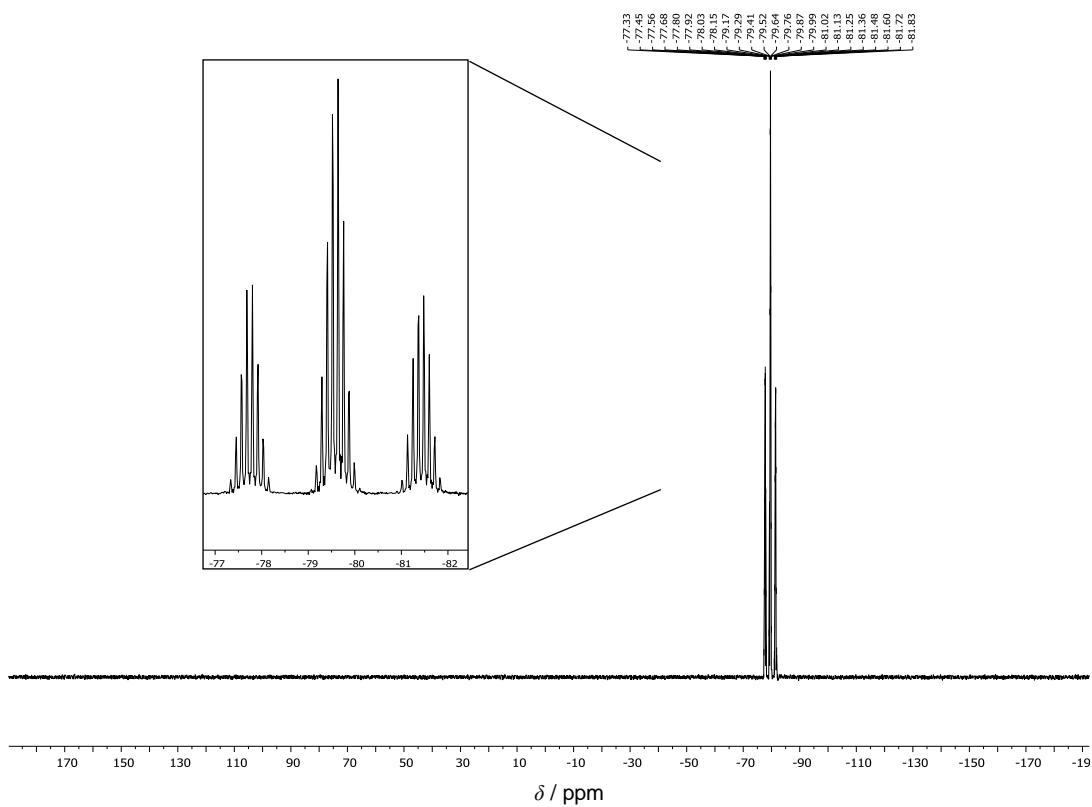


NMR Spektren von $\text{Li}[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ (**106**)

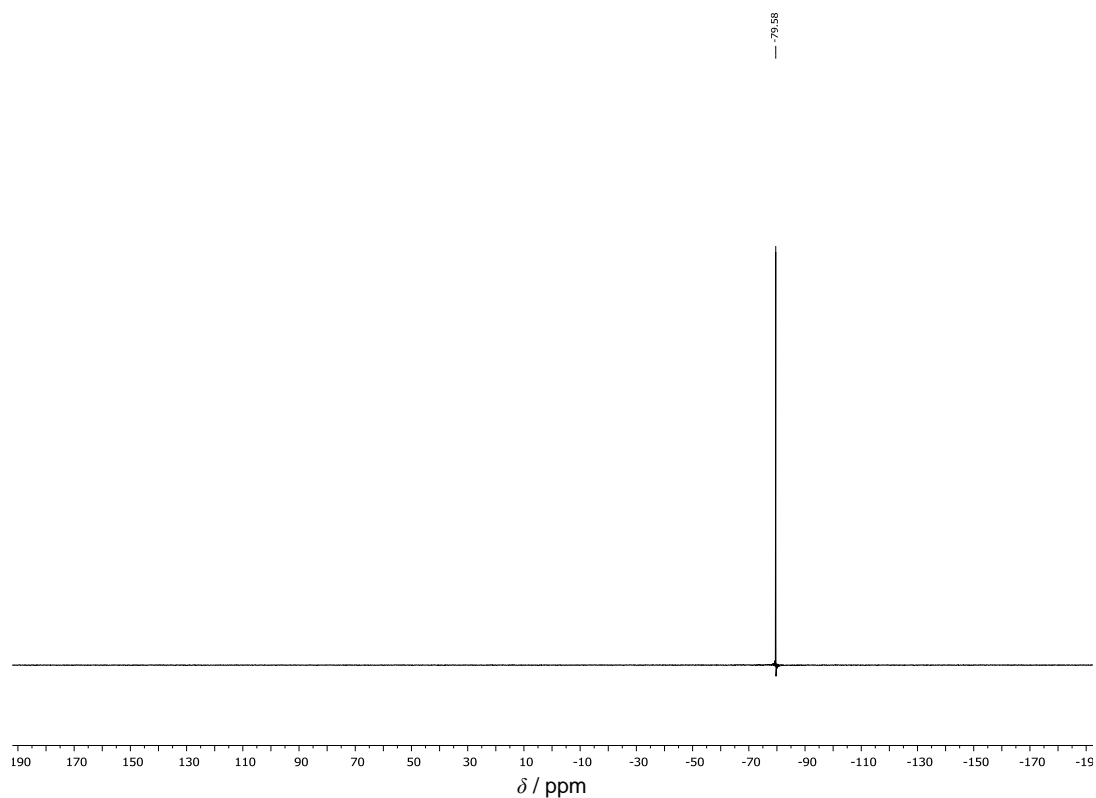
^1H -NMR-Spektrum von **106** in THF- d_8



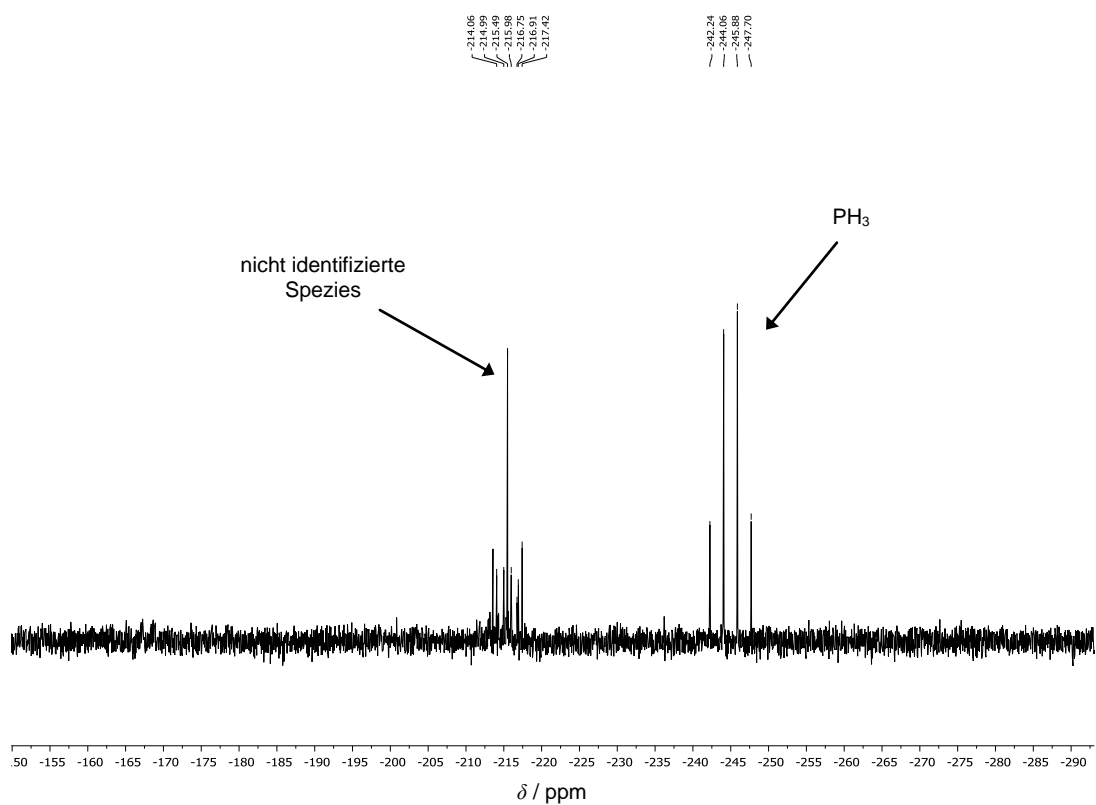
^{13}C -NMR-Spektrum von **106** in $\text{THF-}d_8$  ^{27}Al -NMR-Spektrum von **106** in $\text{THF-}d_8$ 

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **106** in THF- d_8 NMR-Spektren von TBP **109** ^{31}P -NMR-Spektrum von **109** in C_6D_6 

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **109** in C_6D_6



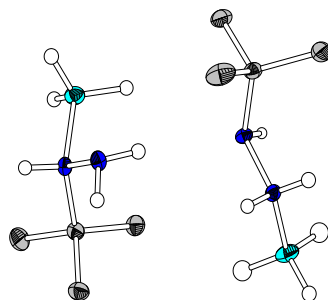
^{31}P -NMR-Spektrum aus der Umsetzung von PCl_3 mit $\text{Li}[\text{AlH}_2/\text{Bu}_2] \cdot 2 \text{THF}$ (**104**)



KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

[TBH · BH₃] 1

Strukturlösung von VENKER



Kristalldaten

C ₄ H ₁₅ BN ₂	M = 101.99 g·mol ⁻¹	triklin, $P\bar{1}$
$a = 6.4605(3)$ Å	$b = 8.5344(4)$ Å	$c = 12.9275(6)$ Å
$\alpha = 85.9450(10)^\circ$	$\beta = 84.5300(10)^\circ$	$\gamma = 83.9210(10)^\circ$
$V = 704.22(6)$ Å ³	Z = 4	
$D_{\text{calc}} = 0.962$ Mg·m ⁻³	$\mu = 0.057$ mm ⁻¹	F(000) = 232
farbloser Block	0.45 x 0.10 x 0.07 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	$\lambda = 0.71073$ Å	$\Theta = 2.40 \rightarrow 27.15^\circ$
h = -8 → 8	k = -10 → 10	l = -16 → 16
24602 gemessene Reflexe	3106 unabhängige Reflexe	2596 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0733$	C(25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.6863$	$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

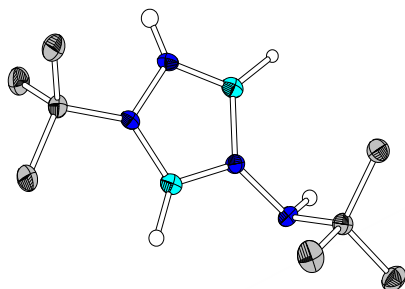
3105 Reflexe	0 Restraints	181 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0407$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0973$	
$R_1(I) = 0.0528$	$wR_2(I) = 0.1007$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.046$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.269$ e·Å ⁻³	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.220$ e·Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3} \cdot \text{Å}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3382(2)	7641(1)	6326(1)	13.4(2)	C(8)	5021(2)	1505(1)	8223(9)	18.9(2)
C(2)	1734(2)	8526(1)	5668(1)	19.8(2)	B(1)	1862(2)	4812(2)	6378(1)	16.3(3)
C(3)	2665(2)	7646(1)	7483(1)	17.1(2)	B(2)	7938(2)	6186(2)	9193(1)	19.5(3)
C(4)	5427(2)	8399(1)	6098(1)	17.8(2)	N(1)	3677(1)	5944(1)	5984(7)	11.6(2)
C(5)	7106(2)	2007(1)	8470(1)	14.2(2)	N(2)	5653(1)	5040(1)	6197(7)	13.0(2)
C(6)	7660(2)	1218(1)	9521(1)	27.4(3)	N(3)	8575(1)	4486(1)	8739(7)	12.3(2)
C(7)	8793(2)	1557(2)	7606(1)	26.7(3)	N(4)	6773(1)	3759(1)	8476(7)	11.4(2)

[tBuNH(B₂N₃H₃)NHtBu] (2)

Strukturlösung von VENKER

**Kristalldaten**

C ₈ H ₂₂ B ₂ N ₄	M = 195.91 g·mol ⁻¹	orthorhombisch, <i>Pbca</i>
<i>a</i> = 12.4917(5) Å	<i>b</i> = 11.9477(4) Å	<i>c</i> = 16.9486(6) Å
<i>α</i> = 90°	<i>β</i> = 90°	<i>γ</i> = 90°
<i>V</i> = 2529.53(16) Å ³	<i>Z</i> = 8	
<i>D</i> _{calc} = 1.029 Mg·m ⁻³	<i>μ</i> = 0.062 mm ⁻¹	<i>F</i> (000) = 864
farblose Nadel	1.09 x 0.12 x 0.11 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

<i>T</i> = 100(2) K	<i>λ</i> = 0.71073 Å	Θ = 2.65 → 27.14°
<i>h</i> = -16 → 15	<i>k</i> = -13 → 15	<i>l</i> = -21 → 21
27681 gemessene Reflexe	2782 unabhängige Reflexe	2263 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = 0.0556	<i>C</i> (25.00°) = 99.7%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	<i>T</i> _{min} = 0.7022	<i>T</i> _{max} = 0.7455

Verfeinerung

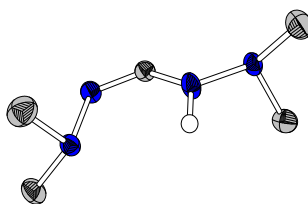
2782 Reflexe	0 Restraints	149 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>χ</i> = 0.000		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0448	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.1003	
<i>R</i> ₁ (<i>I</i>) = 0.0601	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0.1074	
<i>GoF</i> (<i>F</i> ²) = 1.054	Δ <i>Q</i> _{max} = 0.264 e·Å ⁻³	Δ <i>Q</i> _{min} = -0.234 e·Å ⁻³

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	2321(1)	7509(1)	292(1)	18.1(3)	C(8)	219(1)	5351(1)	3299(1)	23.0(3)
C(2)	1873(1)	6867(1)	-411(1)	27.0(3)	B(1)	1628(1)	5799(1)	1140(1)	16.2(3)
C(3)	1775(1)	8654(1)	341(1)	22.5(3)	B(2)	2312(1)	6470(1)	2330(1)	15.0(3)
C(4)	3536(1)	7646(1)	202(1)	23.9(3)	N(1)	2511(1)	7253(1)	1737(1)	15.5(2)
C(5)	394(1)	4451(1)	2669(1)	15.9(3)	N(2)	2091(1)	6861(1)	1009(1)	15.2(2)
C(6)	326(1)	3285(1)	3032(1)	23.4(3)	N(3)	1760(1)	5556(1)	1964(1)	13.8(2)
C(7)	-429(1)	4573(1)	2014(1)	27.3(3)	N(4)	1488(1)	4497(1)	2313(1)	13.8(2)

Hbdfm 9

Strukturlösung von VENKER



Kristalldaten

$C_3H_{14}N_4$	$M = 130.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 9.1695(3) \text{ \AA}$	$b = 8.8575(3) \text{ \AA}$	$c = 12.2907(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 106.547(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 801.19(5) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$D_{\text{calc}} = 1.079 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu = 0.072 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 288$
farbloser Block	$0.81 \times 0.27 \times 0.22 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 3.09 \rightarrow 27.15^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -11 \rightarrow 11$	$l = -13 \rightarrow 13$
13251 gemessene Reflexe	1768 unabhängige Reflexe	1522 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0353$	$C(25.00^\circ) = 99.6\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.6876$	$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

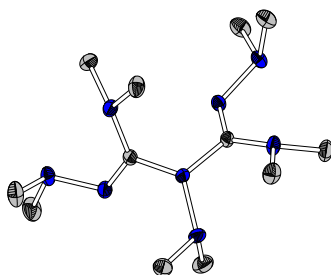
1768 Reflexe	0 Restraints	94 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.001$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0363$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0904$	
$R_1(I) = 0.0438$	$wR_2(I) = 0.0945$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.051$	$\Delta Q_{\text{max}} = 0.191 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta Q_{\text{min}} = -0.187 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3} \cdot \text{\AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	10469(1)	-119(1)	2686(1)	18.8(2)	N(1)	8465(1)	1327(1)	1555(1)	17.8(2)
C(2)	6897(1)	1355(1)	1605(1)	27.5(3)	N(2)	9061(1)	-174(1)	1999(1)	20.7(2)
C(3)	8531(1)	1542(1)	169(1)	28.0(3)	N(3)	11480(1)	1090(1)	2981(1)	21.8(2)
C(4)	12772(1)	1545(1)	5267(1)	26.0(3)	N(4)	12814(1)	852(1)	3989(1)	19.0(2)
C(5)	14036(1)	1498(1)	3514(1)	25.2(3)					

N,N'-Decamethylhydrazin-*N,N'*-bis(carbohydrazondimethylamid) (14)

Strukturlösung VENKER

**Kristalldaten**

$C_{12}H_{30}N_8$	$M = 286.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 6.0861(3) \text{ \AA}$	$b = 8.9266(5) \text{ \AA}$	$c = 16.1573(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 89.3747(18)^\circ$	$\beta = 83.1362(18)^\circ$	$\gamma = 75.7141(17)^\circ$
$V = 844.40(8) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	$F(000) = 316$
$D_{\text{calc}} = 1.127 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu = 0.074 \text{ mm}^{-1}$	
farbloser Block	$0.38 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2.36 \rightarrow 27.21^\circ$
$h = -7 \rightarrow 7$	$k = -11 \rightarrow 10$	$l = -20 \rightarrow 20$
22276 gemessene Reflexe	3265 unabhängige Reflexe	3265 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0251$	$C(25.00^\circ) = 99.4\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.7209$	$T_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

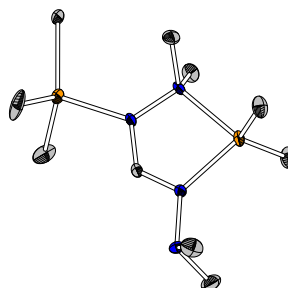
3737 Reflexe	0 Restraints	191 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0391$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0934$	
$R_1(I) = 0.0474$	$wR_2(I) = 0.0981$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.055$	$\Delta Q_{\text{max}} = 0.230 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta Q_{\text{min}} = -0.201 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3}\cdot\text{\AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	1923(2)	8250(1)	2102(1)	13.2(2)	C(11)	3867(2)	3005(1)	3794(1)	25.4(3)
C(2)	3023(2)	5792(1)	2780(1)	13.1(2)	C(12)	7358(2)	3727(2)	3901(1)	26.4(3)
C(3)	-2181(2)	9586(1)	2400(1)	20.7(2)	N(1)	123(2)	9495(1)	1993(1)	16.4(2)
C(4)	632(2)	10988(1)	1824(1)	21.9(2)	N(2)	3848(2)	7791(1)	1635(1)	13.8(2)
C(5)	2540(2)	8322(1)	281(2)	20.9(2)	N(3)	4137(2)	8539(1)	852(1)	15.4(2)
C(6)	6477(2)	7855(2)	483(1)	21.5(2)	N(4)	1625(2)	7328(1)	2804(1)	13.3(2)
C(7)	2791(2)	8685(1)	3911(1)	23.4(3)	N(5)	949(2)	8208(1)	3563(1)	16.2(2)
C(8)	-418(2)	7473(1)	4161(1)	21.2(2)	N(6)	2553(2)	4811(1)	2201(1)	15.5(2)
C(9)	457(2)	5256(1)	1805(1)	20.7(2)	N(7)	4439(2)	5436(1)	3325(1)	15.2(2)
C(10)	4502(2)	3905(1)	1656(1)	20.4(2)	N(8)	5513(2)	3809(1)	3389(1)	16.7(2)

[GaMe₃{Ga(bdmf)Me₂}] 15

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₀ H ₂₈ Ga ₂ N ₄	M = 171.90 g·mol ⁻¹	orthorhombisch, <i>Pnma</i>
<i>a</i> = 13.0896(6) Å	<i>b</i> = 11.4027(5) Å	<i>c</i> = 10.8558(5) Å
<i>a</i> = 90°	<i>β</i> = 90°	<i>γ</i> = 90°
V = 1620.30(13) Å ³	Z = 8	
D _{calc} = 1.409 Mg·m ⁻³	μ = 3.311 mm ⁻¹	F(000) = 712
farbloser Block	0.57 x 0.33 x 0.23 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.44 → 27.16°
h = -16 → 16	k = -14 → 14	l = -13 → 13
24775 gemessene Reflexe	1883 unabhängige Reflexe	1804 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0274	C(25.00°) = 99.7%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.4541	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

1883 Reflexe	0 Restraints	98 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>κ</i> = 0.001		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0260	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0701	
R ₁ (I) = 0.0273	wR ₂ (I) = 0.0709	
GoF(F ²) = 1.051	ΔQ _{max} = 1.507 e·Å ³	ΔQ _{min} = -0.819 e·Å ³

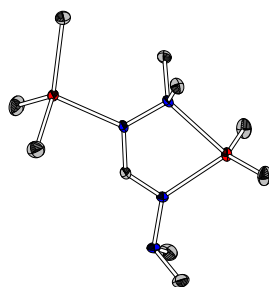
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	4198(2)	2500	3999(3)	10.8(5)	N(1)	2931(2)	2500	5473(2)	10.1(4)
C(2)	2709(2)	1430(2)	6201(2)	17.5(4)	N(2)	4022(2)	2500	5196(2)	11.4(4)
C(3)	3519(2)	1444(2)	1289(2)	25.3(5)	N(3)	3490(2)	2500	3147(2)	10.9(4)
C(4)	1394(2)	982(2)	3634(2)	20.3(4)	N(4)	3882(2)	2500	1909(2)	12.8(5)
C(5)	4816(2)	2500	8163(3)	13.3(1)	Ga(1)	2086(2)	2500	3803(1)	11.3(1)
C(6)	5969(2)	3977(2)	5871(2)	34.4(7)	Ga(2)	5269(2)	2500	6378(1)	13.3(1)

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexmolekül, welches durch eine kristallographische Spiegelung vervollständigt wird. C5 wurde mittels des EDAP-Befehls angepasst. Das CH-Proton des Ligandenrückgrats wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

[InMe₃{In(bdmf)Me₂}] 16

Strukturlösung VENKER

**Kristalldaten**

C ₁₀ H ₂₈ In ₂ N ₈	M = 434.00 g·mol ⁻¹	orthorhombisch, <i>Pnma</i>
<i>a</i> = 13.0519(6) Å	<i>b</i> = 11.6562(6) Å	<i>c</i> = 11.0883(5) Å
<i>α</i> = 90°	<i>β</i> = 90°	<i>γ</i> = 90°
V = 1686.93(14) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.709 Mg·m ⁻³	μ = 2.720 mm ⁻¹	F(000) = 856
farblose Nadel	0.48 x 0.10 x 0.09 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.41 → 27.14°
h = -14 → 16	k = -14 → 14	l = -12 → 14
23049 gemessene Reflexe	1961 unabhängige Reflexe	1867 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0256	C(25.00°) = 99.7%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	T _{min} = 0.5349	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

1961 Reflexe	5 Restraints	96 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis κ = 0.002		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0149	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0359	
R ₁ (I) = 0.0163	wR ₂ (I) = 0.0364	
GoF(F ²) = 1.042	ΔQ _{max} = 0.326 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.584 e·Å ⁻³

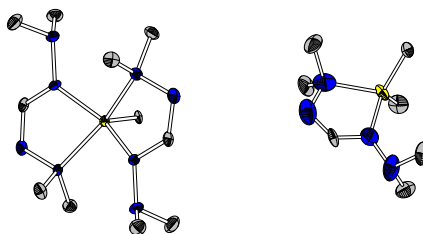
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	931(2)	2500	5988(2)	10.8(4)	N(1)	2179(1)	2500	4490(2)	10.3(4)
C(2)	2370(1)	1455(1)	3768(1)	15.7(3)	N(2)	1091(1)	2500	4810(2)	11.8(4)
C(3)	1584(2)	1471(2)	8650(2)	23.4(4)	N(3)	1630(1)	2500	6836(2)	12.0(4)
C(4)	3833(1)	798(2)	6346(1)	21.2(3)	N(4)	1212(2)	2500	8040(2)	13.0(4)
C(5)	253(2)	2500	1698(2)	20.0(5)	In(1)	3222(2)	2500	6215(2)	11.3(1)
C(6)	-1031(2)	924(2)	4183(2)	26.3(4)	In(2)	-305(2)	2500	3561(2)	11.6(1)

In der Elementarzelle befindet sich ein halbes Komplexmolekül, welches durch eine kristallographische Spiegelung vervollständigt wird. Das CH-Proton des Ligandenrückgrats wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Die auf der Spiegelebene liegende Methylgruppe wurde mithilfe der Befehle DFIX und DANG an deren Position festgelegt.

[Al(bdmf)Me₂] 18 · [Al(bdmf)₂Me] 21

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₈ H ₄₈ Al ₂ N ₁₂	M = 486.64 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁ /n
a = 8.6327(5) Å	b = 30.5338(12) Å	c = 11.6406(5) Å
a = 90°	β = 110.0680(10)°	γ = 90°
V = 2882.0(2) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.122 Mg·m ⁻³	μ = 0.129 mm ⁻¹	F(000) = 1064
farblose Nadel	0.39 x 0.18 x 0.13 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 110(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.29 → 27.92°
h = -11 → 11	k = -40 → 40	l = -14 → 14
39496 gemessene Reflexe	6867 unabhängige Reflexe	4976 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0951	C(25.00°) = 100%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.7078	T _{max} = 0.7456

Verfeinerung

6867 Reflexe	138 Restraints	431 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.002		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0566	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.1099	
R ₁ (I) = 0.0923	wR ₂ (I) = 0.1212	
GoF(F ²) = 1.067	ΔQ _{max} = 0.357 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.351 e·Å ⁻³

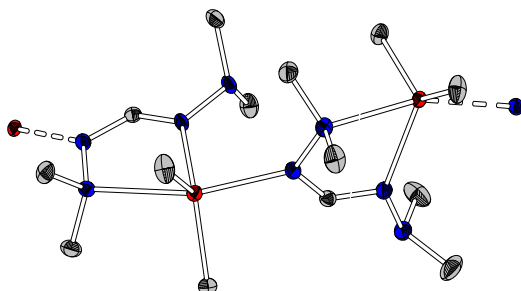
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}	x	y	z	U _{eq}	
C(1)	9420(2)	8144(1)	2256(2)	18.7(2)	C(16A)	3475(19)	6296(5)	3171(19)	35.0(30)
C(2)	8943(2)	8516(1)	4540(1)	21.8(4)	C(17A)	3900(40)	5189(13)	1990(40)	29.0(40)
C(3)	8417(3)	9131(1)	3166(2)	22.6(5)	C(18A)	6950(40)	5090(10)	4670(20)	32.0(60)
C(4)	7844(3)	7656(1)	46(2)	29.8(5)	N(1)	5063(2)	8479(1)	3152(1)	12.4(3)
C(5)	8903(3)	7211(1)	1863(2)	27.3(5)	N(2)	3018(2)	8000(1)	1998(2)	16.7(4)
C(6)	3511(2)	8316(1)	2759(2)	14.7(4)	N(3)	4430(2)	7839(1)	1666(1)	13.1(3)
C(7)	3716(2)	7718(1)	363(2)	20.8(4)	N(4)	5314(2)	8860(1)	3940(1)	16.5(4)
C(8)	4992(2)	7435(1)	2406(2)	19.6(4)	N(5)	7961(2)	7939(1)	2011(1)	14.3(3)
C(9)	5038(3)	8753(1)	5077(2)	26.0(5)	N(6)	9817(2)	8510(1)	2843(1)	22.1(4)
C(10)	4276(3)	9227(1)	3317(2)	24.6(5)	N(7)	8436(2)	8648(1)	3236(2)	14.9(3)
C(11)	5634(2)	8718(1)	614(2)	9.4(3)	N(8)	7734(2)	7554(1)	1242(2)	19.2(4)
C(12)	6971(10)	6200(1)	2740(7)	20.5(15)	N(9)	7104(3)	5768(1)	2609(2)	17.6(5)
C(13)	5913(7)	6113(3)	5128(5)	34.3(13)	N(10)	6016(3)	6388(1)	3245(2)	30.8(7)
C(14)	3441(6)	6146(2)	3330(6)	48.5(15)	N(11)	5220(3)	6045(1)	3766(2)	24.0(6)
C(15)	9619(6)	5414(2)	2931(7)	35.8(11)	N(12)	8288(3)	5646(1)	2049(2)	26.7(6)
C(16)	7494(5)	5372(2)	2931(7)	26.2(9)	N(9A)	6078(9)	6007(2)	3325(6)	15.6(19)
C(17)	3820(12)	5188(4)	2065(1)	31.1(14)	N(10A)	7658(10)	6018(2)	2032(7)	21.0(20)
C(18)	7074(13)	5087(3)	4678(7)	42.0(1)	N(11A)	7586(10)	5543(3)	2208(8)	23.8(13)
C(12A)	6710(40)	6208(4)	2560(30)	22.0(1)	N(12A)	5253(10)	6297(3)	3883(8)	26.0(20)
C(13A)	9310(20)	5365(9)	2850(30)	30.5(19)	Al(1)	6270(1)	8332(1)	2100(1)	10.5(1)
C(14A)	6987(17)	5351(7)	946(15)	20.8(18)	Al(2)	5775(4)	5447(1)	3281(3)	15.7(5)
C(15A)	5510(30)	6159(10)	5090(17)	27.0(30)	Al(2A)	6037(15)	5399(3)	3114(12)	18.2(18)

Das [Al(bdmf)Me₂]-Fragment wurde fehlgeordnet verfeinert (78/22), wobei die Restraints SIMU und SAME verwendet wurden. Das CH-Proton des Liganden wurde in der Differenzfourierkarte gefunden und mit den Befehlen DFIX und DANG an dessen Position restrained.

[In(bdmf)Me₂] 20

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₄ H ₃₈ In ₂ N ₈	M = 548.16 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁ /n
a = 9.0510(5) Å	b = 19.6816(10) Å	c = 13.2419(6) Å
α = 90°	β = 95.851(2)°	γ = 90°
V = 2346.6(2) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.552 Mg·m ⁻³	μ = 1.978 mm ⁻¹	F(000) = 1104
farblose Nadel	0.45 x 0.15 x 0.11 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 115(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.58 → 27.19°
h = -11 → 11	k = -25 → 24	l = -17 → 17
70644 gemessene Reflexe	5200 unabhängige Reflexe	5025 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0222	C(25.00°) = 99.5%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.5706	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

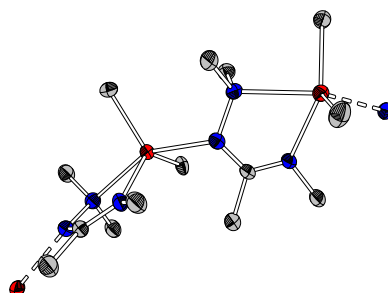
5200 Reflexe	0 Restraints	235 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.002		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0143	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0360	
R ₁ (I) = 0.0151	wR ₂ (I) = 0.0364	
GoF(F ²) = 1.169	ΔQ _{max} = 0.393 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.612 e·Å ⁻³

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	1838(2)	472(1)	3602(1)	14.5(3)	C(13)	1257(2)	1739(1)	5231(1)	28.5(4)
C(2)	-1364(2)	96(1)	2735(1)	26.8(3)	C(14)	-2073(2)	2055(1)	3198(1)	26.2(4)
C(3)	-543(2)	859(1)	1479(1)	22.2(3)	N(1)	-65(1)	406(1)	2329(1)	15.9(3)
C(4)	3482(2)	-931(1)	4578(1)	40.1(5)	N(2)	707(1)	806(1)	3144(1)	14.8(3)
C(5)	4983(2)	-260(1)	3556(1)	32.3(4)	N(3)	2352(1)	-138(1)	3387(1)	15.5(3)
C(6)	2205(1)	2972(1)	2667(1)	12.8(2)	N(4)	3651(1)	-281(1)	4087(1)	19.8(3)
C(7)	2377(2)	2126(1)	953(1)	21.7(3)	N(5)	1775(1)	2329(1)	2659(1)	13.4(2)
C(8)	4063(2)	1784(1)	2402(1)	22.7(3)	N(6)	2521(1)	1887(1)	1999(1)	15.0(3)
C(9)	5737(2)	-1370(1)	1412(1)	21.6(3)	N(7)	3267(1)	-1517(1)	1818(1)	13.9(2)
C(10)	3738(2)	-1563(1)	101(1)	22.3(3)	N(8)	4345(1)	-1739(1)	1137(1)	14.3(2)
C(11)	2933(2)	186(1)	904(1)	21.5(3)	In(1)	1746(1)	-507(1)	1801(1)	13.0(1)
C(12)	-160(2)	1160(1)	1431(1)	24.6(3)	In(2)	261(1)	1913(1)	3687(1)	12.6(1)

[In(dama)Me₂] 22

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₄ H ₃₀ In ₂ N ₆	M = 518.13 g·mol ⁻¹	orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a = 8.1651(10) Å	b = 12.6956(2) Å	c = 20.4220(3) Å
α = 90°	β = 90°	γ = 90°
V = 2116.96(5) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.626 Mg·m ⁻³	μ = 17.444 mm ⁻¹	F(000) = 1040
farblos Kubus	0.28 x 0.24 x 0.17 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
T = 100(2) K	λ = 1.54178 Å	Θ = 8.22 → 75.70°
h = -10 → 6	k = -13 → 15	l = -23 → 25
52548 gemessene Reflexe	4317 unabhängige Reflexe	4302 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0723	C(70.00°) = 99.5%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.0003	T _{max} = 0.0036

Verfeinerung

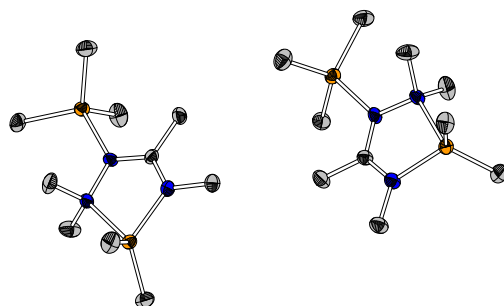
4317 Reflexe	0 Restraints	211 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0394	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.1053	
R ₁ (I) = 0.0395	wR ₂ (I) = 0.1054	
Goof(F ²) = 1.090	Δρ _{max} = 1.255 e·Å ⁻³	Δρ _{min} = -1.572 e·Å ⁻³
κ = -0.006(17)		

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	7166(10)	4834(6)	4568(3)	24.1(15)	C(12)	8086(10)	6098(6)	2500(4)	29.3(15)
C(2)	10814(10)	5448(7)	4296(4)	30.4(16)	C(13)	6857(12)	2859(7)	335(4)	33.4(18)
C(3)	10972(10)	3692(6)	4743(4)	29.5(16)	C(14)	3301(10)	4341(7)	1101(4)	31.5(17)
C(4)	5322(10)	4900(8)	3654(4)	33.9(18)	N(1)	9915(8)	4471(5)	4431(3)	24.0(13)
C(5)	5694(11)	5029(8)	5000(4)	33.7(17)	N(2)	8561(8)	4707(5)	4873(3)	25.9(13)
C(6)	11117(10)	4184(7)	2900(3)	29.5(15)	N(3)	6975(8)	4793(5)	3919(3)	26.0(13)
C(7)	8005(11)	2268(7)	3661(4)	31.6(16)	N(4)	6848(9)	3455(5)	1920(3)	26.6(13)
C(8)	7508(9)	5210(6)	2076(3)	23.5(14)	N(5)	7396(8)	4271(5)	2362(3)	24.8(12)
C(9)	5471(11)	2873(7)	2222(4)	32.6(17)	N(6)	7164(8)	5391(5)	1445(3)	24.0(13)
C(10)	8225(11)	2744(7)	1805(4)	34.6(18)	In(1)	8785(1)	3835(1)	3367(1)	22.7(2)
C(11)	7279(11)	6494(6)	1218(4)	29.7(16)	In(2)	5885(1)	4216(1)	855(1)	23.1(2)

[GaMe₃{Ga(dama)Me₂}] 23

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₂₀ H ₅₄ Ga ₄ N ₆	M = 657.56 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁ /c
a = 12.9970(2) Å	b = 19.8429(3) Å	c = 13.3484(2) Å
α = 90°	β = 116.3440(10)°	γ = 90°
V = 3085.01(8) Å ³	Z = 8	
D _{calc} = 1.416 Mg·m ⁻³	μ = 4.101 mm ⁻¹	F(000) = 1360
farbloser Block	0.26 x 0.24 x 0.21 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
T = 100(2) K	λ = 1.54186 Å	Θ = 8.16 → 74.730°
h = -16 → 15	k = -15 → 24	l = -16 → 13
38143 gemessene Reflexe	6211 unabhängige Reflexe	5777 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0314	C(72.50°) = 98.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.4214	T _{max} = 1.0000

Verfeinerung

6211 Reflexe	0 Restraints	289 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis κ = 0.001		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0321	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0898	
R ₁ (I) = 0.0349	wR ₂ (I) = 0.0916	
Goof(F ²) = 1.082	ΔQ _{max} = 0.485 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.670 e·Å ⁻³

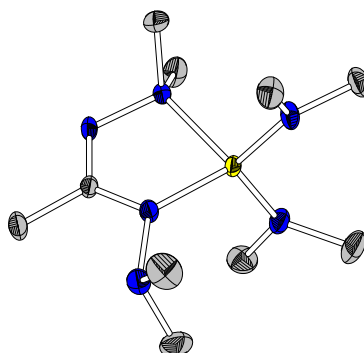
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	8785(2)	8191(1)	7120(2)	18.7(4)	C(16)	2648(2)	4285(2)	2079(2)	32.7(6)
C(2)	11524(2)	8510(1)	8657(3)	29.9(6)	C(17)	4652(2)	4318(1)	1036(2)	30.1(6)
C(3)	10527(3)	8566(1)	9828(2)	33.1(6)	C(18)	3471(3)	7590(1)	1764(2)	31.5(6)
C(4)	8188(2)	7059(1)	6440(2)	25.5(5)	C(19)	4659(2)	7294(1)	4440(2)	26.9(5)
C(5)	7753(2)	8452(1)	6129(2)	24.8(5)	C(20)	6279(3)	7284(2)	2991(2)	34.0(6)
C(6)	9852(2)	6965(1)	9812(2)	30.5(6)	N(1)	10472(2)	8321(1)	8757(2)	19.3(4)
C(7)	11471(2)	6839(1)	8343(3)	32.2(6)	N(2)	9492(2)	8643(1)	7840(2)	19.6(4)
C(8)	7836(2)	9860(2)	7759(3)	35.5(6)	N(3)	8969(2)	7534(1)	7263(2)	21.0(4)
C(9)	9265(3)	9855(1)	6143(2)	34.9(6)	N(4)	3804(2)	5722(1)	1820(2)	19.9(4)
C(10)	10623(2)	10193(1)	8790(2)	26.9(5)	N(5)	4622(2)	6058(1)	2844(2)	21.2(4)
C(11)	5307(2)	5616(1)	3607(2)	20.6(5)	N(6)	5180(2)	4952(1)	3456(2)	22.5(4)
C(12)	2625(2)	5919(1)	1613(3)	33.6(6)	Ga(1)	10271(1)	7271(1)	8639(1)	19.6(1)
C(13)	4060(3)	5955(1)	895(2)	33.9(6)	Ga(2)	9286(1)	9698(1)	7628(1)	20.3(1)
C(14)	5990(2)	4495(1)	4278(2)	28.1(5)	Ga(3)	4000(1)	4677(1)	2004(1)	20.3(1)
C(15)	6238(2)	5888(1)	4662(2)	29.2(5)	Ga(4)	4776(1)	7123(1)	3020(1)	21.2(1)

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle.

[Al(bdma)(NMe₂)₂] 30

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₀ H ₂₇ AlN ₆	M = 258.35 g·mol ⁻¹	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> = 12.3092(5) Å	<i>b</i> = 9.1762(4) Å	<i>c</i> = 13.9738(6) Å
<i>a</i> = 90°	<i>β</i> = 100.4664(14)°	<i>γ</i> = 90°
V = 1552.10(11) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.106 Mg·m ⁻³	<i>μ</i> = 0.123 mm ⁻¹	F(000) = 568
farbloser Block	0.48 x 0.32 x 0.30 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	<i>λ</i> = 0.71073 Å	Θ = 2.44 → 27.17°
h = -15 → 15	k = -11 → 11	l = -17 → 16
51488 gemessene Reflexe	3441 unabhängige Reflexe	3059 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0467	C(25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.7217	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

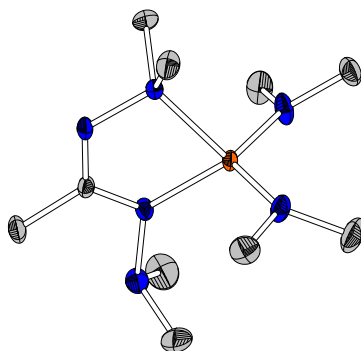
3441 Reflexe	0 Restraints	163 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>χ</i> = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0293	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0784	
R ₁ (I) = 0.0344	wR ₂ (I) = 0.0811	
Goof(F ²) = 1.018	Δ <i>Q</i> _{max} = 0.258 e·Å ⁻³	Δ <i>Q</i> _{min} = -0.201 e·Å ⁻³

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	6691(1)	4736(2)	-2010(1)	34.5(3)	C(10)	4810(1)	2242(2)	-419(1)	36.7(3)
C(2)	7752(1)	6320(1)	-819(1)	37.8(3)	N(1)	7754(1)	4985(1)	-1376(1)	21.3(2)
C(3)	8834(1)	2907(1)	-922(1)	14.2(2)	N(2)	8009(1)	3768(1)	-719(1)	15.4(2)
C(4)	9482(1)	3322(1)	-1690(1)	22.4(2)	N(3)	9113(1)	1679(1)	473(1)	16.8(2)
C(5)	9192(1)	1775(1)	1226(1)	24.9(2)	N(4)	8440(1)	1440(1)	291(1)	14.6(2)
C(6)	8178(1)	138(1)	279(1)	24.2(2)	N(5)	7011(1)	3695(1)	1193(1)	18.8(2)
C(7)	7673(1)	4901(1)	1634(1)	27.3(3)	N(6)	5926(1)	1936(1)	-555(1)	19.4(2)
C(8)	6320(1)	3150(1)	1849(1)	25.2(2)	Al(1)	7151(1)	2817(1)	75(1)	12.7(1)
C(9)	5916(1)	1061(1)	-1421(1)	28.0(3)					

[Ga(bdma)(NMe₂)₂] 31

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₀ H ₂₇ GaN ₆	M = 301.09 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁ /n
a = 12.3655(6) Å	b = 9.1273(5) Å	c = 14.0334(7) Å
α = 90°	β = 100.194(2)°	γ = 90°
V = 1558.86(14) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.283 Mg·m ⁻³	μ = 1.758 mm ⁻¹	F(000) = 640
farbloser Block	0.54 x 0.43 x 0.36 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.42 → 27.17°
h = -15 → 15	k = -11 → 11	l = -18 → 16
43154 gemessene Reflexe	3458 unabhängige Reflexe	3184 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0399	C(25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	T _{min} = 0.5668	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

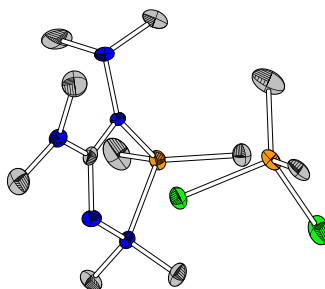
3458 Reflexe	0 Restraints	163 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0174	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0446	
R ₁ (I) = 0.0199	wR ₂ (I) = 0.0454	
Goof(F ²) = 1.092	ΔQ _{max} = 0.245 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.377 e·Å ⁻³

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	8838(1)	2067(1)	-921(1)	13.4(2)	C(10)	4780(1)	2719(1)	-413(1)	37.4(4)
C(2)	8838(1)	1674(1)	-1697(1)	20.7(2)	N(1)	8467(1)	3525(1)	306(1)	14.1(18)
C(3)	8213(1)	5109(1)	316(1)	23.2(3)	N(2)	9116(1)	3293(1)	-465(1)	16.2(2)
C(4)	9205(1)	3143(2)	1227(1)	24.7(3)	N(3)	8034(1)	1178(1)	-722(1)	15.1(2)
C(5)	7725(1)	-1368(2)	-847(1)	35.3(3)	N(4)	7760(1)	-17(1)	-1390(1)	21.0(2)
C(6)	6711(1)	276(2)	-2018(1)	32.3(3)	N(5)	6981(1)	1185(1)	1213(1)	21.3(2)
C(7)	7675(1)	4(2)	1637(1)	27.1(3)	N(6)	5903(1)	3136(1)	-514(1)	19.9(2)
C(8)	6306(1)	1746(2)	1873(1)	23.8(3)	Ga(1)	7126(1)	2127(1)	86(1)	11.7(1)
C(9)	5905(1)	3955(2)	-1397(1)	27.8(3)					

[Ga(Hbdmg)Me₂][GaMe₂Cl₂] 34

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₁ H ₃₁ Cl ₂ Ga ₂ N ₅	M = 443.75 g·mol ⁻¹	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> = 9.8568(5) Å	<i>b</i> = 10.4669(6) Å	<i>c</i> = 19.6262(11) Å
<i>a</i> = 90°	<i>β</i> = 93.511(2)°	<i>γ</i> = 90°
<i>V</i> = 2021.04(19) Å ³	<i>Z</i> = 4	
<i>D</i> _{calc} = 1.458 Mg·m ⁻³	<i>μ</i> = 2.929 mm ⁻¹	<i>F</i> (000) = 912
farbloses Prisma	0.24 x 0.11 x 0.08 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

<i>T</i> = 100(2) K	<i>λ</i> = 0.71073 Å	Θ = 2.21 → 27.19°
<i>h</i> = -12 → 12	<i>k</i> = 0 → 13	<i>l</i> = 0 → 25
4502 gemessene Reflexe	4502 unabhängige Reflexe	3828 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = -	<i>C</i> (25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	<i>T</i> _{min} = 0.5462	<i>T</i> _{max} = 0.7455

Verfeinerung

4502 Reflexe	6 Restraints	206 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>χ</i> = 0.000		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0600	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.1217	
<i>R</i> ₁ (<i>I</i>) = 0.0776	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0.1303	
Goof(<i>F</i> ²) = 1.288	Δ <i>Q</i> _{max} = 0.568 e·Å ⁻³	Δ <i>Q</i> _{min} = -0.935 e·Å ⁻³

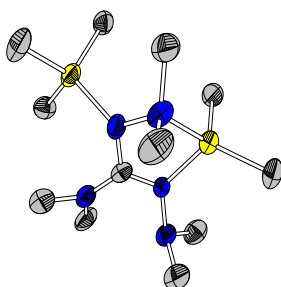
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	1368(6)	7138(5)	1242(3)	12.9(1)	C(11)	7760(7)	7830(6)	1047(3)	21.4(1)
C(2)	3123(6)	6155(6)	-73(3)	22.6(1)	N(1)	2852(5)	7337(4)	323(2)	16.2(9)
C(3)	2943(6)	8481(6)	-119(3)	21.4(1)	N(2)	1498(5)	7290(5)	557(3)	13.3(1)
C(4)	2770(1)	8760(1)	2522(1)	26.0(1)	N(3)	2487(5)	7169(5)	1646(2)	15.3(1)
C(4A)	2019(2)	8573(1)	2560(7)	32.0(3)	N(4)	2307(6)	7312(6)	2363(3)	30.4(1)
C(5)	3376(10)	6633(9)	2741(4)	50.0(2)	N(5)	99(5)	7050(5)	1437(3)	19.2(1)
C(6)	-232(8)	6263(8)	2028(4)	40.0(2)	Cl(1)	3458(2)	2344(2)	392(1)	31.8(4)
C(7)	-1070(7)	7347(7)	960(4)	27.2(2)	Cl(2)	433(2)	3980(1)	757(1)	19.5(3)
C(8)	5349(7)	5882(7)	1239(4)	24.8(1)	Ga(1)	4211(1)	7409(1)	1196(1)	15.8(2)
C(9)	4961(8)	9136(7)	1276(4)	37.7(2)	Ga(2)	1838(1)	2367(1)	1164(4)	16.9(2)
C(10)	2706(8)	3019(8)	2030(4)	36.2(2)					

Die Struktur wurde als nicht-meroedrischer Zwilling integriert und verfeinert (89/11). Eine Methylgruppe des Liganden wurde fehlgeordnet verfeinert (61/39). Dafür wurden u. a. die Befehle SIMU und RIGU verwendet.

[AlMe₃{Al(bdmg)Me₂}] 35

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₂ H ₃₃ Al ₂ N ₅	M = 301.39 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁
a = 9.1170(7) Å	b = 12.0278(6) Å	c = 9.2717(7) Å
α = 90°	β = 112.1190(4)°	γ = 90°
V = 1982.6(6) Å ³	Z = 2	
D _{calc} = 947.61(11) Mg·m ⁻³	μ = 1.352 mm ⁻¹	F(000) = 332
farblose Nadel	0.19 x 0.09 x 0.03 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari		
T = 100(2) K	λ = 1.54178 Å	Θ = 5.21 → 72.31°
h = -11 → 11	k = -14 → 14	l = -10 → 8
9059 gemessene Reflexe	3123 unabhängige Reflexe	2132 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0878	C(67.50°) = 96.0%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	T _{min} = 0.0686	T _{max} = 0.9729

Verfeinerung

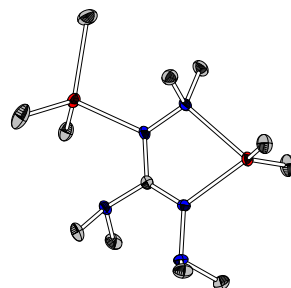
3123 Reflexe	1 Restraints	183 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0729	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.1860	
R ₁ (I) = 0.0989	wR ₂ (I) = 0.1992	
GoF(F ²) = 0.947	ΔQ _{max} = 0.3700 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -3820 e·Å ⁻³
α = -0.03(8)		

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}	x	y	z	U _{eq}	
C(1)	7260(7)	5372(6)	4307(9)	42.9(9)	C(11)	3653(9)	3602(7)	650(9)	52.0(1)
C(2)	7448(9)	2950(7)	4843(11)	56.0(1)	C(12)	4048(8)	6340(6)	1096(10)	50.4(2)
C(3)	4831(8)	3174(7)	4887(10)	51.9(2)	N(1)	6341(6)	3772(5)	5073(7)	46.6(2)
C(4)	9747(10)	6748(8)	7697(11)	61.0(1)	N(2)	6048(5)	4625(5)	3860(6)	39.2(1)
C(5)	10794(8)	5303(8)	6552(11)	58.0(1)	N(3)	8024(6)	5544(5)	5819(7)	37.5(1)
C(6)	8181(10)	7023(9)	3318(11)	77.0(1)	N(4)	9535(6)	6117(5)	6316(7)	46.9(2)
C(7)	7521(9)	5289(11)	1806(11)	80.0(1)	N(5)	7603(7)	5883(7)	3193(8)	57.1(2)
C(8)	8744(9)	3788(8)	8713(9)	58.0(1)	Al(1)	3964(2)	4879(2)	2083(2)	41.2(1)
C(9)	5433(8)	5335(7)	7388(10)	49.8(2)	Al(2)	7217(2)	4649(2)	7050(2)	42.3(1)
C(10)	2254(7)	5012(7)	2903(9)	48.1(2)					

[InMe₃{In(bdmg)Me₂}] 37

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₂ H ₃₃ In ₂ N ₅	M = 477.07 g·mol ⁻¹	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> = 7.5299(14) Å	<i>b</i> = 29.865(4) Å	<i>c</i> = 9.0912(17) Å
<i>a</i> = 90°	<i>β</i> = 104.125(5)°	<i>γ</i> = 90°
<i>V</i> = 1982.6(6) Å ³	<i>Z</i> = 4	
<i>D</i> _{calc} = 1.598 Mg·m ⁻³	<i>μ</i> = 2.324 mm ⁻¹	<i>F</i> (000) = 952
farbloser Block	0.50 x 0.20 x 0.18 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
<i>T</i> = 100(2) K	<i>λ</i> = 0.71073 Å	Θ = 2.41 → 29.63°
<i>h</i> = -10 → 10	<i>k</i> = -41 → 41	<i>l</i> = -12 → 12
58709 gemessene Reflexe	5587 unabhängige Reflexe	5110 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{int} = 0.0333	<i>C</i> (25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	<i>T</i> _{min} = 0.6312	<i>T</i> _{max} = 0.7459

Verfeinerung

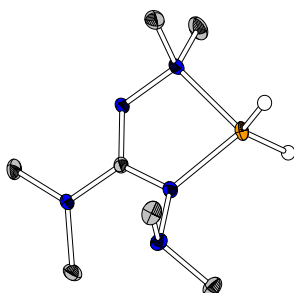
5587 Reflexe	0 Restraints	183 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis <i>χ</i> = 0.000		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0203	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0358	
<i>R</i> ₁ (<i>I</i>) = 0.0250	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0.0367	
<i>GoF</i> (<i>F</i> ²) = 1.161	<i>ΔQ</i> _{max} = 0.443 e·Å ⁻³	<i>ΔQ</i> _{min} = -0.701 e·Å ⁻³

Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	3964(2)	3976(1)	7386(2)	11.4(3)	C(11)	-1387(2)	4120(1)	5306(2)	20.7(4)
C(2)	5040(3)	3150(1)	5488(2)	19.7(4)	C(12)	2139(3)	4333(1)	3048(2)	32.2(5)
C(3)	2621(2)	2881(1)	6616(2)	20.1(4)	N(1)	4053(2)	3224(1)	6694(2)	13.0(3)
C(4)	6071(3)	4173(1)	11040(2)	22.6(4)	N(2)	3166(2)	3662(1)	6423(2)	13.3(3)
C(5)	7995(2)	4351(1)	9373(2)	21.7(4)	N(3)	5392(2)	3901(1)	8544(2)	13.0(3)
C(6)	4250(3)	4742(1)	6568(2)	20.8(4)	N(4)	6108(2)	4281(1)	9484(2)	13.8(3)
C(7)	2170(2)	4561(1)	8166(2)	19.6(4)	N(5)	3096(2)	4399(1)	7026(2)	14.0(3)
C(8)	4444(3)	2979(7)	10595(2)	24.1(4)	In(1)	846(1)	3882(1)	4367(1)	15.0(1)
C(9)	8639(2)	3010(1)	8635(2)	21.3(4)	In(2)	6055(1)	3199(1)	9065(1)	12.7(1)
C(10)	22(3)	3248(1)	3110(3)	33.5(5)					

[Ga(bdmg)H₂] 41

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

$C_7H_{20}GaN_5$	$M = 244.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, Cc
$a = 14.4433(6) \text{ \AA}$	$b = 9.3757(4) \text{ \AA}$	$c = 8.8199(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 96.3620(10)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1187.00(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$D_{\text{calc}} = 1.365 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu = 2.288 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 512$
farbloser Block	$0.65 \times 0.35 \times 0.31 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2.60 \rightarrow 29.62^\circ$
$h = -20 \rightarrow 20$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -12 \rightarrow 11$
11754 gemessene Reflexe	3126 unabhängige Reflexe	3074 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0278$	$C(25.00^\circ) = 100\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	$T_{\text{min}} = 0.5020$	$T_{\text{max}} = 0.7459$

Verfeinerung

3126 Reflexe	2 Restraints	132 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0177$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0419$	
$R_1(I) = 0.0181$	$wR_2(I) = 0.0420$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.052$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.203 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.439 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
$\kappa = 0.027(11)$		

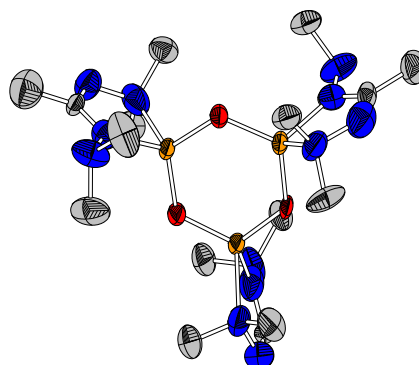
Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3}\cdot\text{\AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	5898(1)	2896(2)	4595(2)	10.2(1)	Ga(1)	4505(3)	1304(3)	5634(3)	13.6(1)
C(2)	5698(2)	2704(2)	8092(2)	20.8(1)	N(1)	5767(1)	1678(2)	6833(2)	12.2(1)
C(3)	6236(1)	361(2)	7443(3)	21.0(1)	N(2)	6385(1)	2313(2)	5795(2)	11.5(1)
C(4)	4017(1)	2895(2)	2349(2)	17.5(1)	N(3)	4966(1)	2677(2)	4266(2)	12.0(1)
C(5)	6218(2)	4726(2)	4243(2)	18.7(1)	N(4)	4443(1)	3686(1)	3300(2)	12.9(1)
C(6)	7357(1)	3539(2)	4019(2)	15.1(1)	N(5)	6382(1)	3740(1)	3672(2)	11.4(1)
C(7)	7357(1)	4036(2)	4188(2)	15.7(1)					

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte als meroedrischer Inversionszwilling (97/3).

[Ga₃O₃(bdma)₃] 42

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₈ H ₄₅ Ga ₃ N ₁₂ O ₃	M = 686.82 g·mol ⁻¹	orthorhombisch, <i>Pnma</i>
<i>a</i> = 16.1304(8) Å	<i>b</i> = 16.5330(8) Å	<i>c</i> = 11.6052(6) Å
<i>α</i> = 90°	<i>β</i> = 90°	<i>γ</i> = 90°
V = 3094.9(3) Å ³	Z = 4	
D _{calc} = 1.474 Mg·m ⁻³	μ = 2.632 mm ⁻¹	F(000) = 1416
farblose Platte	0.30 x 0.20 x 0.13 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.46 → 27.13°
h = -20 → 20	k = -21 → 21	l = -14 → 12
30271 gemessene Reflexe	3527 unabhängige Reflexe	2893 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0505	C(25.00°) = 99.7%	
Absorptionskorrektur: Multi-scan	T _{min} = 0.6285	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

3527 Reflexe	5 Restraints	182 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0922	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.1977	
R ₁ (I) = 0.1114	wR ₂ (I) = 0.2083	
GoF(I ²) = 1.072	ΔQ _{max} = 2.253 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -1.521 e·Å ⁻³

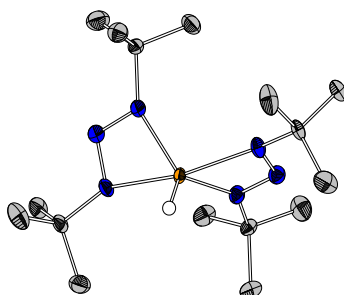
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	3817(6)	5256(5)	2681(9)	44(2)	N(2)	4385(8)	5272(6)	3510(10)	82(3)
C(2)	3178(8)	4647(7)	2862(1)	79	N(3)	3861(6)	5737(6)	1758(10)	71(3)
C(3)	5113(8)	6314(7)	4375(8)	73(4)	N(4)	3311(6)	5636(6)	909(9)	74(3)
C(4)	5810(6)	5380(7)	3129(9)	56(3)	N(5)	5540(8)	7500	-1723(14)	68(4)
C(5)	2907(6)	6397(5)	574(9)	47(2)	N(6)	6291(9)	7500	-2329(11)	64(3)
C(6)	3717(7)	5264(6)	-76(9)	59(3)	N(7)	6898(7)	7500	-488(12)	55(3)
C(7)	6955(7)	7500	-1618(10)	37(3)	N(8)	7576(10)	7500	183(12)	68(4)
C(8)	7746(2)	7500	-2239(13)	94	O(1)	5445(3)	6575(3)	733(5)	41(1)
C(9)	5066(7)	8223(6)	-2124(9)	57(3)	O(2)	4315(5)	7500	2377(8)	40(2)
C(10)	7599(7)	6777(8)	906(13)	86(4)	Ga(1)	5808(1)	7500	104(1)	33(1)
N(1)	5034(7)	5847(6)	3313(9)	72(3)	Ga(12)	4664(6)	6547(1)	1832(1)	38(1)

In der asymmetrischen Einheit liegt ein halbes Komplexmolekül vor, welches durch Spiegelung vervollständigt wird. Die Protonen der Methylgruppe auf der Spiegelebene wurden in der Differenzfourierkarte gefunden, mit den Befehlen DFIX und DANG an deren Position festgelegt und isotrop verfeinert.

[Ga(dbt)₂H] 61

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₁₆ H ₁₇ GaN ₆	M = 383.23 g·mol ⁻¹	monoklin, P2/c
a = 9.8130(8) Å	b = 6.0012(5) Å	c = 18.6241(15) Å
α = 90°	β = 101.788(2)°	γ = 90°
V = 1073.64(15) Å ³	Z = 2	
D _{calc} = 1.185 Mg·m ⁻³	μ = 1.290 mm ⁻¹	F(000) = 412
farblose Nadel	0.28 x 0.12 x 0.07 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.23 → 26.79°
h = -12 → 12	k = -7 → 7	l = -23 → 23
19979 gemessene Reflexe	2301 unabhängige Reflexe	1973 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0718	C(25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.6416	T _{max} = 0.7454

Verfeinerung

2301 Reflexe	0 Restraints	112 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0345	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0712	
R ₁ (I) = 0.0475	wR ₂ (I) = 0.0753	
Goof(F ²) = 1.077	ΔQ _{max} = 0.745 e·Å ⁻³	ΔQ _{min} = -0.395 e·Å ⁻³

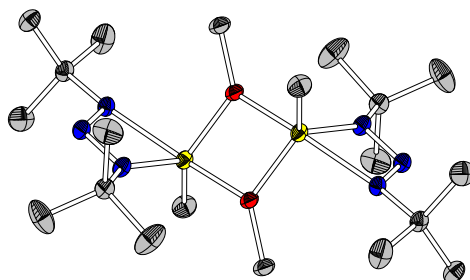
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	8083(2)	1696(4)	3845(1)	17.7(4)	C(7)	7879(3)	6293(5)	1645(1)	32.0(6)
C(2)	7353(3)	581(1)	4390(1)	34.6(7)	C(8)	5351(3)	5895(5)	1106(1)	27.0(6)
C(3)	9061(3)	50(5)	3584(1)	32.9(6)	Ga(1)	5000	1787(1)	2500	12.9(1)
C(4)	8890(2)	3733(4)	4188(1)	22.4(5)	N(1)	6988(2)	2380(3)	3212(1)	18.5(4)
C(5)	6670(2)	4646(4)	1454(1)	16.7(5)	N(2)	7445(2)	3357(3)	2682(1)	19.1(4)
C(6)	7007(3)	2853(4)	937(1)	24.7(5)	N(3)	6396(2)	3564(3)	2122(1)	18.2(4)

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexmolekül, welches durch Drehspiegelung vervollständigt wird.

[Al(dbt)(OMe)(Me)]₂ 62

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₂₀ H ₄₈ Al ₂ N ₆ O ₂	M = 458.60 g·mol ⁻¹	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> = 9.1869(5) Å	<i>b</i> = 9.3238(5) Å	<i>c</i> = 16.4057(9) Å
<i>a</i> = 90°	<i>β</i> = 92.420(2)°	<i>γ</i> = 90°
V = 1404.01(13) Å ³	Z = 2	
D _{calc} = 1.085 Mg·m ⁻³	μ = 0.128 mm ⁻¹	F(000) = 412
farblose Nadel	0.41 x 0.31 x 0.13 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.22 → 27.24°
h = -11 → 11	k = -11 → 11	l = -20 → 21
27935 gemessene Reflexe	3124 unabhängige Reflexe	2423 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.1057	C(25.00°) = 100%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.6642	T _{max} = 0.7455

Verfeinerung

3124 Reflexe	0 Restraints	144 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.000		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0391	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0875	
R ₁ (I) = 0.0646	wR ₂ (I) = 0.0923	
GoF(F ²) = 1.042	Δρ _{max} = 0.373 e·Å ⁻³	Δρ _{min} = -0.230 e·Å ⁻³

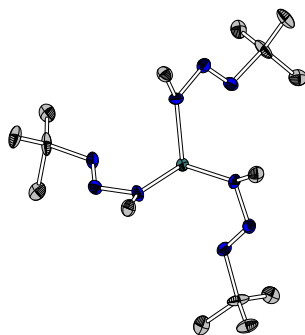
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	7205(2)	-3253(2)	9402(1)	17.5(3)	C(9)	7733(2)	1561(2)	10321(1)	24.4(3)
C(2)	6758(2)	-3635(2)	10259(1)	37.8(5)	C(10)	4115(2)	705(2)	8546(1)	23.9(3)
C(3)	6095(2)	-3854(2)	8775(1)	32.3(4)	O(1)	4644(1)	533(1)	9376(1)	17.1(2)
C(4)	8714(2)	-3851(2)	9255(1)	36.5(4)	N(1)	7197(1)	-1670(1)	9341(1)	15.9(3)
C(5)	8229(2)	985(2)	7988(1)	17.6(3)	N(2)	7771(1)	-1160(1)	8670(1)	15.9(2)
C(6)	9859(2)	1063(2)	8217(1)	30.6(4)	N(3)	7481(1)	193(1)	8636(1)	15.2(2)
C(7)	7978(2)	231(2)	7165(1)	23.4(3)	Al(1)	6491(4)	131(1)	9759(1)	14.9(1)
C(8)	7577(2)	2484(2)	7953(1)	31.6(4)					

In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Komplexmolekül, welches durch Punktspiegelung vervollständigt wird.

[Sb(mbt)] 68

Strukturlösung HARMS



Kristalldaten

$C_{15}H_{36}SbN_9$	$M = 464.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	trigonal, $P3m1$
$a = 18.3687(8) \text{ \AA}$	$b = 18.3687(8) \text{ \AA}$	$c = 5.7577(3) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
$V = 1682.43(17) \text{ \AA}^3$	$Z = 3$	
$D_{\text{calc}} = 1.375 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu = 1.247 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 720$
farbloser Block	$0.39 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2.56 \rightarrow 27.55^\circ$
$h = -23 \rightarrow 23$	$k = -23 \rightarrow 21$	$l = -7 \rightarrow 7$
22417 gemessene Reflexe	2824 unabhängige Reflexe	2667 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0363$	$C(25.24^\circ) = 99.8\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.1606$	$T_{\text{max}} = 0.2080$

Verfeinerung

2824 Reflexe	202 Restraints	227 Parameter
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0137$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0343$	
$R_1(I) = 0.0154$	$wR_2(I) = 0.0337$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.042$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.329 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.386 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

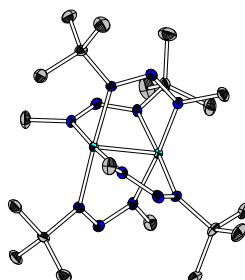
Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3}\cdot\text{\AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	10000	10000	4121(1)	15.7(2)	C(6)	4697(16)	5435(16)	3888(13)	17.0(30)
N(1)	9737(4)	8967(4)	1971(10)	19.2(11)	C(7)	4850(30)	5020(30)	6009(14)	33.0(50)
N(2)	10180(4)	8601(4)	2563(11)	18.2(11)	C(8)	4045(17)	4737(11)	2370(50)	38.0(40)
N(3)	10738(7)	9035(7)	4058(10)	21.0(30)	C(8A)	5490(12)	5979(17)	2480(40)	32.0(30)
C(1)	9069(5)	8520(6)	309(12)	24.0(20)	Sb(3)	6667	3333	6083(11)	15.9(1)
C(2)	11239(17)	8633(17)	4819(12)	20.0(30)	N(7)	6405(4)	4092(3)	3922(11)	19.3(11)
C(3)	11677(13)	8491(13)	2722(11)	17.0(30)	N(8)	6841(3)	4904(3)	4504(11)	17.5(14)
C(4)	11943(13)	9284(19)	6340(40)	27.0(40)	N(9)	7380(5)	5024(3)	6029(15)	19.0(20)
C(4A)	10670(20)	7843(13)	6200(50)	29.0(40)	C(9)	5776(4)	3858(4)	2127(13)	22.2(19)
Sb(2)	3333	6667	4573(1)	16.3(2)	C(10)	7906(16)	5925(4)	6825(10)	25.0(30)
N(4)	4366(4)	6933(4)	6721(10)	19.3(13)	C(11)	8606(11)	5994(14)	8440(30)	23.0(30)
N(5)	4729(4)	6494(4)	6141(11)	15.9(12)	C(11A)	7301(17)	6108(16)	8130(40)	30.0(40)
N(6)	4315(5)	5943(5)	4625(11)	18.0(20)	C(12)	8260(40)	6519(3)	4769(11)	27.9(18)
C(5)	4796(5)	7581(5)	8472(11)	21.0(20)					

Die Struktur wurde als nicht-mercedrischer Zwilling verfeinert.

[Co₂(mbt)₄] 76

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₂₀ H ₄₈ Co ₂ N ₁₂	M = 574.56 g·mol ⁻¹	monoklin, P2 ₁
a = 8.6813(3) Å	b = 14.0930(4) Å	c = 11.8788(4) Å
α = 90°	β = 97.337(2)°	γ = 90°
V = 1441.42(8) Å ³	Z = 2	
D _{calc} = 1.324 Mg·m ⁻³	μ = 1.181 mm ⁻¹	F(000) = 612
rote Nadel	0.17 x 0.07 x 0.07 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 110(2) K	λ = 0.71073 Å	Θ = 2.25 → 30.09°
h = -12 → 12	k = -19 → 19	l = -16 → 16
49644 gemessene Reflexe	8312 unabhängige Reflexe	7218 Reflexe mit I > 2σ(I)
R _{int} = 0.0665	C(25.00) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	T _{min} = 0.6847	T _{max} = 0.7460

Verfeinerung

8312 Reflexe	1 Restraints	324 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis χ = 0.001		
R ₁ (I > 2σ(I)) = 0.0329	wR ₂ (I > 2σ(I)) = 0.0528	
R ₁ (I) = 0.0481	wR ₂ (I) = 0.0560	
Goof(F ²) = 1.053	Δρ _{max} = 0.338 e·Å ⁻³	Δρ _{min} = -0.511 e·Å ⁻³

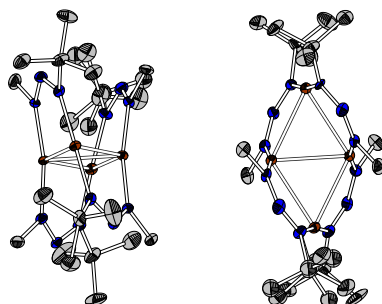
Atomkoordinaten (·10⁻⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (10⁻³·Å²)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	8850(3)	7355(2)	7544(2)	14.1(6)	C(18)	4862	5340(2)	3495(2)	29.3(8)
C(2)	7886(3)	7619(2)	8477(3)	21.2(6)	C(19)	7662	5845(2)	3826(3)	28.9(7)
C(3)	10560(3)	7579(2)	7944(3)	28.3(7)	C(20)	4109	6619(2)	6979(2)	16.6(6)
C(4)	8282(4)	7896(2)	6465(3)	28.5(7)	N(1)	8620	6320(2)	7327(2)	10.2(5)
C(5)	10745(3)	4664(2)	6017(3)	20.5(6)	N(2)	9657	5955(2)	6774(2)	12.8(5)
C(6)	8825(3)	2652(2)	7689(2)	13.8(6)	N(3)	9402	5082(2)	6449(2)	11.7(5)
C(7)	7704(3)	2103(2)	8342(2)	19.7(6)	N(4)	8494	3687(2)	7770(2)	11.2(5)
C(8)	10507(3)	2433(2)	8162(2)	19.1(6)	N(5)	9032	4048(2)	8737(2)	11.5(5)
C(9)	8568(3)	2390(2)	6434(2)	18.8(6)	N(6)	8623	4923(2)	8890(2)	10.7(5)
C(10)	9427(3)	5326(2)	9930(2)	17.1(6)	N(7)	5493	4731(2)	8375(2)	10.9(5)
C(11)	4870(3)	4807(2)	9486(2)	15.1(6)	N(8)	4824	4089(2)	7722(2)	13.1(5)
C(12)	5711(4)	4078(2)	10300(2)	20.5(6)	N(9)	5466	3919(2)	6807(2)	10.9(5)
C(13)	3117(3)	4624(2)	9354(2)	25.1(7)	N(10)	6388	5260(2)	5420(2)	11.2(5)
C(14)	5187(3)	5814(2)	9920(2)	19.5(6)	N(11)	5418	5894(2)	5664(2)	12.2(5)
C(15)	4455(3)	3352(2)	6000(2)	18.9(6)	N(12)	5459(2)	6070(2)	6745(2)	10.3(5)
C(16)	6458(3)	5156(2)	4180(2)	17.7(6)	Co(1)	7036(1)	5552(1)	7874(1)	8.1(1)
C(17)	6951(4)	4137(2)	3938(2)	22.5(7)	Co(2)	7452(1)	4452(1)	6570(3)	8.6(1)

Die Verfeinerung der Struktur erfolgte als merodrischer Inversionszwilling (65/35). Für die Unterdrückung zweier Fremdreflexe wurde der OMIT-Befehl eingesetzt.

[Cu₄(mbt)₄] 84

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

C ₄₀ H ₉₆ Cu ₈ N ₂₄	M = 1421.72 g·mol ⁻¹	triklin, $P\bar{1}$
$a = 12.3293(7)$ Å	$b = 13.9044(8)$ Å	$c = 19.1840(11)$ Å
$\alpha = 88.987(2)^\circ$	$\beta = 88.870(2)^\circ$	$\gamma = 77.121(2)^\circ$
$V = 3205.1(3)$ Å ³	$Z = 4$	
$D_{\text{calc}} = 1.473$ Mg·m ⁻³	$\mu = 2.648$ mm ⁻¹	$F(000) = 1472$
gelbe Nadel	$0.45 \times 0.21 \times 0.13$ mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
T = 110(2) K	$\lambda = 0.71073$ Å	$\Theta = 2.24 \rightarrow 30.59^\circ$
$h = -17 \rightarrow 17$	$k = -19 \rightarrow 19$	$l = 0 \rightarrow 27$
20188 gemessene Reflexe	20188 unabhängige Reflexe	16216 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = -$	$C(25.00^\circ) = 98.3\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.5956$	$T_{\text{max}} = 0.7461$

Verfeinerung

20188 Reflexe	140 Restraints	722 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.003$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0677$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1424$	
$R_1(I) = 0.1087$	$wR_2(I) = 0.1585$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.144$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.858$ e·Å ⁻³	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.892$ e·Å ⁻³

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3} \cdot \text{Å}^2$)

	x	y	z	U _{eq}		x	y	z	U _{eq}
C(1)	637(7)	1452(6)	1272(5)	22.2(18)	Cu(3)	32716(1)	2603(1)	2508(1)	11.6(2)
C(2)	2896(7)	-730(5)	2711(5)	16.6(17)	Cu(4)	1864(1)	3873(1)	1696(1)	11.9(2)
C(3)	3879(7)	-797(6)	3196(5)	22.0(20)	Cu(5)	6076(1)	2587(1)	2490(1)	11.8(2)
C(4)	3307(8)	-1227(6)	2027(5)	25.0(20)	Cu(6)	6938(1)	3699(1)	3340(1)	14.7(2)
C(5)	2024(8)	-1218(6)	3032(5)	28.0(20)	Cu(7)	8322(1)	2513(1)	2471(1)	11.9(2)
C(6)	2514(7)	1745(6)	4784(4)	19.0(30)	Cu(8)	7478(1)	1384(1)	1628(1)	12.9(2)
C(7)	3643(9)	1283(10)	5074(6)	47.0(30)	N(1)	1232(5)	1409(5)	1921(4)	12.5(13)
C(8)	1787(9)	992(7)	4775(6)	35.0(30)	N(2)	1789(5)	511(5)	2043(4)	14.5(14)
C(9)	1918(10)	2623(7)	5230(5)	34.0(20)	N(3)	2395(5)	341(5)	2604(4)	15.6(14)
C(10)	3558(7)	4141(6)	3435(5)	22.1(19)	N(4)	2661(5)	2056(5)	4037(4)	14.9(14)
C(11)	18(7)	3569(6)	3697(5)	20.7(18)	N(5)	2995(5)	2894(5)	4002(4)	13.7(14)
C(12)	1039(7)	5875(5)	2241(5)	19.6(18)	N(6)	3241(5)	3186(4)	3389(4)	12.5(13)
C(13)	2149(8)	6010(6)	1940(6)	30.0(20)	N(7)	3649(5)	1999(5)	1632(4)	17.2(14)
C(14)	109(8)	6235(6)	1716(6)	31.0(20)	N(8)	3324(6)	2299(5)	1012(4)	16.9(14)
C(15)	782(8)	6440(6)	2928(5)	28.0(20)	N(9)	2565(5)	3114(5)	950(4)	15.5(14)
C(16)	4496(7)	1070(6)	1610(5)	21.9(19)	N(10)	595(5)	3662(5)	3026(4)	12.8(13)
C(17)	2347(7)	3409(6)	206(4)	18.9(17)	N(11)	628(5)	4580(5)	2915(4)	13.0(13)
C(18)	2111(13)	2563(9)	-213(6)	59.0(40)	N(12)	1128(5)	4788(4)	2352(3)	11.6(13)
C(19)	3321(9)	3782(10)	-94(6)	51.0(40)	N(13)	5649(6)	3816(5)	2019(4)	16.0(14)
C(20)	1309(10)	4227(9)	196(6)	50.0(30)	N(14)	5757(5)	4686(5)	2185(4)	16.6(14)

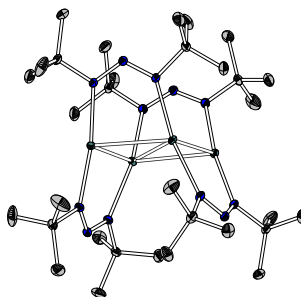
Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3} \cdot \text{\AA}^2$) (Fortsetzung)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(21)	5035(7)	3859(6)	1379(5)	23.4(19)	N(15)	6309(6)	4746(5)	2752(4)	16.4(14)
C(22)	6301(8)	5790(6)	2918(5)	26.0(20)	N(16)	7560(6)	2780(5)	4035(4)	16.3(14)
C(23)	6248(10)	6457(7)	2282(6)	38.0(30)	N(17)	8295(6)	1968(5)	3942(4)	20.1(16)
C(24)	5306(10)	6159(7)	3405(8)	50.0(40)	N(18)	8648(5)	1776(5)	3307(4)	13.9(13)
C(25)	7364(9)	5779(7)	3315(6)	36.0(20)	N(19)	8325(5)	3241(5)	1629(4)	13.9(13)
C(30)	9468(7)	837(6)	3284(5)	19.8(17)	N(20)	8074(6)	3052(5)	1001(4)	15.9(14)
C(31)	8661(7)	4183(6)	1643(5)	22.2(19)	N(21)	7700(6)	2261(5)	916(4)	14.2(14)
C(32)	7550(7)	2077(7)	153(5)	22.7(19)	N(22)	6178(5)	1381(4)	2974(4)	13.2(13)
C(33)	7015(10)	3012(8)	-224(6)	39.0(30)	N(23)	6670(6)	489(5)	2819(4)	18.0(15)
C(34)	8683(9)	1630(10)	-183(6)	42.0(30)	N(24)	7292(5)	375(4)	2251(4)	13.0(13)
C(35)	6770(10)	1366(8)	123(6)	39.0(30)	C(26A)	7260(30)	2970(30)	4780(30)	31.0(30)
C(36)	5535(7)	1368(7)	3634(5)	25.0(20)	C(27A)	6580(30)	3940(20)	4894(16)	38.0(40)
C(37)	7716(8)	-691(6)	2075(5)	24.0(20)	C(28A)	7140(20)	2040(20)	5141(15)	36.0(40)
C(38)	6797(8)	-1038(6)	1706(6)	29.0(20)	C(29A)	8148(19)	3391(19)	5103(11)	39.0(40)
C(39)	8041(9)	-1320(7)	2726(6)	36.0(20)	C(26B)	7340(50)	2920(40)	4820(50)	31.0(30)
C(40)	8722(8)	-754(6)	1591(6)	29.0(20)	C(27B)	6580(30)	3940(20)	4894(16)	38.0(40)
Cu(1)	1075(1)	2542(1)	2473(5)	11.4(2)	C(28B)	6790(50)	2920(40)	4820(50)	31.0(30)
Cu(2)	2491(1)	1284(1)	3285(5)	12.3(2)	C(29B)	8440(30)	2920(30)	5183(16)	36.0(40)

Die Struktur wurde als nicht-mercedrischer Zwilling (48/52) verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle. Eine tert-Butylgruppe wurde fehlgeordnet (60/40) verfeinert.

[Ag₄(dbt)₄] 85

Strukturlösung VENKER



Kristalldaten

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{Ag}_4\text{N}_{12}$	$M = 1056.49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 23.3571(9) \text{ \AA}$	$b = 11.1283(4) \text{ \AA}$	$c = 18.1367(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 112.4759(12)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3205.1(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$D_{\text{calc}} = 1.611 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\mu = 1.808 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 2144$
farbloser Block	$0.41 \times 0.32 \times 0.31 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 110(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Theta = 2.20 \rightarrow 36.42^\circ$
$h = -39 \rightarrow 38$	$k = -18 \rightarrow 18$	$l = -30 \rightarrow 30$
156876 gemessene Reflexe	21221 unabhängige Reflexe	17490 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0335$	$C(25.00^\circ) = 99.9\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.6720$	$T_{\text{max}} = 0.7471$

Verfeinerung

21221 Reflexe	0 Restraints	457 Parameter
Verfeinerung mit SHELXL-2014/6 bis $\chi = 0.000$		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0250$	$wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0437$	
$R_1(I) = 0.0397$	$wR_2(I) = 0.4720$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.097$	$\Delta Q_{\text{max}} = 0.810 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$\Delta Q_{\text{min}} = -1.212 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^{-4}$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($10^{-3} \cdot \text{\AA}^2$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	8118(1)	4119(1)	10276(1)	12.5(2)	C(25)	6831(1)	5206(1)	4621(1)	14.0(2)
C(2)	7727(1)	3199(2)	10491(1)	33.1(4)	C(26)	7088(1)	6480(1)	4663(1)	21.9(3)
C(3)	7958(1)	5388(2)	10454(1)	32.2(4)	C(27)	7142(1)	4386(2)	4208(1)	28.5(3)
C(4)	8803(1)	3892(2)	10765(1)	24.6(3)	C(28)	6133(1)	5225(2)	4153(1)	23.4(3)
C(5)	8605(1)	2193(1)	8332(1)	12.5(2)	C(29)	6156(1)	2848(1)	6197(1)	12.7(2)
C(6)	9103(1)	1740(1)	9108(1)	20.6(3)	C(30)	6341(1)	2183(1)	6991(1)	18.8(3)
C(7)	8907(1)	2817(1)	7825(1)	20.4(3)	C(31)	5612(1)	3690(1)	9080(1)	20.4(3)
C(8)	8211(1)	1130(1)	7876(1)	20.5(3)	C(32)	5984(1)	1930(1)	5516(1)	21.6(3)
C(9)	5777(1)	5413(1)	8231(1)	11.9(2)	Ag(1)	7167(1)	4903(1)	8621(1)	9.4(1)
C(10)	5775(1)	4055(1)	8350(1)	20.8(3)	Ag(2)	7582(1)	6430(1)	7629(1)	9.8(1)
C(11)	5883(1)	6043(2)	9018(1)	28.2(4)	Ag(3)	7849(1)	5296(1)	6346(1)	9.5(1)
C(12)	5156(1)	5797(2)	7599(1)	23.0(3)	Ag(4)	7466(1)	3742(1)	7373(1)	9.4(1)
C(13)	6372(1)	7848(1)	6616(1)	13.0(2)	N(1)	7965(1)	4055(1)	9398(1)	10.7(2)
C(14)	6029(1)	8835(1)	6864(1)	22.1(3)	N(2)	8294(1)	3277(1)	9207(1)	10.5(2)
C(15)	5940(1)	7213(2)	5865(1)	24.5(3)	N(3)	8177(1)	3087(1)	8466(1)	10.6(2)
C(16)	6918(1)	8406(2)	6472(1)	23.0(3)	N(4)	6309(1)	5704(1)	7996(1)	10.4(2)
C(17)	8907(1)	7165(1)	8861(1)	13.7(2)	N(5)	6191(1)	6548(1)	7477(1)	10.2(2)
C(18)	8418(1)	7738(2)	9113(1)	25.4(3)	N(6)	6626(1)	6935(1)	7265(1)	10.8(2)
C(19)	9252(1)	6166(1)	9434(1)	21.7(3)	N(7)	8570(1)	6623(1)	8055(1)	11.0(2)
C(20)	9358(1)	8143(1)	8831(1)	19.7(3)	N(8)	8951(1)	6370(1)	7722(1)	10.2(2)
C(21)	9253(1)	5766(1)	6715(1)	11.9(2)	N(9)	8756(1)	5832(1)	7044(1)	10.3(2)
C(22)	9860(1)	5299(1)	7341(1)	19.6(3)	N(10)	6998(1)	4788(1)	5462(1)	11.0(2)
C(23)	9344(1)	7025(1)	6444(1)	19.9(3)	N(11)	6601(1)	4059(1)	5542(1)	10.5(2)
C(24)	9035(1)	4904(2)	6009(1)	23.4(3)	N(12)	6703(1)	3587(1)	6230(1)	10.2(2)