

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Reaktivität stickstoffhaltiger viergliedriger Ringsysteme

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Julia Rothe, geboren am 15.07.1990 in Rostock

Rostock, 05.01.2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2014 bis Dezember 2021 in einer Kooperation am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz und am Leibniz-Institut für Katalyse im Bereich von PD Dr. Torsten Beweries angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz / PD Dr. Torsten Beweries (Co-Betreuung)

2. Gutachter:

Datum der Verteidigung:

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 05.01.2022

Julia Rothe

Danksagungen

Für das Anfertigen der vorliegenden Arbeit habe ich viel Hilfe und Unterstützung erfahren, dafür möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken.

An erster Stelle gilt mein Dank meinen Doktorvätern **Prof. Dr. Axel Schulz** und **PD Dr. Torsten Beweries** für die Möglichkeit an faszinierenden und herausfordernden Themen zu forschen, für die wissenschaftliche Freiheit im Labor sowie die vielen hilfreichen und informativen Diskussionen. Die Herausforderung, berufliches und familiäres zu vereinbaren, wurde durch ihr großes Verständnis erst bewältigbar.

Bei **Prof. Dr. Uwe Rosenthal**, genauso wie bei Axel, bedanke ich mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, der Themenstellung gewachsen zu sein.

Dr. Fabian Reiß hat mir mit großer Geduld und guten Ideen auch in besonders schwierigen Etappen der Forschung zur Seite gestanden. Dafür bin ich ausgesprochen dankbar.

Ein besonderes Dankeschön gilt **Dr. Alexander Villinger** und **Dr. Christian Hering-Jung-hans**, denen ich durch die Einarbeitung im Labor eine gründliche und wissenschaftliche Arbeitsweise und vor allem eine große Faszination für die Synthesechemie verdanke.

Ich danke **Dr. Jonas Bresien** für seinen großen Beitrag zu den theoretischen Betrachtungen in meiner Arbeit sowie seine Hilfe in allen Bereichen des Forschungsalltags. Bei **Dr. Alexander Hinz** bedanke ich mich für die fachlichen Hinweise, das Interesse an meiner Arbeit und für die Einarbeitung in einen wesentlichen Teil der verwendeten Analysemethoden.

Ich habe über die lange Forschungszeit mit vielen Mitgliedern der **Arbeitsgruppe Schulz** zusammengearbeitet und bin dankbar, alle als sehr freundlich und hilfsbereit kennen gelernt zu haben. Auch die Zusammenarbeit mit der **Arbeitsgruppe Rosenthal/Beweries** war stets von Hilfsbereitschaft und Aufgeschlossenheit geprägt.

Dabei verdanke ich es besonders der mentalen Unterstützung von **Dr. René Labbow**, **Henrik Beer** und **Dr. Tim Suhrbier**, dass meine Promotionszeit großen Spaß gemacht hat.

Der analytischen Abteilung bin ich zu Dank verpflichtet für die Erfassung einer Fülle von Daten, die erforderlich waren, um Verständnis für die untersuchten Systeme zu gewinnen. Ich danke dabei besonders **Dr. Dirk Michalik**, **Brigitte Goronzi** und **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme von NMR-Spektren nach all meinen Wünschen, Alex, **Isabel Schicht** und **Dr. Anke Spannenberg** für ihre Unterstützung bei Röntgendiffraktometrie-Messungen und **Dr. Jabor Rabeah** für die Aufnahme und Auswertung der EPR-Spektren.

Adrian Prudlik hat mit seiner Expertise in der Cyclovoltammetrie und der Aufnahme entsprechender Cyclovoltammogramme einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Reduktionsexperimente liefern können und dafür danke ich ihm. In gleichem Maße danke ich **Mareike Hüttenschmidt** für die Einarbeitung in die Fluoreszenz-Spektroskopie.

Ein wertschätzendes und unterstützendes Elternhaus wie das meine ist ein großes Privileg. Ich danke meiner Mutter **Christine Rothe** für ihre außerordentliche mentale und tatkräftige Unterstützung im Privaten, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Meinem Vater **Rajko Rothe** und seiner Frau **Babett Peters** danke ich für ihr großes Interesse an meiner Arbeit, die fachliche Unterstützung und die Ermutigungen.

Meinen Schwiegereltern **Prof. Dr. Detlef Heller** und **Dr. Barbara Heller** gebührt mein Dank, da sie mich nach Kräften und Möglichkeiten bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gebührt **Jakob Heller**, der mich über die gesamte Zeit immer wieder mental unterstützt, aufgebaut und motiviert hat. Diese vorliegende Arbeit verdanke ich auch seinem großen Verständnis für die zurückliegenden Hürden und die vielgeartete Unterstützung.

Ich danke **Leonhard** und **Luise**, die es immer wieder geschafft haben, mich zu erden und mir meine Prioritäten deutlich zu machen.

Danke an alle, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben!

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität von stickstoffhaltigen viergliedrigen Ringsystemen. Durch Einbringen von Gruppe-4- oder Gruppe-13-Atomen wurden bekannte Pniktogen-Verbindungen variiert und der Einfluss der Heteroatome auf die elektronische Situation und Reaktivität untersucht. Dafür wurden Titan(III)-haltige Triazenido-Komplexe entweder aus der Reaktion von Triazenen mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ oder in einer Salzmetathese von Triazeniden mit $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ hergestellt. Der dimere Zirconocen-Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\{\mu\text{-PhNNNPh}\}_2]$ war mittels analoger Reaktion zugänglich. Weiterhin wurden die Bindungssituationen in Gruppe-13-Gruppe-15-Ringen und ihre Reaktivität gegenüber einer Variation an Reduktionsmitteln und LEWIS-Säuren beschrieben. Dabei konnte eine ungewöhnliche dimere Verbindung isoliert werden, die durch Aktivierung des Ter-Substituenten entstand. Die neuartige offenkettige Gruppe-13-Gruppe-15-Verbindung $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ wurde hergestellt, vollständig charakterisiert und Experimente zur Reaktivität durchgeführt.

Summary

This PhD thesis reports on the synthesis and reactivity of nitrogen-containing four-membered ring systems. Known pnictogen compounds were varied by introducing group 4 or group 13 atoms and the influence of the heteroatoms on the electronic situation and reactivity was investigated. Therefore titanium(III)-containing triazenido complexes were prepared, either from the reaction of triazenes with $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ or in a salt metathesis of triazenides with $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$. The dimeric zirconocene triazenido complex $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\{\mu\text{-PhNNNPh}\}_2]$ was accessible in an analogous reaction. The bonding situation of various group-13-group-15-rings and their reactivity towards reducing agents and LEWIS acids were described. It was possible to isolate an unusual dimeric compound that was formed by the activation of the Ter substituent. The novel open-chain group-13-group-15 compound $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ was prepared, fully characterized and reactivity experiments were carried out.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Titanhaltige Triazenido-Komplexe	3
2.2	Viergliedrige stickstoffhaltige Titanocen-Ringe	4
2.3	Reaktivität von chlorierten Cyclotetrapniktanen.....	6
2.4	Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen	10
3	Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.1	Triazene und Triazenide	13
3.2	Triazenido-Titanocen(III)-Heterocyclen (3)	15
3.3	Reaktivität von Li[TerNNNTer]·Et ₂ O.....	22
3.4	Untersuchungen zu Cp ₂ Ti[DippNPNDipp].....	28
3.5	Triazenido-Zirconocen(III)-Heterocyclen.....	31
3.6	Gruppe-13-Gruppe-15-Cyclen (10).....	34
3.6.1	Eigenschaften.....	34
3.6.2	Reduktionen.....	43
3.6.3	Reaktionen mit LEWIS-Säuren	54
3.7	Reaktivität von [ClP(μ-NTer) ₂ BCl].....	57
3.8	Synthese und Reaktivität von Mes*PPN(BCl ₂)Mes* (12).....	63
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	73
5	Anhang	75
5.1	Arbeitstechnik	75
5.2	Analysenmethoden	77
5.3	Strukturaufklärung.....	79

5.4	Rechenmethoden.....	84
5.5	Experimentalteil.....	85
5.5.1	Synthese von Li[TerNNN <i>m</i> Tol] (2TerTol).....	85
5.5.2	Hydrolyse von Li[TerNNN <i>m</i> Tol] (2TerTol)	88
5.5.3	Synthese von Cp ₂ Ti[PhNNNPh] (3Ph).....	89
5.5.4	Synthese von Cp ₂ Ti[DippNNNDipp] (3Dipp).....	90
5.5.5	Reaktion von Mes*NNN(H) <i>m</i> Tol mit Cp ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	91
5.5.6	Reaktion von TerNNN(H)Ter mit Cp ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	91
5.5.7	Synthese von Cp ₂ Ti[TerNNN <i>m</i> Tol] (3TerTol).....	91
5.5.8	Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et ₂ O (2Ter) mit [Cp ₂ TiCl] ₂	93
5.5.9	Reaktion von Cp ₂ Ti[PhNNNPh] (3Ph) mit H ₂	93
5.5.10	Synthese von [1-{NN(H)Ph}-4-NH ₂ (C ₆ H ₄)] [CHB ₁₁ H ₅ Br ₆] (4)	94
5.5.11	Reaktion von Cp ₂ Ti[PhNNNPh] (3Ph) mit DmpNC	97
5.5.12	Reaktion von Cp ₂ Ti[PhNNNPh] (3Ph) mit CS ₂	97
5.5.13	Reaktion von Cp ₂ Ti[PhNNNPh] (3Ph) mit CO ₂	97
5.5.14	Synthese von [TkNNNTer]Ti ₂ Cl ₉ (5)	98
5.5.15	Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et ₂ O mit TiCl ₃ ·3THF.....	100
5.5.16	Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et ₂ O mit TiCl ₃ ·3THF.....	100
5.5.17	Synthese von [TkNNNTer]I ₃ (6).....	101
5.5.18	Reaktion von [CIP(μ -NDipp)] ₂ mit Cp ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	102
5.5.19	Synthese von Mg[DippNPNDipp] ₂ (7).....	104
5.5.20	Synthese von [(Cp ₂ Zr) ₂ { μ -PhNNNPh-}] ₂ (9).....	105
5.5.21	Reaktion von DippNNN(H)Dipp (1Dipp) mit Cp ₂ Zr(py)(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	108
5.5.22	Reaktion von [N(μ -NTer) ₂ BCl ₂] (10B) mit Mg.....	109
5.5.23	Reaktion von [N(μ -NTer) ₂ BCl ₂] (10B) mit KC ₈	110
5.5.24	Reaktion von [N(μ -NTer) ₂ BCl ₂] (10B) mit Cp ₂ Ti(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	110
5.5.25	Reaktion von [N(μ -NTer) ₂ BCl ₂] (10B) mit Cp ₂ Zr(py)(η^2 -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃).....	112

5.5.26	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$	113
5.5.27	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit $[\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]$	114
5.5.28	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit $[\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]$	115
5.5.29	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit TMS-Pyrazin	116
5.5.30	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit TMS-Pyrazin	117
5.5.31	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (10Al) mit Mg.....	118
5.5.32	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (10Al) mit KC_8	120
5.5.33	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (10Ga) mit Mg	120
5.5.34	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (10Ga) mit KC_8	121
5.5.35	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit GaCl_3 in CD_2Cl_2	121
5.5.36	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit CD_2Cl_2	124
5.5.37	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit GaCl_3 in Benzol/PhF	125
5.5.38	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit BCl_3	127
5.5.39	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit PCl_5	127
5.5.40	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit GaI_3	128
5.5.41	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	128
5.5.42	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (10B) mit AlCl_3	130
5.5.43	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (10Al) mit BCl_3	131
5.5.44	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (10Al) mit AlCl_3	132
5.5.45	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (10Al) mit GaCl_3	134
5.5.46	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (10Ga) mit BCl_3	135
5.5.47	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (10Ga) mit AlCl_3	135
5.5.48	Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (10Ga) mit GaCl_3	137
5.5.49	Synthese von $\text{K}[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2]$	137
5.5.50	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit Mg.....	138
5.5.51	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit KC_8	138
5.5.52	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit KC_8	139

5.5.53	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)$	140
5.5.54	Synthese von $[\text{TerN}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{NPTk}]_2$ (11).....	140
5.5.55	Reaktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$	142
5.5.56	Synthese von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12).....	142
5.5.57	Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit Mg und DMAP.....	144
5.5.58	Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$	146
5.5.59	Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit KC_8	147
5.5.60	Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$	147
5.5.61	Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit GaCl_3	148
6	Referenzen	151

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption	EPR	<i>electron paramagnetic resonance</i> (elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie)
Ad	Adamantyl (<i>Tricyclo</i> [3.3.1.1 ^{3,7}]decanyl)	exp.	experimentell
ANE2	Silber/Silbernitrat-Elektrode	gef.	gefunden
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i> (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)	HOMO	höchstes besetztes MO
b	<i>broad</i> (breit)	Hyp	Hypersilyl (Si(SiMe ₃) ₃)
ber.	Berechnet	<i>i</i> Pr	Isopropyl (CH(CH ₃) ₂)
Bn	Benzyl (C ₆ H ₅ CH ₂)	IR	Infrarot
Cp	Cyclopentadienyl (C ₅ H ₅)	kov	kovalent
CT	<i>charge transfer</i> (Ladungstransfer)	LP	<i>lone pair</i> (freies Elektronenpaar)
d	Dublett (NMR)	LUMO	tiefstes unbesetztes Molekülorbital
Dda	Dihydro-dibenzo- azaphosphepin	<i>m</i>	meta
DFT	Dichtefunktionaltheorie	μ -	verbrückend (in Formeln)
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	Mes	Mesityl (2,4,6-methylphenyl)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	Mes*	Supermesityl (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)
DME	Ethylenglycoldimethylether	MO	Molekülorbital
Dmp	2,6-Dimethylphenyl	NBO	natürliches Bindungorbital
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	NHE	<i>normal hydrogen electrode</i> (Normal-Wasserstoffelektrode)
E	Emission	NLMO	natürliches lokalisiertes Molekülorbital
EA	Elementaranalyse	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion	η^n	n-hapto, Haptizität von Liganden

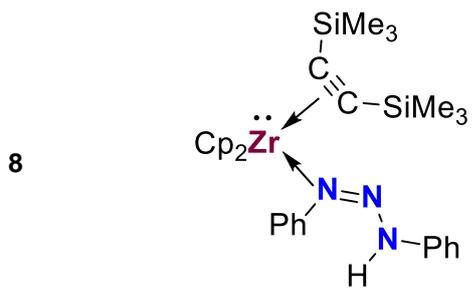
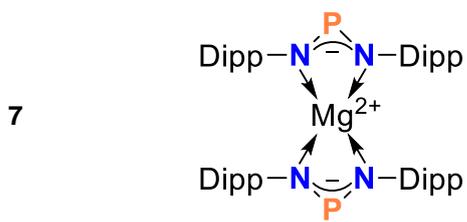
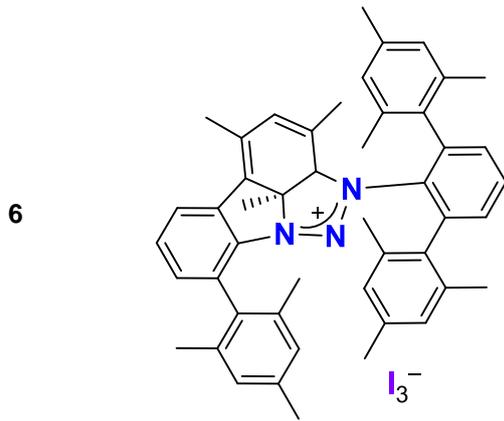
NP	Nebenprodukte	t	Triplett (NMR)
<i>o</i>	ortho	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl (C(CH ₃) ₃)
<i>p</i>	para	Ter	Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl)
Ph	Phenyl (C ₆ H ₅)	THF	Tetrahydrofuran
ppm	<i>parts per million</i> (Promille)	Tk	Terphenyl-Kation
Ref.	Referenz	Tol	Tolyl (C ₆ H ₄ -CH ₃)
RM	Reduktionsmittel	V _{bur}	<i>buried volume</i> (verdecktes Volumen)
RT	Raumtemperatur		
Schmp.	Schmelzpunkt		
SD	Spindichte		

Maßeinheiten

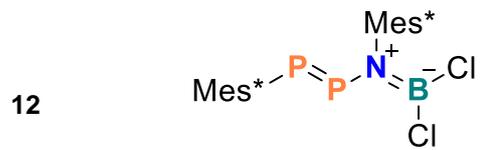
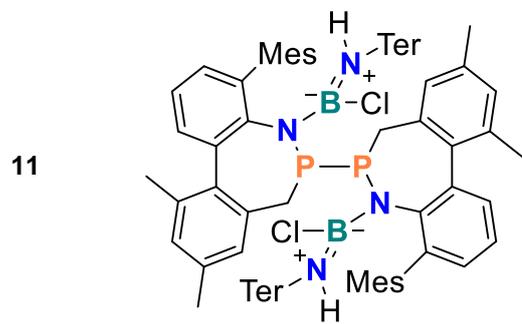
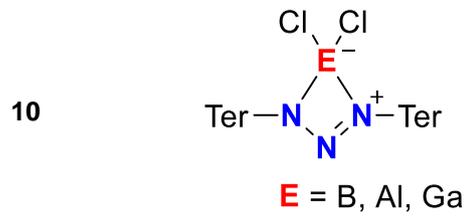
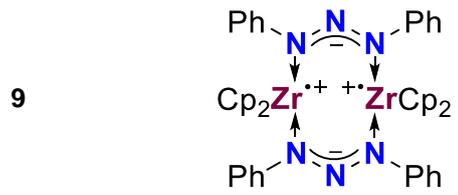
In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Abk. Strukturformel



Abk. Strukturformel



1 Zielsetzung und Motivation

Die Eigenschaften chlorierter Cyclotetrapniktane und ihre Reaktivität wurden vom Arbeitskreis SCHULZ bereits ausführlich beschrieben. Durch das Einbringen anderer Heteroatome in solche Systeme ändert sich die elektronische Situation und damit die Reaktivität, was anhand von Gruppe-4- und Gruppe-13-Elementen in der vorliegenden Arbeit zu untersuchen war.

Eine geeignete Syntheseroute zur Darstellung von triazenidhaltigen Titankomplexen sollte im Labormaßstab entwickelt und Reaktivitätsuntersuchungen angeschlossen werden. Der Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ kann unter milden Reaktionsbedingungen den Bis(trimethylsilyl)acetylenliganden abspalten, wobei *in situ* das reaktive 14-Elektronen-Fragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}]$ entsteht, mit dem labile Moleküle bzw. ungewöhnliche Strukturen stabilisiert werden können.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die ausführliche Untersuchung der Reaktivität von chlorierten Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen. Die bereits bekannten Elektronenmangelverbindungen $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$, $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ und $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ sollten um eine Syntheseroute zum Ga-Analogon ergänzt werden. Besonderes Interesse galt dabei Reduktionen und Reaktionen mit LEWIS-Säuren im Vergleich zu den analogen, ausführlich untersuchten Cyclo-dipniktadiazanen $[\text{ClE}(\mu\text{-NR})_2]$ und Cyclo-pniktatriazanen $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{ECl}_2]$ (E = P, As, Sb).

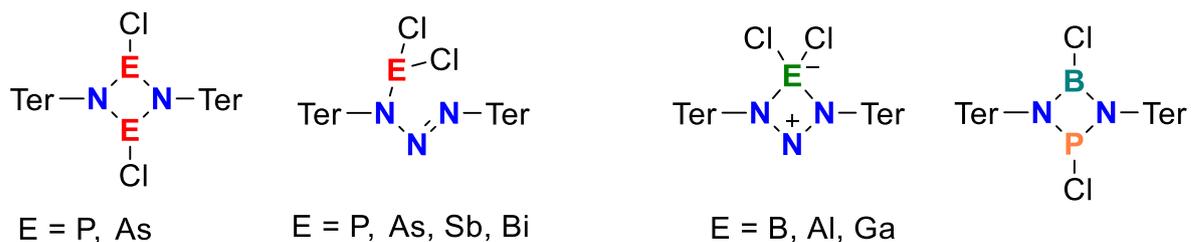


Abbildung 1. Bekannte Cyclo-dipniktadiazane und Cyclo-pniktatriazane (links) sowie die zu untersuchenden cyclischen Gruppe-13-triazane und das Cyclo-bora-phospha-diazan (rechts).

Alle neu synthetisierten Verbindungen sollten durch Einkristalldiffraktometrie, Schwingungsspektroskopie (IR, Raman) und NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Um ein besseres Verständnis über ihre Reaktivitäten zu gewinnen, sollten darüber hinaus DFT-Rechnungen Einblicke in die chemische Bindung und elektronische Struktur der Verbindungen geben.

2 Einleitung

2.1 Titanhaltige Triazenido-Komplexe

Triazenide sind zweizählige anionische Basen mit Stickstoffdonoratomen und können als solche Koordinationsverbindungen stabilisieren und die Koordinationssphäre des Metallzentrums abschirmen. Deshalb werden sie als nützliche Chelatliganden in der Koordinationschemie angesehen.^[1] Aufgrund ihres Zwei- oder Vier-Elektronen-Donor-Charakters zeigen Triazenido-Liganden eine weitreichende Strukturchemie und sind in der Lage, ein bzw. zwei Atome zu binden. Weiterhin ist die Bildung von zweikernigen Komplexen, z.B. $\text{Cu}_2[\text{PhNNNPh}]$,^[2] sowie einkernigen Komplexen (Abbildung 2) möglich.

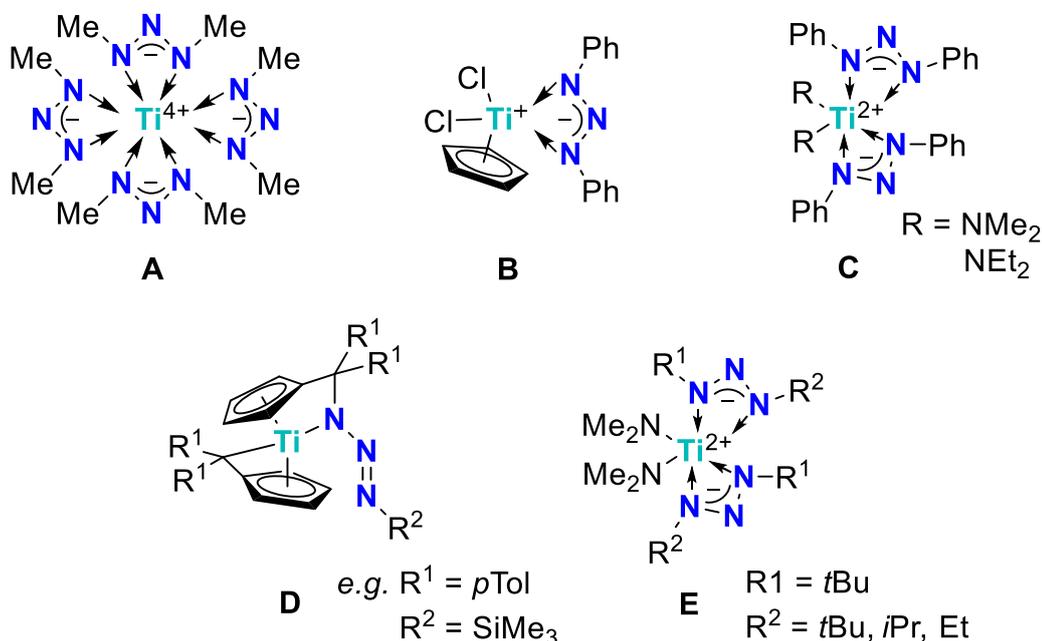


Abbildung 2. Bekannte Titan-Triazenido-Komplexe.

Während, insbesondere für Übergangsmetalle,^[3] viele Triazenido-Komplexe bekannt sind, blieben Beispiele für Titan-Triazenido-Komplexe bisher selten.^[4-8] 1964 berichteten BRINCKMAN *et al.*^[4] über einen Tetrakis(1,3-dimethyltriazenido)-Titan(IV)komplex (A, Abbildung 2), der bei

der Reaktion von $\text{MgI}[\text{MeNNNMe}]$ mit TiCl_4 entsteht. Verbindung **A** wurde durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert. Ein weiteres Beispiel wurde 1986 von LATHAM und LEIGH veröffentlicht, welche $\text{Li}[\text{PhNNNPh}]$ mit $[\text{CpTiCl}_3]_2$ behandelten, um $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{Cp})[\text{PhNNNPh}]$ (**B**) zu erhalten.^[5] Die erste vollständige Charakterisierung einschließlich Kristallstrukturanalyse eines Titan-Triazenido-Komplexes erfolgte durch WINTER *et al.* im Jahr 1997, welche die Chelatkomplexe $\text{Ti}(\text{NMe}_3)_2[\text{PhNNNPh}]_2$ und $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2[\text{PhNNNPh}]_2$ (**C**) untersuchten.^[6] Im Jahr 2017 präsentierten BECKHAUS und Mitarbeiter Ti^{IV} -Triazenide als isolierbare Zwischenstufen bei der Reaktion von Bis($\eta^5:\eta^1$ -Pentafulven)-Titankomplexen mit Aziden unter Bildung von Titanimiden (**D**).^[7] Bemerkenswert ist die η^1 -Koordination des Triazenids, das **D** zu den einzigen bekannten Titankomplexen macht, die einen einzähnigen Triazenido-Liganden enthalten. Eine Reihe von Titan^{IV}-Komplexen (**E**) mit neuen asymmetrischen Liganden $t\text{BuNNN}(\text{H})\text{R}$ ($\text{R}=\text{Et}$, $i\text{Pr}$, $t\text{Bu}$) wurde durch die Arbeitsgruppe von DANIELE synthetisiert und diese anschließend auf Flüchtigkeit und thermische Stabilität getestet.^[8]

Alle Triazenido Spezies **A–E** zeigen gut aufgelöste NMR-Spektren und stellen daher formal diamagnetische Ti^{IV} -Spezies dar.

2.2 Viergliedrige stickstoffhaltige Titanocen-Ringe

Es ist eine Herausforderung, ungesättigte und stark gespannte Metallacyclen zu isolieren, da diese Spezies energiereich und sehr reaktiv sind.^[9,10] Nichtsdestotrotz sind Metallocene der Gruppe 4 eine ausgezeichnete molekulare Vorstufe zur Isolierung derartiger Verbindungen.^[11–13]

Die maskierte $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ -Vorstufe $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ hat sich als dafür besonders geeignet gezeigt.^[14,15] Der Bis(trimethylsilyl)acetylenligand kann unter milden Reaktionsbedingungen freigesetzt werden und das dabei *in situ* erzeugte 14-Elektronenfragment $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}]$ öffnet den Weg zu katalytisch aktiven Spezies und damit zu der Aktivierung von Substratmolekülen, der Stabilisierung von Übergangszuständen und der Freisetzung gewünschter Produkte.^[11]

Mit diesem Ansatz konnten bereits mehrere stickstoffhaltige Metallacyclen mit den allgemeinen Strukturmotiven $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{RNENR}]$ mit $\text{E} = \text{C}$, P , S und $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{R}_2\text{PNPR}_2]$ isoliert werden (Abbildung 3). Meist kommt es auf diese Weise zur Bildung von Ti^{III} -Verbindungen, mit Ausnahme von $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3]$ (**F**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}[t\text{BuNCN}t\text{Bu}]$ (**K**), die theoretischen Betrachtungen zufolge Ti^{IV} -Spezies darstellen.

Während Verbindung **F** in der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{II}}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit dem Carbodiimid $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ entsteht,^[16] wird Komplex **G** durch Wasserstofffreisetzung aus $\text{Ph}_2\text{PN(H)PPh}_2$ und Koordination des anionischen PNP-Liganden gebildet.^[17] Komplex **H** konnte aus der Reaktion des Titanocen-Alkin-Komplexes mit dem entsprechenden Dichlorcyclophosphadiazan hergestellt werden.^[18] Die Zugabe von Diphenylformamidin zum Alkin-Komplex liefert den Diphenylformamidinato-Komplex (**I**).^[19]

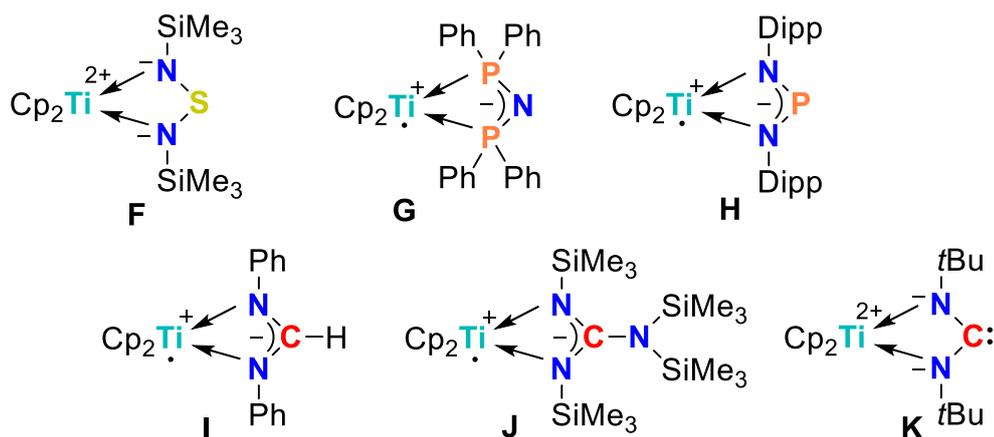


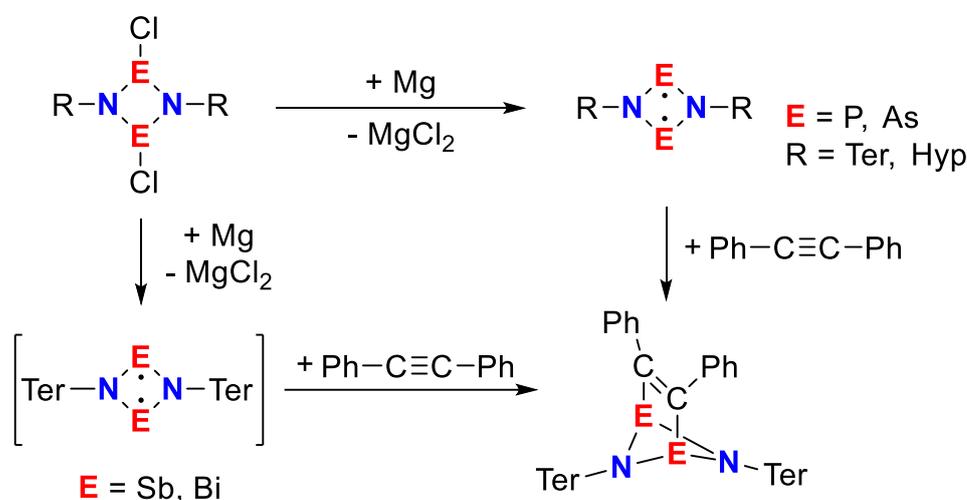
Abbildung 3. Darstellung von stickstoffhaltigen viergliedrigen Titanacyclen ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und **F**: $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$, **G**: $\text{Ph}_2\text{PN(H)PPh}_2$, **H**: $[\text{DippNPCl}]_2$, **I**: PhNC(H)N(H)Ph , **J**: $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$, **K**: $t\text{BuNCN}t\text{Bu}$. Es ist jeweils nur eine mögliche Strukturformel dargestellt.

Ein analoger Komplex mit zentralem $\text{Ti}(\text{NCN})$ -Cyclus konnte von ROSENTHAL und SCHULZ zunächst berechnet und dessen intermediäre Existenz durch Folgereaktionen bewiesen werden. Sie präsentierten im Zuge dessen unter anderem den durch C-N-Bindungsbruch und -bildung entstandenen Komplex **J**.^[20] Einen stabileren, weniger reaktiven $\text{Ti}(\text{NCN})$ -Komplex beschrieben kürzlich die Arbeitsgruppen von COPÉRET, GOODPASTER und TONKS. Der freie Carbenkomplex $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-}t\text{BuNCN}t\text{Bu})$ (**K**) konnte in einer Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit dem sterisch anspruchsvollen Diimid $t\text{BuNCN}t\text{Bu}$ hergestellt werden.^[21] Sowohl Festkörper-NMR-Experimente als auch die theoretische Analyse des Metallacyclus weisen darauf hin, dass das freie Carben über eine π -bindende Wechselwirkung in der Ebene des Metallacyclus stabilisiert wird.

2.3 Reaktivität von chlorierten Cyclotetrapniktanen

Die Reaktivität von chlorierten pniktogenhaltigen Cyclobutadien-Derivaten des Typs $[\text{ClPn}^1(\mu\text{-Pn}^2\text{R})(\mu\text{-Pn}^3\text{R})\text{Pn}^4\text{Cl}]$ mit $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ und $\text{R} = \text{Ter}, \text{Mes}^*$ wurden in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe SCHULZ weitreichend, besonders im Hinblick auf die Reduzierbarkeit und das Verhalten gegenüber LEWIS-Säuren und Basen, untersucht.

In 2011 beschrieben die Gruppen von ROSENTHAL und SCHULZ die Zwei-Elektronen-Reduktion von Cyclodipniktadiazanen mit elementarem Mg zu offenschaligen Singulett-Biradikalen des Typs $[\text{P}(\mu\text{-NR})]_2$ ($\text{R} = \text{Hyp}, \text{Ter}$) (Schema 1).^[22]

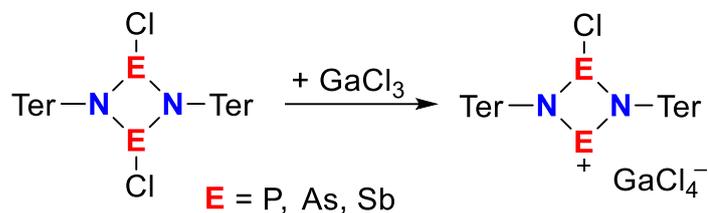


Schema 1. Darstellung von vielgliedrigen Biradikalringen durch Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})]_2$.

Während die Reduktion des schweren As-Kongeners unter denselben Bedingungen zum thermisch stabilen $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ führt,^[23] sind die analogen Sb- und Bi-Biradikale $[\text{E}(\mu\text{-NTer})]_2$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) nur kurz in Lösung stabil.^[24] Sie können *in situ* erzeugt und durch [2+2]-Additionsreaktionen unter Verwendung von Tolan ($\text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph}$) abgefangen werden (Schema 1).

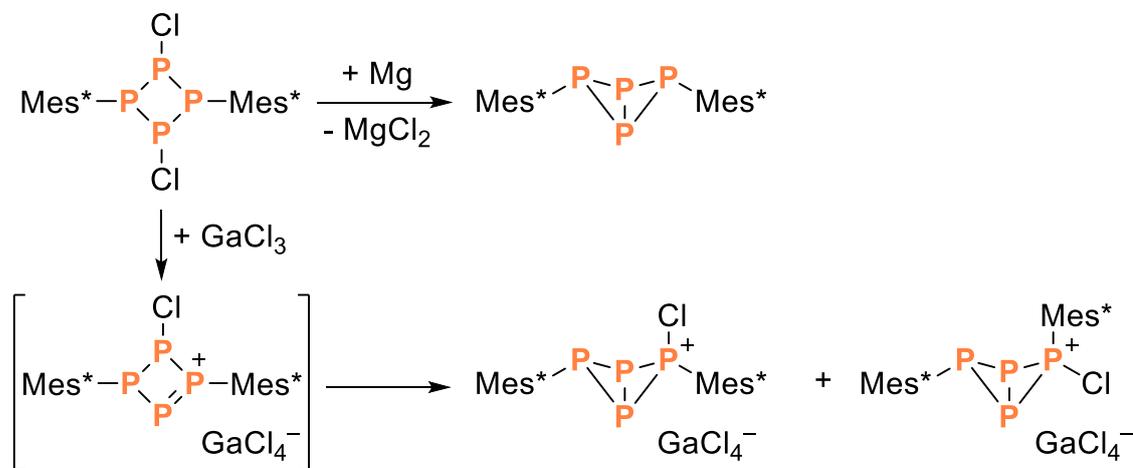
Ausgehend vom chlorierten Diphosphadiazan $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ konnte durch die Zugabe von GaCl_3 als LEWIS-Säure das chlorierte Cyclodiphosphadiazanium-Kation $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})_2\text{P}]^+$ hergestellt und strukturell charakterisiert werden (Schema 2).^[25] Während die analogen As- und Sb-Ringe in gleicher Weise hergestellt und isoliert wurden, konnte das Bi-Salz durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Experimente zwar nachgewiesen, aber wegen der schnellen Zersetzung nicht isoliert werden.^[26,27] Die Reaktionen mit GaCl_3 wurden ausnahmslos zunächst bei tiefen Tem-

peraturen in Dichlormethan bzw. Toluol durchgeführt und die Reaktionsmischungen anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Farbveränderung (P: rot, As: dunkelgrün, Sb: dunkelviolett) ausgehend von den gelben Edukten.



Schema 2. Reaktion von Cyclodipniktadiazanen mit der LEWIS-Säure GaCl₃.

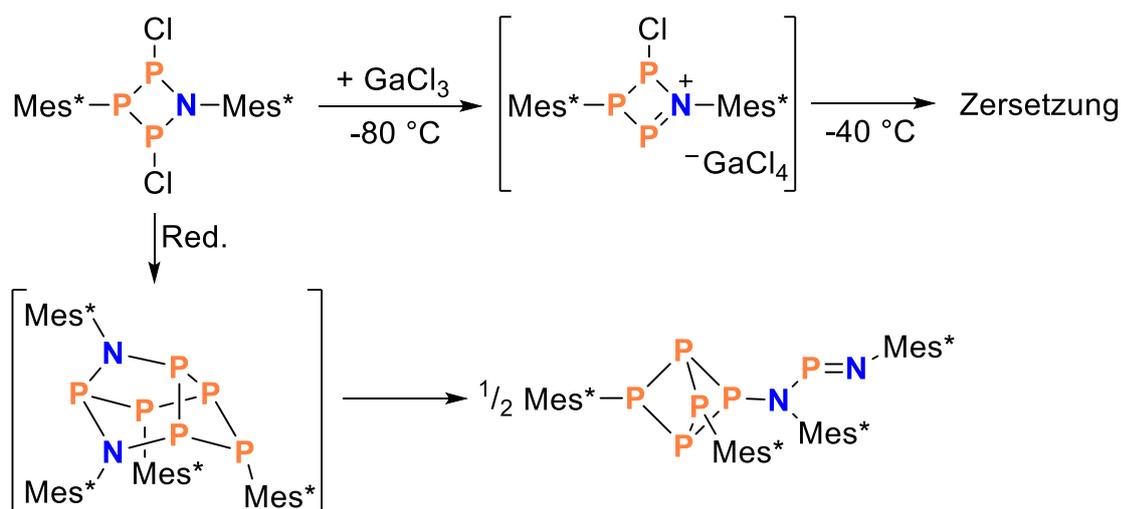
In Analogie zu den stickstoffhaltigen Cyclodipniktadiazanen wurde ebenfalls die Chemie des homologen Cyclotetraphosphans [CIP(μ-PMes*)]₂ untersucht, welches sich in den Produkten signifikant von den Diazanen unterscheidet (Schema 3). Ausgehend vom chlorierten Ringsystem [CIP(μ-PMes*)]₂ entsteht bei der Reduktion mit elementarem Mg durch Umlagerungsreaktionen und Bildung einer transannularen P–P-Bindung das bicyclische Tetraphosphan [P₂(μ-PMes*)₂].^[28]



Schema 3. Reaktivität von [CIP(μ-PMes*)]₂.

Die Zugabe von GaCl₃ in Dichlormethan zu [CIP(μ-PMes*)]₂ führt zur intermediären Bildung des cyclischen Tetraphosphenium-Kations [CIP(μ-PMes*)₂P]⁺ (Schema 3), welches eine vergleichbare Bindungssituation zu der in den stickstoffhaltigen Kationen (Schema 2) aufweist.^[29] Diese Spezies konnte im ³¹P-NMR-Spektrum anhand eines verbreiterten, deutlich tieffeldverschobenen AM₂X-Spinsystems identifiziert und die Existenz durch theoretische Betrachtungen gestützt werden. Bei Erwärmen der Lösung auf über –60 °C entstehen das exo-exo- und endo-exo-Isomer des bicyclischen Phosphinophosphonium-Salzes [Mes*P₄(Cl)Mes*][GaCl₄].

Als fehlendes Glied zwischen dem Tetraphosphan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ und dem Diphosphadiazan $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ konnte das Cycloazatriphosphan $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})(\mu\text{-PTer})\text{PCl}]$ ausgehend vom Lithiumsalz des offenkettigen Aminodiphosphens synthetisiert werden.^[30] Die Reaktivitätsuntersuchungen dieses Kongeners stellen dabei einen wichtigen Beitrag zur systematischen Untersuchung solcher Systeme dar.^[31] Mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 reagiert $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})(\mu\text{-PTer})\text{PCl}]$ bei tiefen Temperaturen zu dem Phospheniumsalz $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})(\mu\text{-PTer})\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (Schema 4). Dieses konnte mithilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden, zersetzt sich jedoch bei Temperaturen über $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Wird $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})(\mu\text{-PTer})\text{PCl}]$ mit Mg reduziert, kommt es zur Bildung von $\text{Mes}^*\text{P}_4\text{Mes}^*$ als eine der Hauptkomponenten, vermutlich durch eine formale Cycloreversion des NP_3 -Ringsystems in NP- und PP-Fragmente. Der Einsatz von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ als milderes Reduktionsmittel führte unter anderem zur Bildung einer ungewöhnlichen N_2P_6 -Käfigverbindung (Schema 4) als formales Dimer des biradikalischen $[\text{Mes}^*\text{NP}_3\text{Mes}^*]$.

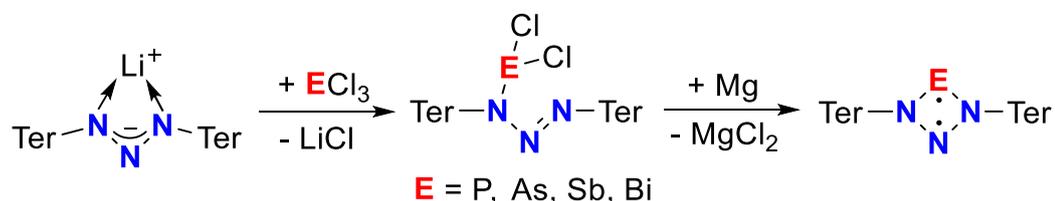


Schema 4. Reaktivität von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})(\mu\text{-PTer})\text{PCl}]$.

Ergänzend zu den oben genannten Beispielen wurde auch die Reaktivität von gemischten Dipniktadiazanen und insbesondere das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln untersucht.

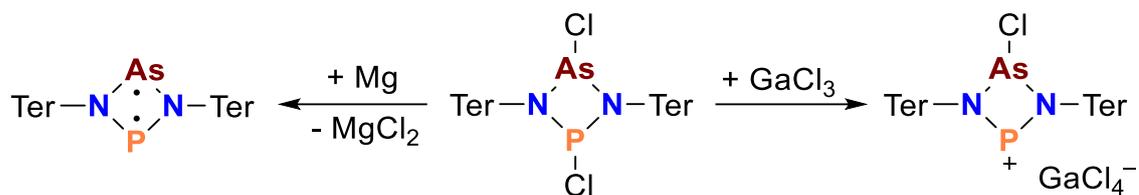
So konnten chlorierte Triazapniktane des Typs $\text{Ter-N=N-N(Ter)-ECl}_2$ ausgehend von sterisch anspruchsvollen Li-Triazenidsalzen in einer Reaktion mit Pniktogen(III)-chloriden (ECl_3 , $\text{E} = \text{P, As, Sb und Bi}$) hergestellt werden (Schema 5).^[32] Die phosphorhaltige Spezies $\text{Ter-N=N-N(Ter)-PCl}_2$ konnte dabei intermediär erzeugt und nur durch die Folgereaktion mit Mg nachgewiesen werden. Die Reduktion liefert viergliedrige Gruppe-15-Heterocyclen $[\text{E}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{N}]$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$) mit einem zweifach koordinierten Pniktogen- und Stickstoff-

atom. Im Vergleich zu den nicht-gemischten Biradikalen (Schema 1) zeigen die N₃E-Ringsysteme theoretischen Betrachtungen zufolge einen verminderten Biradikalcharakter. Die Bindungssituation in diesen Spezies wurde anhand von DFT-Rechnungen als an der Grenze zwischen Biradikalen und Zwitterionen beschrieben.^[32]



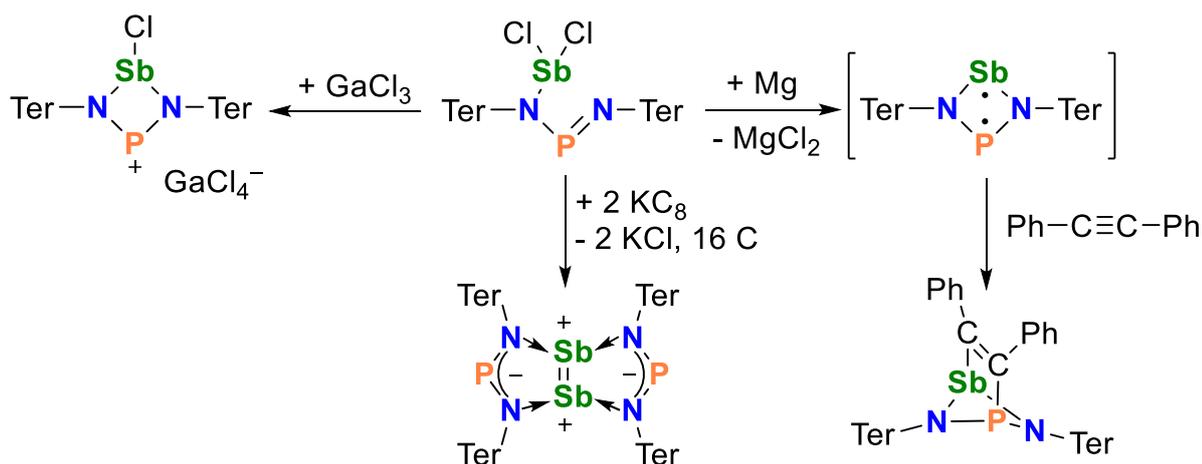
Schema 5. Synthese von [E(μ-NTer)₂N]-Heterocyclen.

Weiterhin konnte das chlorierte Cycloarsaphosphadiazan [ClP(μ-NTer)₂AsCl] hergestellt und mit Magnesium zum ersten Arsaphosphadiazandiyl [P(μ-NTer)₂As] reduziert werden (Schema 6).^[33] Dieses zeigt einen deutlich höheren Biradikal-Charakter als die Pniktatriazandiyle. Die Behandlung von [ClP(μ-NTer)₂AsCl] mit GaCl₃ führt über eine Halogenid-Abstraktion zu dem cyclischen Kation [P(μ-NTer)₂AsCl]⁺.



Schema 6. Reaktivität von [ClP(μ-NTer)₂AsCl].

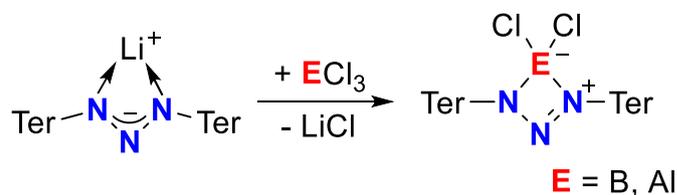
Ausgehend vom Kalium-bis(terphenylimino)phosphid K[TerNPNTer] konnte durch eine Reaktion mit Antimontrichlorid SbCl₃ ein weiteres gemischtes Diazadipniktan hergestellt werden (Schema 7).^[34] Das Dichlorstibaphosphadiazan [ClP(μ-NTer)₂SbCl] liegt in einem Gleichgewicht aus offenkettigem und cyclischem Isomer vor. Bei der Reduktion mit Magnesium konnte das gemischte Biradikal [P(μ-NTer)₂Sb] *in situ* erzeugt und durch ein Abfangexperiment mit einem Alkin nachgewiesen werden. Ohne Abfangreagenzien führt die Reaktion zu dem achtgliedrigen Heterocyclus [Sb₂-(μ-TerNPNTer)₂], dessen Bindungssituation auf das Vorhandensein eines Donor-stabilisierten [Sb₂]²⁺-Ions hinweist.



Schema 7. Reaktivität von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})_2\text{SbCl}]$.

2.4 Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen

Weitere chlorierte Heterocyclen konnten ausgehend von Triazenid- und Bis(terphenylimino)phosphid-haltigen Salzen erhalten werden (Schema 8).^[35] Durch die Reaktion von Gruppe-13-Halogeniden (ECl_3 , $\text{E} = \text{B}, \text{Al}$) mit $\text{Li}[\text{TerNNNTer}]$ entstehen bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten die gelben Triazane $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}_2]$ und $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{AlCl}_2]$.



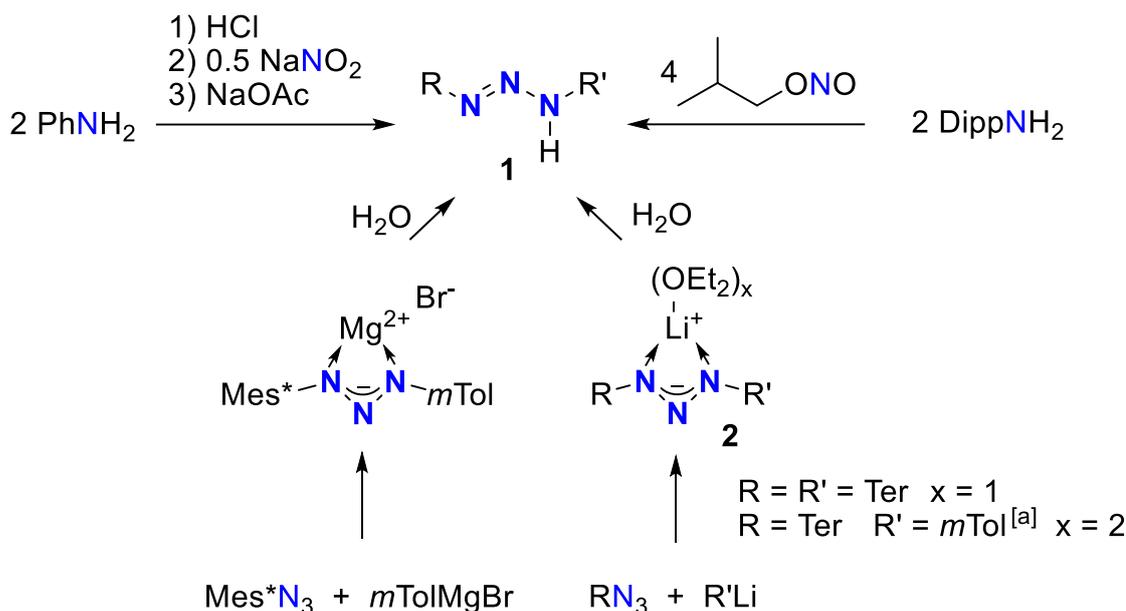
Schema 8. Synthese von Cyclobora- und -aluminatriazanen.^[35]

Obwohl es sich bei den Verbindungen formal um Gruppe-13-Gruppe-15-Analoga handelt, ist die Bindungssituation aufgrund des Elektronenmangels grundlegend verschieden, auch im Vergleich zu den bekannten Tetrapniktanen (siehe 2.3). Dieser Elektronenmangel muss kompensiert werden, sodass es zu einer zusätzlichen Koordination am B- bzw. Al-Zentrums kommt. Bisher werden diese Cyclo-triazane als zwitterionische Verbindungen beschrieben (Schema 8). Derartige Heterocyclen mit demselben Strukturmotiv und einem vierfach-kooordinierten Gruppe-13-Element sind von NIECKE und Mitarbeitern bekannt.^[36] Durch Umsetzung von Aminoiminophosphanen mit GaCl_3 konnten sie das zwitterionische Phosphagalladiazan $[\text{P}(\mu\text{-NSiMe}_3)_2\text{GaCl}_2]$ erhalten (**L**, Schema 9).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Triazene und Triazenide

Einen Zugang zu Ti^{III} -Triazenido-Spezies $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{RNNNR}']$ sollte eine Route über die Deprotonierung von Triazenen des Typs $\text{RNNN(H)R}'$ und die anschließende Koordination an das Titanocen liefern. Diese Herangehensweise wurde zuvor für die verwandten PNP-Metallacyklen beschrieben.^[17] Um den Einfluss verschiedener Substituenten am Triazen auf den Reaktionsverlauf und die gebildeten Produkte zu untersuchen, wurden sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch substituierte Triazene $\text{RNNN(H)R}'$ verwendet. Sie wurden durch Abwandlungen verschiedener literaturbekannter Protokolle hergestellt (Schema 11).



Schema 11. Synthese der Triazene **1Ph**, **1Dipp**, **1Mes**Tol***, **1Ter** und der Li-Triazenide **2Ter** und **2Ter*Tol*** ([a] Die Isomere $\text{TerNNN(H)}m\text{Tol}$ und $\text{TerN(H)NN}m\text{Tol}$ konnten nicht einzeln isoliert werden).

Dazu gehören der nukleophile Angriff von Anilin auf Aryldiazoniumsalze in pH-gepufferten wässrigen Lösungen (**1Ph**)^[39] sowie die Behandlung des Amins DippNH_2 (Dipp = Diisopropylphenyl) mit Isoamylnitrit (**1Dipp**).^[40,41] Im Fall von DippNNN(H)Dipp konnte leider nur eine Mischung aus nicht umgesetztem DippNH_2 und dem Triazen **1Dipp** isoliert werden,^[41] und es war unmöglich, die gewünschte Verbindung durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren. Die

beiden genannten Strategien sind auf symmetrische Triazene anwendbar, während die unsymmetrischen Triazene durch Erzeugung und Hydrolyse von Triazenidsalzen synthetisiert wurden. So führt beispielsweise der nukleophile Angriff eines Aryl-Grignard-Reagens *m*TolMgBr auf das Arylazid, Mes**N*₃ (Mes* = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) und die anschließende Hydrolyse zur Bildung von **1**Mes**Tol*.^[42] Diese Methode liefert keinen Zugang zum analogen terphenylsubstituierten Triazen, TerNNN(H)*m*Tol (Ter = 2,6-Dimesitylphenyl). Wiederum führt die Behandlung von TerN₃ mit *m*TolLi zur Bildung des Lithium-triazenidsalzes, Li[TerNNN*m*Tol]·2Et₂O (**2**Ter*Tol*, Abbildung 4). Die Hydrolyse von **2**Ter*Tol* führt zur Bildung eines Gemisches der isomeren Triazene TerNNN(H)*m*Tol und TerN(H)NN*m*Tol, das leider nicht durch Kristallisation getrennt werden konnte. Die symmetrisch substituierte Verbindung **1**Ter konnte jedoch über das Lithium-triazenidsalz Li[TerNNNTer]·Et₂O (**2**Ter) erhalten werden.^[32,43–47]

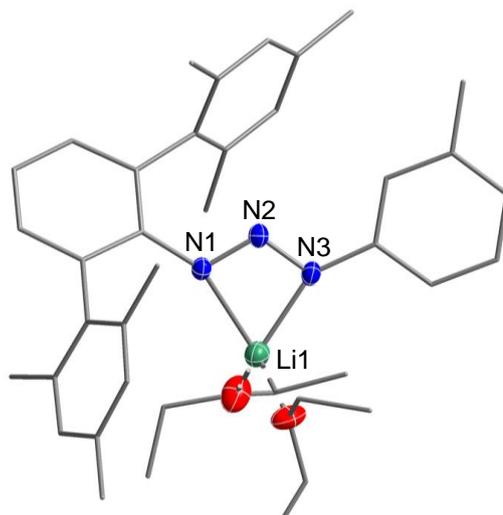


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Lithium-Triazenidsalzes **2**Ter*Tol* im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Li1–N1 2.120(3), Li1–N3 2.005(3), N1–N2 1.316(2), N2–N3 1.309 (2), N1–Li1–N3 62.46(9), N1–N2–N3 109.4(2), Li1–N1–N2–N3 –1.0(2).

Das als Monomer vorliegende **2**Ter*Tol* ist der einzig bekannte Vertreter für unsymmetrisch substituierte Lithium-Triazenido-Komplexe und ähnelt mit dem planaren N₃-Li-Fragment (Abweichung von der Planarität –1.0(2)°) den bekannten symmetrischen Lithium-Triazeniden^[32,48–51] und der Chelatwinkel am Lithium-Zentrum liegt mit 62.46(9)° im bekannten Bereich für strukturverwandte Verbindungen (Li[TerNNNTer]·Et₂O: 63.90(9)° und Li[TerNNNTer]·THF: 64.1(2)°,^[32] (Li[*p*TolNNN*p*Tol])₂: 61.8(5)°,^[48] Li[TerNNNTer]: 62.6(2)°^[50], Li[DippNNNDipp]·2Et₂O: 63.4(2)°, Li[DippNNNDipp]·2THF: 63.8(2)°).^[51]

3.2 Triazenido-Titanocen(III)-Heterocyclen (3)

Ähnlich wie bei den Ti^{III} -PNP-Metallacyclen^[17] führte die Behandlung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit einem Äquivalent der Triazensäure **1Ph** in Benzol bei Raumtemperatur zur Bildung des dunkelroten Titanocen-triazenid-Komplexes **3Ph** (Schema 12, links). Den ^1H -NMR-Untersuchungen zufolge war die Reaktion nach zwei Stunden beendet. Da die Spektren neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\delta = 0.16$ ppm in C_6D_6) zeigen, wird die Bildung einer paramagnetischen Ti^{III} -Spezies angenommen. Bei der Durchführung des Experiments in einem Young-NMR-Röhrchen konnte ein scharfes Singulett bei 4.74 ppm (in C_6D_6) als Beweis für die Bildung von H_2 beobachtet werden (Abbildung 5). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden dunkelrote Kristalle von **3Ph** aus Et_2O durch Dampfdiffusion mit *n*-Pentan isoliert (74 % Ausbeute). Einkristall-Röntgenuntersuchungen bewiesen eindeutig die Anwesenheit von **3Ph** (Abbildung 6, links).

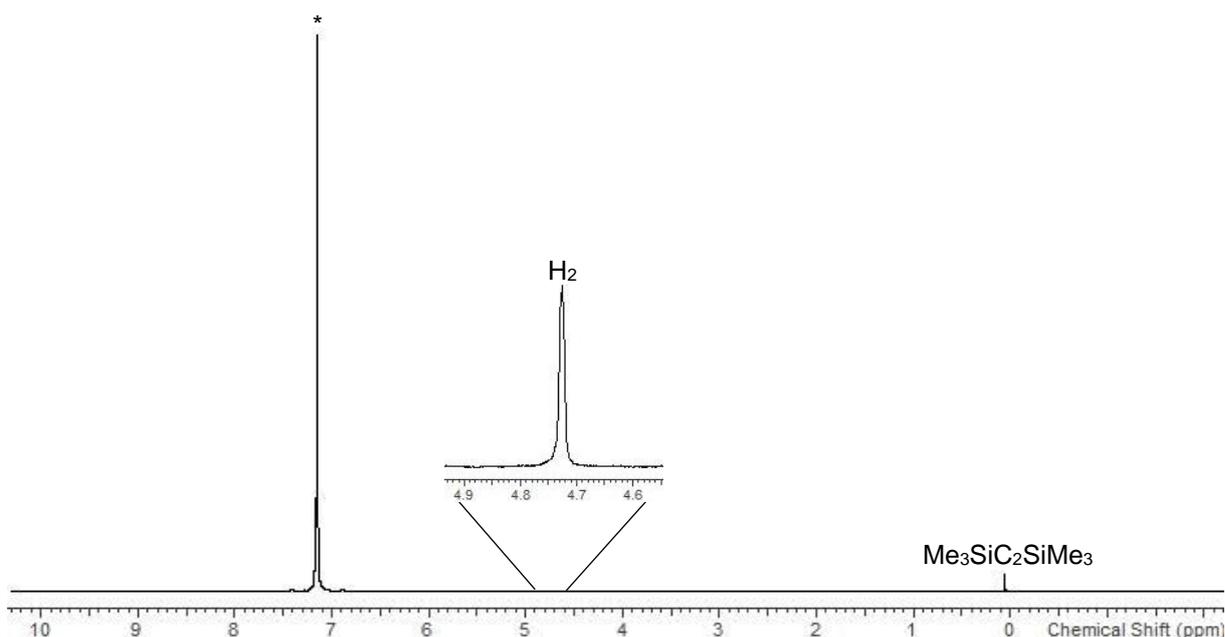
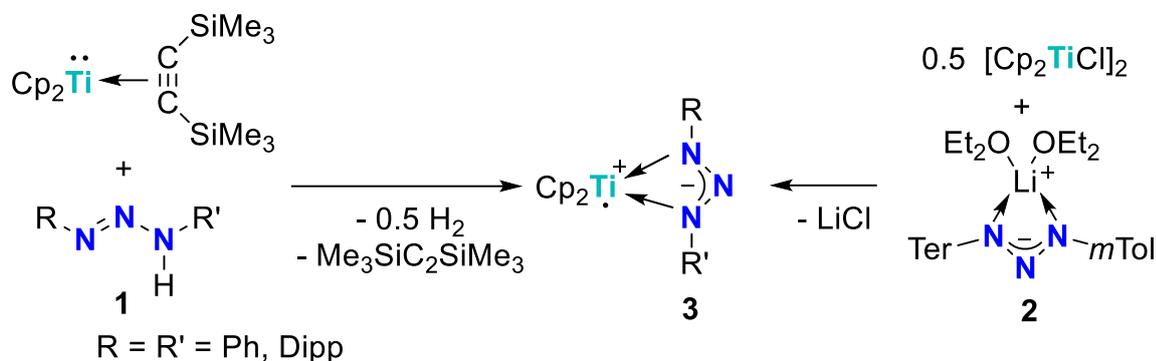


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **1Ph** mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (25 °C, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, 300.13 MHz).

Obwohl es unmöglich war, reines **1Dipp** zu erhalten (immer in einer Mischung mit DippNH_2), wurde eine solche Mischung aus **1Dipp**/ DippNH_2 in Benzol mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ behandelt. Die anfänglich braune Reaktionsmischung färbt sich über Nacht dunkelgrün. Einzelne grüne Kristalle von **3Dipp**, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden nach Umkristallisation aus THF bei 5 °C entnommen. Interessanterweise war die Reaktion den

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zufolge nach zwölf Stunden bei Raumtemperatur noch nicht vollständig abgelaufen und selbst nach dreiwöchigem Rühren konnten noch Signale der Ausgangsstoffe **1**Dipp, DippNH₂ und Cp₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) beobachtet werden.



Schema 12. Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Titanocen-Triazenido-Ringen **3**.

Die Reaktion von Cp₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) mit einem Äquivalent **1**Mes**Tol* bzw. **1**Ter führte nicht zum Umsatz der Edukte, auch nicht nach zehn Tagen Rühren bei 70 °C. Vermutlich verhindert der große sterische Anspruch der Mes*- und Ter-Substituenten die Bildung einer Triazenidspezies. Daher wurde eine Salzmetathese-Methode verwendet, um Triazenido-Titanocen-Heterocyclen mit größeren Substituenten ausgehend von [Cp₂TiCl]₂ und einer Lithiumtriazenido-Spezies zu erzeugen (Schema 12, rechts). Bei Zugabe des unsymmetrischen Triazenids **2**Ter*Tol* zu einer Lösung von [Cp₂TiCl]₂ in Benzol wurde die sofortige Bildung von **3**Ter*Tol* beobachtet. Gelbe Kristalle von **3**Ter*Tol* wurden aus THF bei 5 °C in guten Ausbeuten (73 %) erhalten. Aufgrund der größeren sterischen Hinderung durch zwei Terphenyl-Gruppen führt dieses Verfahren mit dem symmetrischen **2**Ter nicht zu einem Umsatz der Edukte, weder nach mehrtägigem Rühren noch Erwärmen auf 65 °C.

Die NMR-Spektren aller hier untersuchten Triazenido-Titanocen-Komplexe sind aufgrund des paramagnetischen Ti^{III}-Zentrums für die strukturelle Charakterisierung nicht aussagekräftig.

Die Röntgenstrukturanalyse bewies jedoch eindeutig die Existenz von Cp₂Ti[RNNNR']-Spezies (R = R' = Ph; Dipp; R = Ter, R' = *mTol*) im Kristall, die alle einen planaren viergliedrigen TiN₃-Heterocyclen enthalten (Abbildung 6, Abweichung von der Planarität: -1.0(2) **3**Ph, 0.9(1) **3**Dipp, -1.8(1)° **3**Ter*Tol*). Das Titanzentrum befindet sich in einer stark verzerrten tetraedrischen Koordinationsumgebung mit relativ kleinen Chelatwinkeln zu den Triazenido-Liganden von etwa 57° (Tabelle 1). Sie sind mit den entsprechenden Winkeln in verwandten Ti^{IV}-Triazenido-Komplexen vergleichbar (Ti(NEt₂)₂[PhNNPh]₂ (57.65(8)°) und Ti(NMe₃)₂[PhNNPh]₂ (58.00(6)°).^[6] Es wurden keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen gefunden.

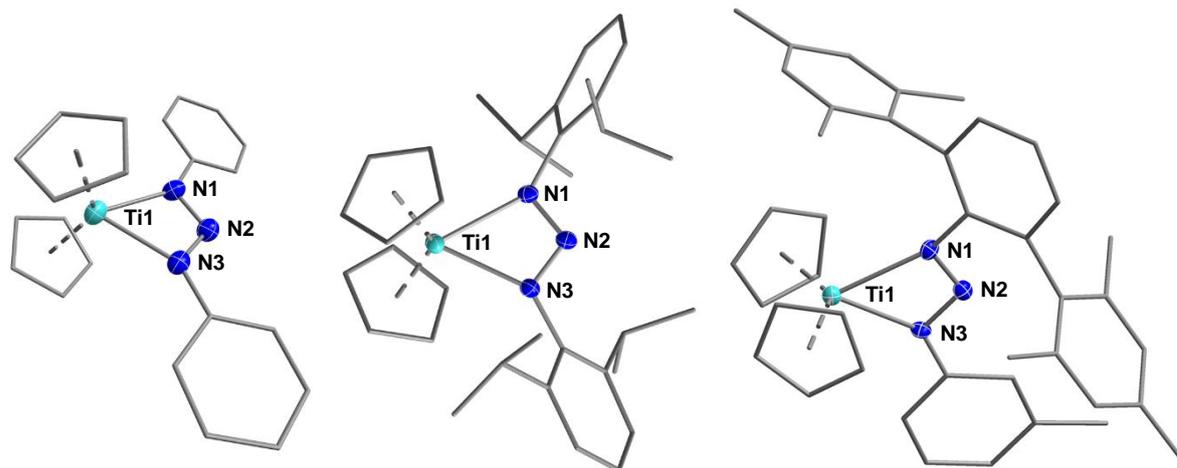


Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3Ph**, **3Dipp** und **3TerTol** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

In den symmetrisch substituierten Verbindungen **3Ph** und **3Dipp** sind die Ti–N1- und Ti–N2-Abstände wie erwartet im Rahmen der Standardabweichung identisch. Dabei sind sie in **3Dipp** durch den sterischen Anspruch der Dipp-Substituenten etwas länger im Vergleich zu **3Ph** (vgl. **3Ph**: 2.164(3)/2.171(2) vs. **3Dipp**: 2.215(2)/2.200(2) Å). In der asymmetrisch substituierten Spezies **3TerTol** unterscheiden sich die Ti–N-Abstände signifikant. Erwartungsgemäß ist ein größerer Ti–N1-Abstand (2.273(3) Å) in der Nähe der sterisch anspruchsvollen Terphenylgruppe zu beobachten, während der kürzere Ti–N3-Abstand (2.145(2) Å) mit dem Tolylyl-Substituenten verknüpft ist. Diese Ti–N-Bindungslängen stimmen mit denen in den ähnlichen Cp₂Ti^{III}-Komplexen **H** und **J** überein (**H**: Ti1–N1 2.296(2), Ti1–N2 2.265(2), **J**: Ti1–N1 2.196(2), Ti1–N2 2.193(1) Å)^[18,52] und sind etwas länger als im vergleichbaren Cp₂Ti^{IV}-Komplex **F** (Abbildung 2, Ti–N 2.051–2.064 Å).^[16] Das deutet darauf hin, dass die Oxidationsstufe am Titanzentrum die Molekülstruktur beeinflusst. Allerdings bekräftigen ähnliche Ti–N-Abstände in den (R₂N)₂Ti^{IV}-Komplexen **C** (Abbildung 1, 2.128(2)–2.238(2) Å),^[6] die denselben Triazenido-Liganden enthalten, den Einfluss der anionischen Liganden auf diese Strukturen. Die N–N-Abstände im Bereich zwischen 1.309(3) und 1.320(2) Å lassen einen partiellen Doppelbindungscharakter vermuten (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.42$ und $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20$ Å),^[53] was typisch für Chelatkomplexe mit Triazenido-Liganden ist.^[3] Interessanterweise sind die N1–Ti–N3-Winkel bei allen drei Spezies innerhalb der Standardabweichung identisch (ca. 57°). Entlang der Reihe **3Ph** (105.7°) < **3Dipp** (107.3°) ≤ **3TerTol** (107.5°) nehmen die N1–N2–N3-Winkel leicht zu und liegen im gleichen Bereich wie die

entsprechenden Winkel in verwandten Übergangsmetallverbindungen mit η^2 -koordinierten Triazenido-Liganden (99–109.2°).^[3] Sie unterscheiden sich jedoch von dem N1–N2–N3-Winkel in dem η^1 -koordinierten einzähnigen Komplex **D** (Abbildung 2, vgl. 113.6(3)°, R¹ = 2-Adamantyliden, R² = Ter)^[7] oder den Winkeln in überbrückten Komplexen,^[3] was die gespannte Natur von viergliedrigen Ti-Triazenido-Heterocyclen unterstreicht.

Tabelle 1. Ausgewählte experimentelle und berechnete Strukturparameter von Cp₂Ti(RNNR') (R = R' = Ph; Dipp; R = Ter, R' = *m*Tol; Abstände in Å, Winkel in °).

	3Ph	3Dipp	3TerTol
N1–N2 exp.	1.317(3)	1.317(2)	1.320(2)
PBE0/6-31G(d,p)	1.297	1.299	1.300
PBE0/def2-TZVP	1.290	1.291	1.293
BP86/TZVP/LANL2DZ	1.315	1.317	1.319
N2–N3 exp.	1.309(3)	1.316(2)	1.310(2)
PBE0/6-31G(d,p)	1.297	1.299	1.295
PBE0/def2-TZVP	1.290	1.291	1.288
BP86/TZVP/LANL2DZ	1.315	1.317	1.313
Ti1–N1 exp.	2.164(3)	2.215(2)	2.273(3)
PBE0/6-31G(d,p)	2.178	2.238	2.302
PBE0/def2-TZVP	2.179	2.233	2.297
BP86/TZVP/LANL2DZ	2.179	2.238	2.292
Ti1–N3 exp.	2.171(2)	2.200(2)	2.145(2)
PBE0/6-31G(d,p)	2.178	2.238	2.149
PBE0/def2-TZVP	2.180	2.233	2.150
BP86/TZVP/LANL2DZ	2.179	2.239	2.154
N1–Ti1–N3 exp.	57.74(9)	57.40(5)	57.28(6)
PBE0/6-31G(d,p)	57.19	56.53	56.42
PBE0/def2-TZVP	57.09	56.55	56.38
BP86/TZVP/LANL2DZ	57.72	57.13	57.06
N1–N2–N3 exp.	105.7(2)	107.3(1)	107.5(2)
PBE0/6-31G(d,p)	107.01	109.38	108.64
PBE0/def2-TZVP	107.69	109.99	109.24
BP86/TZVP/LANL2DZ	106.19	108.69	107.84

Für ein besseres und tieferes Verständnis der Bindungssituation in den **3R**-Komplexen wurden quantenchemische Bindungsanalysen durchgeführt. Um eine geeignete Methoden- und Basissatzkombination für eine gute Beschreibung der Komplexe zu finden, wurden Optimierungen und Frequenzanalysen auf drei verschiedenen Niveaus durchgeführt und die resultierenden Gasphasenstrukturen mit den experimentellen Molekülstrukturen verglichen (Tabelle 1). Aus diesem Grund wurde das hybride Dichtefunktional PBE^[54,55] entweder in Kombination mit dem 6-31G(d,p)-^[56] oder mit dem def2tzvp-^[57] Basissatz verwendet. Weiterhin wurde ein reines Dichtefunktional BP86^[54,58] mit dem LANL2DZ-Basissatz und dem entsprechenden effektiven Kernpotential (ECP) am Ti^[59,60] und dem TZVP-Basissatz^[61] an allen anderen Atomen (Bezeichnung BP86/TZVP/LANL2DZ) kombiniert. Im Hinblick auf die beste Beschreibung von Bindungslängen und -winkeln in diesen drei Komplexen **3R** erwies sich Letzteres wie erwartet als das geeignetste Modell (Tabelle 1) und wurde für alle folgenden Berechnungen verwendet. Die FTIR- und Raman-Spektren von **2TerTol**, **3Ph** und **3Ter** wurden aufgenommen und die experimentellen Daten mit Hilfe von berechneten Schwingungsdaten (DFT) interpretiert. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen, Infrarot-Absorptionen und Raman-Streuungen wurden auf dem BP86/TZVP/LANL2DZ-Theorieniveau berechnet. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen stimmen hervorragend mit den experimentellen Spektren überein (Tabelle 2). Die antisymmetrische Streckung der Triazenid-Einheit zeigt Infrarot-Absorptionen bei 1263 cm⁻¹ (**3Ph**) bzw. 1243 cm⁻¹ (**3TerTol**), während die beobachteten Schwingungen im Raman-Experiment bei 1356 cm⁻¹ (**3Ph**) und 1309 cm⁻¹ (**3TerTol**) von der symmetrischen Streckung der Triazenid-Einheit stammt. Diese Daten stimmen gut mit dem typischen Bereich der charakteristischen Schwingungen für Triazenido-Komplexe^[3] und für den Lithium-Triazenido-Komplex **2TerTol** überein.

Tabelle 2. Ausgewählte experimentelle und berechnete Frequenzen von Li(TerNNN*m*Tol) und Cp₂Ti(RNNR') (R = R' = Ph; Dipp; R = Ter, R' = *m*Tol; in cm⁻¹).

	2TerTol	3Ph	3Dipp	3TerTol
ν_{as} exp.	1257	1263	–	1243
ν_{as} theor.	1265	1278	1251	1254
ν_{s} exp.	1335	1356	–	1332
ν_{s} theor.	1335	1344	1311	1319

Weitere Rechnungen wurden durchgeführt, um den Bindungs- und Radikalcharakter von Titanocen-Triazenido-Heterocyclen näher zu untersuchen. Dafür wurde $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{PhNNNPh}]$ (**3Ph**) als Modellspezies verwendet. Den MO-Theorie- und NBO-Theorie-Berechnungen^[62,63] zufolge existiert eine formale Ti^{III} -Spezies, deren Spindichten am Ti-Zentrum lokalisiert sind (Tabelle 3 SD-Mulliken: 1.048 und SD-NBO: 0.970). Die berechneten natürlichen Partialladungen (Tabelle 3) zeigen eine positive Ladung (Q) von $0.50e$ für das Ti-Zentrum in Übereinstimmung mit einem Gesamtladungstransfer von $2.50e$ auf das formale Ti^{3+} -Ion. Darüber hinaus deutet die Gesamtladung von $-0.35e$ für das Ph-NNN-Ph-Fragment (wenn eine formale Ladung von -1 angenommen wird) auf einen Ladungstransfer von $0.65e$. Des Weiteren spricht die Ladung von $-0.075e$ für das formale Cp^- -Ion auf eine Ladungsübertragung von $0.925e$ für jede Cp-Einheit. Daher setzt sich der gesamte Ladungstransfer auf das Ti-Zentrum $Q_{\text{CT}}(\text{Ti}) = 2.50e$ zusammen aus $2 \cdot 0.925e$ ($Q_{\text{CT}}, \text{Cp}^-$) und $0.65e$ ($Q_{\text{CT}}, [\text{Ph-NNN-Ph}]^-$). Interessanterweise deuten die NBO-theoretischen Berechnungen auf eine stark ionische Bindungssituation zwischen Titan und den beiden Stickstoff-Donoratomen des [Ph-NNN-Ph]-Liganden hin. Das wird durch eine Lokalisierung der Ti-N-Bindungen von über 83 % an den N-Atomen und über 14 % am Ti-Atom unterstützt. Die beste koordinationschemische Beschreibung in Übereinstimmung mit der berechneten Elektronenlokalisierungsfunktion von **3Ph** (ELF, Abbildung 7) ist für **3Ph** die Darstellung mit zwei $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -N-Donor-Akzeptor-Bindungen des Triazenid-Liganden, wie in Schema 12 für alle Verbindungen **3** gezeigt.^[64–66]

Tabelle 3. Berechnete natürliche Ladungen (e) und Spindichten (e) von **3Ph**.

	Q	SD-M ^[a]	SD-NBO ^[a]
Ti	0.502 ^[b]	1.048	0.970
N1	-0.254	-0.001	-0.010
N2	-0.016	-0.012	0.013
N3	-0.254	-0.001	-0.010
PhNNNPh	-0.350	-0.031	-0.002
Cp	-0.076	-0.008	0.016
Cp₂Ti	0.350	1.031	1.002

[a] SD-M = Mulliken-Spindichte, SD-NBO natürliche Spindichte aus NBO-Analyse

[b] Natürliche Elektronenkonfiguration bei Ti: 4s(0.21) 3d(3.21) 4p(0.01) 4d(0.08).

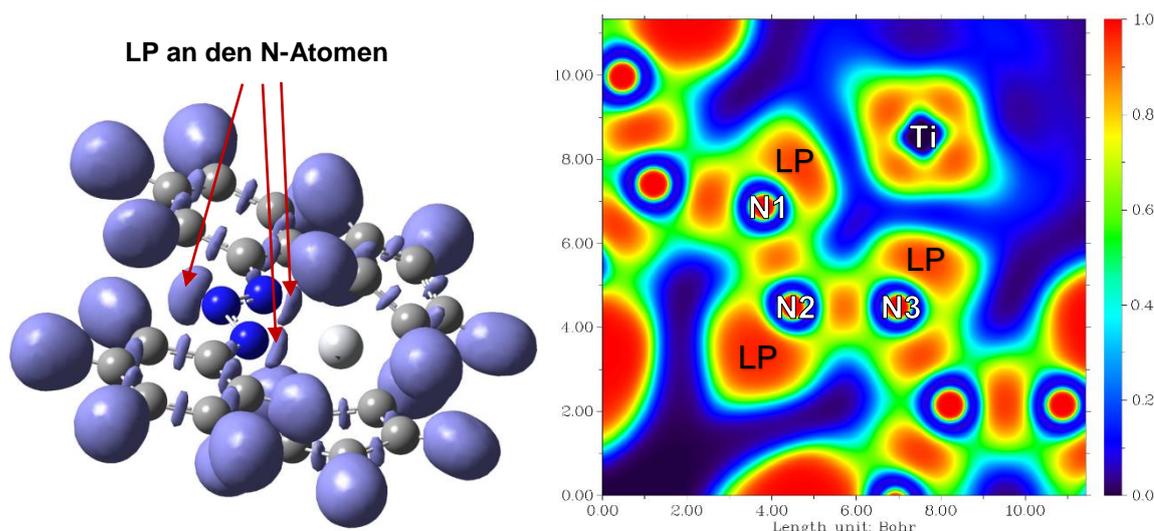


Abbildung 7. Links: ELF-Isofläche (iso = 0.90) von **3Ph**. Rechts: 2D-Kontur-Plot der ELF.

Die Titanocen-Triazenido-Komplexe **3R** sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. Die Behandlung von **3Ph** mit H₂-Gas führte zur Bildung von PhNNN(H)Ph neben einem Produktgemisch mit verschiedenen Titanocen-Spezies. Die Insertion kleiner ungesättigter Substrate ist ein bekanntes Reaktionsmotiv in der Chemie von Metallacyclen der 4. Gruppe.^[12] Daher wurde **3Ph** mit CO₂, CS₂ oder DmpNC umgesetzt, aber auch nach längerem Erwärmen auf 60 °C über mehrere Tage konnte in NMR-Untersuchungen kein Umsatz der Edukte beobachtet werden. Vermutlich hat die Oxidationsstufe des Titanzentrums einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität, da Titanocenspezies mit Ti^{II}^[14–16,52] und Ti^{IV}^[67–70] bekanntermaßen eine hohe Reaktivität gegenüber Molekülen mit Mehrfachbindungen zeigen. Außerdem sind vergleichsweise wenige Beispiele für wohldefinierte Reaktionen von Ti^{III}-Verbindungen mit den oben genannten Substraten bekannt.^[71] Deshalb wurde das stabile Ag-Salz Ag[CHB₁₁H₅Br₆] verwendet, in der Hoffnung das Ti^{III}-Zentrum zu einer Ti^{IV}-Spezies zu oxidieren, welche für Nachfolgechemie interessanter sein könnte. Die Zugabe des Ag-Salzes zu einer Lösung von **3Ph** in Benzol führte zu der Bildung einer roten Lösung und schwarzem Niederschlag, vermutlich elementarem Ag. Eine Umkristallisation aus Toluol lieferte rote Kristalle, die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden und ein Diazeniumsalz vom Typ [1-{NN(H)Ph}-4-NH₂(C₆H₄)][CHB₁₁H₅Br₆] (**4**, Abbildung 8) offenbarten. Obwohl die Ausbeute an **4** relativ gering ist (17 %), scheint es laut NMR-Untersuchungen das Hauptprodukt in Lösung zu sein. Im üblichen Bereich für Cp-Protonen konnten mehrere unbekannte Signale nachgewiesen werden, die möglicherweise die weitere Kristallisation hemmten. Die im Diaze-

niumsalz gefundenen zusätzlichen Protonen könnten von einer durch Cp-Ringverschiebung induzierten C–H-Aktivierung am Titanocen^[72] oder vom Lösungsmittel herrühren. Da das Hauptreaktionsprodukt kein Metallocen-Fragment aufwies, wurden keine weiteren Redoxexperimente durchgeführt.

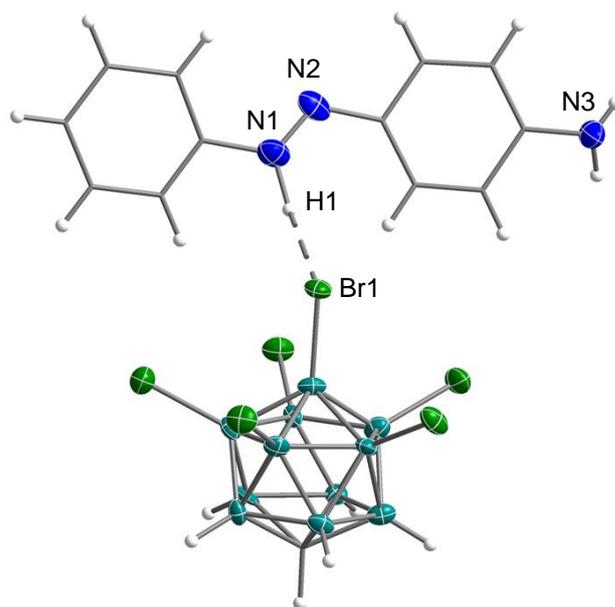
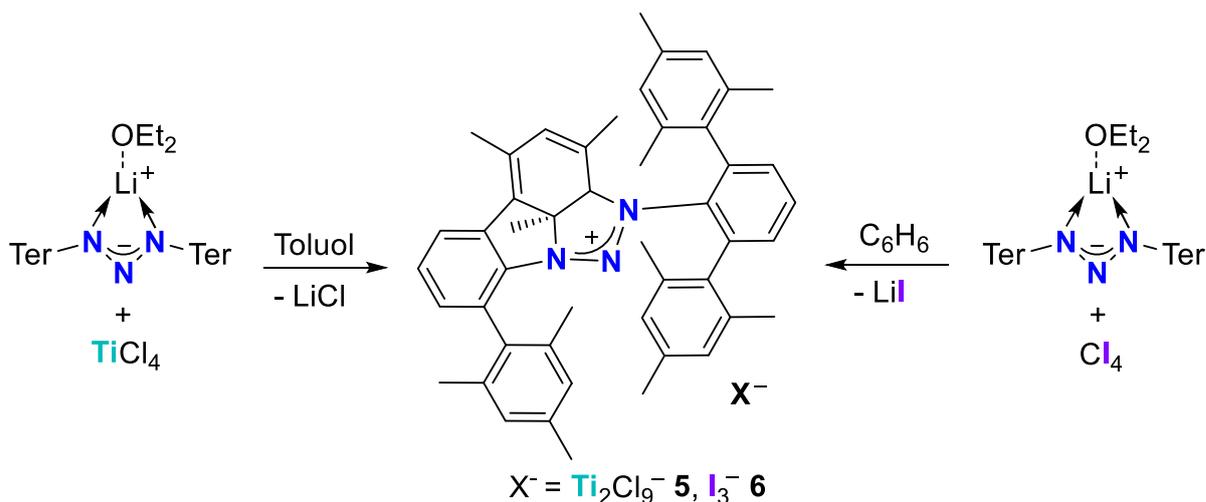


Abbildung 8. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å]: N1–N2 1.257(8), H1–Br1 2.60(8).

3.3 Reaktivität von Li[TerNNNTer]·Et₂O

Die Ausgangsverbindungen Li[TerNNNTer]·Et₂O und TerN(H)NNTer haben sich als ungeeignet für die Darstellung von Triazenido-Titanocen-Komplexen des Typ **3R** gezeigt. Wahrscheinlich kam es aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Ter-Liganden nicht zu einer Reaktion mit Titanocen-Verbindungen nach der vorgestellten Route (Schema 12). Deshalb wurde untersucht, ob es möglich ist, die Terphenyl-haltigen TiN₃-Cyclen ausgehend vom TiCl₄ herzustellen. Diese Vorgehensweise ist von dem analogen Ti-Komplex **A** bereits bekannt.^[4]

Dafür wurde Li[TerNNNTer]·Et₂O bei –80 °C mit zwei Äquivalenten TiCl₄ in Toluol umgesetzt (Schema 13). Die Lösung färbte sich sofort rot, dann braun und wurde nach vierstündigem Erwärmen auf Raumtemperatur bei dieser gehandhabt. Im ¹H-NMR-Spektrum sind in den für Me-Gruppen und aromatische Protonen typischen Bereichen stark verbreiterte Signale zu sehen, die kein für Terphenyl-Spezies typisches Integralverhältnis aufweisen und nicht zur Strukturaufklärung beitragen konnten.



Schema 13. Synthese der Triazeniumsalze **5** und **6**.

Durch Umkristallisieren aus Fluorbenzol konnten kleine orange Kristalle von **5** erhalten werden. Die Qualität der Kristalle ließ leider keine detaillierten kristallografischen Untersuchungen zu, doch zumindest die Konnektivität im Molekül konnte so aufgeklärt werden (Abbildung 9, links). Bei der untersuchten Verbindung **5** handelt es sich um ein Triazeniumsalz, das aus dem literaturbekannten Anion $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^{-}$ ^[73–75] und einem Triazenium-Kation^[76] mit einem aktivierten Ter-Substituenten (Tk – Terphenyl-Kation) besteht. Eine analoge Reaktivität des Li-Triazenid-Salzes mit anderen Metallchloriden konnte sowohl für $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ als auch $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ nicht beobachtet werden. Auch nach zwei Tagen Rühren in THF und bei 60 °C konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Signale der Edukte gefunden werden. Die Stabilisierung der Komplexe durch die Solvatliganden vermindert in diesen Fällen die Reaktivität.

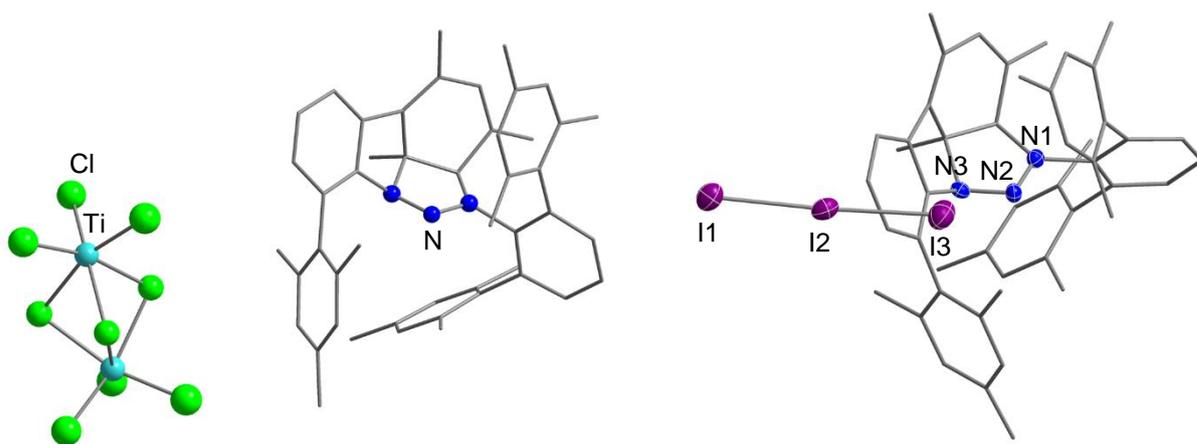


Abbildung 9. Konnektivität im Triazeniumsalz **5** (links) und ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von **6** im Kristall (rechts). Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **6**: N1–N2 1.270(8), N2–N3 1.331(7), N1–C44 1.519(8), N3–C45 1.526(9), C44–C45 1.502(9), N1–N2–N3 109.5(5).

Dasselbe Strukturmotiv des Kations von **5** konnte in der Verbindung [TkNNNTer][I₃] (**6**) gefunden werden (Abbildung 9, rechts). Die violetten Kristalle von **6** wurde aus dem Reaktionsgemisch von Li[TerNNNTer]·Et₂O und Tetraiodmethan (Cl₄) in Benzol isoliert (Schema 13). Ziel dieser Reaktion war die Darstellung eines bisher unbekanntes Triazenid-stabilisierten Carbokations des Typs [I₃C][TerNNNTer]. Cl₄ ist ein gängiger Reaktant zur Aktivierung von Mehrfachbindungen, häufig unter Bildung von dreigliedrigen Ringen.^[77,78] Dazu wurden die Edukte bei Raumtemperatur in Benzol zusammen gegeben und nach zweistündigem Rühren konnte farbloser Feststoff, vermutlich LiI, von der dunkelroten Lösung abgetrennt werden. Dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zufolge ist **6** lediglich ein Nebenprodukt und die Signale der Hauptspezies konnten dem protonierten Terphenylen (TerH, C₂₅H₂₅) zugeordnet werden (Abbildung 10).^[79] Dem Integralverhältnis zufolge liegt dieses im etwa zehnfachen Überschuss zu **6** vor.

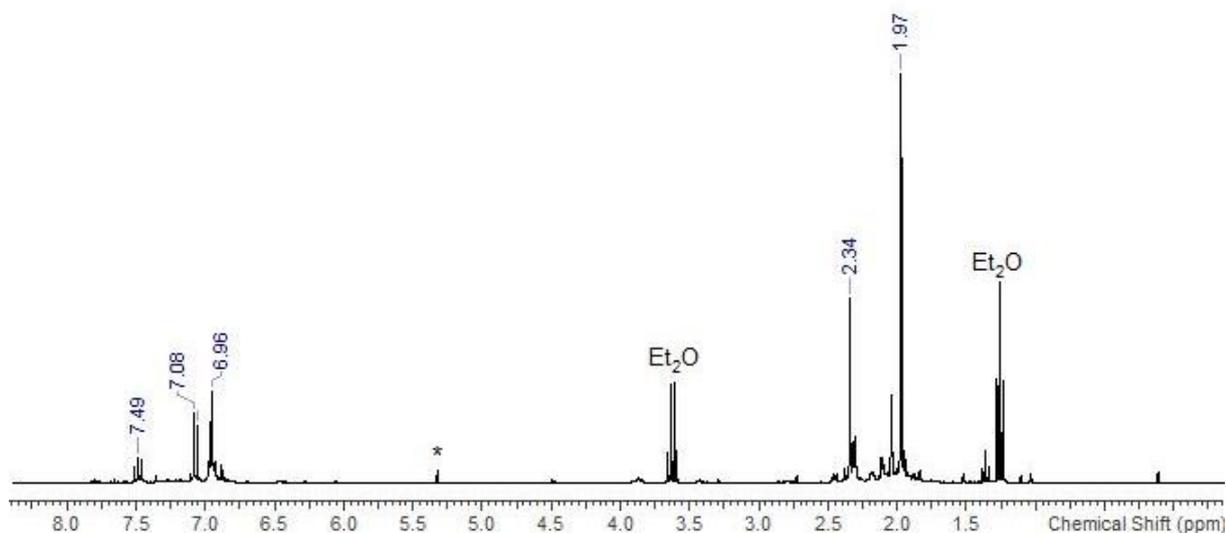


Abbildung 10. ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O mit Cl₄ (25 °C, *CD₂Cl₂, 300.13 MHz).

Die Triazeniumsalze **5** und **6** entstehen in einer Mehrstufenreaktion, höchstwahrscheinlich mit der Bildung von LiCl/LiI in einer Metathese bzw. in einem Metall-Halogenid-Austausch. Weiterhin kommt es zu einem Angriff der C–C-Doppelbindung im Mesitylfragment, einer C–C-Bindungsspaltung sowie zu C–N-Bindungsbildungen zum fünfgliedrigen N₃C₂-Fragment. Der Mesitylring verliert dabei die Aromatizität (**6**: C43–C44 1.528(10), C44–C45 1.502(9) Å) und Planarität (**6**: Abweichung von der Planarität 26.7(7)°). Die N–N-Abstände sind ähnlich

lang (**6**: N1-N2 1.270(8), N2-N3 1.331(7) Å) und lassen einen gewissen Doppelbindungscharakter vermuten (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.42$ und $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20$ Å),^[53] was typisch für Triazenium-Salze ist.^[76]

Obwohl sich Terphenyle besonders aufgrund ihrer Inertheit gegenüber den meisten Chemikalien als organische Reste bewehrt haben,^[22,27,34,80] sind einige Reaktionen bekannt, in denen der Substituent angegriffen wird.^[81-89] Eine Aktivierung der aromatischen C-C-Bindungen am Terphenyl-System wie bei **5** und **6** ist bisher nicht bekannt. Die literaturbekannten Verbindungen lassen sich in zwei Stoffklassen zusammenfassen. Zum einen sind eine ganze Reihe Heterofluorene bekannt (Abbildung 11). Diese entehen durch die Insertion des Heteroatoms in die C-C-Bindungen der Me- bzw. *i*Pr-Gruppen und es kommt somit formal zur Wanderung dieser Gruppen. Zum anderen sind siebengliedrige Übergangsmetallkomplexe bekannt, die durch benzyliche C-H-Aktivierung entstehen (Abbildung 12).

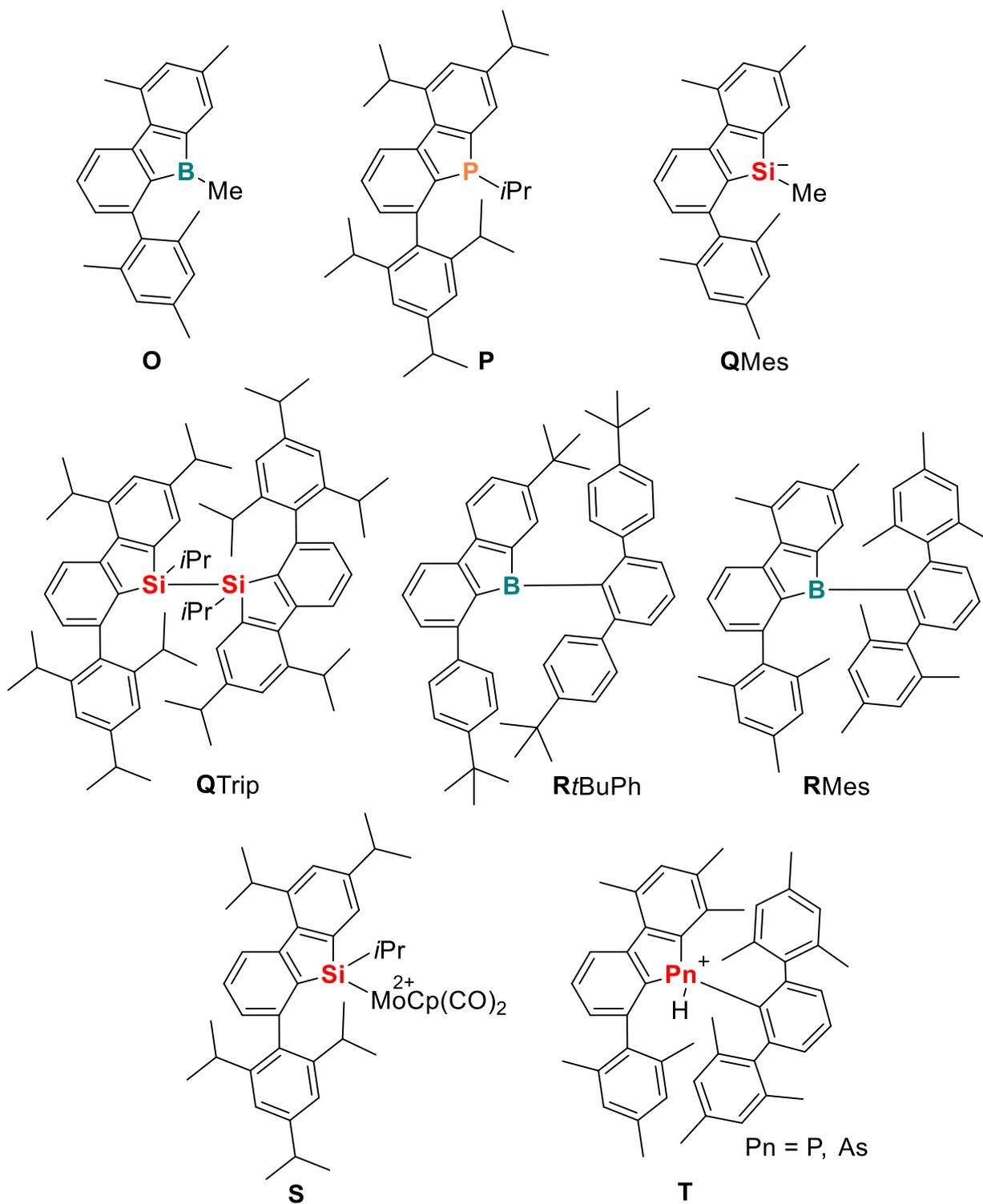


Abbildung 11. Bekannte Heterofluorene, die ausgehend von Terphenyl-substituierten Systemen hergestellt wurden.

Durch die Behandlung von entsprechenden Di- oder Trihalogeniden mit geeigneten Metallen als Reduktionsmittel (**O**: Li, ^[81] **P**: Mg ^[82], **Q**: Na) ^[84] kommt es zu einer Insertion des Heterozentrums in die *o*-Me- bzw. *o*-iPr-Ring-C-C- σ -Bindung und der Bildung von Heterofluorenyl-

Strukturen (Abbildung 11). Als möglicher Mechanismus wird die Insertion des Metalls in die Element-Halogenid-Bindung und die anschließende Umgruppierung diskutiert. Im Fall von Verbindung **P** konnte gezeigt werden, dass das Phosphiniden in einer metallfreien Umgebung durch Photolyse ebenfalls in die C–C-Bindung inseriert.^[83] Damit wird die Annahme gestützt, freie Phosphinidene seien an der Magnesiumreduktion von 2,6-Trip₂C₆H₃PCl₂ beteiligt. Zugang zu den Verbindungen **R** und **S** wurde ebenfalls durch Redoxreaktionen ermöglicht. So konnten in einer Reaktion der Lithium-Terphenyle mit H₂ClB·SMe₂ oder HCl₂B·SMe₂ unter Bildung von Wasserstoff weitere Borafluorene (**R**) hergestellt werden.^[85] Den Silafluorenylkomplex **S** lieferte die Reduktion des Silylidinkomplexes [Cp(CO)₂MoSi(Trip₂Ph)] mit etwas mehr als zwei Äquivalenten Kaliumgraphit.^[86] Die Syntheseroute zur Darstellung der Phospha- und Arsa-Fluorene kommt als einzige ohne offensichtliche Redoxprozesse aus.^[87] Die Fluoridabstraktion mit LEWIS-Säuren an den entsprechenden Verbindungen des Typs Ter₂PnF mit Pn = P, As erzeugt zunächst die hochreaktiven Phosphenium- [Ter₂P]⁺ und Arseniumionen [Ter₂As]⁺, die unmittelbar eine intramolekulare elektrophile Substitution eingehen und die Verbindungen **T** bilden. Dabei kommt es vermutlich zuerst zu der Ausbildung einer Element-Ring-C-Bindung, dann zu einer Methylgruppenwanderung von der ortho-Position einer flankierenden Mesitylgruppe in die meta-Position und abschließend zu einer Wanderung des aromatischen meta-Protons an das Element.

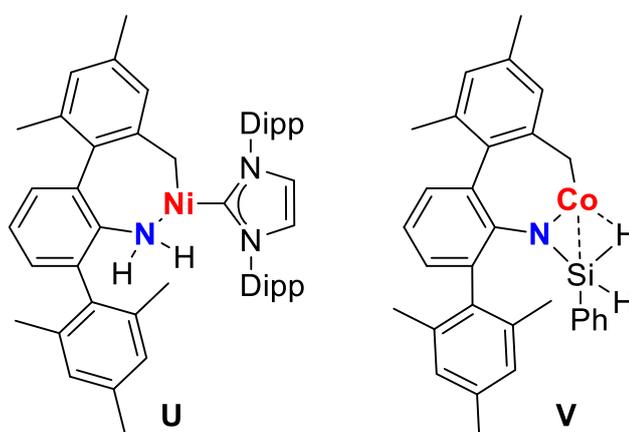


Abbildung 12. Bekannte, durch CH-Aktivierung der Terphenyl-Substituenten entstandene Übergangsmetallkomplexe.

Weiterhin kann es durch Redoxprozesse zur intramolekularen Deprotonierung an einer terphenylbenzyli-schen Position und Bildung von siebengliedrigen Übergangsmetallkomplexen (Abbildung 12) kommen. Ausgehend vom Ni^I-Amid (Dipp₂imidazolinyli-den)Ni(NHTer) entstand in einer Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferrocen so der Ni^{II}-Komplex **U**.^[88] An der Bildung des

strukturell verwandten Co-Cyclus **V** scheinen ebenfalls noch unaufgeklärte Redoxprozesse beteiligt zu sein, da dabei Wasserstoff in der Reaktion von dem Silans PhSiH_3 mit dem $[(\text{Dipp}_2\text{imidazolinylden})\text{Co}(\text{NDmp})]$ entsteht.^[89]

3.4 Untersuchungen zu $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{DippNPNDipp}]$

Wird $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ in THF behandelt, reagiert dieses nicht wie in der Reaktion mit Mg vollständig zur Phosphaallyl-Spezies $[\text{DippNPNDipp}]^-$, sondern zu hochkomplexen Reaktionsmischungen.^[18] Das Produktgemisch konnte nicht getrennt werden, allein einzelne Kristalle des viergliedrigen Titanacyclus **H** (Abbildung 2) konnten kristallografisch identifiziert werden. Da die Reaktivität von **H** in Analogie zu den Komplexen **3R** von Interesse ist, wurde die Reaktion weiter untersucht und modifiziert.

Findet die Umsetzung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ mit einem Äquivalent $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ in Benzol anstelle von THF statt, entsteht ebenfalls ein Produktgemisch. Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums konnten neben dem nicht abreagierten chlorierten viergliedrigen Ring weißer Phosphor P_4 und eine Käfigverbindung $[(\text{DippN})_4\text{P}_4]$ identifiziert werden (Abbildung 13).

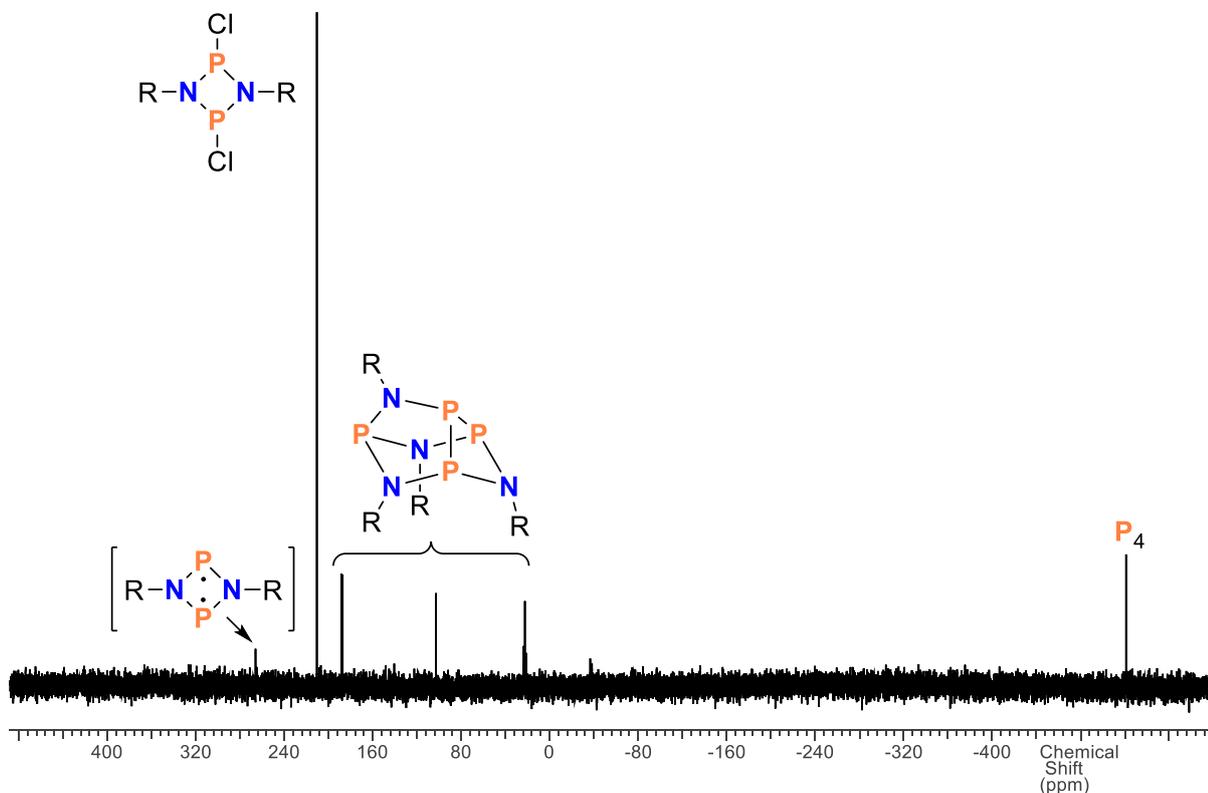


Abbildung 13. ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$, β -Käfig $[\text{PNDipp}]_4$ und P_4 (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz).

Die geschlossenschalige Käfigverbindung entsteht durch die Dimerisierung des entsprechenden Biradikals (Abbildung 14)^[90,91] und konnte anhand des charakteristischen A_2MN -Spinsystems identifiziert werden ($\delta(^{31}\text{P}) = 22.40 \text{ ppm}$ (PP_{NP}), 102.7 ppm (P_{MN_3}), 187.6 ppm (P_{APP_A}) mit $^1J(^{31}\text{P}_A\text{-}^{31}\text{P}_N) = 130 \text{ Hz}$, und $^2J(^{31}\text{P}_M\text{-}^{31}\text{P}_N) = 15 \text{ Hz}$). Die Zuordnung gelang, da bereits analoge Käfigverbindungen des Typs $[(\text{RN})_4\text{P}_4]$ mit den Resten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ und Dmp detektiert und in beiden Fällen das β -Isomer isoliert und kristallisiert wurde.^[18,92] Ein Signal im Bereich der α -Käfige (vgl. $\delta(^{31}\text{P}) = t\text{Bu } 132.9 \text{ ppm}$,^[91] Ad 117.8 ppm ,^[92] Dmp 158.9 ppm (geräteabhängig um -13 ppm korrigiert)^[93]) konnte nicht gefunden werden, sodass von einer quantitativen Umwandlung des α -Käfigs in den β -Käfig auszugehen ist (Abbildung 14).^[91] Bei 265.9 ppm konnte ein weiteres Signal detektiert werden, das höchstwahrscheinlich vom Biradikal $[\text{P}(\mu\text{-NDipp})]_2$ stammt (vgl. $[\text{P}(\mu\text{-N}^t\text{Ter})]_2$: 276.8 ppm ,^[22] $[\text{P}(\mu\text{-NTrit})]_2$: 260.3 ppm ,^[35] $[\text{P}\mu\text{-NBbp}]$: 279.8 ^[94]). Dafür spricht auch, dass dieses Signal nach einer Reaktionszeit von acht Stunden beobachtet wurde und nach zwölf Stunden nicht mehr. Weiterhin konnte ausgeschlossen werden, dass das Signal vom *trans*-Isomer des Edukts stammt (*trans*- $[\text{CIP}(\mu\text{-NDipp})]_2$: 291.5 ppm).^[92]

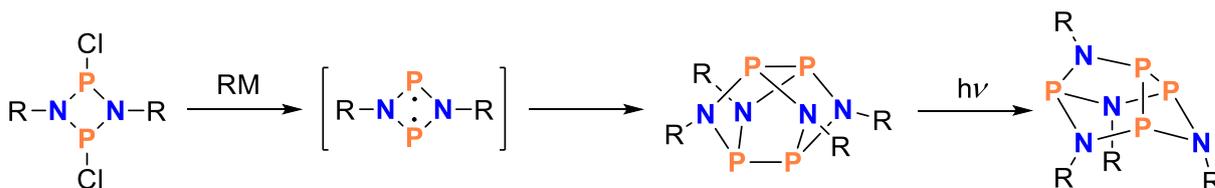


Abbildung 14. Mechanismus zur Bildung der β -Käfige ($\text{R} = t\text{Bu}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, Dmp, Dipp).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten Signale des freien Alkins $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$ (0.16 ppm in C_6D_6) und eine Vielzahl von Me-Signalen der Dipp-Substituenten gefunden werden. Der chlorierte Vierring reagierte demnach mit zwei Äquivalenten des Alkin-Komplexes unter Freisetzung des Alkins und mutmaßlichen Bildung des paramagnetischen $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ zum Biradikal $[\text{P}(\mu\text{-NDipp})]_2$, das nur intermediär vorliegt und sofort zum Käfig dimerisiert und gleichzeitig mit etwaigen Titanocen-Komplexen weiter zum Titanocenkomplex **H** und weißem Phosphor reagiert. Durch die Detektion des P_4 -Signals im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (-521.0 ppm)^[95] konnte erstmalig der mögliche Verbleib des zweiten P-Atoms bei der Bildung von **H** aufgeklärt werden. Weiterhin konnte die bisherige Erwartung widerlegt werden, die Dipp-Gruppe wäre sterisch anspruchsvoll genug um die Dimerisierung zu P_4N_4 -Käfig zu verhindern.^[93] Da der Titanocen-Komplex nicht die Hauptspezies im Produktgemisch bildet (dem Integralverhältnis der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale des Edukts und der Produkte zu folge, liegt der Käfig im ungefähren Verhältnis 2:1 zu **H** vor) und ebenfalls nur einzelne Kristalle gewonnen werden konnten, ist diese Route ungeeignet, um Komplex **H** in sinnvollem Labormaßstab herzustellen.

Eine Wiederholung der Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ mit Mg in THF bei Raumtemperatur führte nicht wie beschrieben quantitativ zu dem Phosphaallyl-Komplex,^[18] sondern dem ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge zu einer Mischung aus Phosphaallyl-Mg-Salz ($\delta(^{31}\text{P}) = 347.5$ ppm) und β -Käfig. Anhand der Integralintensitäten ergibt sich ein Verhältnis des Salzes zum Käfig von 10:1. Mittels Dampfdiffusion von *n*-Hexan auf die Benzollösung konnten gelbe Kristalle von $\text{Mg}[\text{DippNPNDipp}]_2$ (**7**) isoliert werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 15). Anders als der einzige bisher bekannte Phosphaallyl-Mg-Komplex $\text{MgCl}[\text{TerNPNTer}] \cdot \text{THF}$ enthält **7** kein Chlorid-Anion sondern zwei Phosphaallyl-Anionen.^[34] Es entsteht durch die Überreduktion des Biradikals.

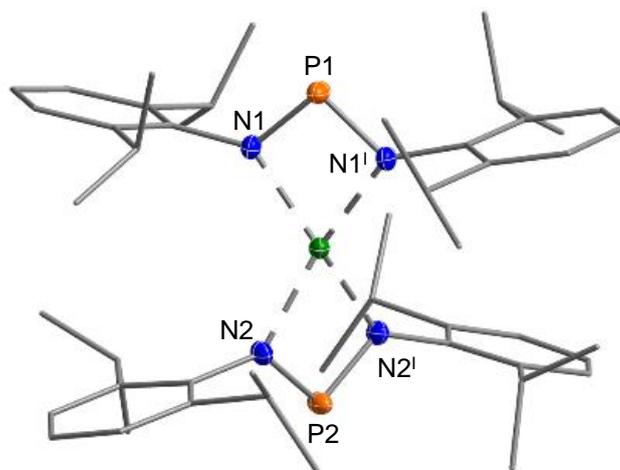
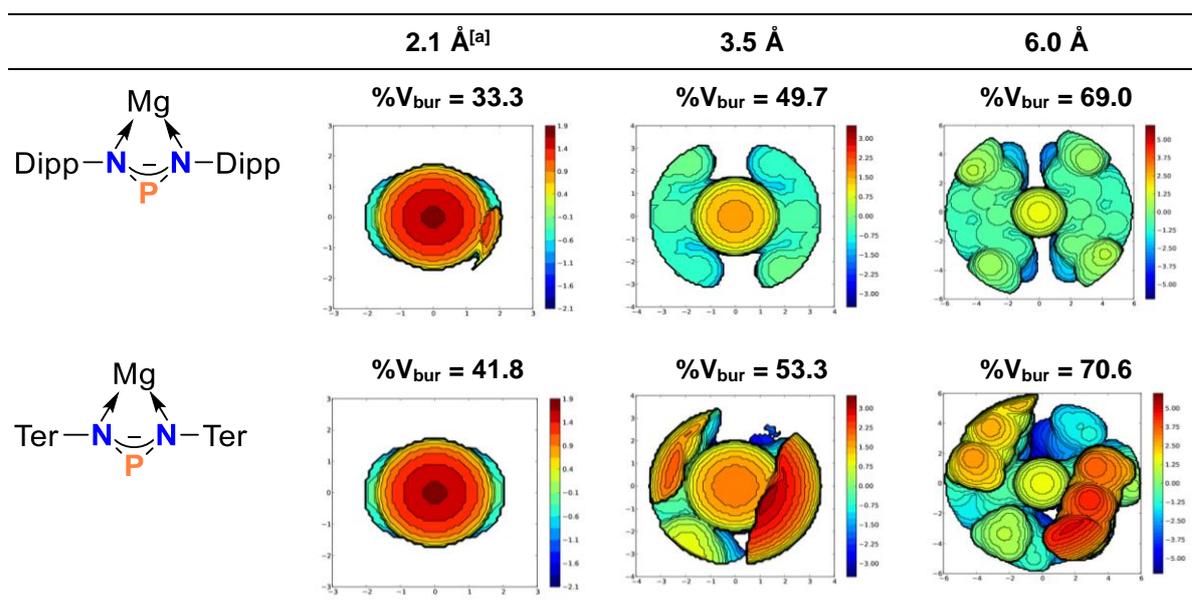


Abbildung 15. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Symmetry code: 2-x, y, 3/2-z. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N1–P1 1.608(1), N2–P2 1.605(1), N1–Mg1 2.056(1), N2–Mg1 2.053(1), N1–P1–N1' 98.8(1), N2–P1–N2' 98.6(1), N1–Mg1–N1' 72.8(1), N2–Mg1–N2' 72.9(1).

Die P–N-Abstände (N1–P1 1.608(1), N2–P2 1.605(1) Å) sind im Bereich von Doppelbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–P}) = 1.82$ Å, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=P}) = 1.62$ Å)^[53] und damit kürzer als für Phosphaallyl-Liganden zu erwarten. Diese Bindungssituation konnten wir auch bei dem Komplex $\text{MgCl}[\text{TerNPNTer}] \cdot \text{THF}$ beobachten (1.607(2) und 1.615(2) Å)^[34] und sie spricht für das Vorliegen stark polarisierter P–N-Bindungen. Auch in der Größe der N–P–N-Winkel ähneln sich die beiden Komplexe (N1–P1–N1' 98.8(1)/N2–P1–N2' 98.6(1)° vs. N1–P1–N2 98.3(1)°) und diese sind im Vergleich zu den schweren Homologen $\text{MgCl}[\text{TerNSbNTer}] \cdot \text{THF}$ (N1–Sb1–N2 85.97(6) °) und $\text{MgCl}[\text{TerNBiNTer}] \cdot \text{THF}$ (N1–Bi1–N2 82.78(8) °) deutlich größer.^[96] Anhand der N–Mg-Abstände und N–Mg–N-Winkel kann der Einfluss der Substituenten beobachtet werden. So sind die Abstände bei der Ter-Spezies größer (2.088(2), 2.102(2) Å) und der Winkel daraus resultierend kleiner (71.1(1) °) als bei der Dipp-Spezies **7** (2.056(1),

2.053(1) Å und 72.8(1), 72.9(1)°, da der Terphenylsubstituent sterisch deutlich anspruchsvoller ist (Tabelle 4). Bei einer Kugelgröße von 3.5 Å ist das besetzte Volumen um das Mg-Atom mit 53.3 % für den Ter-Substituenten größer als für den Dipp-Substituenten (49.7%). Da mehr als die Hälfte des Kugelvolumens um das Mg-Atom besetzt sind, kann anschaulich gezeigt werden, warum kein Raum für einen zweiten Ter-Phosphaallyl-Liganden verbleibt.

Tabelle 4: Prozentsatz der durch sterisch anspruchsvolle Substituenten besetzten Volumina und sterische Karten für verschiedene Kugelgrößen um Mg-Atom.^[97–99] Das Mg-Atom liegt in der Mitte der Abbildungen, dem Betrachter zugewandt.

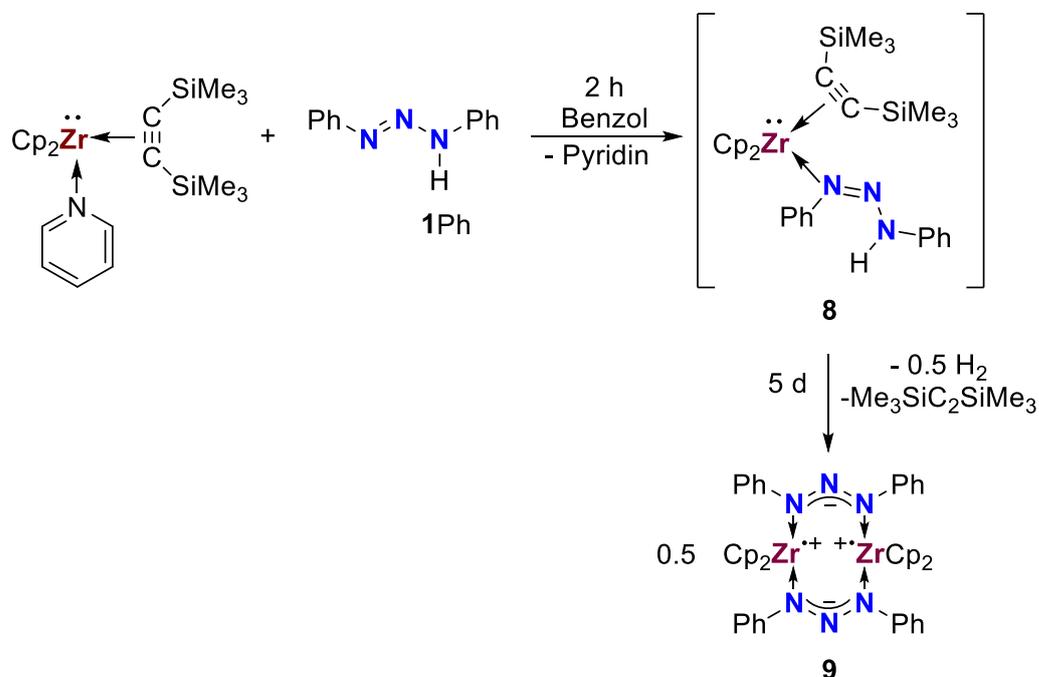


[a] Experimentell ermittelter N-Mg-Abstand

3.5 Triazenido-Zirconocen(III)-Heterocyclen

Die Reaktivitäten der Zirconocen-Komplexe des Typs Cp₂Zr(L)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) unterscheiden sich häufig von der des Titanocen-Komplexes.^[100–102] Folglich war es von Interesse, die Reaktivität von Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) gegenüber Triazenen mit der von Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) zu vergleichen. Dafür wurde Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent der Säure **1Ph** in Benzol behandelt. Nach zweistündigem Rühren sind in den ¹H-NMR-Spektren keine Resonanzen der Edukte mehr zu beobachten und stattdessen konnten freies Pyridin und ein Intermediat detektiert werden. Bei letzterem handelt es sich den NMR-Daten zufolge höchstwahrscheinlich um einen Zirconocen-Komplex mit koordinierten Bis(trimethylsilyl)acetylen- und Triazen-Liganden (**8**, Schema 14). Dieser

unterliegt einer zwanglosen jedoch langsamen Folgereaktion unter Freisetzen von Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\delta = 0.16$ ppm in C_6D_6) und Bildung von H_2 . Letzteres konnte bei der Durchführung des Experiments in einem Young-NMR-Röhrchen anhand eines scharfen Singulett bei 4.74 ppm (in C_6D_6) bewiesen werden. Das Zwischenprodukt **8** ist nach fünf Tagen vollständig zum Komplex **9** abreagiert.



Schema 14. Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit $\text{PhNNN}(\text{H})\text{Ph}$ (**1Ph**) in C_6D_6 .

Es war nicht möglich, Kristalle von **9** aus der Lösung zu isolieren. Sowohl durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als auch durch Dampfdiffusion mit *n*-Pentan auf Benzol konnten keine Kristalle isoliert und nur ein amorpher gelber Feststoff gewonnen werden. Obwohl die 1:1-Stöchiometrie der Reaktion und der beobachtete Wasserstoff auf die Bildung einer Zr^{III} -Spezies deuten, kann anhand der ^1H -NMR-Resonanzen des Feststoffs eine diamagnetische Zr-Verbindung angenommen werden. Es wurden ein Singulett-Signal im Bereich der Cp-Protonen ($\delta = 5.67$ ppm in C_6D_6 , Abbildung 16) und vier Multipletts im aromatischen Bereich ($\delta = 7.04, 7.31, 7.42, 7.89$ ppm in C_6D_6) mit einem Integralverhältnis von 1:2:1:1 beobachtet.

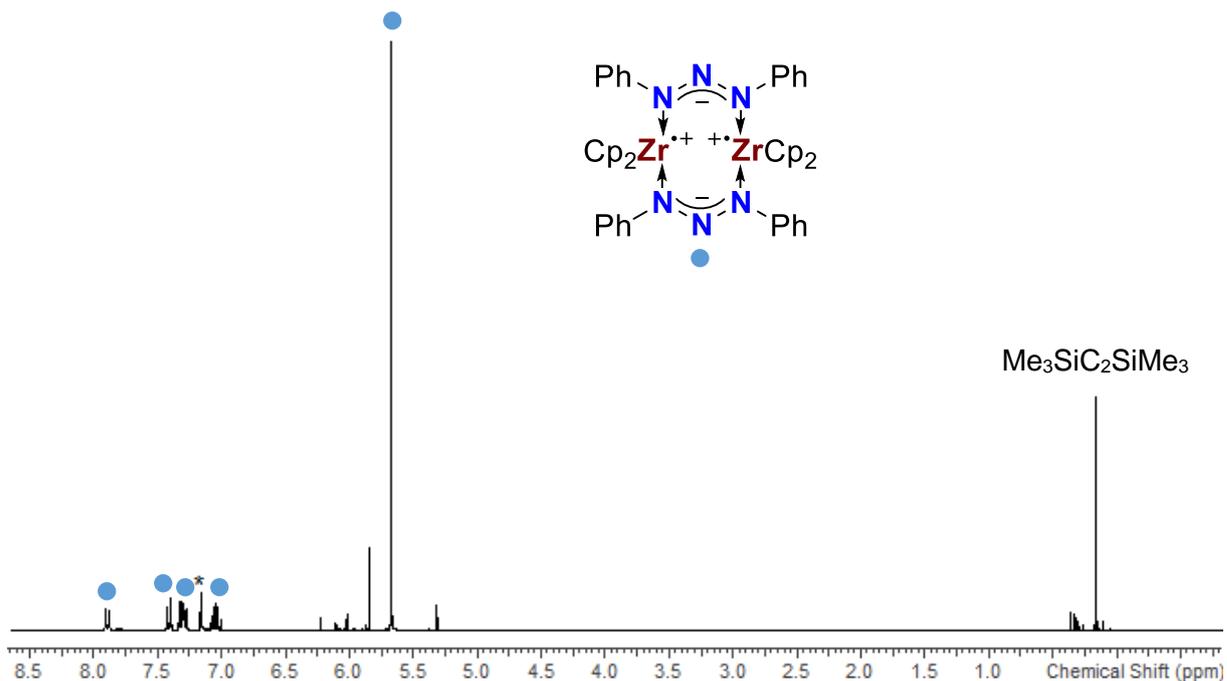


Abbildung 16. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit $\text{PhNNN}(\text{H})\text{Ph}$ **3Ph** (25 °C, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, 300.13 MHz).

Die FTIR- und Raman-Spektren von **9** wurden aufgenommen. Die Schwingungen im experimentellen Raman-Spektrum sind schwach und ähneln denen in **3Ph** mit der stärksten Bande bei 1354 cm^{-1} (vgl. 1356 cm^{-1} in **3Ph**) im Bereich der symmetrischen Streckung von Triazenid-Einheiten.^[3] Der antisymmetrischen Streckung der Triazenid-Einheit kann vermutlich einer Infrarotabsorption bei 1268 cm^{-1} (vgl. 1268 cm^{-1} **3Ph**) zugeordnet werden.

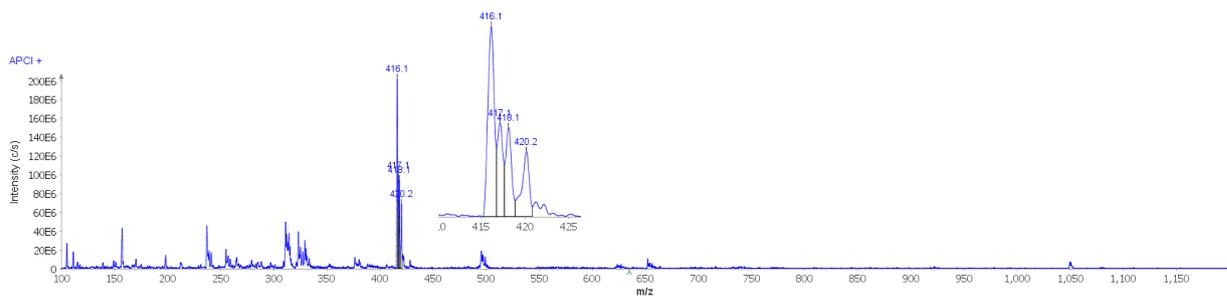


Abbildung 17. Massenspektrum (APCI $^+$) des amorphen Produkts aus der Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ und **1Ph**.

Im APCI-Massenspektrum konnte ausschließlich das Ion der monomeren Einheit $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{PhNNNPh}]^+$ von **9** ($m/z = 416$, Abbildung 17) beobachtet werden. Da für diese aber paramagnetisches Verhalten zu erwarten wäre, ist die Darstellung von **9** als Dimer anhand der gesammelten Daten am wahrscheinlichsten. Von den dinuklearen Komplexen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{SiMe}_3)(\mu\text{-R})\text{ZrCp}_2$ (mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{H}$) ist solch eine Bindungssituation bereits

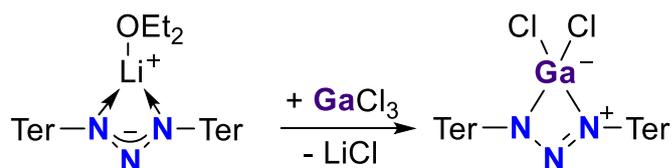
bekannt.^[103] Die beiden Zr^{III}-Zentren koppeln antiferromagnetisch miteinander und die diamagnetische Natur dieser Verbindungen wurde in NMR- und EPR-Experimenten bewiesen. Auch beim Zr₂-Cyclooktatraen-Komplex Cp₂Zr(C₂SiMe₃)(μ-H)ZrCp₂ wurden die formalen monomeren Einheiten als Hauptspezies in den massenspektrometrischen Experimenten detektiert.^[103]

Die Reaktion von Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) mit einem Äquivalent **1Dipp** in Benzol führte nicht zum Umsatz der Edukte, auch nicht nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur. Vermutlich verhindert der größere sterische Anspruch der Dipp-Substituenten die Bildung einer Triazenidspezies.

3.6 Gruppe-13-Gruppe-15-Cyclen (**10**)

3.6.1 Eigenschaften

Die Gruppe-13-Gruppe-15-Cyclen [N(μ-NTer)₂BCl₂] (**10B**) und [N(μ-NTer)₂AlCl₂](**10Al**) wurden nach modifizierten Synthesevorschriften hergestellt (Schema 8).^[35] Unerwartet an der Synthese von **10B** sind die beachtlichen Einbußen bei den Ausbeuten, sobald der Ansatz größer als etwa 3 mmol gewählt wurde. Anstelle der sehr hochkonzentrierten BCl₃-Maßlösung (ω = 54.7 %, *n*-Hexan) konnte auch eine 1.0-molare *n*-Hexan-Lösung verwendet werden, wobei mindestens zwei Äquivalente BCl₃ notwendig waren, um das vollständige Ablaufen der Reaktion zu gewährleisten. Die Darstellung des schweren Ga-Analogons [N(μ-NTer)₂GaCl₂] (**10Ga**) war mittels Modifikation der für **10Al** verwendeten Vorschrift möglich (Schema 15). Dafür wurde das Lithium-Triazenidsalz Li[TerNNNTer]·Et₂O mit GaCl₃ in Benzol umgesetzt. Das Abtrennen des entstandenen LiCl gelang mit einer Filtration über Kieselgur und aus der konzentrierten Benzollösung konnten bei Raumtemperatur Kristalle von **10Ga** in guten Ausbeuten (69 %) erhalten werden.



Schema 15. Synthese von [N(μ-NTer)₂GaCl₂] (**10Ga**).

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit konnte die Darstellung von **10Al** und **10Ga** durch ein vergleichbares Metathese-Verfahren von der Arbeitsgruppe um MCKAY im Jahr 2019 präsentiert werden.^[104] Als alternative Synthesemethode für **10Al** wurde die Umsetzung des Triazens DippNNN(H)Dipp mit MeAlCl₂ vorgestellt.

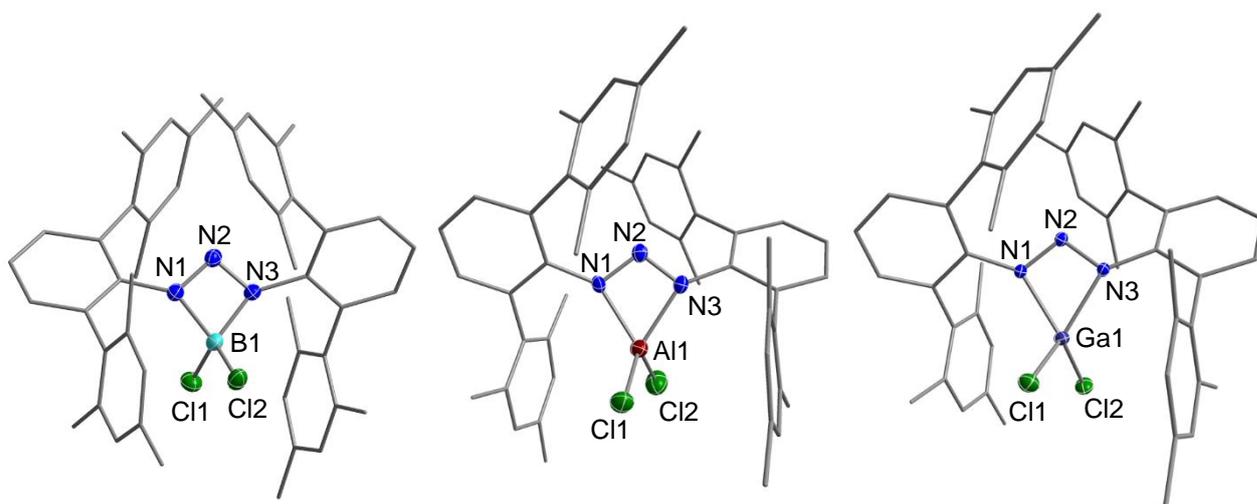


Abbildung 18. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von [N(μ -NTer)₂BCl₂] (**10B**),^[35] [N(μ -NTer)₂AlCl₂] (**10Al**)^[35] und [N(μ -NTer)₂GaCl₂] (**10Ga**) im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Festkörperstrukturen von **10E** (E = B, Al, Ga) (Abbildung 18) weisen geometrische Parameter auf, die im Bereich bekannter Triazenide liegen (Tabelle 5 vgl. **3R** in Tabelle 1). Der Winkel am zentralen N-Atom ist bei **10Al** und **10Ga** (104.8(2)° vgl. 105.6(1)°) innerhalb der Standardabweichung identisch, bei **10B** allerdings signifikant kleiner (98.3°), wenn auch noch im Bereich für bekannte Triazenidverbindungen.^[3] Die N1–N2- und N2–N3-Abstände (**10B**: 1.322(2)/1.320(2), **10Al**: 1.321(2)/1.314(2), **10Ga**: 1.311(2)/1.314(2) Å) sind aufgrund der symmetrischen Koordination ähnlich und im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.42 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20 \text{ \AA}$).^[53] Damit unterscheiden sie sich von den analogen Pniktogenverbindungen TerNNN(PnCl₂)Ter mit Pn = As, Sb, Bi, die klar unterscheidbare Einfach- und Doppelbindungen im Triazenfragment und verschiedene N–E-Abstände zeigen.^[32] Die N1–E1- und N3–E1-Abstände sind in den Verbindungen **10E** jeweils ähnlich, was delokalisierte Bindungen vermuten lässt. Der Molekülstruktur nach zu urteilen, sind die Verbindungen demnach enger mit Metall-Triazeniden wie **3R** verwandt als mit den Pniktatriazenen TerNNN(PnCl₂)Ter (Pn = As, Sb, Bi). In **10B** und **10Ga** sind die N1–E1- und N3–E1-Abstände von 1.603(2)/1.609(2) Å bzw. 1.996(2)/1.993(1) Å größer als die Summe der Kovalenzradien

($\sum r_{\text{kov}}(\text{N-B}) = 1.56 \text{ \AA}$, ($\sum r_{\text{kov}}(\text{N-Ga}) = 1.95 \text{ \AA}$),^[53] während in **10Al** (1.923(2)/1.927(2) \AA) verkürzte N-Al-Kontakte vorliegen ($\sum r_{\text{kov}}(\text{N-Al}) = 1.97 \text{ \AA}$).^[53] Weiterhin sind die Abstände der jeweiligen Cl-Atome zu den Mesityl-Ringen aufgrund der Ausrichtung im Bereich von VAN- DER-WAALS-Kontakten (Cl1/Cl2-Zentroid 3.237-3.437 \AA , vgl. $\sum r_{\text{vdw}}(\text{Cl-C}) = 3.45 \text{ \AA}$)^[105] in **10E** (E = B, Al, Ga).

Tabelle 5. Ausgewählte experimentelle Strukturparameter von $[\text{N}(\mu\text{-Nter})_2\text{ECl}_2]$ (E = B, Al, Ga; Abstände in \AA , Winkel in $^\circ$).

	10B	10Al	10Ga
N1-N2	1.322(2)	1.321(2)	1.311(2)
N2-N3	1.320(2)	1.314(2)	1.314(2)
N1-E1	1.603(2)	1.923(2)	1.996(2)
N3-E1	1.609(2)	1.927(2)	1.993(1)
Cl1-E1	1.791(1)	2.095(1)	2.135(1)
Cl2-E1	1.795(1)	2.084(1)	2.121(1)
N1-N2-N3	98.3(1)	104.8(2)	105.6(1)
N1-E1-N3	77.0(1)	65.7(1)	63.2(1)
E-N1-N2-N3	1.1(1)	2.7(2)	2.2(1)
Cl1-E1-N1-N2	108.8(1)	119.2(1)	94.5(1)
Cl2-E1-N1-N2	106.4(3)	101.4(1)	118.8(1)

Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation in den **10E**-Komplexen wurden quantenchemische Bindungsanalysen mit dem Dichtefunktional PBE^[54,55] in Verbindung mit Grimmes Dispersionskorrektur D3(BJ)^[106,107] und dem Basissatz def2-TZVP^[57] durchgeführt. Die FTIR- und Raman-Spektren von **10Ga** wurden aufgenommen und die experimentellen Daten von **10B**, **10Al**^[35] und **10Ga** mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) interpretiert. Dafür wurden die Strukturen zunächst mit C_2 -Symmetrie optimiert. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen stimmen hervorragend mit den experimentellen Spektren überein (Tabelle 6). Die antisymmetrische Streckung der Triazenid-Einheit zeigt Infrarotabsorptionen bei 1267 cm^{-1} (**10B**), 1265 cm^{-1} (**10Al**) bzw. 1270 cm^{-1} (**10Ga**), während die entsprechenden Schwingungen im Raman-Spektrum bei 1362 cm^{-1} (**10B**), 1345 cm^{-1} (**10Al**) und 1353 cm^{-1} (**10Ga**) von der symmetrischen Streckung der Triazenid-Einheit zu finden sind. Diese Daten stimmen gut mit den typischen Bereichen der charakteristischen Schwingungen für bekannte Triazenido-Komplexe^[3] und insbesondere (vgl. 3.2) der Komplexe **3R** überein. Verglichen mit

den symmetrischen Streckschwingungen der Pniktogen-Analoga $\text{TerNNN}(\text{PnCl}_2)\text{Ter}$ (vgl. As: 1425, Sb: 1423, Bi: 1421 cm^{-1})^[32] sind die Wellenzahlen in **10E** rotverschoben, was vermutlich an den geringeren kovalenten Bindungsanteilen der E–N-Bindungen liegt.

Tabelle 6. Ausgewählte experimentelle und berechnete Frequenzen von $[\text{N}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**), $[\text{N}(\mu\text{-Nter})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) und $[\text{N}(\mu\text{-Nter})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) in cm^{-1} .

	10B	10Al	10Ga
ν_{as} exp.	1267	1265	1268
ν_{as} theor.	1283	1288	1307
ν_{s} exp.	1362	1345	1353
ν_{s} theor.	1363	1348	1357

Weitere Rechnungen wurden durchgeführt, um den Bindungscharakter von Gruppe-13-Gruppe-15-Cyclen näher zu untersuchen. Den MO-Theorie- und NBO-Theorie-Berechnungen^[62,63] zufolge unterscheiden sich die Partialladungen an den Zentralatomen deutlich (Tabelle 7). Während am Bor eine positive Ladung (Q) von $0.401e$ berechnet wurde, sind die Ladungen am Al- ($1.592e$) und Ga-Atom ($1.369e$) deutlich größer. Das ist auch für die Ladung der entsprechenden N1- und N3-Atome zu beobachten. Eine Gesamtladung für das TerNNNter -Fragment von $-0.524e$ bei **10Al** und von $-0.459e$ bei **10Ga** im Vergleich zu **10B** ($-0.099e$) deutet darauf hin, dass die Bindungssituationen in **10Al** und **10Ga** deutlich ionischer als in **10B** sind.

Tabelle 7. Berechnete natürliche Ladungen (e) von **10E**.

Q	10B	10Al	10Ga
N1	-0.298	-0.486	-0.423
N2	0.081	0.079	0.072
N3	-0.298	-0.486	-0.423
E1	0.401	1.592	1.369
Cl1	-0.151	-0.534	-0.482
Cl2	-0.151	-0.534	-0.482
ECl₂	0.099	0.524	0.459
TerNNNter	-0.099	-0.524	-0.459

Den NBO-theoretischen Berechnungen zufolge ähneln sich die Triazenid-Fragmente in den Verbindungen **10E**, mit zwei klassischen kovalenten σ -Bindungen und einer polarisierten π -Bindung zwischen den N-Atomen (ca. 66 % am N1 lokalisiert). Interessanterweise sind die N–E und Cl–E-Bindungen in **10Al** (91 % am N, 85 % am Cl) und **10Ga** (89 % am N und 83 % am Cl) wesentlich stärker polarisiert als in **10B** (76 % am N und 66 % am Cl) und deuten ebenfalls auf eine stark ionische Bindungssituation in den schweren Homologen hin. Anhand der geplotteten Elektronenlokalisierungsfunktion von **10E** kann man gut erkennen, dass die Elektronen der E–N-Bindungen weder klassischen kovalenten Bindungen noch freien EP entsprechen (Abbildung 19).

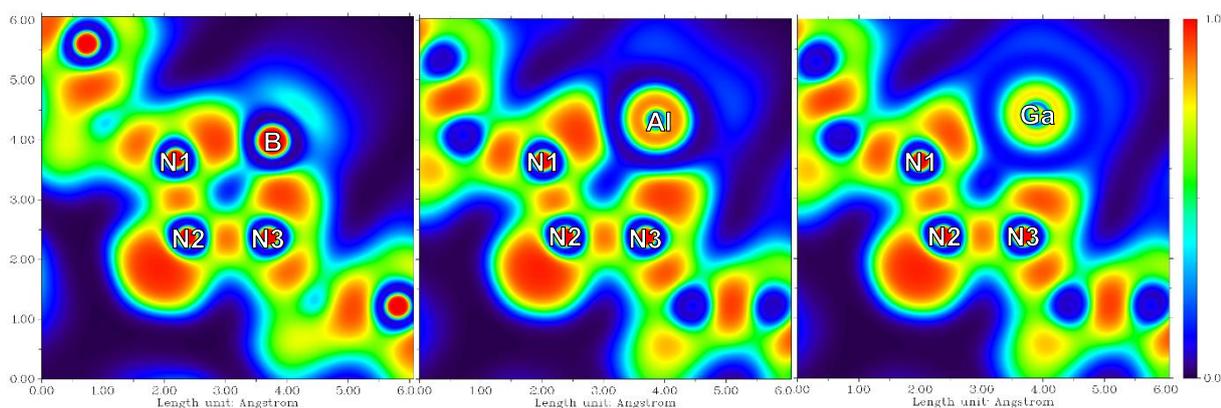


Abbildung 19. 2D-Kontur-Plots der ELF von **10B**, **10Al** und **10Ga**.

NRT-Rechnungen wurden genutzt, um das Gewicht der verschiedenen LEWIS-Formeln im Resonanzschema zu ermitteln (Abbildung 20). Dafür wurden die Strukturen mit Terphenyl-Resten optimiert und diese für die NRT-Rechnungen durch Wasserstoff-Atome ersetzt. In allen drei Fällen besitzen die bedeutendsten Strukturen eine N–N-Doppelbindung sowie vier Einfachbindungen am Triel-Atom und können als cyclisches Zwitterion verstanden werden. Den Berechnungen zufolge ist das die beste LEWIS-Formel, mit der Einschränkung, dass diese Darstellung mit der positiven Formalladung am Stickstoff und der negativen am Triel-Atom, die berechnete Ladungsverteilung im Molekül schlecht repräsentiert.

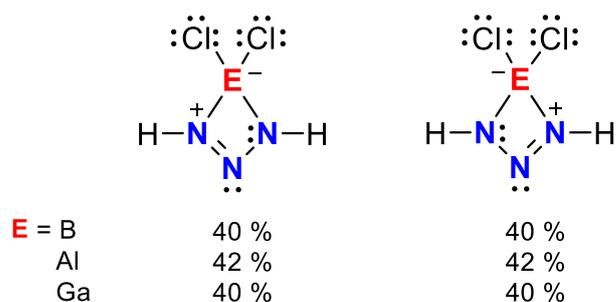


Abbildung 20. NRT-Resonanzformeln mit der höchsten Gewichtung von **10E** mit Wasserstoff-Atomen.

Die ^1H -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **10E** sind weitgehend gleich (Abbildung 21). **10B** weist im ^{11}B -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 12.0 ppm auf, was typisch für tetraedrisch koordinierte Borate ist.^[35] Mit **10Al** wurden ^{27}Al -NMR-Experimente durchgeführt. Dafür wurde eine wässrige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung als Standard verwendet.^[108] Um das Hintergrundsignal (Probenkopfanteil aus Aluminium) zu reduzieren, wurde ein Differenzspektrum erstellt und das Hintergrundsignal wurde vom tatsächlichen Spektrum abgezogen. Es war trotz dieser Bemühungen nicht möglich, ein eindeutiges Signal für **10Al** zu detektieren.

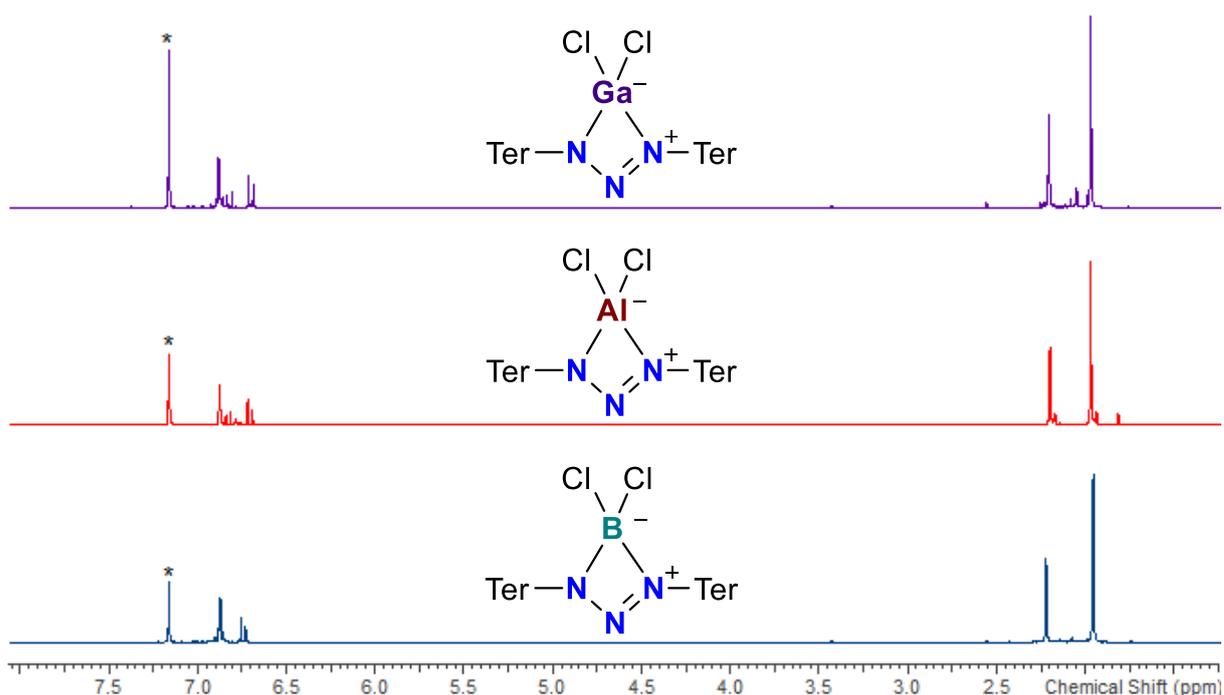


Abbildung 21. ^1H -NMR-Spektrum von **10B**, **10Al** und **10Ga** (25 °C, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, 300.13 MHz).

Die Verbindungen **10B**, **10Al** und **10Ga** wurden als intensiv gelbe Kristalle isoliert. Um die Ursache für die Farbgebung zu verstehen, wurden UV-Vis-Spektren der Verbindungen aufgenommen (Abbildung 22) und durch DFT-Berechnungen näher untersucht. Weiterhin konnte ein Unterschied im UV-Licht (366 nm) beobachtet werden. Während **10B** und **10Ga** in Benzol- oder *n*-Hexan-Lösung augenscheinlich sichtbare Strahlung emittieren, war das bei **10Al** mit bloßem Auge nicht zu beobachten. Deshalb wurden die Fluoreszenz-Spektren ebenfalls aufgenommen (Abbildung 23).

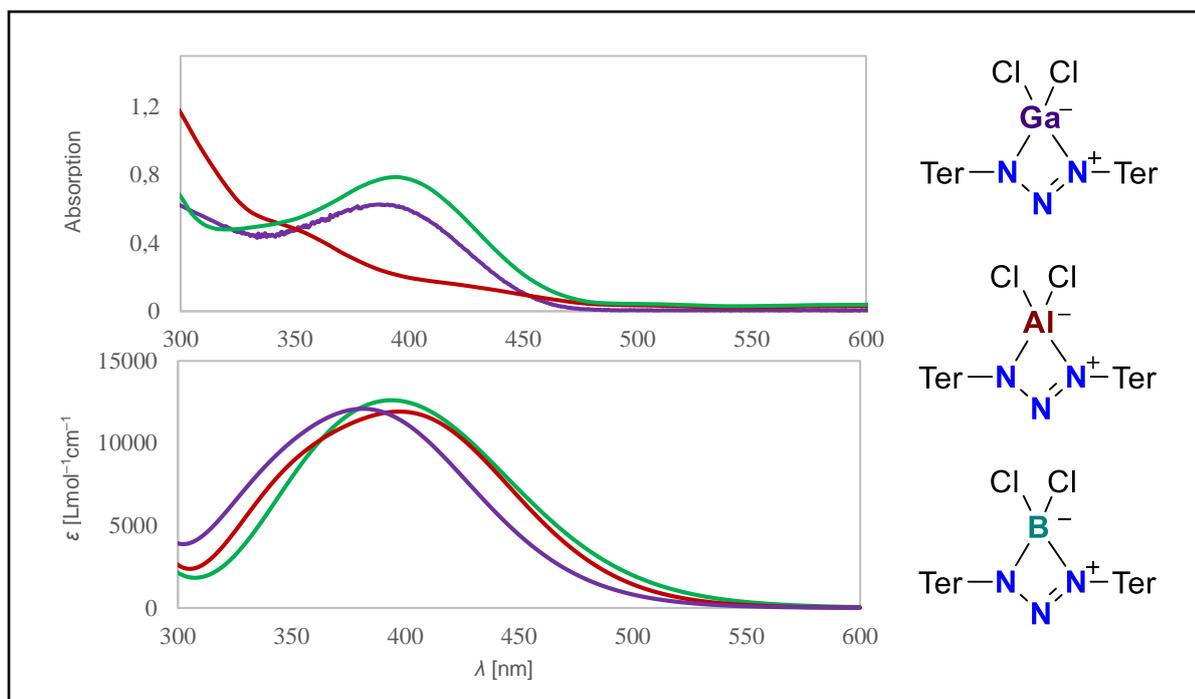


Abbildung 22. UV-Vis-Spektren von **10E** (E = B, Al, Ga): experimentell in *n*-Hexan (oben), berechnet mit PBE-D3/def2-TZVP (unten).

Die gemessenen UV-Vis-Spektren von **10B** und **10Ga** zeigen jeweils eine starke Bande bei $\lambda_{\max}(\mathbf{10B}) = 395 \text{ nm}$ und $\lambda_{\max}(\mathbf{10Ga}) = 388 \text{ nm}$ und stimmen mit den berechneten Werten (vgl. 394 nm und 381 nm) sehr gut überein. Obwohl das berechnete UV-Vis-Spektrum von **10Al** mit einer starken Bande bei $\lambda_{\max} = 397 \text{ nm}$ ein ähnliches experimentelles Spektrum erwarten ließ, war es nicht möglich, ein solches zu detektieren. In dem aufgenommenen Spektrum sind stattdessen zwei überlagerte Banden mit Maxima bei etwa 400 nm und 340 nm zu finden. Dieses Phänomen konnte durch verschiedene Versuchsaufbauten reproduziert werden und schlussfolgernd scheint **10Al** in *n*-Hexan-Lösung zu einem geringen Anteil als Ring vorzuliegen, aber gleichzeitig ein großer Teil der Verbindung zu einer anderen Konformation zu isomerisieren oder verschiedene Austauschreaktionen finden in Lösung statt. Obwohl das berechnete Spektrum von **10Al** annähernd gleiche Oszillatorstärken wie **10B** und **10Ga** zeigt, mussten die **10Al**-haltige Lösung zur Aufnahme des abgebildeten Spektrums signifikant höher konzentriert sein (0.16 mmol/L) als die **10B**- und **10Ga**-haltigen Lösungen (0.04 mmol/L). Die berechneten UV-Vis-Spektren von **10B**, **10Al** und **10Ga** sind wie erwartet sehr ähnlich, wobei das Spektrum von **10Ga** etwas hypsochrom verschoben ist. Die Tendenz der absorbierten Wellenlängen $\text{Ga} < \text{B} < \text{Al}$ und damit der korrelierten HOMO-LUMO-Lücken lässt sich nicht trivial anhand der berechneten elektronischen Situation in den Molekülen oder der unterschiedlichen Elektronegativitäten bzw. Ionisierungspotenziale der Zentralatome herleiten. Es ist davon auszugehen, dass sich verschiedene Effekte überlagern und wahrscheinlich der Einschub der

d-Orbitale einen Einfluss auf die elektronische Anregung in **10Ga** hat. Die im UV-Vis-Spektrum sichtbare Absorption setzt sich laut TD-DFT-Berechnungen primär aus Übergängen von nichtbindenden Orbitalsystemen an der Allyl-analogen N₃-Einheit mit Koeffizienten an den Terphenylen in das antibindende π*-Orbital an der N₃-Einheit sowie aus charge-transfer-Banden der Terphenyle zusammen.

Wie zunächst vermutet, bestätigten die Fluoreszenzspektren die Annahme, die Verbindungen **10E** emittieren Strahlung (Abbildung 23). Obwohl keine entsprechende Bande im UV-Vis-Spektrum detektiert werden konnte, war es ebenfalls möglich **10Al** anzuregen. Die dafür nötige Konzentration der *n*-Hexan-Lösung, um für alle drei Verbindungen etwa gleiche Intensitäten beobachten zu können, unterschied sich dabei bemerkenswert von denen der **10B**- und **10Ga**-Lösungen ($c(\mathbf{10B}) = 0.04$ mmol/L, $c(\mathbf{10Al}) = 0.16$ mmol/L, $c(\mathbf{10Ga}) = 0.04$ mmol/L). Das unterstreicht die Vermutung, dass **10Al** zum Teil in Lösung isomerisiert und in anderer Konformation vorliegt oder dass Austauschreaktionen im Gleichgewicht vorliegen. Die Emissionsbanden erscheinen wie erwartet bei niedrigeren Wellenzahlen ($\lambda_{\max}(\mathbf{10B}) = 550$ nm, $\lambda_{\max}(\mathbf{10Al}) = 565$ nm und $\lambda_{\max}(\mathbf{10Ga}) = 530$ nm) als die Absorptionsbanden, da die Moleküle nach der Energieabsorption durch strahlungslose Vorgänge schon Energie verloren haben. Der Trend der Emissionsmaxima entlang der Gruppe stimmt mit dem bereits anhand der UV-Vis-Spektren diskutierten Trend überein.

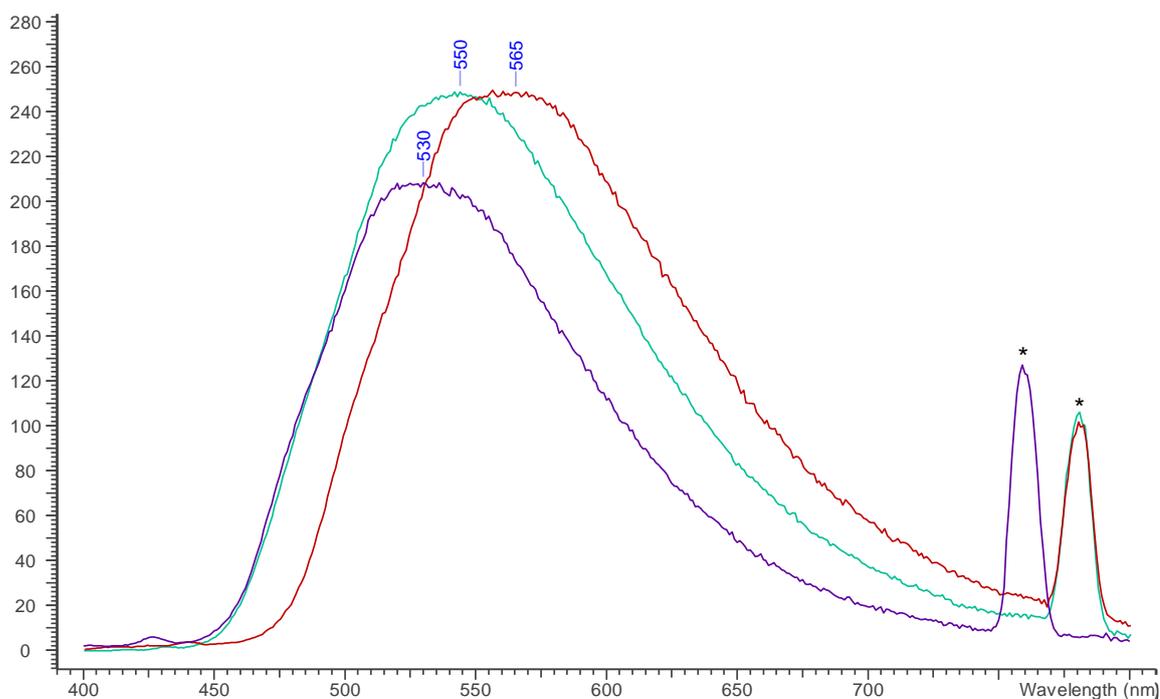


Abbildung 23. Fluoreszenz-Spektren von [N(μ-NTer)₂BCl₂] (grün, $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm), [N(μ-NTer)₂AlCl₂] (rot, $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm), [N(μ-NTer)₂GaCl₂] (violett, $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) in *n*-Hexan. *Versuchsaufbau-bedingte Bande im Bereich der doppelten Anregungsfrequenz.

Besonders in Hinblick auf die Reduzierbarkeit von **10E** war es von Interesse, die Redoxaktivität der Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie-Experimenten (CV) zu untersuchen. Die Experimente wurden in THF durchgeführt mit $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ als Leitsalz (0.1 M). Dieses wurde zuvor sechs Stunden bei 60 °C *in vacuo* getrocknet und die Inertheit gegenüber **10B** im NMR-Experiment überprüft. Im Fall von $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ kam es zu einer Reaktion, wobei die Ursache sowohl das Salz als auch nicht-entfernte Spuren von Wasser sein können.

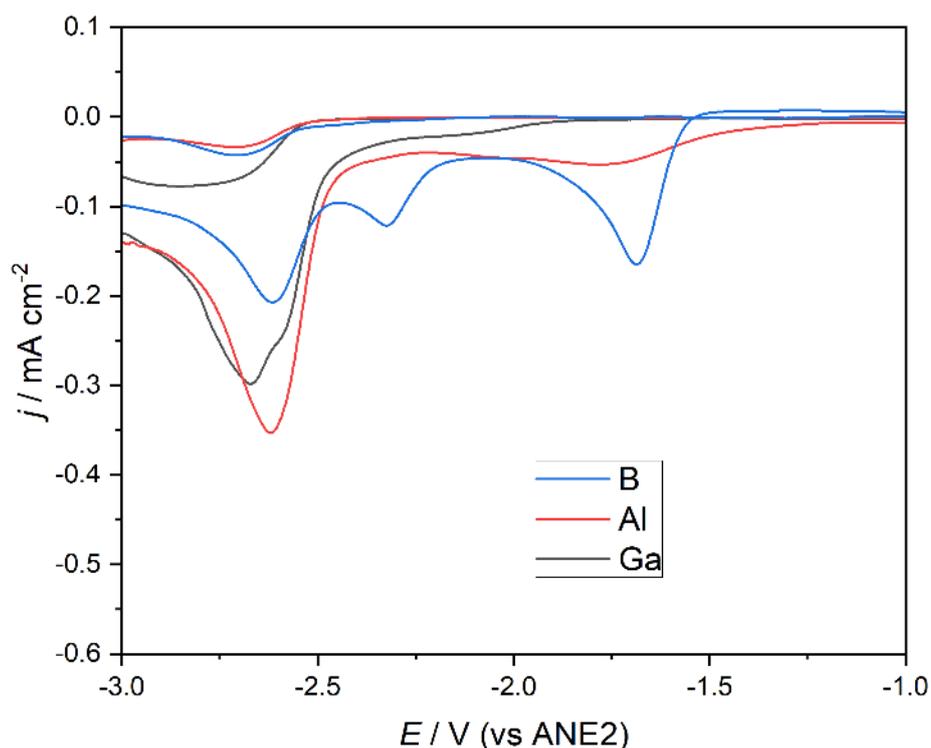


Abbildung 24. CVG von **10E** (E = B, Al, Ga) in $[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{ClO}_4]$ -Lösung (0.1 M in THF) mit Pt-Elektrode, Katholyt = $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}_2]$ (3.0 mg), $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (4.1 mg), $[\text{N}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{GaCl}_2]$ (4.7 mg); Vorschubgeschwindigkeit: 1 V/s; AE (Oberfläche): GC (1.6 mm²); GE (Pt); RE (Ag/AgNO₃).

Das Cyclovoltammogramm von **10B** zeigt einen klar definierten Reduktionspeak (Abbildung 24). Die Reduktion beginnt bei einem ungefähren Potential von -1.5 V gegen Ag/AgNO₃ (ANE2), was einem Potential von etwa -1.0 V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) entspricht.^[109] Die Reduktion ist irreversibel und bei der Rückoxidation kommt es nach dem Elektronenübertrag zu einer Folgereaktion, so dass keine positiven Ströme gemessen werden konnten. Stellt man dem Bor-Komplex das System Ferrocen/Ferrocenid unter gleichen Bedingungen gegenüber, kann man anhand des bestimmten Diffusionskoeffizienten auf einen Ein-Elektronenübergang für den ersten Reduktionspeak schließen. Das verwandte $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ zeigt in CV-Experimenten unter gleichen Bedingungen ein anderes Verhalten. Eine irreversible Zwei-Elektronen-Reduktion läuft hier erst bei wesentlich niedrigeren Potentialen ab

(-2.4 V gegen Ag/AgNO₃).^[110] Für die Aluminiumverbindung **10Al** kann ein deutlich verbreiteter Reduktionspeak detektiert werden, während für die Gallium-Verbindung **10Ga** an der Stelle gar kein Peak zu erkennen ist. Bei niedrigeren Potentialen folgen noch weitere Reduktionsvorgänge, möglicherweise an den Substituenten oder ein weiterer Ein-Elektronen-Übergang. Ausgehend von den beschriebenen Ergebnissen sollte es möglich sein, **10B** und **10Al** mit allen gängigen Reduktionsmitteln zu reduzieren, höchstwahrscheinlich zu Radikalspezies.

3.6.2 Reduktionen

Zur Reduktion von **10B** wurden eine Vielzahl verschiedener Verbindungen verwendet. Dafür wurde die Eignung von metallischen Reduktionsmitteln, wie Mg und KC₈, der Titanocen- und Zirconocen-Verbindungen Cp₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃), Cp₂Zr(py)(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) und Cp*₂Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) sowie die der ungewöhnlichen Reduktionsmittel Li₂[Me₃SiC₃SiMe₃] und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-pyrazin untersucht.

Da sich die meisten chlorierten Cyclotetrapniktane unproblematisch mit einem Überschuss an Mg in THF bei Raumtemperatur reduzieren lassen (vgl. 2.3), wurden zunächst diese Reaktionsbedingungen für die Reaktivitätsuntersuchung des chlorierten Cycloboratriazans **10B** gewählt. Für die Dauer der Reduktion ist sowohl die Beschaffenheit des Mg als auch die Größe des Überschusses relevant. Wird Mg verwendet, das zuvor drei Wochen mit einem Glasrührfisch gerührt wird und mit einem großen Überschuss von mindestens zehn Äquivalenten gearbeitet, läuft die Reduktion innerhalb von zwei Stunden unter den beschriebenen Bedingungen ab. Die zuvor gelbe Lösung färbt sich dabei rötlich dunkelbraun und MgCl₂ entsteht als farbloser Niederschlag. Mithilfe der ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnten nach Ablauf der Reaktion keine Signale detektiert werden und im ¹H-NMR-Spektrum wurden neben den Signalen des Lösungsmittels ausschließlich die der protonierten Verbindung TerH gefunden. Um auszuschließen, dass die Protonen durch Feuchtigkeit im System in die Lösung gelangt sind, wurde **10B** in einer Testreaktion mit einem THF-H₂O-Gemisch an Luft gerührt. Dabei entsteht TerNH₂ und nicht TerH. Weiterhin konnte das Lösungsmittel selbst als Protonenquelle ausgeschlossen werden; die Signale konnten nach der Reaktion in deuteriertem Lösungsmittel ebenfalls detektiert werden. Mithilfe von einer bekannten Menge *n*-Hexan als Standard konnte gezeigt werden, dass ein Äquivalent des Terphenylens in der Reduktion entsteht. Schlussfolgernd ist davon auszugehen, dass es nach oder während der Reduktion von **10B** zu einer intramolekularen Protonenwanderung kommt (vgl. Verbindung **T** in Abbildung 11) und TerH anschließend abgespalten wird. Die Kristallisation der unbekanntenen Produkte erwies sich als schwierig. Zunächst wurden

unlösliche Produkte mittels Filtration in Benzol abgetrennt und TerH über 40 Stunden bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert. Der verbliebene Rückstand wurde gelöst (Et₂O, THF, Benzol, PhF) und es wurde versucht, entweder durch Einengen oder Dampfdiffusion mit unpolaren Lösungsmitteln (*n*-Pentan, *n*-Hexan) die Produkte zu kristallisieren. Die dabei entstandenen farblosen bis hellgelben Feststoffe stellten sich in der Röntgenstrukturanalyse sämtlich als amorph heraus und sind in allen verwendeten Lösungsmitteln sowie Acetonitril, Aceton und Isopropanol unlöslich. Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen dieses Feststoffs (Abbildung 25) lassen anhand der Infrarotabsorption bei 3380 cm⁻¹ und Ramanstreuung bei 3360 cm⁻¹ eine NH-Verbindung vermuten. Die Absorption im IR-Experiment bei 1968 cm⁻¹ ist ebenfalls interessant, da dies auf Dreifachbindungen des Typs C≡C, C≡N oder N≡N hinweist und die Bildung eines Azids denkbar wäre. Passend dazu scheint sich die N₃-Einheit verändert zu haben, da keine klassische Triazenidschwingung im IR-Experiment mehr beobachtet wurde und auch die Ramanstreuung bei 1304 cm⁻¹ ist verglichen mit der Ausgangsverbindung (1362 cm⁻¹) deutlich rotverschoben.

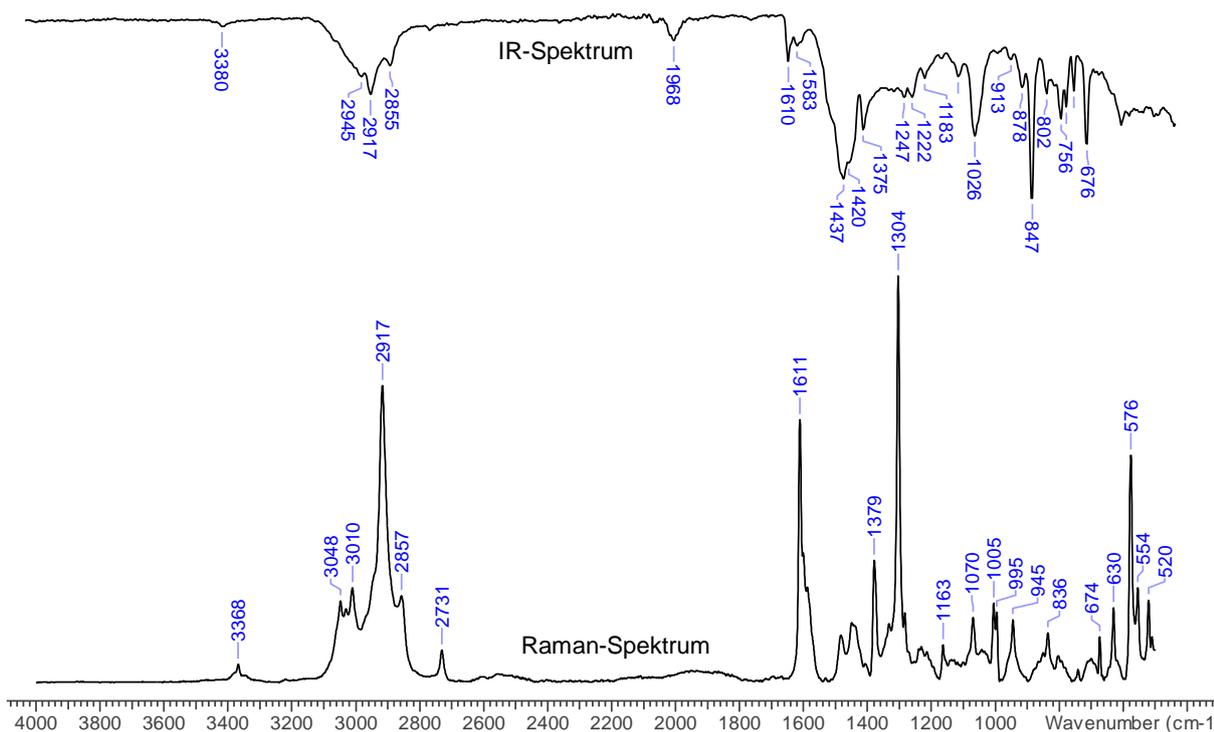


Abbildung 25. IR- und Raman-Spektren der unlöslichen Produkte aus der Reaktion von [N(μ -NTer)₂BCl₂] (**10B**) mit Mg.

Darüber hinaus wurden Massenspektren des Feststoffs aufgenommen und neben den typischen Signalen für Terphenylverbindungen ($[\text{TerNH}_3]^+$, $[\text{TerNH-isobutan}]^+$) konnte ein Peak bei $m/z = 683$ beobachtet werden. Da keine für Chlor-Verbindungen typischen Isotopieeffekte auftraten, ist davon auszugehen, dass in dem Produkt, das den amorphen Feststoff bildet, kein Chlor mehr enthalten ist. Das steht im Kontrast zu den durchgeführten CV-Experimenten, die eine Ein-Elektronen-Reduktion erwarten ließen. Entweder laufen in der Reaktion komplexere Mechanismen ab, es findet doch eine zweistufige Reduktion statt oder es kommt unter MS-Bedingungen zu einer Fragmentierung unter Cl-Abspaltung.

Es wurden verschiedene Methoden verwendet, um Aufschluss über den magnetischen Charakter der reduzierten Verbindung geben zu können. Das X-Band-EPR-Experiment der gefrorenen Lösung bei 100 K zeigt ein stark anisotropes EPR-Spektrum (Abbildung 26) und vier Peaks mit dem Polarisationsmuster AAEE (A: Absorption, E: Emission). Dieses Spektrum ähnelt außerordentlich dem von funktionalisierten Fullerenen, die durch Photoanregung in den Triplett-Elektronenzustand gebracht wurden.^[111] Demzufolge spiegelt das Polarisationsmuster des Spektrums die beiden Beiträge zwischen den Triplett-Unterniveaus wider, die Emission von T_+ nach T_0 und die Absorption von T_- nach T_0 . **10B** scheint in der Reduktion mit Mg unter Abspaltung von beiden Chloratomen zwei Elektronen unter Bildung eines Biradikals aufzunehmen. Das passt zu den Erkenntnissen aus den CV-Experimenten (Abbildung 24), wenn man davon ausgeht, dass der zweite Reduktionspeak bei -2.4 V einen zweiten Ein-Elektronen-Übergang am Ringsystem anzeigt.

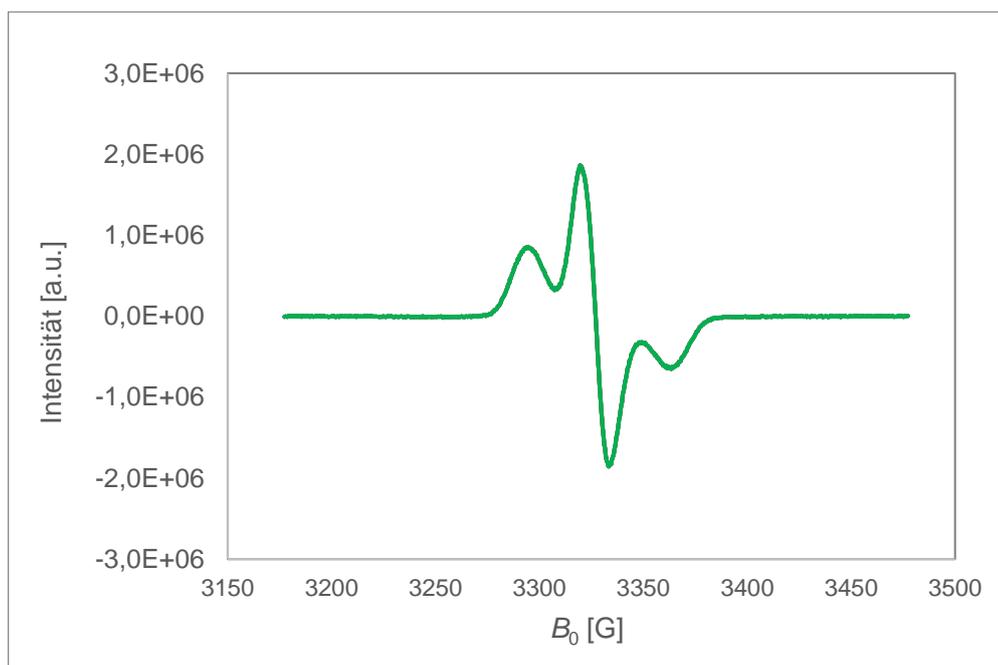


Abbildung 26. EPR-Spektrum der gefrorenen Reaktionslösung von **10B** mit Mg (THF, 100 K).

Weiterhin wurden Folgereaktionen mit O₂, I₂ und Benzophenon durchgeführt, um mögliche paramagnetische Verbindungen nachzuweisen oder in Folgereaktionen abzufangen. Dafür wurde **10E** mit Mg in THF reduziert und die jeweiligen Reagenzien nach Ablauf der Reaktion zugegeben. In keinem Fall schien es zu einer Reaktion zu kommen, die ¹H-NMR und ¹¹B-Spektren zeigten keine Veränderung, im Fall von Benzophenon konnten Signale dieser Verbindung detektiert werden. Da die Aufklärung der Reduktion ohne NMR- und Röntgenstrukturdaten nicht möglich war, wurden andere Reduktionsmittel auf ihre Eignung untersucht.

Für die Reduktion von chlorierten viergliedrigen Pniktogencyclen hat sich neben Mg in THF auch KC₈ in Benzol als geeignet gezeigt, besonders wenn die Reaktion mit Mg zu Problemen geführt hat.^[32] So konnten [Cl₂Sb(μ-NTer)₂P], Ter-N=N-N(Ter)-AsCl₂ und Ter-N=N-N(Ter)-SbCl₂ augenblicklich und quantitativ zum Biradikal umgesetzt werden. Wird **10B** mit einem Äquivalent von KC₈ in Benzol umgesetzt, kommt es den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren zufolge innerhalb von einem Tag zu keiner Reaktion, ausschließlich Signale der Edukte konnten detektiert werden. Entgegen den Erwartungen veränderten sich die Spektren auch nach einem Wechsel des Lösungsmittels zu THF und einem weiteren Tag rühren nicht.

Cp₂Ti(*η*²-Me₃SiC₂SiMe₃) ist nicht nur für die Synthese von Metallacyclen geeignet (vg. 3.2), sondern hat sich auch als mildes Reduktionsmittel für chlorierte Verbindungen bewiesen. So konnte bereits das chlorierte Cyclodiphosphadiazan [CIP(μ-NTer)]₂ mit Cp₂Ti(*η*²-Me₃SiC₂SiMe₃) in THF unter Bildung von Cp₂TiCl₂ und Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)acetylen zum Biradikal reduziert werden. Dementsprechend wurde **10B** auch mit dem Titanocen-Komplex in Benzol umgesetzt. Anders als bei dem P-Analogon wurden zwei Äquivalente Cp₂Ti(*η*²-Me₃SiC₂SiMe₃) benötigt um **10B** vollständig zu reduzieren (Abbildung 27). Die Reaktion lief in zwei Tagen bei Raumtemperatur oder in acht Stunden bei 60 °C unter Braunfärbung der Lösung ab. Dabei entstanden den ¹H-NMR-Spektren zufolge ein Äquivalent TerH, zwei Äquivalente des freien Bis(trimethylsilyl)acetylen und [Cp₂TiCl]₂. Das paramagnetische Titanocen-Monochlorid konnte anhand eines sehr breiten Signals (δ(¹H) = 32 ppm in C₆D₆) identifiziert und kristallisiert werden. Da keine weiteren Cp-Signale detektiert werden konnten, ist die Abspaltung beider Cl-Atome wahrscheinlich und im Einklang mit den Ergebnissen aus der Reduktion von **10B** mit Mg. Mithilfe der ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnten keine Bor-Verbindungen nach Ablauf der Reaktion detektiert werden. Aufgrund des Paramagnetismus von [Cp₂TiCl]₂ kann anhand der EPR-Untersuchungen der Reaktionslösung in Toluol keine Aussage über den magnetischen Charakter weiterer Produkte gemacht werden. Nach

mehrstufiger Kristallisation von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ konnten keine weiteren kristallinen Produkte gewonnen werden. Raman-Experimente mit dem getrockneten Rückstand resultierten in Spektren, die zu denen aus dem Reduktionsversuch mit Mg identisch sind. Demzufolge entsteht in beiden Versuchen höchstwahrscheinlich das gleiche Produkt.

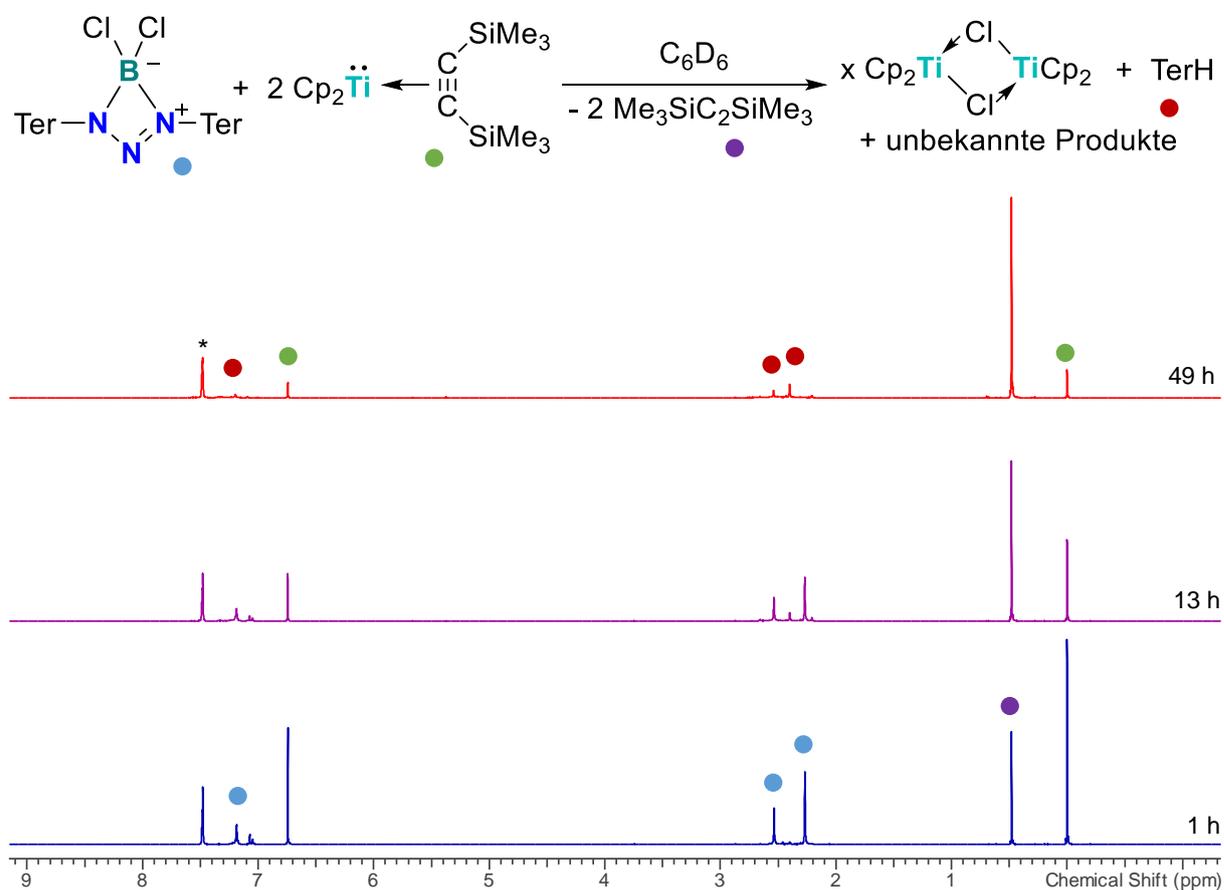
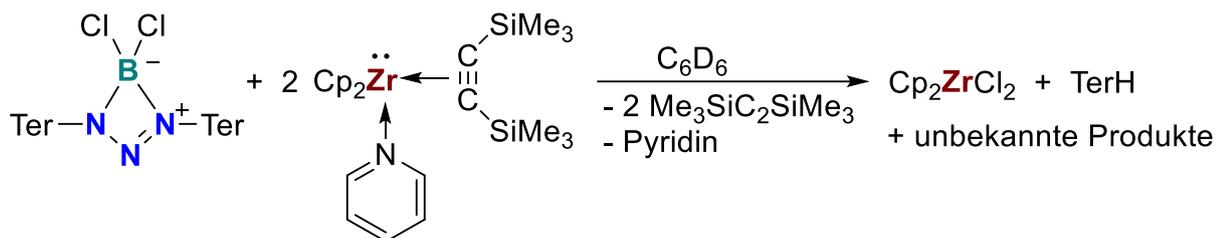


Abbildung 27. $^1\text{H-NMR}$ -Verfolgung der Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (25 °C, $^*\text{C}_6\text{D}_6$, 300.13 MHz).

Im Unterschied zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$, das mit chlorierten Verbindungen zu Cp_2TiCl_2 oder einem halben Äquivalent des paramagnetischen $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ reagieren kann, entsteht bei der Reduktion von Chlor-Verbindungen mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ Cp_2ZrCl_2 , welches vorteilhafterweise nicht paramagnetisch ist. Zur vollständigen Reduktion von **10B** in Benzol wurden zwei Äquivalente $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ benötigt. Dabei entsteht eine dunkelrote Suspension mit farblosem nadelförmigen Feststoff. Der Einsatz von nur einem Äquivalent führte zu NMR-Spektren, die noch Signale der Edukte enthielten. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten ein Äquivalent Cp_2ZrCl_2 , ein Äquivalent TerH und zwei Äquivalente freies Bis(trimethylsilyl)acetylen als Produkte identifiziert werden (Schema 16). Dabei konnte der Verbleib des zweiten Zirconocenfragment sowie der TerN_3B -Einheit nicht aufgeklärt werden.

Anders als anhand der CV-Experimente erwartet, wurde mit dieser Reaktion gezeigt, dass beide Cl-Atome in **10B** reaktiv abgespalten werden können. Mithilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnten keine Bor-Verbindungen detektiert werden. Da in EPR-Experimenten ebenfalls keine Signale gefunden werden konnten, ist anzunehmen, dass schwer lösliche Produkte entstehen. Dies steht ebenfalls im Kontrast zu den EPR-Experimenten aus der Reduktion mit Mg, die das Entstehen von Radikalen indizieren. Schlussfolgernd ist anzunehmen, dass mit verschiedenen Reduktionsmitteln auch unterschiedliche Produkte erzeugt werden.

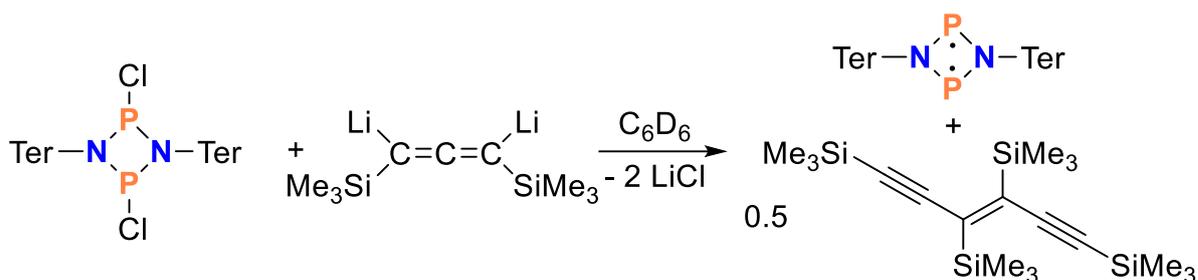


Schema 16. Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ in Benzol.

In gleicher Weise reagiert **10B** mit zwei Äquivalenten des sterisch anspruchsvolleren $\text{Cp}^*\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ in Benzol bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ in 20 Tagen zu TerH, freiem Bis(trimethylsilyl)acetylen und einem Äquivalent Cp^*ZrCl_2 . Auch in diesem Fall kann der Verbleib des Ringsystems von **10B** nicht aufgeklärt werden.

Die Bildung der Metallocenchloride ist in den drei untersuchten Fällen ein Hindernis für die Kristallisation oder Trennung des Produktgemisches. Alle Bemühungen endeten in der Bildung der Metallocen-Kristalle. Diese Route ist demnach nicht geeignet, um weitere Einsicht in die Reduktion von **10B** zu erhalten. Aus diesem Grund wurden neuartige Reduktionsmittel untersucht, mit denen die beschriebenen Probleme umgangen werden sollten.

Die Arbeitsgruppe BEWERIES waren in der Lage, das Dilithioallensalz $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ durch die Lithiierung des 1,3-Bis(trimethylsilyl)prop-1-in mit $n\text{BuLi}$ in Benzol in guter Ausbeute zu isolieren.^[112] Das Dilithioallen konnte zur Synthese von gespannten Metallacyclen verwendet werden^[113,114] und es wurde gezeigt, dass es sich als Reduktionsmittel eignen kann. Dabei entsteht das Endiin $[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]_2$ durch formale Dimerisierung zweier Carbene. Um die Eignung zur Reduktion von chlorierten Gruppe-13-Gruppe-15-Ringen zu prüfen, wurde der phosphorhaltige Vierring $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})]_2$ als Modellsystem mit einem Äquivalent $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ in C_6D_6 bei Raumtemperatur und im NMR-Maßstab umgesetzt. ^1H - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen zufolge ist die Reduktion des chlorierten Vierrings zum Biradikal unter Bildung des Endiins bereits nach zwei Stunden vollständig abgelaufen (Schema 17).



Schema 17. Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$.

Für den vollständigen Umsatz von **10B** in der Reduktion mit dem Dilithioallen wurden ausgehend von NMR-Experimenten zwei Äquivalente des Salzes benötigt. Das ist insbesondere im Hinblick auf die Fähigkeit dieses Reduktionsmittels als Zwei-Elektronen-Donor zu reagieren, bemerkenswert. Die Reaktion erfolgte in Benzol bei 80 °C und war den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren entsprechend nach zwölf Stunden vollständig abgelaufen. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei augenblicklich schwarz und im Laufe einer Stunde über rot zurück zu gelb unter Bildung von feinen farblosen Kristallen LiCl . Im Anschluss konnten keine neuen Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum detektiert werden. Wie in den bisherigen Untersuchungen zur Reduktion von **10B** wurde die Bildung von einem Äquivalent TerH in den NMR-Experimenten nachgewiesen (Abbildung 28). Als Hauptspezies im Silylbereich konnte das protonierte 1,3-Bis(trimethylsilyl)prop-1-in ($\delta = 0.04, 0.23, 1.42$ ppm in C_6D_6) identifiziert werden.^[114] Es konnte nicht aufgeklärt werden, woher die Protonen für die Bildung dieser Verbindung stammen. Da die Reaktion in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt wurde, kann dieses als Quelle ausgeschlossen werden. Weiterhin macht die Abwesenheit des Hydrolyseproduktes TerNH_2 den Eintrag von Wasser unwahrscheinlich, so dass die Edukte als Protonenquelle angenommen werden. Wie bei den anderen Versuchen, **10B** zu reduzieren, konnten keine weiteren Signale etwaiger Produkte im ^1H -NMR-Spektrum gefunden werden. Es ist jedoch gut zu erkennen, dass unter den scharfen Signalen, weitere sehr verbreiterte Resonanzen detektiert wurden (Abbildung 28). Ursache dafür können dynamische Prozesse in Lösung oder paramagnetische Verbindungen sein. Eine fraktionierte Kristallisation der Produkte war nicht möglich und die Reaktion konnte nicht vollständig aufgeklärt werden.

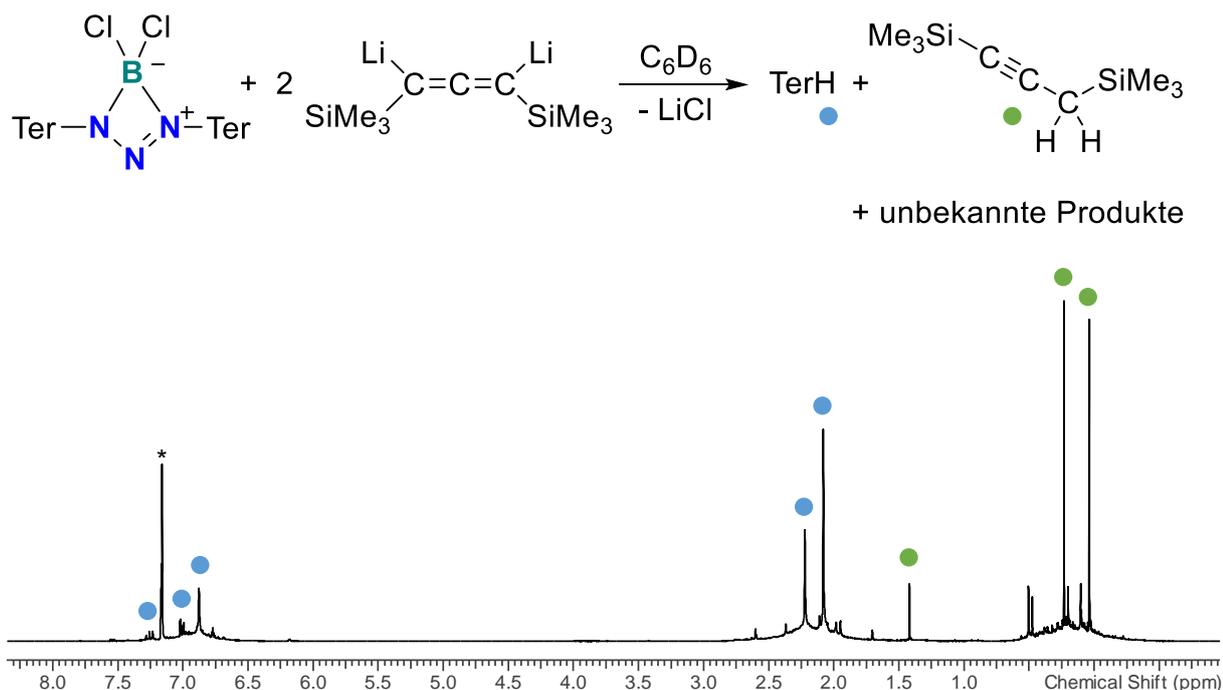
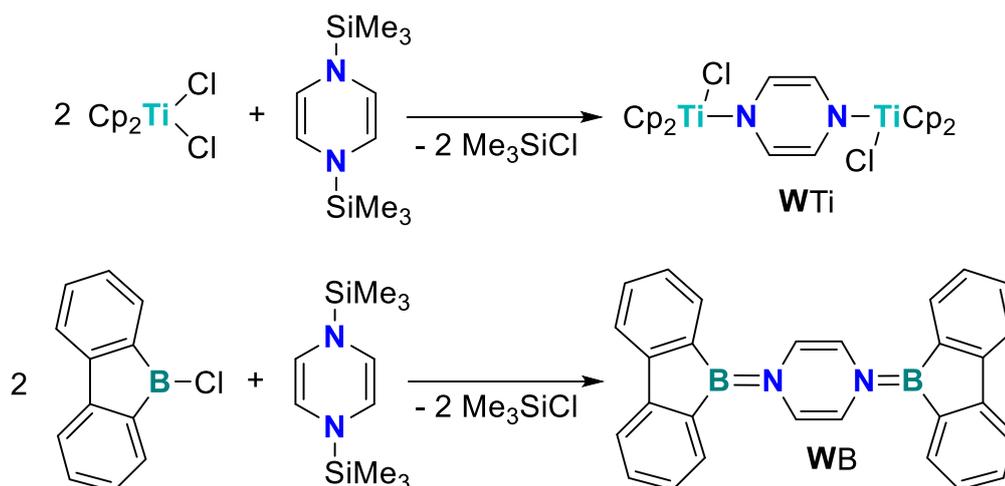


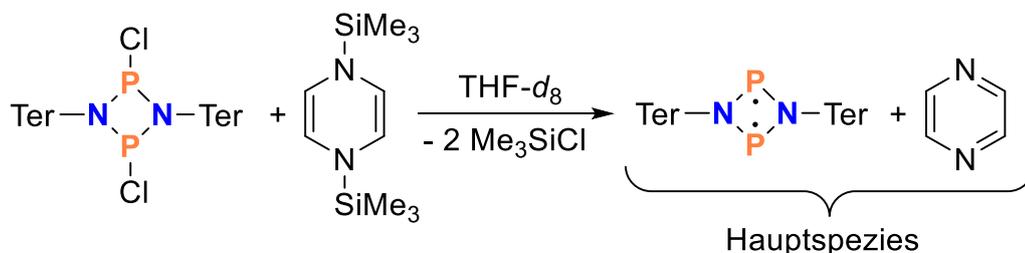
Abbildung 28. ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von [N(μ-Nter)₂BCl₂] (**10B**) mit Li₂[Me₃SiC₃SiMe₃] (25 °C, *C₆D₆, 300.13 MHz).

1,4-Bis(trimethylsilyl)-pyrazin (TMS-Pyrazin) wird in der Literatur als außergewöhnliches Reduktionsmittel beschrieben, das Metallhalogenide ohne Bildung eines anorganischen Salzes durch die Freisetzung des flüchtigen Trimethylsilylchlorids reduzieren kann.^[115] Neben der Anwendung als Reduktionsmittel reagiert TMS-Pyrazin auch als Ligandenvorstufe. So konnte unter Verwendung dieser Verbindung aus dem hochvalenten Halogenid Cp₂TiCl₂ der entsprechende niedervalente frühe Metallkomplex [Cp₂TiCl(μ-N₂C₄H₈)ClTiCp₂] **WTi** erzeugt werden. Die Ti-N-Koordinationsverbindung **WTi** enthält einen verbrückenden Pyrazin-Liganden zwischen den beiden Cp₂TiCl-Einheiten (Schema 18). Weiterhin ergab die Reaktion von TMS-Pyrazin mit zwei Äquivalenten Chlor-Borfluoren ein BN-eingebettetes *p*-Chinomethan-Derivat **WB** (Schema 18).^[116] Die Reduktion von B–Cl-Bindungen mit TMS-Pyrazin ist demnach möglich, und deshalb ist dieses als Reduktionsmittel für die Reduktion von **10B** auch im Hinblick auf die Entstehung der möglicherweise stabilisierenden Base Pyridin interessant.



Schema 18. Literatur-bekannte Verwendung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-pyrazin als Reduktionsmittel und Ligandenvorstufe.

Zunächst wurde die Eignung von TMS-Pyrazin zur Reduktion von chlorierten Gruppe-15-Ringen ebenfalls am Modellsystem $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2]$ überprüft. Dafür wurde dieses mit einem halben Äquivalent TMS-Pyrazin sowohl in C_6D_6 als auch in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur und im NMR-Maßstab umgesetzt. ^1H - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen zufolge lief die Reaktion in C_6D_6 nach zwei Tagen bei Raumtemperatur und anschließenden $\text{THF-}d_8$ führte nach 14 Tagen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und weiteren 14 Tagen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ dem ^{31}P -NMR-Spektrum zufolge zu einem anteiligen Umsatz des chlorierten Vierrings zum Biradikal $[\text{P}(\mu\text{-NTer})_2]$ unter Bildung von Me_3SiCl ($\delta = 0.41\text{ ppm}$ in $\text{THF-}d_8$) und Pyrazin (Schema 19). Die Reaktion wurde aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen abgebrochen, konnte aber Einblick bieten in den Reaktionsmechanismus, da das TMS-Pyrazin in diesem Fall nur als Reduktionsmittel reagiert und nicht auch als Ligandenvorläufer. Die Bildung der leichtflüchtigen Produkte Pyrazin und Me_3SiCl machen die Verwendung von TMS-Pyrazin besonders interessant, da diese problemlos *in vacuo* entfernt werden oder im Fall von Pyrazin sogar als stabilisierende Base agieren können.



Schema 19. Reaktion von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-pyrazin mit $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2]$.

Für den vollständigen Umsatz von **10B** in THF mussten den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zufolge zwei Äquivalente TMS-Pyrazin eingesetzt werden (Abbildung 29). Damit entspricht die beobachtete Reaktivität von **10B** weder den Erwartungen der literaturbekannten Reduktion und Komplexbildung^[115,116] noch einer Zwei-Elektronen-Reduktion, wie am Beispiel von $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})]_2$ gezeigt (Schema 19). Wie in den bisherigen Untersuchungen zur Reduktion von **10B** wurde hier auch TerH in den NMR-Experimenten detektiert und anhand der Integralintensitäten die Stöchiometrie als ein Äquivalent bestimmt. Weiterhin konnte anhand der ^1H -NMR-Untersuchungen die Bildung von zwei Äquivalenten Me_3SiCl nachgewiesen werden und damit kann erstmalig sicher davon ausgegangen werden, dass es möglich ist, beide Chloratome in **10B** reaktiv abzuspalten. Weitere Signale etwaiger Produkte konnten im ^1H -NMR-Spektrum nicht gefunden werden und das ^{11}B -Spektrum zeigte nach der Reaktion keine Signale, so dass entweder eine paramagnetische oder schwer detektierbare, weil sehr schwer lösliche Verbindung vorliegt. Die Reaktion lief innerhalb von zwei Wochen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ab und im Anschluss konnte das Me_3SiCl im Hochvakuum entfernt sowie das TerH bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ *in vacuo* sublimiert werden. Leider war es bisher nicht möglich, Kristalle der weiteren Produkte zu erhalten.

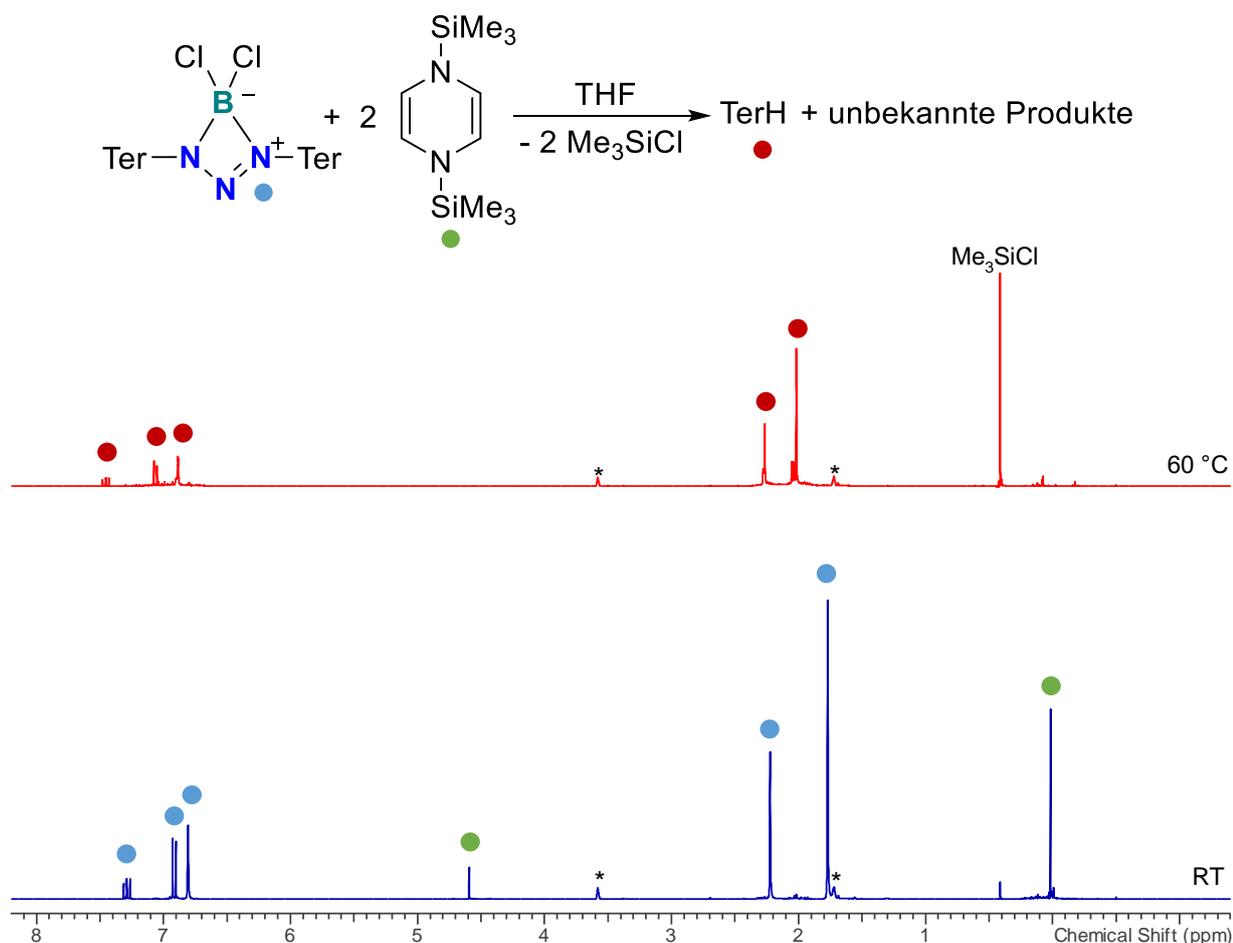


Abbildung 29. ^1H -NMR-Verfolgung der Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ und TMS-Pyrazin (unten, blau) zu TerH und Me_3SiCl (oben, blau) ($25\text{ }^\circ\text{C}$, *THF- d_8 , 300.13 MHz).

Zwar konnte die Reduktion von **10B** nicht vollständig aufgeklärt werden, ein Einblick in die Möglichkeiten und Schwierigkeiten dieser Reaktionen konnte jedoch gegeben werden. Der Einfluss des Boratoms und der daraus resultierende Elektronenmangel des Cyclus ändern die Reaktivität der Verbindung gravierend im Vergleich zu den bekannten Tetrapniktanen. Unter allen beschriebenen Reaktionen hat die Verwendung von TMS-Pyrazin trotz der großen Reaktionszeiten und –temperaturen das größte Potential, zukünftig weitere Aufklärung möglich zu machen.

Es bestand die Hoffnung, dass die ionischere Bindungssituation in **10Al** die Reaktivität verändert, so dass die bisher aufgetretenen Probleme bei der Reaktion von **10B** umgangen werden könnten. Das schwere Analogon **10Al** konnte unter den gleichen Bedingungen wie **10B** mit einem Überschuss Mg in THF zur Reaktion gebracht werden (Abbildung 30). Die Reaktionszeiten sind dabei jedoch deutlich länger und nach Anspringen der Reduktion musste die Reaktionslösung mindestens sechs Stunden bis zum vollständigen Umsatz der Edukte bei Raumtemperatur gerührt werden. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung dunkelbraun und MgCl_2 wurde als farbloser Feststoff gebildet. Wie in der analogen Reduktion von **10B** führten die NMR-Untersuchungen ausschließlich zur Identifikation der protonierten Spezies TerH. Das Produktgemisch ist in unpolaren Lösungsmitteln nicht löslich, und es wurde bisher keine Methode gefunden, die unbekanntes Produkt von dem MgCl_2 abzutrennen. Lediglich das TerH konnte durch Benzol oder Toluol abgetrennt werden. Die Kristallisation des unbekanntes Produktes war demnach leider nicht möglich. Anders als bei der Reduktion von **10B** können im IR-Experiment des getrockneten Produktgemisches keine Schwingungsbanden im Bereich von NH-Schwingungen detektiert werden. Zudem scheinen im Produkt keine Triazenid-Einheiten mehr enthalten zu sein, da keine Triazenid-typische Schwingung mehr beobachtet wurde. Weiterhin konnte kein Signal anhand von EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im Kontrast zu **10B** wurde **10Al** unter denselben Bedingungen nicht zu einer radikalischen Spezies reduziert. Dass auch ohne Paramagnetismus keine scharfen Signale in den NMR-Experimenten von vollständig gelösten THF- d_8 -Lösungen detektiert wurden, konnte somit nur an dynamischen Effekten liegen.

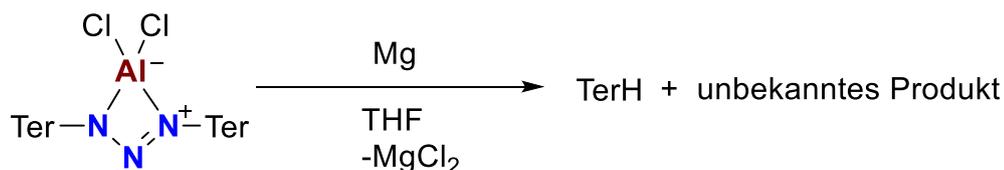


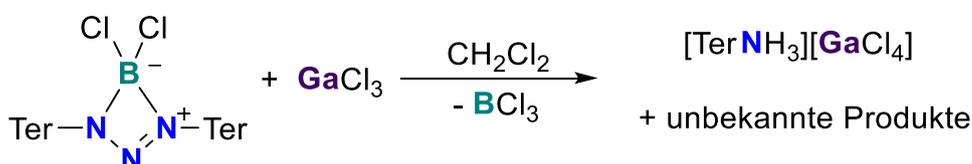
Abbildung 30. Reduktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) mit Mg in THF.

Mit KC_8 konnte **10Al** im NMR-Maßstab weder in THF noch in Benzol reduziert werden. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur und weiteren 14 Tagen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ war das metallische Kalium weiterhin optisch erkennbar und in den ^1H -NMR-Spektren wurden neben den deuterierten Lösungsmitteln nur Signale von **10Al** gefunden.

Im Fall von **10Ga** konnte keine Reaktion mit Mg in THF oder mit KC_8 , weder in Benzol noch in THF beobachtet werden. In den ^1H -NMR-Experimenten konnten sowohl nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur als auch bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ausschließlich Signale des Edukts detektiert werden, und der metallische Glanz des Kaliums konnte weiterhin beobachtet werden. Diese Beobachtung entspricht den CV-Experimenten, die erwarten ließen, dass **10Ga** nicht mit gängigen Reduktionsmittel reduziert werden kann.

3.6.3 Reaktionen mit LEWIS-Säuren

In einer nächsten Versuchsreihe wurde die Reaktivität der Gruppe-13-Gruppe-15-Cyclen **10E** ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) gegenüber LEWIS-Säuren untersucht und zunächst GaCl_3 eingesetzt. In Analogie zur Synthese von cyclischen Diazenium- und Diphospheniumsalzen (siehe Schema 2-4) konnte die Bildung eines cyclischen Kations des Typs $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{ECl}][\text{GaCl}_4]$ erwartet werden.



Schema 20. Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 .

Tatsächlich wurde bei der Behandlung einer farblosen Lösung von **10B** mit GaCl_3 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ eine sofortige Farbveränderung zu schwarz und nach zwei Stunden Rühren bei dieser Temperatur zu dunkelblau beobachtet. Die Farbe änderte sich beim Auftauen auf Raumtemperatur nicht weiter. Anhand der ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung von BCl_3 (Schema 20) nachgewiesen werden, welches *in vacuo* entfernt werden konnte. Durch Überschichten mit *n*-Hexan konnten farblose Kristalle aus der dunkelblauen CH_2Cl_2 -Lösung isoliert werden, die sich als $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ herausstellten (Abbildung 31). Diese Verbindung ist bereits aus der analogen Umsetzung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 bei tiefen Temperaturen bekannt^[117] und stellt den ^1H -NMR-Spektren zufolge die Hauptspezies da.

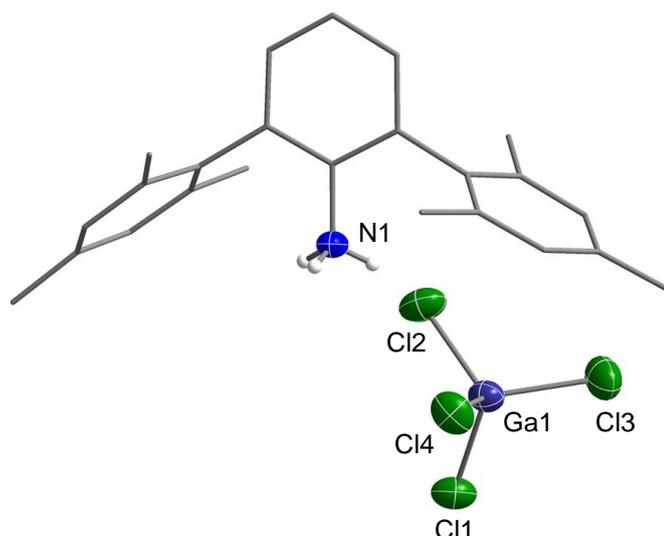


Abbildung 31. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ im Kristall. Zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome, mit Ausnahme der NH-Protonen, ausgespart. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet.

Der Verbleib der beiden übrigen Stickstoffatome ist unklar, genauso wie der Ursprung der Blaufärbung. Die Protonen stammen vermutlich nicht aus dem Lösungsmittel, da das NH-Signal ($\delta = 6.94$ ppm in CD_2Cl_2) auch in den ^1H -NMR-Spektren der Reaktion in deuterierten Lösungsmitteln gefunden werden konnte. Ob das Lösungsmittel trotzdem an der Reaktion beteiligt ist, wurde anhand eines Langzeit-NMR-Experimentes von **10B** in CD_2Cl_2 untersucht. Über kurze Zeiträume ist der Vierring in Lösung bei Raumtemperatur stabil, reagiert aber innerhalb eines Monats vollständig ab. Dem ^1H -NMR-Experiment zufolge entsteht ein Produktgemisch, in dem keine Verbindungen identifiziert werden konnten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden neue unbekannte Signale gefunden, ein breites Signal bei 31.3 ppm, für planares dreifach-koordiniertes Bor und zwei weitere, sehr scharfe Signale ($\delta = 6.28, 6.91$ ppm). Um etwaige Probleme mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurde die Reaktion von **10B** mit GaCl_3 auch in C_6D_6 und Fluorbenzol durchgeführt. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren in beiden Lösungsmitteln zeichnen das gleiche Bild. **10B** reagiert sofort mit dem GaCl_3 unter Braunfärbung der Lösung. Den NMR-Daten zufolge entstehen mehrere nicht identifizierbare Terphenylspezies und zwei borhaltige Spezies ($\delta = 31.9, 46.5$ ppm). Das breite Signal konnte auch bei der Reaktion in CH_2Cl_2 beobachtet werden, und es scheint sich dabei um ein Intermediat zu handeln, dass unabhängig vom Lösungsmittel gebildet wird. Deswegen wurden die Reaktionslösungen weiter beobachtet und den NMR-Spektren zufolge waren die Reaktionen nach einem Monat vollständig abgelaufen. Wegen der langen Reaktionszeit und da es sich bei den Produkten anhand der NMR-Spektren um ein komplexes Gemisch handelt, scheinen

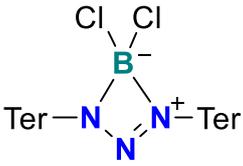
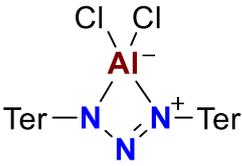
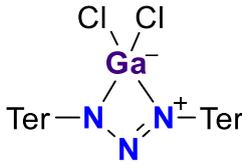
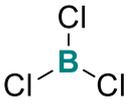
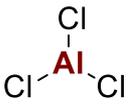
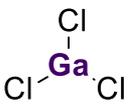
Benzol und Fluorbenzol keine geeigneten Lösungsmittel für die Reaktion von **10B** mit GaCl₃ zu sein.

Um weitere Einsicht in die Reaktivität von **10B** bezüglich LEWIS-Säuren zu erlangen, wurden Reaktionen mit verschiedenen weiteren Säuren in CH₂Cl₂ untersucht. Mit BCl₃ und PCl₅ kam es den NMR-Experimenten zufolge zu keiner Reaktion. Bei Einsatz von GaI₃ färbt sich die Lösung dunkelblau und es entsteht das Ammoniumion [TerNH₃]⁺, wie schon für die Reaktion mit GaCl₃ beobachtet. Statt einem Signal für BCl₃ konnten schwache Signale im Bereich von BCl₂I und BClI₂ im ¹¹B-NMR-Spektrum detektiert werden.^[118] Die Reaktion von **10B** mit B(C₆F₅)₃ läuft sehr langsam ab und nach einem Monat ist ein Produktgemisch aus mindestens drei verschiedenen Spezies entstanden. Wird anstelle von GaCl₃ die homologe LEWIS-Säure AlCl₃ in der Reaktion mit **10B** verwendet, färbt sich die Lösung erneut dunkelblau und wie bereits beobachtet, werden das Ammoniumion [TerNH₃]⁺ und BCl₃ gebildet. Anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen konnte das Gegenion als [AlCl₄]⁻ identifiziert werden. Die Verwendung von zwei Äquivalenten GaCl₃ bzw. AlCl₃ führt zur Bildung der Salze [TerNH₃][Ga₂Cl₇] und [TerNH₃][Al₂Cl₇]. Versuche letzteres aus DME zu kristallisieren, endeten in der Bildung des literaturbekannten [AlCl₂(DME)₂][AlCl₄].^[119]

Die Reaktivität von **10Al** und **10Ga** gegenüber den LEWIS-Säuren BCl₃, AlCl₃ und GaCl₃ wurden ebenfalls untersucht (Tabelle 8). Analog zu den Reaktionen von **10B** konnte bei beiden Verbindungen keine Reaktion mit BCl₃ beobachtet werden. Alle weiteren Kombinationen aus Vierring und LEWIS-Säure führten in CH₂Cl₂ zu einer Dunkelblaufärbung der Lösung, sowie der Bildung des Ammoniumsalzes [TerNH₃][ECl₄] (mit E = Al, Ga) und im Fall von **10Al** zur Freisetzung von AlCl₃ ($\delta(^{27}\text{Al}) = 99$ ppm in CD₂Cl₂).

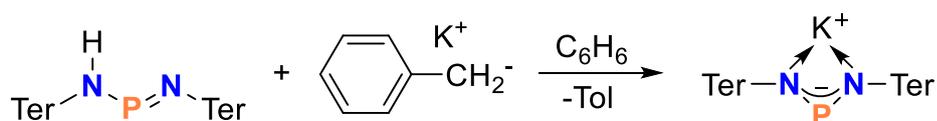
Eine Aufklärung der farbgebenden Produkte war leider nicht möglich. Die NMR-Untersuchungen zeigten die Bildung des Ammoniumions [TerNH₃]⁺ und der freigesetzten Säure ECl₃ (mit E = B, Al). Anhand der Massenspektrometrie konnten ausschließlich das Kation [TerNH₃]⁺ und die verschiedenen Anionen [ECl₄]⁻ mit (mit E = Al, Ga) identifiziert werden. Raman-Untersuchungen waren aufgrund starker Fluoreszenz nicht möglich und die IR-Experimente lieferten nur Spektren, in denen die typische C–H- und Aromaten-Schwingungen der Terphenyle sowie Al–Cl-Schwingungen des AlCl₃ beobachtet werden konnten.

Tabelle 8. Übersicht der Reaktivität der Gruppe-13-Gruppe-15-Ringe **10E** gegenüber den LEWIS-Säuren ECl_3 ($E = B, Al, Ga$).

			
	x	x	x
	✓	✓	✓
	✓	✓	✓

3.7 Reaktivität von $[ClP(\mu-NTer)_2BCl]$

Das schwerere Kongener zu **10B** $[ClP(\mu-NTer)_2BCl]$ konnte in einer Reaktion von $K[TerNPNTer]$ mit BCl_3 nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt werden.^[35] Ähnlich wie bei der Synthese von **10B** sinkt die Ausbeute drastisch ab einer Ansatzgröße von 2 mmol. Mit bisher verwendeten Methoden zeigte sich der Zugang zum Kaliumsalz als problematisch. Die Reaktion des Amino-imino-phosphans $TerNPN(H)Ter$ mit metallischem Kalium in THF, DME, Et_2O oder Benzol bei 60-70 °C führte häufig zu Produktgemischen, bestehend aus dem Kaliumsalz und einem großen Anteil $TerNH_2$, das die Isolierung der Zielverbindung erschwerte. Eine geeignetere Syntheseroute ist die Umsetzung von $TerNPN(H)Ter$ mit Benzylkalium BnK in Benzol bei Raumtemperatur (Schema 21). Den 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zufolge lief die Reaktion innerhalb einer Stunde vollständig und spezifisch ab, ohne die Bildung von $TerNH_2$. Die Zielverbindung $K[TerNPNTer]$ konnte auf diesem Weg in sehr guten Ausbeuten (80 %) erhalten werden.



Schema 21. Synthese von $K[TerNPNTer]$ aus $TerNPN(H)Ter$ und BenzK.

Durch den elektronischen Unterschied zwischen dem NPN- und NNN-Rückgrat liegt $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ im Gegensatz zu **10B** als Isomer mit planar-kordiniertem Bor vor.^[35] Für ein besseres und tieferes Verständnis der Bindungssituation in $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ wurden quantenchemische Bindungsanalysen durchgeführt. Den MO- und NBO-Theorie-Berechnungen^[62,63] zufolge unterscheiden sich die formalen Ladungen an den N- und B-Atomen (N $-0.91/-0.89e$, B $0.74e$) zwar deutlich von denen in **10B** (N $-0.30e$, B $0.40e$), aber in beiden Verbindungen sind 76 % der Bindungselektronen der N–B-Bindung am N-Atom lokalisiert. NLMO-Berechnungen zufolge wird der Elektronenmangel am Bor zusätzlich durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffen kompensiert. Im Gegensatz zu **10B** ($<1\%$) donieren diese 11 bzw. 7 % der Elektronendichte in das p-Orbital am Bor (Abbildung 32).

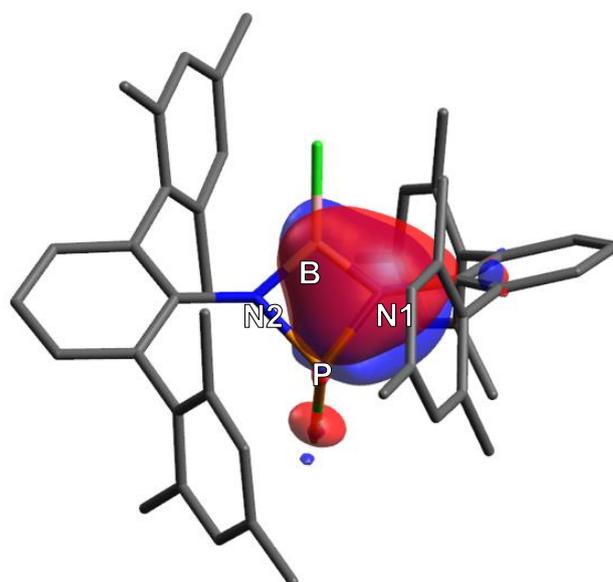


Abbildung 32. Abbildung des NLMOs, welches formal dem freien EP am N1-Atom in $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ entspricht. Gut zu erkennen ist die Delokalisation in das vakante p-Orbital am Bor-Atom.

Um die Auswirkungen der elektronischen Unterschiede zwischen $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ und **10B** auf deren Reaktivität zu untersuchen, wurden Reduktionsexperimente durchgeführt, auch in der Hoffnung, mit dieser Verbindung die Probleme in der Reduktion von **10E** zu umgehen. Dafür wurde $[\text{CIP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ unter denselben Bedingungen wie **10B** mit einem Überschuss Mg in THF umgesetzt. Auch nach vier Tagen rühren bei Raumtemperatur konnten nur Signale des Edukts im ^1H - und ^{31}P -NMR-Experiment detektiert werden.

Reduktionen mit KC_8 in Benzol lieferten neben dem Edukt als Hauptspezies die Hydrolyseprodukte $\text{TerN}(\text{H})\text{P}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{Ter}$ und TerNH_2 . Ersteres wurde kristallographisch identifiziert, letzteres mithilfe von ^1H -NMR-Experimenten. Um auszuschließen, dass das synthetisierte KC_8 Verunreinigungen enthielt, wurde dieses im Modellsystem mit einem halben Äquivalent

[CIP(μ -N Ter)]₂ in Benzol umgesetzt. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde ein Drittel des chlorierten Ringes zum Biradikal [P(μ -N Ter)]₂ reduziert. Anhand des ³¹P-NMR-Spektrums konnte zusätzlich die Bildung des hydrierten Produktes [HP(μ -N Ter)]₂ nachgewiesen werden.^[120] Da die Reduktion sehr langsam abläuft und Nebenprodukte entstehen, scheint KC₈ für die zu untersuchenden chlorierten Ringsysteme kein geeignetes Reduktionsmittel zu sein.

Auch der Einsatz von TMS-Pyrazin als Reduktionsmittel führte zu keiner Reduktion von [CIP(μ -N Ter)₂BCl]. Den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Untersuchungen zufolge kam es mit zwei Äquivalenten [CIP(μ -N Ter)₂BCl] in THF-*d*₈ zu keinem Umsatz der Edukte nach fünf Tagen bei 80 °C, auch nicht nach weiteren vier Monaten bei Raumtemperatur. Im Vergleich zu den verwandten Verbindungen **10B** und [CIP(μ -N Ter)]₂ scheint [CIP(μ -N Ter)₂BCl] wesentlich inerte in Bezug auf Reduktionen zu sein.

In Analogie zur Reaktion von **10B** mit dem Dilithioallensalz Li₂[Me₃SiC₃SiMe₃] wurde [CIP(μ -N Ter)₂BCl] im NMR-Maßstab mit dem Dilithioallen in C₆D₆ umgesetzt. Nach drei Stunden bei 70 °C konnten in den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Experimenten nur Edukte detektiert werden. Anschließendes Erwärmen der Reaktionslösung auf 80 °C für zwei Tage führte zu einer Farbvertiefung der gelben Lösung, Bildung von mikrokristallinem farblosen LiCl und größeren farblosen Kristallen. Letztere stammten von der reduzierten Spezies [TerN(H)B(Cl)Dda]₂ **11** (mit Dda – Dihydro-dibenzo-azaphosphepin, Abbildung 33). Den ¹H-NMR-Spektren zufolge reagiert ein Äquivalent Dilithioallen mit einem halben Äquivalent des Vierrings. Dessen Signalintegrale halbierten sich bezogen auf das Lösungsmittelsignal. Eine Wiederholung der Reaktion mit zwei Äquivalenten Dilithioallen bestätigte dies. Anhand der Signale im typischen Bereich von Silyl-Protonen kann von einem Produktgemisch in Lösung ausgegangen werden, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte. Der Anteil des im Edukt bereits als Verunreinigung vorhandene, protonierte Me₃SiC₂CH₂SiMe₃ (δ = 0.04, 0.23, 1.42 ppm in C₆D₆) stieg von 7 % auf 12 %. Signale des aus der Reaktion mit [CIP(μ -N Ter)]₂ beobachteten Endiins [Me₃SiC₃SiMe₃]₂ wurden nicht gefunden. Abgesehen vom typischen Bereich für silylierte Verbindungen, wurden keine neuen Signale im ¹H-NMR-Experiment beobachtet, auch in den ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren nicht. Besonders erwähnenswert ist, dass im Gegensatz zu den Reduktionsversuchen von **10B** und **10Al** keine Signale des Terphenylens TerH detektiert wurden. Das Durchführen der Synthese im Trockenschrank anstelle eines Ölbades verlängerte die Reaktion von zwei Tagen auf einen Monat. Erst nachdem der Kolben einen Tag im Tageslicht lag, lief

die Reaktion vollständig ab. Demzufolge ist nicht nur Wärme, sondern auch Strahlung im sichtbaren Frequenzbereich für die Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$ mit dem Dilithioallen nötig.

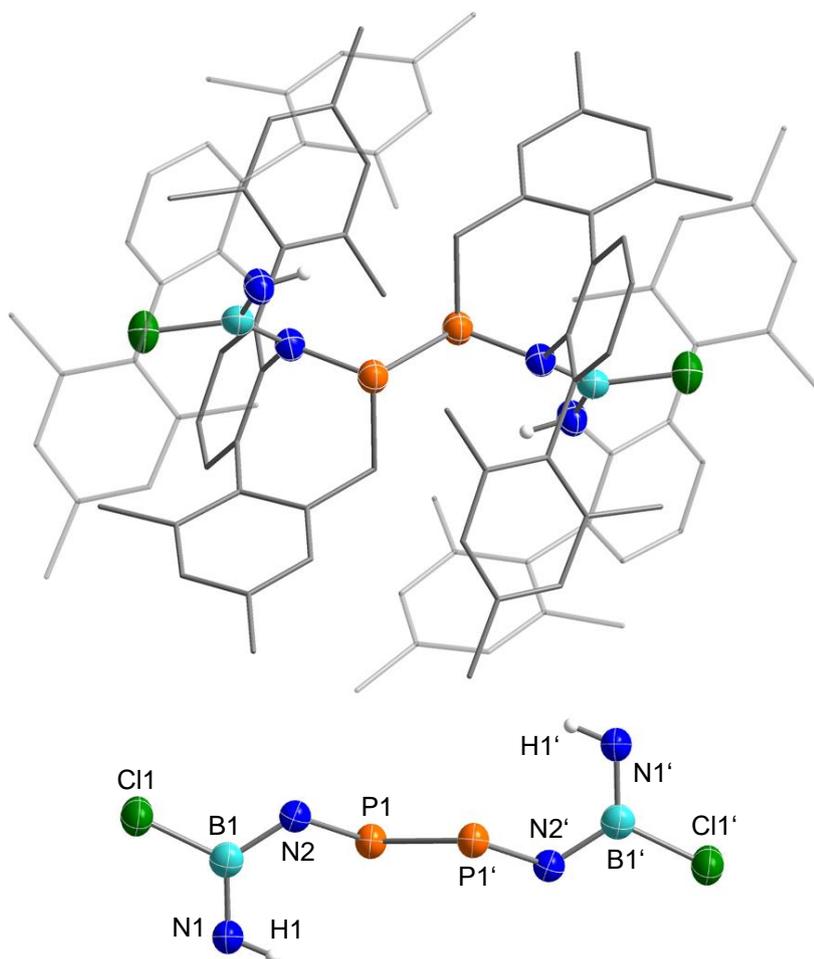
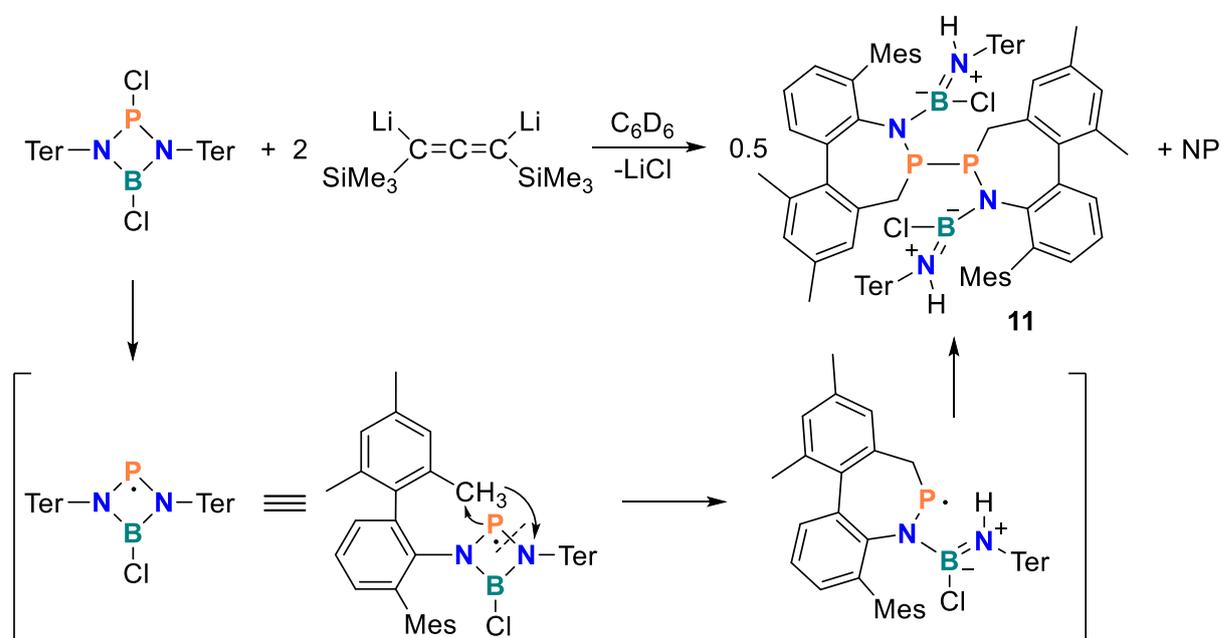


Abbildung 33. Oben: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Unten: ORTEP-Darstellung des P–P-gekoppelten Heteroatomfragmentes aus **11** im Kristall ohne Terphenylsubstituenten. Symmetry code: 1-x, 2-y, 1-z. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1–P1' 2.236(1), N2–P1 1.760(2), N2–B1 1.449(2), N1–B1 1.404(2), B1–Cl1 1.776(2), N2–P1–P1' 103.8(1), P1–N2–B1 115.3(1), N1–B1–N2 122.0(2).

Die Einkristallstrukturanalyse von **11** (Abbildung 33) ermöglicht einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Reduktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}]$. Die Kristalle mussten bei 200 K aufgesetzt und langsam auf 160 K runter gekühlt werden, da diese beim sofortigen Runterkühlen rissen. Offensicht kommt es im Laufe der Reduktion zu einer P–P-Kupplung unter Bildung eines Diphosphans bei gleichzeitiger Insertion einer N–P-Bindung in eine H–C-Bindung einer Methylgruppe des Terphenylsubstituenten. Der P–P-Abstand im Inversionsdimer beträgt (2.236(1) Å) und entspricht einer klassischen Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ Å}$).^[53] Alle

weiteren Atomabstände in der achtgliedrigen Heteroatom-Kette (N2–P1 1.760(2), N–B1 1.449(2)/ 1.404(2) Å) sind im Vergleich zu klassischen Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B–N}) = 1.56 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B=N}) = 1.38 \text{ \AA}$)^[53] verkürzt, was auf stark polarisierte Bindungen deutet, die im Fall der N–B-Kontakte wahrscheinlich Doppelbindungscharakter aufweisen. Die B-Atome sind klassischerweise planar koordiniert ($\Sigma \alpha(\text{B1}) = 360^\circ$) und auch die Koordinationsumgebung der N-Atome ist annähernd planar ($\Sigma \alpha(\text{N1}) = 357^\circ$, $\Sigma \alpha(\text{N2}) = 355^\circ$), was zusätzlich die These stützt, dass die Bindungen zwischen den B- und den N(1)- sowie N(2)-Atomen Doppelbindungscharakter besitzen. Die im Laufe der Reduktion ausgebildete P1–C1-Bindung führt zur Bildung eines siebengliedrigen Ringes, hat jedoch anscheinend keinen Einfluss auf die Aromatizität des Mesityl-Ringes (Abweichung von der Planarität: 1° , C–C-Abstände: 1.379(1) – 1.407(1) Å).



Schema 22. Reaktion von $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ mit $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}]$ und Entstehung des Dimers $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}]_2$ (11).

Der Mechanismus der Reduktion von $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}]$ mit $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ konnte zwar in einigen Punkten nachvollzogen, doch leider nicht vollständig aufgeklärt werden (Schema 22). Es ist davon auszugehen, dass zunächst das LiCl gebildet wird und anschließend die Reduktion stattfindet, bei der das Allendiid ein Elektron auf den Vierring überträgt. Unklar ist, warum für die Ein-Elektronen-Reduktion zwei Äquivalente des Dilithioallens notwendig sind, obwohl dieses, wie bei $[\text{CIP}(\mu\text{-NTer})]_2$ gezeigt, sogar in der Lage ist, zwei Elektronen zu übertragen. Im nächsten Schritt kommt es zu einer Spaltung der P–N-Bindung sowie zur N–H- und P–C-Bindungsbildung, wobei die Reihenfolge der Schritte nicht aufgeklärt sind. Anders

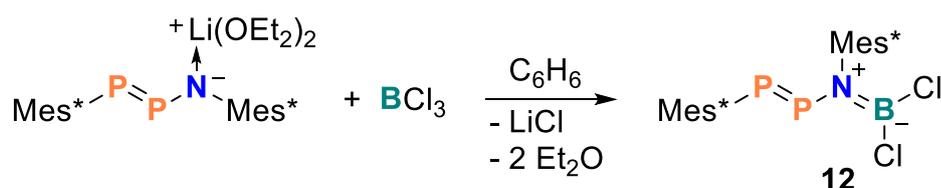
als beim Großteil der literaturbekannten Aktivierung des Terphenyl-Substituenten (siehe 3.3) kommt es nicht zu einer Aktivierung der *o*-Me-Ring-C-C- σ -Bindung. Stattdessen kommt es zur intramolekularen Deprotonierung an einer terphenylbenzyllischen Position und Bildung der siebengliedrigen P-Verbindung, wie es bisher ausschließlich vom Ni^I-Amid (Dippzimidazolinylden)Ni(NHTer) bekannt ist.^[88] Dieses reagiert in einer Ein-Elektronen-Oxidation mit Ferrocen zum Ni^{II}-Komplex **U** (Abbildung 12), in dem das zuvor benzyllische Proton ebenfalls am benachbarten N-Atom gebunden ist. Die Dimerisierung des mutmaßlich entstandenen P-Radikals zu Verbindung **11** schließt sich als letzter Reaktionsschritt an. Bemerkenswert an der Konnektivität in **11** ist, dass es durch die formale intramolekulare Protonenwanderung zu einer Bindungssituation kommt, bei der das Proton und der Terphenylsubstituent beide an das N-Atom gebunden sind. Es ist denkbar, dass eine ähnliche Reaktion auch bei **10B** abläuft und das TerH auf ähnliche Art vorgebildet wird.

Das Auswerten der ¹H-NMR-Spektren von **11** stellt aufgrund der Inäquivalenz der Methylgruppen eine besondere Herausforderung dar. Durch die vier Terphenyl-Gruppen im Molekül ist dieses sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln kaum löslich und die Zuordnung der Signale in Abgrenzung zu gut löslichen Verunreinigungen zusätzlich erschwert. Dasselbe gilt für die ³¹P-NMR-Spektren, in denen unabhängig vom Lösungsmittel zwei Signale ($\delta(^{31}\text{P}) = 4.6, 79.8 \text{ ppm}$) mit ähnlichen Integralen gefunden wurden. In den ¹¹B-NMR-Experimenten konnten keine Signale detektiert werden.

Die Reaktion von [ClP(μ -NTer)₂BCl] mit zwei Äquivalenten Cp₂Ti(η^2 -Me₃SiC₃SiMe₃) ist bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen abgelaufen. Die Spektren zeigen neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\delta = 0.16 \text{ ppm}$ in C₆D₆). In den ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektren sind nur Edukt-Signale zu finden. Alle Kristallisationsversuche endeten in der Bildung des paramagnetischen [Cp₂TiCl]₂. Betrachtet man die Stöchiometrie der Reaktion, ist die Bildung eines Biradikals durchaus denkbar. Das Trennen der Titan- von der Pniktogen-Verbindung war nicht möglich und so konnte die Reaktion bisher leider nicht aufgeklärt werden.

3.8 Synthese und Reaktivität von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**)

Da bereits die Reaktivität von N₃B- und N₂PB-Ringen untersucht wurde, war es folgerichtig sinnvoll auch die Synthese von NP₂B-Ringen anzustreben. Dabei war die Hoffnung, dass die elektronische Veränderung im Ringsystem zu leichter zugänglichen Produkten in Reduktionen führt.



Schema 23. Synthese von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**).

Durch die Reaktion des Lithiumsalzes [Li(OEt₂)₂][Mes*PPNMes*] mit einer *n*-Hexan Lösung von BCl₃ in Benzol konnte das Aminodiphosphen Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) in guten Ausbeuten (54 %) erhalten werden (Schema 23). Bei **12** handelt es sich um ein offenkettiges Isomer des gewünschten Produkts [ClP(μ-NMes*)BCl] mit einer butadienanalogen PPNB-Baueinheit, die bisher nicht literaturbekannt ist. Weiterhin ist es analog zur bekannten Verbindung Mes*PPN(PCl₂)Mes*^[30] und während diese in polaren Lösungsmitteln wie THF oder CH₂Cl₂ innerhalb von acht Stunden zur cyclischen Verbindung isomerisiert, kann solch ein Verhalten bei **12** nicht beobachtet werden. Ebenfalls im Kontrast zu Mes*PPN(PCl₂)Mes* ist **12** in Benzol für mehrere Wochen stabil.

In **12** stehen die Mes*-Gruppen *anti* zueinander (Abbildung 34). Das könnte eine Ursache dafür sein, dass im Gegensatz zum *syn*-substituierten Mes*PPN(PCl₂)Mes* keine Isomerisierung zur cyclischen Verbindung zu beobachten ist. Die Rotation um die P–N-Bindung ist durch die sterische Hinderung des Mes*-Systems gehemmt. In den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Experimenten konnte nur ein Isomer detektiert werden. DFT-Rechnungen zufolge ist das *syn*-Isomer um 11 kJ/mol ungünstiger als das gefundene *anti*-Isomer. Der Boltzmann-Verteilung zufolge sollte es dementsprechend in der Gasphase zu etwa 1.4 % vorliegen, und wäre in den NMR-Spektren wahrscheinlich nicht mehr zuordbar. Das cyclische Isomer liegt energetisch noch höher, mit einem Energieunterschied von 19 kJ/mol zum *anti*-substituierten Isomer. Das

^{31}P -NMR-Spektrum von **12** zeigt typische Eigenschaften von Diphosphenen, d. h. große chemische Verschiebungen bei niedrigem Feld (446.5, 491.3 ppm) und eine große 1J -Kopplungskonstante (583 Hz).^[30,121–123] Bemerkenswerterweise sind die P-Kerne in **12** noch mehr entschirmt als bei anderen bekannten Diphosphenen (vgl. Mes*PPN(PCl₂)Mes*: 395.2, 461.6 ppm).^[30]

Mittels Raman-Spektroskopie konnte die PP-Doppelbindungen in **12** leicht anhand des intensivsten Signals bei 611 cm⁻¹ identifiziert werden (vgl. Mes*PPN(H)Mes* 609 cm⁻¹, Mes*PPN(PCl₂)Mes* 615 cm⁻¹).^[30] Das signifikanteste Signal im FTIR-Spektrum stammt von der NB-Streckschwingung (1313 cm⁻¹), was einer typischen Aminoboran-Bindung entspricht.

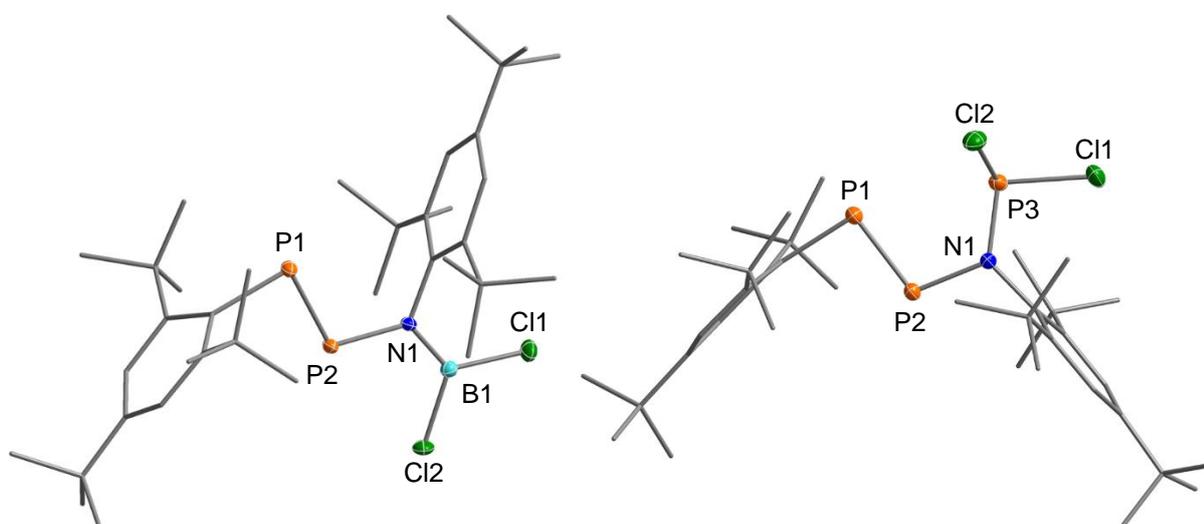


Abbildung 34. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) und Mes*PPN(PCl₂)Mes*^[30] im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **12**: B1–N1 1.404(2), B1–Cl1 1.765(2), B1–Cl2 1.762(2), N1–C19 1.458(2), N1–P2 1.749(1), P1–C1 1.873(1), P1–P2 2.034(1), N1–B1–Cl2 122.19(7), N1–B1–Cl1 121.66(7), B1–N1–P2 118.90(6), C1–P1–P2 91.05(3), N1–P2–P1 106.87(3) Cl1–B1–Cl2–N1 179.99(1).

Die Element-Element-Abstände in **12** (P1–P2 2.034(1), P2–N1 1.749(1), P1–C1 1.873(1), N1–C19 1.458(2) Å) liegen im Bereich von klassischen Einfach- bzw. Doppelbindungen ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}=\text{P}) = 2.04$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P}-\text{C}) = 1.86$, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{C}) = 1.46$ Å)^[53] und sind annähernd identisch zu denen in Mes*PPN(PCl₂)Mes* (P1–P2 2.035(1), P2–N1 1.751(2), P1–C1 1.853(2), N1–C19 1.466(2) Å).^[30] Der N–B-Abstand (1.404(2) Å) ist wesentlich kürzer als eine klassische Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}-\text{B}) = 1.56$ Å, $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{B}) = 1.38$ Å)^[53] und spricht gemeinsam mit der planaren Koordination am N1-Atom ($\Sigma \alpha(\text{N1}) = 359.9^\circ$) für eine stark polarisierte Bindung mit Doppelbindungscharakter. Gleiches gilt für die verkürzten und identischen B1–Cl1- und B1–Cl2-Abstände in **12** (1.765(2), 1.762(2) Å vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{B}-\text{Cl}) = 1.84$ Å).^[53]

Darin unterscheidet sich **12** vom verwandten Mes*PPN(PCl₂)Mes*, das voneinander verschiedene und verlängerte P–Cl-Bindungen (2.064(1) / 2.106(1) Å, vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{P–Cl}) = 1.96 \text{ \AA}$) aufweist. Bemerkenswert ist zudem der Winkel am P1-Atom, der mit 91.05(3)° deutlich kleiner ist als in anderen Diphosphenen (Li[Mes*PPNMes*]: 98.01(1), Mes*PPN(PCl₂)Mes*: 94.0(4), Cp*PPCp*: 103.9(3) / 103.4(3)°).^[30,123]

Für ein besseres Verständnis der Bindungssituation in **12** wurden quantenchemische Bindungsanalysen durchgeführt. Die NBO-Analyse gibt Aufschluss über die Ladungsverteilung im Molekül. Das N1-Atom trägt eine negative Formalladung mit $-0.962e$, während die Atome P1, P2 und B1 formal positive Ladungen mit 0.215, 0.485 bzw. 0.542 e aufweisen. Die formale Gesamtladung von 0.450 e an der Mes*PP-Einheit bzw. $-0.450e$ an der Mes*NBCl₂-Einheit deuten an, dass **12** als Verbindung mit polarisierten Fragmenten zu verstehen ist. Passend zu den experimentellen Beobachtungen ist die P–P-Bindung eine wenig polarisierte Doppelbindung (σ 50 % am P1, π 51 % am P1). Der mit 91 ° ungewöhnlich kleine Winkel am P1 kann durch den hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares erklärt werden (71 %). Der vierbindige Stickstoff ist an stark polarisierten σ - und π -Bindungen beteiligt. Die Elektronen der N–P-Bindung befinden sich zu 76 % am Stickstoff lokalisiert. Die Bindung zum Bor kann als stark polarisierte Doppelbindung verstanden werden (σ 77 % und π 85 % am N1). Der NBO-Rechnung zufolge sind die Valenzelektronen am Stickstoff formal alle Bindungselektronen und bilden kein freies Elektronenpaar. Das Bild dieser elektronischen Situation wird durch ELF-Analysen unterstützt (Abbildung 35). Damit wird die höhere Stabilität gegenüber Isomerisierungsreaktionen im Vergleich zu Mes*PPN(PCl₂)Mes* erklärt. Für dieses kann eine signifikante Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit einem antibindenden $\sigma^*(\text{P–Cl})$ -Orbital gefunden werden.^[30] Die resultierende Schwächung der P–Cl-Bindung ermöglicht die Isomerisierung zur cyclischen Verbindung.

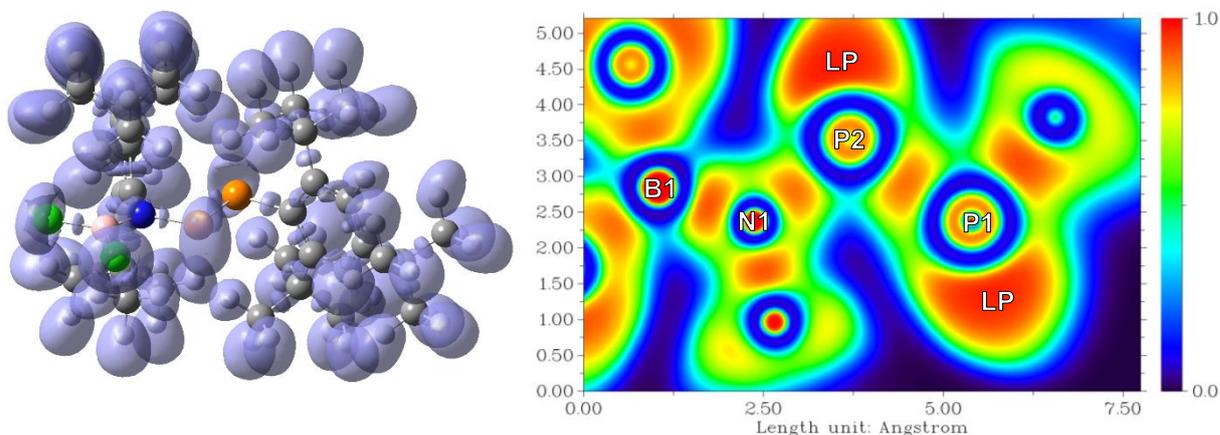


Abbildung 35. Links: ELF-Isofläche (iso = 0.85) von **12**. Rechts: 2D-Kontur-Plot der ELF.

NRT-Rechnungen wurden genutzt, um das Gewicht der verschiedenen LEWIS-Formeln im Resonanzschema zu ermitteln (Abbildung 36). Dafür wurde die Struktur mit Mes*-Resten optimiert und diese für die NRT-Rechnungen durch Wasserstoff-Atome ersetzt. Die bedeutendste Struktur **I** besitzt eine P–P- und N–B-Doppelbindung und kann aufgrund des konjugierten Doppelbindungssystems als Hetero-Butadien verstanden werden. In Übereinstimmung mit der berechneten Elektronenlokalisierungsfunktion ist das die beste LEWIS-Formel, mit der Einschränkung, dass diese Darstellung mit der positiven Formalladung am Stickstoff und der negativen am Bor, die berechnete Ladungsverteilung im Molekül schlecht repräsentiert. Anhand der LEWIS-Formeln **II**, **III**, **V** und **VI** und ihrer Gewichtung zeigt sich, dass die Darstellung der B–Cl-Bindungen als Doppelbindungen einen großen Anteil an der Beschreibung der Bindungssituation hat, was die beobachteten verkürzten B–Cl-Abstände (Abbildung 34) erklärt. Besonders interessant ist, dass ein geringer Beitrag zur elektronischen Situation in **12** durch das Ionenpaar **VII** aus Diphospha-diazonium-Kation und (Imino)borat-Anion geliefert wird.

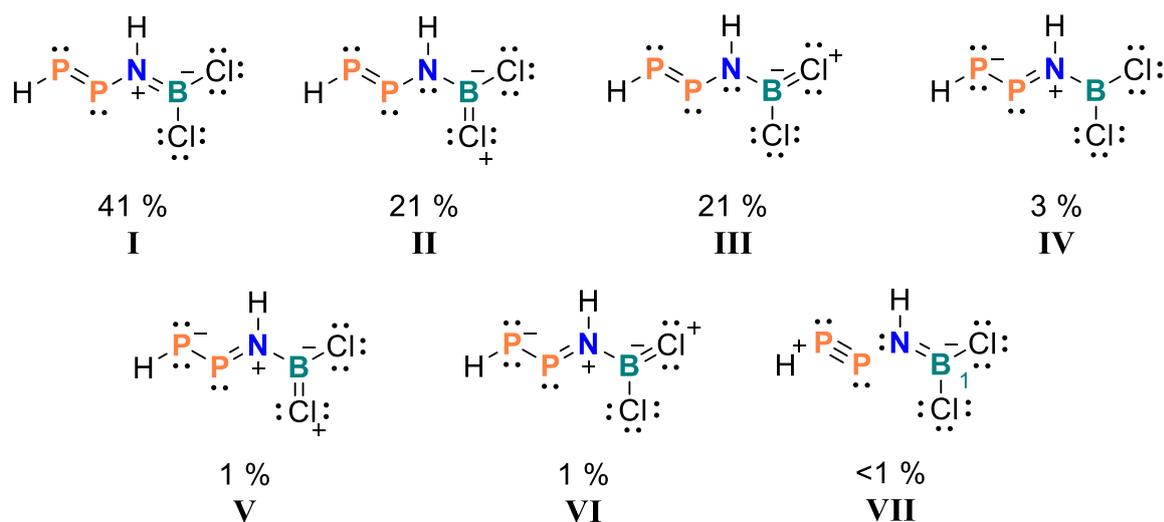
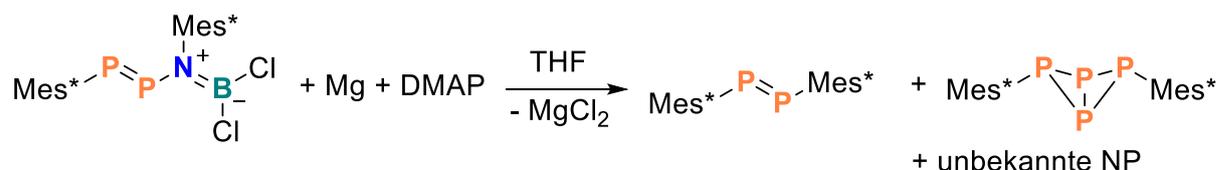


Abbildung 36. NRT-Resonanzschema von **12** mit Wasserstoff-Atomen.

Von den offenkettigen Pniktogenverbindungen des Typs Ter–N=N–N(Ter)–ECl₂ ist bekannt, dass sie während der Reduktion einen Ringschluss eingehen (Schema 5)^[32]. Daher wurde die Reaktivität von **12** in Reaktionen mit verschiedenen Reduktionsmitteln getestet, mit einem cyclischen Biradikal [P(μ-NMes*)(μ-PMes*)B] als Zielmolekül. Zunächst wurde **12** dafür mit einem Überschuss Mg und DMAP als stabilisierende LEWIS-Base in THF umgesetzt.



Schema 24. Reaktion von **12** mit Mg/DMAP in THF.

Anhand der Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten die P-haltigen Verbindungen des Produktgemisches als Diphosphen $\text{Mes}^*\text{PPMes}^*$ (493.2 ppm in C_6D_6)^[121] und das *exo-exo*-Isomer des bicyclischen Tetraphosphans $[\text{P}_2(\mu\text{-PMes}^*)_2]$ (t, -272.8 und t, -130.4 ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 177 \text{ Hz}$)^[28] in einem Verhältnis von 1:1 identifiziert werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde nur ein breites Signal bei 17 ppm gefunden. Unter den ^1H -NMR-Signalen im Methyl- und aromatischen Bereich liegen sehr breite Signale, die möglicherweise von Aminoborane stammen.

Mit zwei Äquivalenten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ reagiert **12** in Benzol innerhalb von drei Wochen bei Raumtemperatur vollständig ab. Im ^1H -NMR-Experiment konnte neben dem Lösungsmittelsignal ausschließlich die quantitative Bildung des freien Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\delta = 0.16 \text{ ppm}$ in C_6D_6) nachgewiesen werden, allerdings keine neuen Mes^* - oder Cp-Spezies (Abbildung 37). Kristallisationsexperimente gaben Aufschluss über die Bildung des paramagnetischen $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$. Demnach können vermutlich beide Chlor-Atome von Verbindung **12** reaktiv abgespalten werden. Leider war die fraktionierte Kristallisation weiterer Produkte nicht möglich. Im ^{11}B -NMR-Experiment konnten nach Ablauf der Reaktion keine Signale detektiert werden und im ^{31}P -NMR-Experiment sind Signale mit sehr kleinen Integralen zu finden ($\delta = 129.0$ (d, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 286 \text{ Hz}$), 282.5 (d, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 218 \text{ Hz}$), 364.7 (d, $J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 291 \text{ Hz}$)), die von Verunreinigungen oder schwer löslichen Produkten stammen können. Anhand der beschriebenen Untersuchungen ist anzunehmen, dass **12** entweder zu einer paramagnetischen Spezies reduziert wird oder wie $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}]$ (vgl. 3.7) zu einer sehr schwer löslichen Verbindung reagiert. Da in der Reduktion mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ das Monochlorid als Produkt entsteht, das die Aufarbeitung erschwert, ist dieses für weitere Versuche tendenziell ungeeignet.

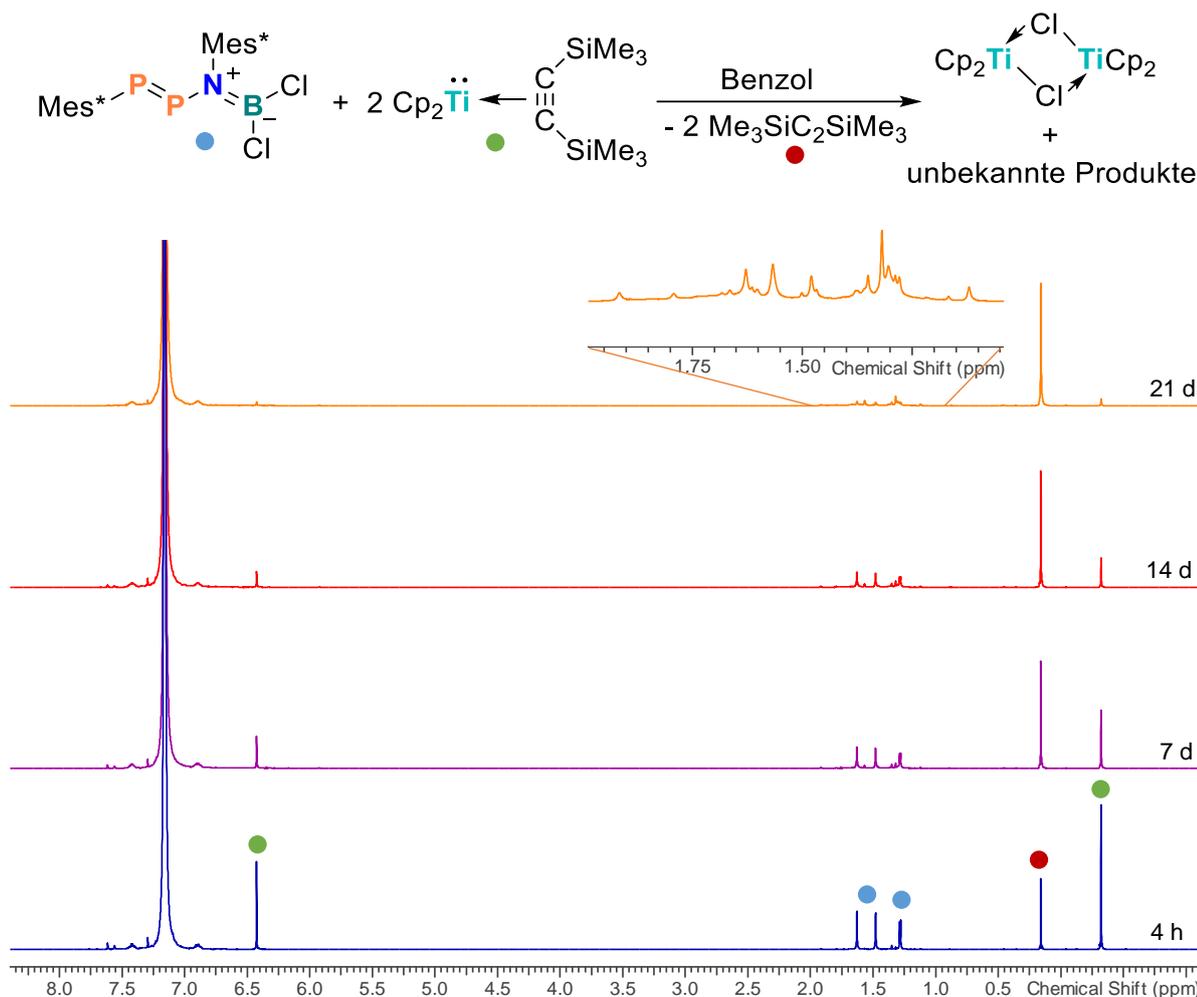


Abbildung 37. $^1\text{H-NMR}$ -Verfolgung der Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (**12**) mit zwei Äquivalenten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ in Benzol (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz).

Als **12** mit 2.2 Äquivalenten KC_8 in Benzol umgesetzt wurde, schien es im Gegensatz zu den Verbindungen **10B** und $[\text{CIP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ zu reagieren, da der für KC_8 typische metallische Glanz sofort verschwindet. Allerdings war die Lösung entgegen der Erwartung nach der Filtration unverändert gelb und in den ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren konnten ausschließlich Edukt-Signale gefunden werden. Die Zugabe von weiteren 2.2 Äquivalenten KC_8 führte zur Verringerung der Intensität dieser Edukt-Signale und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein weiteres Signal dem protonierten Mes^*H ($\delta = 1.35$ ppm in C_6D_6) zugeordnet werden. Durch die erneute Zugabe von weiteren 4.4 Äquivalenten KC_8 färbte sich die Suspension dunkelrot und es konnten keine Edukt-Signale mehr detektiert werden. Während in den ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Experimenten gar keine Signale gefunden wurden, sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich Signale von Mes^*H zu finden. Interessanterweise konnten in EPR-Testexperimenten der THF-Lösung ebenfalls keine Signale detektiert werden. Leider waren die Kristallisationsversuche aus Benzol, Fluorbenzol, THF oder der Dampfdiffusion von *n*-Hexan auf Benzol erfolglos. Anders

als bei den Ter-Systemen entsteht bei der Hydrolyse von Mes*-Verbindungen das protonierte Mes*H. Es ist also denkbar, dass die beobachtete Reaktivität nicht mit einer Reduktion, sondern mit einer möglichen Hydrolyse zusammenhängt. Bereits anhand der Reaktion von [CIP(μ -NTer)₂BCl] mit KC₈ konnten Hydrolyseprodukte beobachtet werden und auch wenn das verwendete KC₈ durchaus in der Lage ist, das verwandte [CIP(μ -NTer)]₂ zum analogen Biradikal zu reduzieren, scheint es für die Reduktion von chlorierten Gruppe-13-Gruppe-15-Verbindungen ungeeignet.

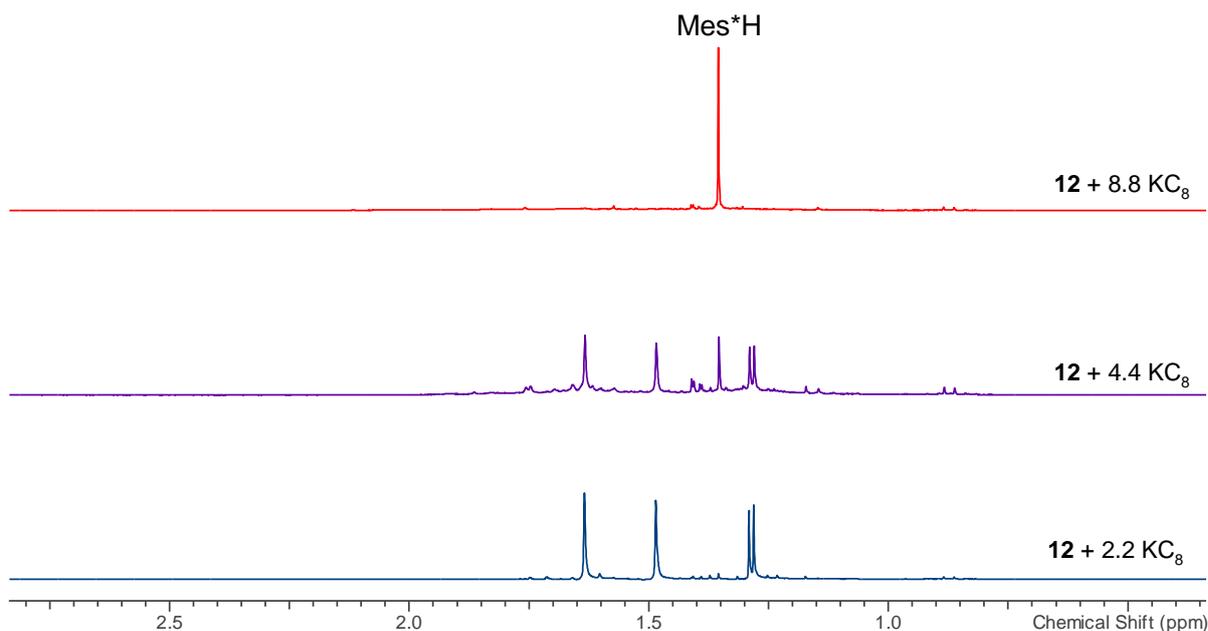


Abbildung 38. ¹H-NMR-Verfolgung der Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) mit KC₈ (25 °C, C₆D₆, 300.13 MHz).

Die Reaktion von **12** mit einem Äquivalent Cp*₂Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) in Benzol lief sehr langsam ab. Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur, drei Wochen bei 55 °C und anschließenden vier Wochen bei 60 °C konnten noch Signale der Edukte in den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren gefunden werden. Im ¹H-NMR-Experiment konnten sowohl das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen (δ = 0.16 ppm in C₆D₆) als auch das Zirconocendichlorid Cp*₂ZrCl₂ (δ = 1.85 ppm in C₆D₆) detektiert werden, allerdings keine neuen Mes*-Spezies. Daher ist anzunehmen, dass **12** entweder zu einer paramagnetischen Spezies reduziert wird oder wie [CIP(μ -NTer)₂BCl] (vgl. 3.7) zu einer sehr schwer löslichen Verbindung reagiert. Aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen wurde der Versuch an dieser Stelle abgebrochen. Neben den Reduktionsreaktionen war insbesondere auch die Reaktivität von **12** gegenüber LEWIS-Säuren interessant. Während ein Großteil der bereits untersuchten viergliedrigen Ringverbindungen mit GaCl₃ zu stabilen Tetrachlorogallat-Salzen reagiert, konnten diese im Fall

von $[\text{ClP}(\mu\text{-NMes}^*)(\mu\text{-PMes}^*)\text{PCl}]$ und $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)]_2$ nur intermediär nachgewiesen werden. Die Umsetzung von **12** mit GaCl_3 in CH_2Cl_2 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur führte der NMR-Spektroskopie zufolge zu einem unübersichtlichen Produktgemisch mit ^{31}P -NMR-Signalen im Bereich von -20 - $+70$ ppm. Deshalb wurde ein Tieftemperatur-NMR-Experiment durchgeführt (Abbildung 39).

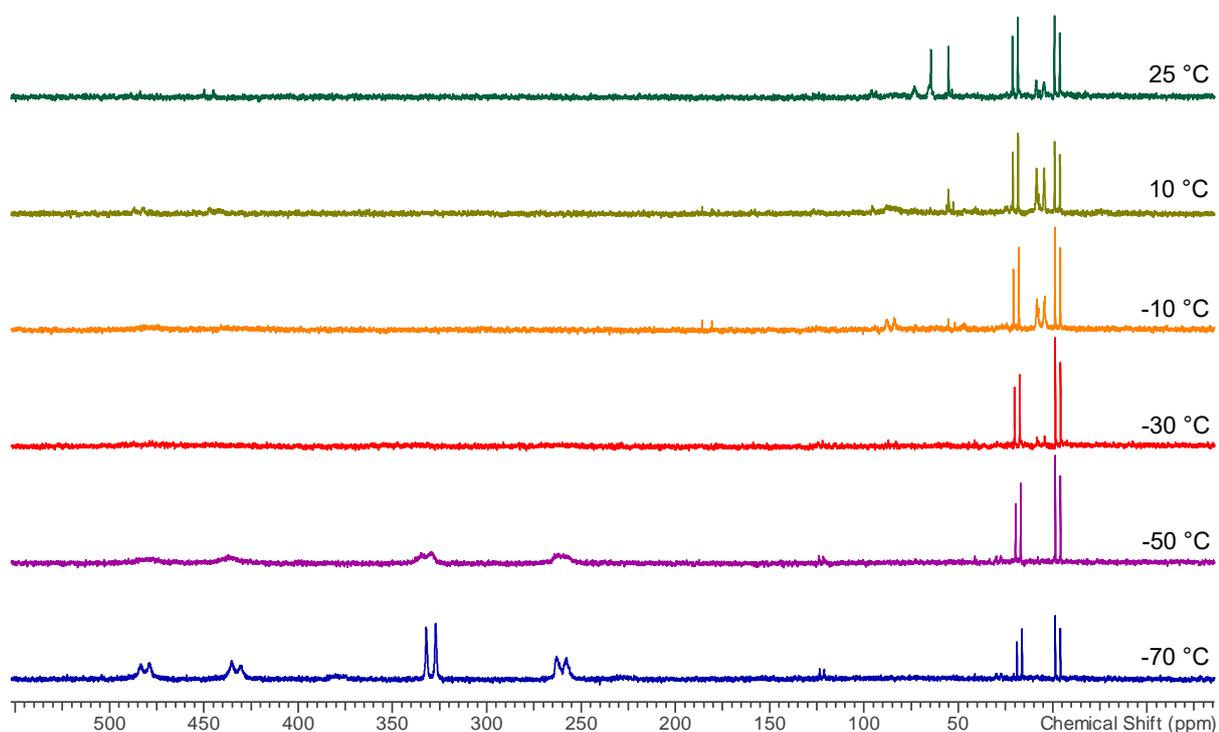
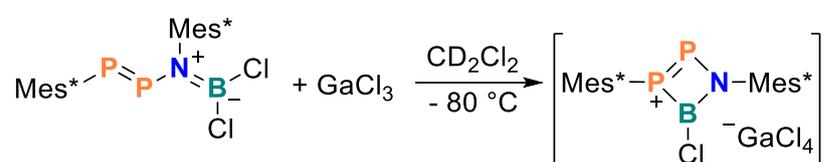


Abbildung 39. ^{31}P -NMR-Verfolgung der Tieftemperaturreaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (**12**) mit GaCl_3 von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz).

Neben nicht abreagiertem Edukt ($\delta(^{31}\text{P}) = 446.5, 491.3$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 583$ Hz) können bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ die Signale von zwei weiteren Verbindungen beobachtet werden; einem mutmaßlichen Diphosphens ($\delta = 260.3, 329.5$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 598$ Hz) und einer anscheinenden P^{V} -Verbindung ($\delta = -2.7, 19.9$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 343$ Hz). Anhand der großen Kopplungskonstante kann die Bildung eines Diphosphens angenommen werden, welches beim Erwärmen einer Folgereaktion unterliegt. Damit zeigt die Verbindung ein ähnliches Verhalten wie das Phospheniumsalz $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})(\mu\text{-P}^{\text{Ter}})\text{P}][\text{GaCl}_4]$ (Schema 4, $\delta = 175, 446$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 470$ Hz), das sich ebenfalls ab Temperaturen über $40\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt.^[30] Weiterhin sind die NMR-Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich, wie beim Tetraphosphenium-Kations $[\text{ClP}(\mu\text{-PMes}^*)_2\text{P}]^+$ beschrieben (Schema 3, $\delta = 146, 359$ ppm, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 460$ Hz).^[29] Das Zielmolekül (Schema 25) könnte also durchaus durch diesen Syntheseweg zugänglich sein,

wobei interessant wäre, wie die vakante Valenz am Bor ausgeglichen wird. Weitere Untersuchungen zum Diphospheniumsalz sollten bei höchstens $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden um die Weiterreaktion zur vermuteten P^{V} -Spezies zu verhindern. Letztere wird aufgrund der Verschiebungen in dieser Oxidationsstufe vermutet. Es ist vorstellbar, dass ein Phosphoniumsalz durch intramolekulare Redoxreaktion mit Chlorwanderung eine Verbindung mit chloriertem P^{V} -Zentrum bildet. Eine analoge Reaktion ist für die P_4 -Spezies bereits bekannt (Schema 3).^[29] Weiterhin konnte bei Raumtemperatur im ^{11}B -NMR-Experiment ein einziges breites Signal ($\delta = 38\text{ ppm}$) detektiert werden, was für ein planares, dreifach-koordiniertes Boratom charakteristisch ist. Für weitere Synthesen wäre es sinnvoll, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Reaktionstemperatur zu wählen. Die vermeintliche P^{V} -Spezies ist bei dieser Temperatur das einzige ^{31}P -NMR-aktive Produkt und kann somit in zukünftigen Experimenten am ehesten isoliert und aufgeklärt werden.



Schema 25. Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* mit GaCl₃ zum vermuteten Phosphoniumsalz [P(μ -PMes*)(μ -NMes*)BCl][GaCl₄].

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Veränderung der Eigenschaften chlorierter Cyclotetrapniktane wurde durch den sukzessiven Austausch von Gruppe-15 durch Gruppe-4 bzw. Gruppe-13 Elemente bewerkstelligt und die daraus resultierenden Änderungen der Reaktivität wurden untersucht.

Verschiedene Syntheserouten zur Darstellung einer Reihe von Triazenidverbindungen und deren Koordinationschemie am Titanocen wurden vorgestellt. In allen Fällen kam es zur Bildung von Titan(III)-Komplexen, was durch theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur weiter bestätigt wurde. Als wesentliches Ergebnis der natürlichen Bindungsorbitalanalyse (NBO) und der Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) lässt sich die Bindungssituation am besten als stark polarisiert mit zwei $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}$ -N-Donor-Akzeptor-Bindungen des Triazenid-Liganden beschreiben. Diese Komplexe zeigten eine unerwartet schlechte Reaktivität mit kleinen ungesättigten Molekülen und Ligandeninsertions- oder Ligandenverdrängungsreaktionen wurden nicht beobachtet. Weitere Untersuchungen zur Metallacyclus-Transferchemie dieser neuen Titan(III)-Heterometallacyclen werden sich jedoch daran anschließen. Weiterhin war es möglich auf analoge Weise einen dimeren Zirconium(III)-Komplex zu synthetisieren, dessen vollständige Charakterisierung, Reaktivitätsstudien und theoretische Analysen noch ausstehen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die ausführliche Untersuchung der Eigenschaften und Reaktivität von chlorierten Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen. Die bereits bekannten N_3B - und N_3Al -Verbindungen wurden dabei um eine Syntheseroute zur Gallium-Verbindung ergänzt, ihre elektronischen Eigenschaften sowohl experimentell als auch theoretisch analysiert und die Reaktivität gegenüber einer Vielzahl an verschiedenen Reduktionsmitteln und LEWIS-Säuren untersucht. Zwar konnte die Reduktion der B- und Al-Verbindung (die Ga-Verbindung ließ sich nicht reduzieren) nicht vollständig aufgeklärt werden, ein tiefer Einblick in die Möglichkeiten und Schwierigkeiten dieser Reaktionen wurde jedoch gegeben. Der Einfluss des Gruppe-13-Atoms und der daraus resultierende Elektronenmangel des Ringsystems änderten die Reaktivität der Verbindung gravierend im Vergleich zu den bekannten Tetrapniktanen. Es konnte gezeigt und reproduziert werden, dass unter Bildung einer biradikalischen Spezies mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel beide Cl-Atome reaktiv abgespalten werden konnten.

und in jedem Fall durch intramolekulare Protonenwanderung Terphenylen gebildet und im Anschluss abgespalten wurde. Die wesentlichen Probleme bei den bisherigen Untersuchungen waren die Bildung amorpher statt kristalliner Feststoffe und die fehlende Detektierbarkeit der Produkte in NMR-Experimenten. Die Reaktionen mit LEWIS-Säuren wurden ausführlich untersucht, doch auch in diesem Fall konnten nur einige Produkte identifiziert werden. Die vollständige Aufklärung der Reaktionsmechanismen in den Reduktionen sowie LEWIS-Säure-Base-Reaktionen und der noch unbekanntem Syntheseprodukte werden Teil zukünftiger Studien sein.

Es wurde gezeigt, dass die verwandte Phosphorverbindung $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})_2\text{BCl}]$ mit Hilfe eines dilithierten Allensalzes reduziert werden konnte und dass das entstandene Radikal unter Ausbildung einer P–P-Bindung zu einer schwerlöslichen Verbindung dimerisierte, die identifiziert wurde. Zukünftige Aufgabe wird es sein, den Mechanismus hinter dieser Reaktion zu untersuchen.

Weiterhin wurde die Darstellung einer neuen, offenkettigen chlorierten Gruppe-13-Gruppe-15-Verbindung vorgestellt, die theoretischen Berechnungen zufolge als Heterobutadien verstanden werden kann. Diese Verbindung zeigte deutliche Parallelen zu den Gruppe-13-Gruppe-15-Heterocyclen; sie konnte reduziert, aber keine Produkte mithilfe der NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Zukünftige Studien werden die Aufklärung der Reduktionen und Reaktionen mit GaCl_3 umfassen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass es bei niedrigen Temperaturen möglich war, einen Cl-Substituenten zu abstrahieren und vermutlich ein Boreniumsalz herzustellen. Des Weiteren kam es bei höheren Temperaturen durch intramolekulare Redoxprozesse zu Umlagerungen. Es sind jedoch weitere Studien erforderlich, um die Synthesemethode zu verfeinern und ausreichende Daten für eine vollständige Charakterisierung der Produkte zu erhalten.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und, wenn nötig, nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Eingesetzte Lösemittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
CH ₂ Cl ₂	lokaler Handel	aufgereinigt gemäß Literaturvorschrift ^[124] getrocknet über P ₄ O ₁₀ , gelagert über CaH ₂ frisch destilliert und entgast (<i>freeze-pump-thaw</i>)
Et ₂ O, DME, THF, C ₆ H ₆ , Toluol	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon frisch destilliert vor Verwendung
<i>n</i> -Pentan, <i>n</i> -Hexan	lokaler Handel	getrocknet über Na/Benzophenon/Tetraglyme frisch destilliert vor Verwendung
PhF	lokaler Handel	getrocknet über CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung
CD ₂ Cl ₂	euriso-top	getrocknet über P ₄ O ₁₀ und CaH ₂ frisch destilliert vor Verwendung
C ₆ D ₆	euriso-top	getrocknet über Na frisch destilliert vor Verwendung
THF- <i>d</i> ₈	euriso-top	getrocknet über Na destilliert und über Molsieben (4 Å) gelagert

Substanz	Herkunft	Reinigung
Ag[CHB ₁₁ H ₅ Br ₆]	synthetisiert ^[125]	-
AlCl ₃	Fluka, 98 %	-
BnK	synthetisiert ^[126,127]	-
B(C ₆ F ₅) ₄	synthetisiert ^[128]	-
BCl ₃	Alfa Aesar (1 mol/L in <i>n</i> -Hexan)	-
3-BrToll	Altbestände	-
<i>n</i> BuLi	Acros (2.5 mol/L in <i>n</i> -Hexan)-	
[<i>n</i> Bu ₄ N][BF ₄]	Sigma-Aldrich, 99 %	getrocknet bei 60 °C <i>in vacuo</i>
[<i>n</i> Bu ₄ N][ClO ₄]	Sigma-Aldrich, ≥99 %	getrocknet bei 60 °C <i>in vacuo</i>
Cl ₄	Adrich, 97 %	-
[CIP(μ-NTer)] ₂	synthetisiert ^[129]	-
[CIP(μ-NTer) ₂ BCl]	synthetisiert ^[35]	-
CO ₂	Air Liquide, 99.9 %	getrocknet über P ₄ O ₁₀
Cp ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	synthetisiert ^[15]	-
[Cp ₂ TiCl] ₂	synthetisiert ^[22]	-
Cp ₂ Zr(py)(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	synthetisiert ^[130]	-
Cp* ₂ Zr(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃)	synthetisiert ^[131]	-
CrCl ₃ ·3THF	Geschenk von Prof. N. Wiberg, Ludwig-Maximilians-Universität, München	-
CS ₂	ABCR	destilliert
DippNNN(H)Dipp	synthetisiert ^[42]	-
[DippNPCl] ₂	synthetisiert ^[18]	-
4-(Dimethylamino)pyridin	Sigma-Aldrich (99%)	-
DmpNC	synthetisiert ^[32]	-
GaCl ₃	ABCR, 99.9 %	sublimiert
Gal ₃	Aldrich, 99.99 %	sublimiert
KC ₈	synthetisiert ^[132]	-
K[TerNPNTer]	synthetisiert ^[133]	-
Li ₂ [Me ₃ SiC ₃ SiMe ₃]	synthetisiert ^[112]	gewaschen mit <i>n</i> -Pentan
Li[Mes*PPNMes*]·2Et ₂ O	synthetisiert ^[30]	umkristallisiert gemäß Literaturvorschrift
Li[TerNNNTer]·Et ₂ O	synthetisiert ^[32]	-
(Me ₃ Si) ₂ (N ₂ C ₄ H ₄)	synthetisiert ^[134]	umkristallisiert gemäß Literaturvorschrift

Substanz	Herkunft	Reinigung
Mes*NNN(H) <i>m</i> Tol	synthetisiert ^[44–47,135]	-
Mg	Granalien, ABCR, 98 %	6 Wochen unter Argon gerührt, Glasrührfisch
[N(μ -NTer) ₂ AlCl ₂]	synthetisiert ^[35]	umkristallisiert aus Benzol
[N(μ -NTer) ₂ BCl ₂]	synthetisiert ^[35]	umkristallisiert aus Benzol
[N(μ -NTer) ₂ GaCl ₂]	synthetisiert ^[104]	-
PhNNN(H)Ph	synthetisiert ^[39]	-
PCl ₅	Merck, 99.0 %	sublimiert
TerNNN(H)Ter	synthetisiert ^[129]	-
TerNPN(H)Ter	synthetisiert ^[133]	-
TiCl ₃ ·3THF	Geschenk von Prof. N. Wiberg, Ludwig-Maximilians-Universität, München	-
TiCl ₄	Sigma-Aldrich, 99.9 %	-

5.2 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden auf Bruker-Spektrometern des Typs AVANCE 250, AVANCE 300 und AVANCE 500 aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösemittel (¹³C: CD₂Cl₂ $\delta_{\text{Ref}} = 54.0$ ppm, C₆D₆ $\delta_{\text{Ref}} = 128.4$ ppm, THF-*d*₈ $\delta_{\text{Ref},1} = 25.4$ ppm, $\delta_{\text{Ref},2} = 67.6$ ppm) bzw. die protischen Verunreinigungen in den deuterierten Lösemitteln (¹H: CHDCl₂ $\delta_{\text{Ref}} = 5.32$ ppm, C₆HD₅ $\delta_{\text{Ref}} = 7.16$ ppm, THF-*d*₇ $\delta_{\text{Ref},1} = 1.73$ ppm, $\delta_{\text{Ref},2} = 3.58$ ppm) oder extern kalibriert (²⁷Al: Al(NO₃)₃ $c = 41,9$ g/L in D₂O, ³¹P: 85% H₃PO₄ $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm; ¹⁹F: CFCl₃ $\delta_{\text{Ref}} = 0$ ppm). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. Die Kopplungskonstanten wurden als Beträge angegeben.

EPR-Spektren wurden auf einem mit ER 4119HS-WI high-sensitivity optical resonator ausgestatteten Bruker EMX CW Microspectrometer aufgenommen.

IR-Spektren wurden von kristallinen Proben gemessen. Dazu wurde ein Bruker Alpha-II-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet. Die Intensitäten der Banden wurden anhand folgender relativer Intensitätsintervalle angegeben: *very weak* (vw, 0–10 %), *weak* (w, 10–30 %), *medium* (m, 30–60 %), *strong* (s, 60–90 %), *very strong* (vs, 90–100 %).

Raman-Spektren wurden von kristallinen Proben aufgenommen. Dazu wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON Raman-Spektrometer verwendet, welches mit einem Olympus BX41-Mikroskop mit variablen Linsen ausgestattet ist. Zur Anregung der Proben wurde ein

Infrarotlaser (758 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Festkörperlaser) verwendet.

Elementaranalysen wurden mithilfe eines Elementar vario Micro cube CHNS-Analysators erhalten.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mithilfe eines EZ-Melt von Stanford Research Systems bei einer Heizrate von 20 °C/min ermittelt. Die Klärpunkte wurden angegeben.

DSC-Messungen wurden bei einer Heizrate von 5 °C/min auf einem dynamischen Differenzkalorimeter des Typs 823e von Mettler-Toledo durchgeführt.

UV-Vis-Spektren wurden entweder mit einem Perkin-Elmer Lambda 19 UV-Vis-Spektrometer oder einem Agilent Cary 60 UV-Vis-Spektrometer aufgenommen. Als Probengefäß wurden 6Q- und GL14-Quartz-Küvetten ($d = 10$ mm) verwendet. Die berechneten Spektren wurden mit einer Halbwertsbreite von 0.3 geplottet und die beschriebenen Maxima anhand der resultierenden Kurve abgelesen.

Fluoreszenzspektren wurden auf einem Agilent Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Als Probengefäß wurden GL14-Quartz-Küvetten ($d = 10$ mm) verwendet.

Cyclovoltammetriemessungen wurden in einer speziell angefertigten Drei-Elektroden-Zelle mit einem PGSTAT 302N (Metrohm Autolab) und PGSTAT 128N (Metrohm Autolab) und unter Ausschluss von Luft durchgeführt. Eine in einen PEEK-Schaft eingelassene Glaskohlenstoffscheibe (Durchmesser: 1.6 mm) wurde als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Gegenelektrode eingesetzt. Die Glaskohlenstoffscheibe wurde vor jeder Messung mit Aluminiumoxidpulver (Korngröße: 0.05 μm) poliert. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgNO₃-Elektrode (Silberdraht in 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN-Lösung; $c(\text{AgNO}_3) = 0.01$ M; $E_0 = -87$ mV gegen Ferrocen/Ferrocenium)^[109] verwendet, die durch eine VYCOR-Fritte von dem Rest der Zelle getrennt wurde. NBu₄ClO₄ (0.1 M, elektrochemisch) wurde als Leitelektrolyt in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch (8:1, Vol./Vol.) verwendet. Die Diffusionskoeffizienten wurden aus der Steigung des Plots der Spitzenstromdichten j_p gegen $v^{0.5}$ extrahiert gemäß der Randles-Sevcik Gleichung^[136] $j_p = 0.4463zFc\sqrt{\frac{zFvD}{RT}}$ wobei z die Zahl der transferierten Elektronen, F die Faraday-Konstante, c die Konzentration der redoxaktiven Spezies (1 mM in allen Fällen), R die Gaskonstante, v die Vorschubgeschwindigkeit und D der Diffusionskoeffizient ist.

Massenspektren wurden mit einem Thermo Electron MAT 95-XP Sektorfeld-Massenspektrometer unter Verwendung kristalliner Proben oder mit einem Advion Expression L Benchtop Massenspektrometer (m/z 10–2000), welches mit einem Advion Expression CMS Detektor ausgestattet war, unter Verwendung kristalliner oder gelöster Proben aufgenommen.

5.3 Strukturaufklärung

Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden in Fomblin YR-1800 Perfluorether (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Die Proben wurden während der Messung entweder auf 123(2) K (**2TerTol**, **3Dipp**, **3TerTol**, **4**, **7**, **10Ga**) oder 173(2) K (**3Ph**, **6**) gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker Kappa Apex-II Diffraktometer oder einem Bruker D8 Quest Diffraktometer mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Einzige Ausnahme bildet Verbindung **11**, die auf einem Stoe IPDSII Diffraktometer mit monochromatischer Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Kristalle von **11** wurden bei 200 K aufgesetzt und langsam auf 160 K runtergekühlt, da diese beim sofortigen Runterkühlen rissen. Die Strukturen wurden durch iterative Methoden (SHELXT)^[137] gelöst und durch *full-matrix-least-squares*-Prozeduren (SHELXL)^[138] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[139] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch mit einem *riding model* eingefügt.

Tabelle 10: Kristallographische Daten zu Verbindungen **2TerTol**, **3Ph**, **3Dipp**.

Verbindung	2TerTol	3Ph	3Dipp ·(C ₄ H ₈ O)
Chem. Formel	C ₃₁ H ₃₂ N ₃ Li·2(C ₄ H ₁₀ O)	C ₂₂ H ₂₀ N ₃ Ti	C ₃₄ H ₄₄ N ₃ Ti·C ₄ H ₈ O
Molmasse [g/mol]	601.77	614.72	660.73
Farbe	gelb	rot	gelb
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	13.3452(6)	9.6712(3)	19.6092(13)
<i>b</i> [Å]	13.5384(6)	18.5469(7)	16.6665(11)
<i>c</i> [Å]	20.7672(10)	18.5469(7)	10.4306(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	104.850(2)	90	92.498(4)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3626.7(3)	3730.14(20)	3405.7(4)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.102	1.333	1.199
μ [mm ⁻¹]	0.067	0.468	0.284
<i>T</i> [K]	123(2)	173(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	50783	31138	42095
Unabhängige Reflexe	10409	10683	8896
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6621	5856	4645
<i>R</i> _{int}	0.0536	0.0449	0.0475
<i>F</i> (000)	1304	1560	1324
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)])	0.0993	0.0449	0.1046
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1151	0.0763	0.0845
GooF	1.008	0.819	0.836
Anzahl Parameter	433	469	489
Labcode	jr138	jr121	jr147

Tabelle 11: Kristallographische Daten zu Verbindungen **3TerTol**, **4**, **6**.

Verbindung	3TerTol ·0.5(C ₄ H ₈ O)	4	6
Chem. Formel	C ₄₁ H ₄₂ N ₃ Ti·0.5(C ₄ H ₈ O)	C ₁₃ H ₁₈ B ₁₁ Br ₆ N ₃	C ₄₈ H ₅₀ I ₃ N ₃
Molmasse [g/mol]	660.73	814.67	1049.66
Farbe	gelb	rot	violett
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.741(3)	9.7368(9)	11.1964(5)
<i>b</i> [Å]	18.349(4)	16.1617(15)	31.1651(12)
<i>c</i> [Å]	15.042(3)	16.9003(15)	12.7882(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.85(3)	100.177(6)	99.562(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3498.3(13)	2617.6(4)	4400.3(3)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.255	2.067	1.602
μ [mm ⁻¹]	0.281	9.213	2.167
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	173(2)
Gemessene Reflexe	112817	17857	11800
Unabhängige Reflexe	10190	6478	5807
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6603	3393	
<i>R</i> _{int}	0.0527	0.0546	
<i>F</i> (000)	1404	1528	2096
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.1089	0.1350	0.1390
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0999	0.0934	0.1512
GooF	1.017	0.937	0.978
Anzahl Parameter	458	308	500
Labcode	is_jr142	jr163	jr127

Tabelle 12: Kristallographische Daten zu Verbindungen **7**, **10Ga**, **11**.

Verbindung	7	10Ga	11
Chem. Formel	C ₄₈ H ₆₈ MgN ₄ P ₂	C ₄₈ H ₅₀ Cl ₂ GaN ₃ ·0.5(C ₆ H ₆)C ₉₆ H ₁₀₀ B ₂ Cl ₂ N ₄ P ₂ ·2(C ₆ H ₆)	
Molmasse [g/mol]	787.31	848.58	1620.47
Farbe	gelb	gelb	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	23.2848(9)	10.6812(12)	12.7497(4)
<i>b</i> [Å]	9.4147(4)	11.3918(14)	13.3306(5)
<i>c</i> [Å]	23.8615(9)	20.003(2)	14.4732(5)
α [°]	90	103.419(4)	82.6337(15)
β [°]	116.395(2)	95.134(4)	76.7428(15)
γ [°]	90	110.032(4)	68.8539(15)
<i>V</i> [Å ³]	4685.6(3)	2185.8(5)	2230.30(14)
<i>Z</i>	4	2	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.116	1.289	1.207
μ [mm ⁻¹]	0.142	0.790	1.381
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	160(2)
Gemessene Reflexe	59161	151658	9810
Unabhängige Reflexe	9831	16491	7875
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6822	13994	7073
<i>R</i> _{int}	0.0527	0.0460	0.0494
<i>F</i> (000)	1704	890	862
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0488	0.0348	0.0448
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0970	0.1020	0.1286
GooF	1.019	1.038	1.057
Anzahl Parameter	280	541	578
Labcode	jr144	is_jr224	AX1977

Table 13: Kristallographische Daten zu Verbindungen **12**.

Verbindung	12
Chem. Formel	C ₃₆ H ₅₈ BCl ₂ NP ₂ ·C ₆ H ₅ F
Molmasse [g/mol]	744.58
Farbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	19.7878(9)
<i>b</i> [Å]	11.7808(5)
<i>c</i> [Å]	18.0872(8)
α [°]	90
β [°]	92.812(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	4211.3(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	1.174
μ [mm ⁻¹]	0.264
<i>T</i> [K]	123(2)
Gemessene Reflexe	139815
Unabhängige Reflexe	15231
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12182
<i>R</i> _{int}	0.0527
<i>F</i> (000)	1600
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.0357
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0893
GooF	1.019
Anzahl Parameter	505
Labcode	jr168

5.4 Rechenmethoden

Elektronische Strukturberechnungen wurden mit der Software Gaussian09^[140] sowie dem Programm NBO 6.0 durchgeführt.^[141–144]

Für die Strukturoptimierungen der Triazenide wurde das Hybrid-Dichtefunktional pbe1pbe^[145] entweder in Kombination mit dem 6-31G(d,p)-^[54,55,145] oder mit dem def2-TZVP-^[57] Basissatz verwendet. Weiterhin wurde ein reines Dichtefunktional BP86^[54,58] mit dem LANL2DZ-Basisatz und dem entsprechenden effektiven Kernpotential (ECP) am Ti^[59,60] und dem TZVP-Basisatz^[61] an allen anderen Atomen (Bezeichnung BP86/TZVP/LANL2DZ) kombiniert.

Strukturoptimierungen der Gruppe-13-Gruppe-15-Verbindungen wurden mit dem Dichtefunktional PBE^[54,55,145] in Verbindung mit Grimmes Dispersionskorrektur D3(BJ)^[106,107] und dem Basisatz def2-TZVP^[57] durchgeführt (Notation: PBE-D3/def2-TZVP). Alle Strukturen wurden vollständig optimiert und durch Frequenzanalysen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche charakterisiert. Berechnete harmonische Frequenzen wurden für den Vergleich mit experimentellen Daten mit dem Skalierungsfaktor 0.986 skaliert, welcher mithilfe des reduzierten Skalierungsfaktor-Optimierungsmodells von Truhlar *et al.* abgeleitet wurde.^[146] Partialladungen wurden durch eine Natürliche Populationsanalyse mithilfe des NBO-Programms bestimmt. NMR-Daten wurden mittels GIAO-Methode berechnet.^[147–151] Die berechneten absoluten Verschiebungen ($\sigma_{\text{ber},X}$) wurden auf die berechneten absoluten Verschiebungen des jeweiligen NMR-Standards ($\sigma_{\text{ber,Ref}}$) referenziert.

$$\delta_{\text{ber}} = \sigma_{\text{ber,Ref}} - \sigma_{\text{ber},X}$$

Im Falle von ³¹P wurden die berechneten Verschiebungen auf die absolute Verschiebung von 85 %iger H₃PO₄ in der Gasphase (exp. $\sigma_{\text{Ref},1} = 328.35$ ppm)^[152] referenziert, indem PH₃ (exp. $\sigma_{\text{Ref},2} = 594.45$ ppm) als sekundärer Standard verwendet wurde.^[153]

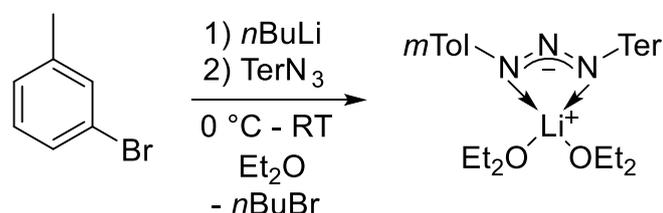
$$\begin{aligned}\sigma_{\text{ber,Ref}} &= \sigma_{\text{ber,PH}_3} - (\sigma_{\text{Ref},2} - \sigma_{\text{Ref},1}) = \sigma_{\text{ber,PH}_3} - 266.1 \\ \Rightarrow \delta_{\text{ber},X} &= (\sigma_{\text{ber,PH}_3} - 266.1) - \sigma_{\text{ber},X}\end{aligned}$$

Auf PBE-D3/def2-TZVP -Niveau beträgt $\sigma_{\text{ber,PH}_3} = 563.04$ ppm.

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt wurden (ideales Gas). Es können signifikante Unterschiede zwischen Gasphase und kondensierter Phase auftreten.

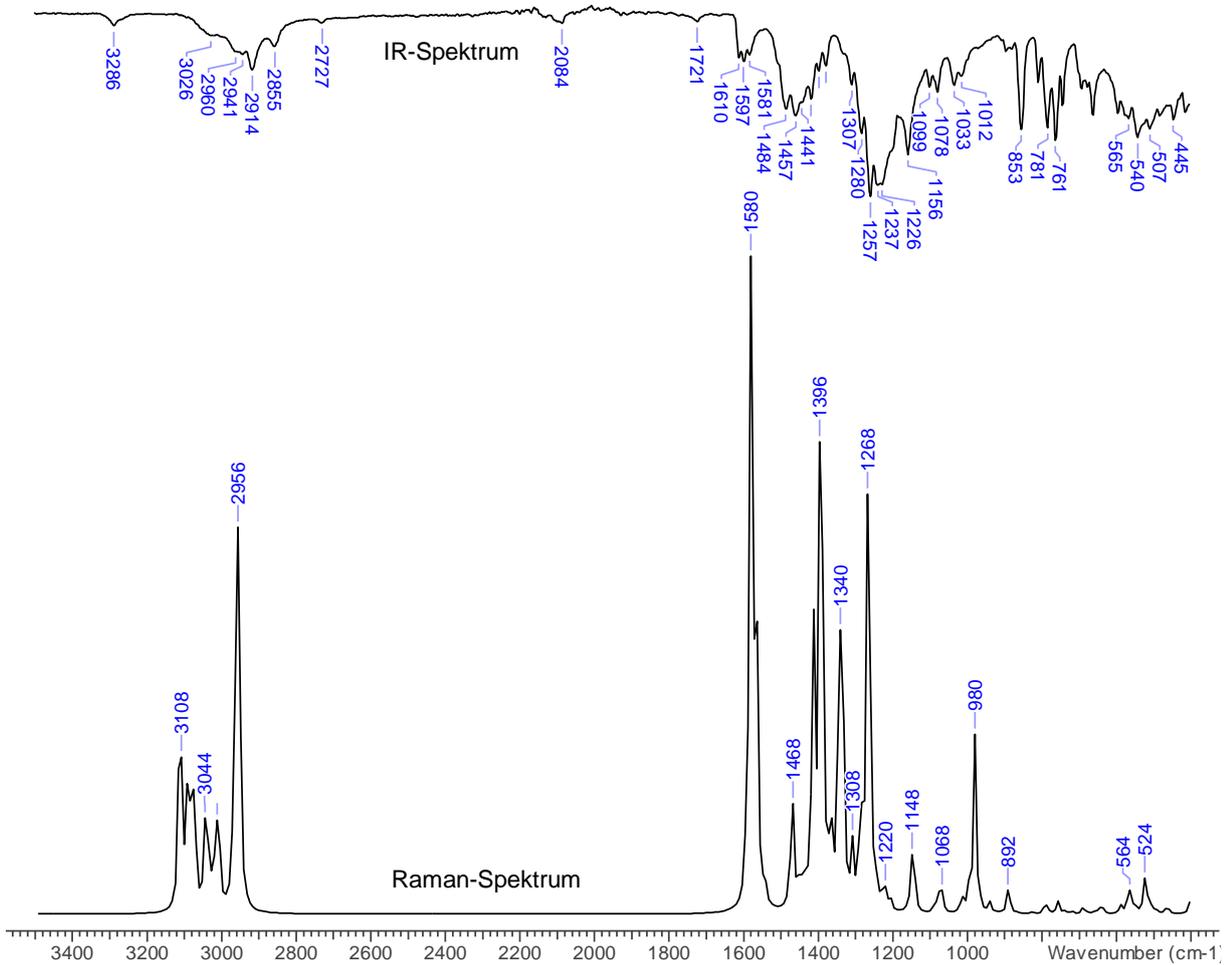
5.5 Experimentalteil

5.5.1 Synthese von Li[TerNNNmTol] (2TerTol)

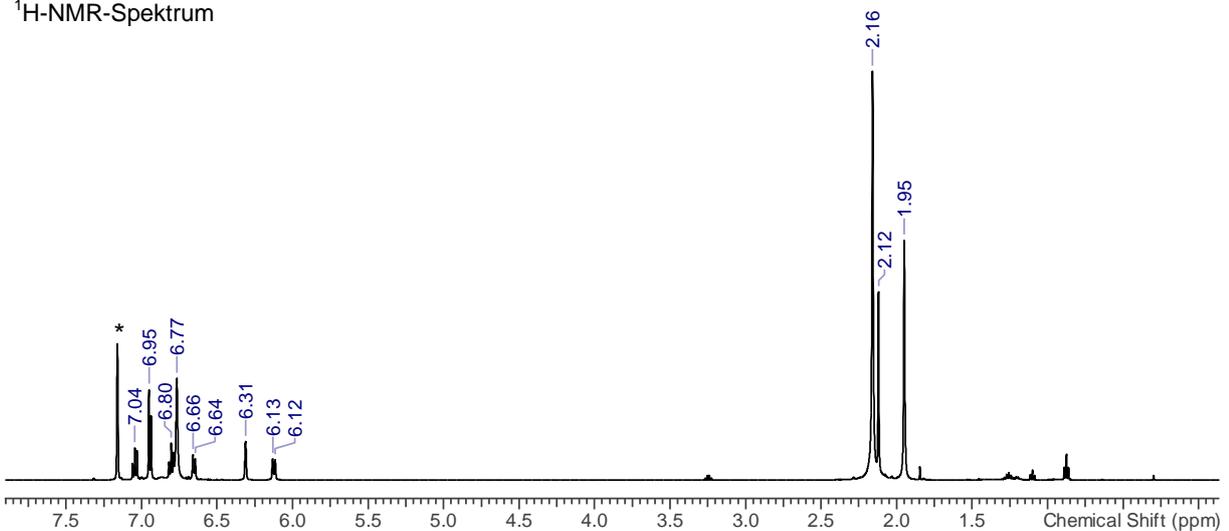


Unter Rühren wurde bei 0 °C zu einer Lösung von *m*BrTol (1.684 g, 9.85 mmol) in Et₂O (8 mL) eine Lösung von *n*BuLi (2.5 M, 9.88 mmol) in *n*-Hexan getropft. Die farblose Lösung wurde für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von TerN₃ (3.500 g, 9.85 mmol) in Et₂O (38 mL) wurde tropfenweise zugefügt, wodurch es sofort zu einer Farbveränderung über gelb zu orange und dann braun kam. Die Lösung wurde 2 h unter Erwärmen auf RT gerührt, eingengt und auf 5 °C gekühlt. So konnten gelbe Kristalle von 2TerTol gewonnen werden (3.121 g, 0.70 mmol, 71 %). Den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zufolge enthielt der Feststoff kein Lösungsmittel mehr nach dem Trocknen *in vacuo*. **Schmp**: 155 °C (Zers.). **EA** für C₃₁H₃₃N₃ gef. (ber.): C 81.82 (82.09), H 6.74 (7.11), N 8.87 (9.26). **IR** (ATR, 25°C, 16 scans, cm⁻¹): 3286 (w), 3022 (w), 2941 (w), 2914 (m), 2855 (w), 2729 (w), 2129 (w), 2086 (w), 1723 (w), 1597 (w), 1581 (w), 1484 (m), 1457 (m), 1416 (m), 1397 (m), 1377 (m), 1307 (m), 1282 (s), 1257 (s), 1235 (s), 1156 (s), 1099 (m), 1078 (m), 1033 (m), 1012 (m), 890 (w), 853 (s), 806 (m), 783 (s), 761 (s), 742 (m), 690 (m), 660 (m), 594 (m), 567 (m), 540 (s), 507 (s), 478 (m), 443 (m), 427 (m), 408 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 2916 (1), 1598 (4), 1582 (6), 1483 (2), 1416 (9), 1372 (2), 1335 (10), 1304 (4), 1288 (5), 1245 (1), 1222 (1), 1157 (2), 1101 (1), 1085 (1), 1077 (1), 1005 (1), 994 (4), 945 (1), 806 (1), 764 (1), 701 (1), 651 (1), 599 (1), 574 (1), 541 (1), 520 (1), 497 (2), 444 (1), 411 (1), 352 (1), 324 (4), 308 (3), 297 (3), 254 (1), 223 (2), 192 (1), 181 (1), 165 (1). **¹H-NMR** (25 °C, C₆D₆, 250.13 MHz): δ = 1.95 (s, 6H, Ter-*p*-CH₃), 2.12 (s, 3H, Tol-CH₃), 2.16 (s, 12H, Ter-*o*-CH₃), 6.12 (m, 1H, Tol-CH), 6.31 (s, 1H, Tol-CH), 6.65 (s, 1H, Tol-CH), 6.71-7.80 (m, 8H, CH); **¹H-NMR** (25 °C, THF-*d*₈, 250.13 MHz): δ = 2.03 (s, 12H, Ter-*o*-CH₃), 2.11 (s, 3H, Tol-CH₃), 2.27 (s, 6H, Ter-*p*-CH₃), 6.14 (m, 2H, Tol-CH), 6.37 (m, 1H, Tol-CH), 6.65 (m, 1H, Tol-CH), 6.71 (m, 4H, Mes-CH), 6.80 (m, 1H, Tol-*m*C), 6.94 (m, 2H, Ter-CH), 7.04 (m, 1H, Ter-CH); **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, C₆D₆, 62.90 MHz, ein CH-Signal nicht gefunden): δ = 21.0 (s, Ter-*o*-CH₃), 21.1 (s, Ter-*p*-CH₃), 21.3 (s, Tol-CH₃), 117.0 (s, CH), 119.4 (s, CH), 123.5 (s, CH), 123.7 (s, CH), 129.6 (s, CH), 129.7 (s, CH), 133.0 (s), 135.2 (s),

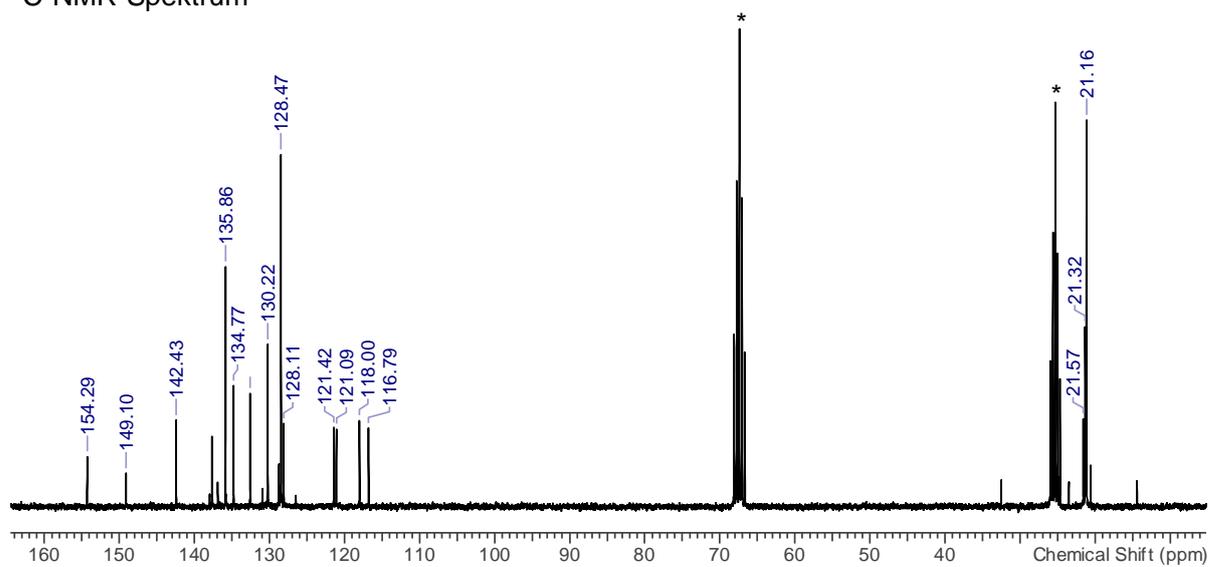
137.1 (s), 138.1 (s), 139.2 (s), 148.1 (s), 152.5 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, THF- d_8 , 62.90 MHz):
 δ = 21.2 (s, Ter-*o*-CH₃), 21.3 (s, Ter-*p*-CH₃), 21.6 (s, Tol-CH₃), 116.8 (s, CH), 118.0 (s, CH),
 121.1 (s, CH), 121.4 (s, CH), 128.1 (s, CH), 128.5 (s, CH), 130.2 (s), 132.6 (s), 134.8 (s), 135.9
 (s), 137.7 (s), 142.4 (s), 149.1 (s), 154.3 (s).



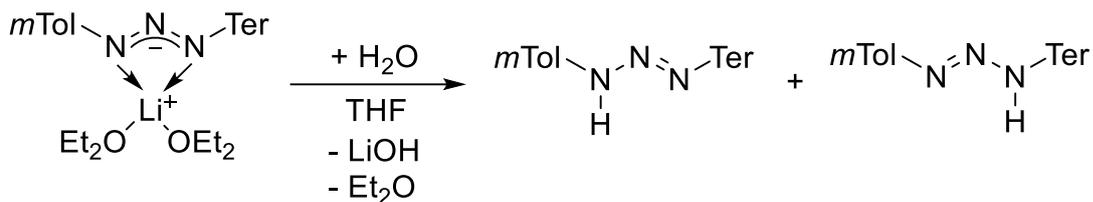
^1H -NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum

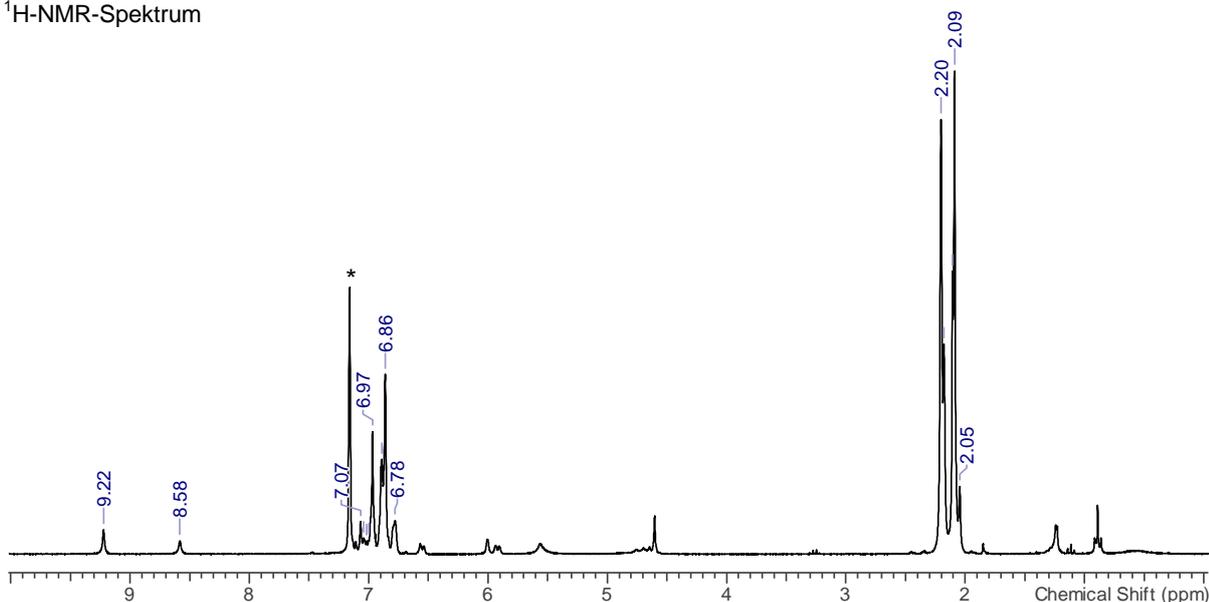


5.5.2 Hydrolyse von Li[TerNNN*m*Tol] (2TerTol)

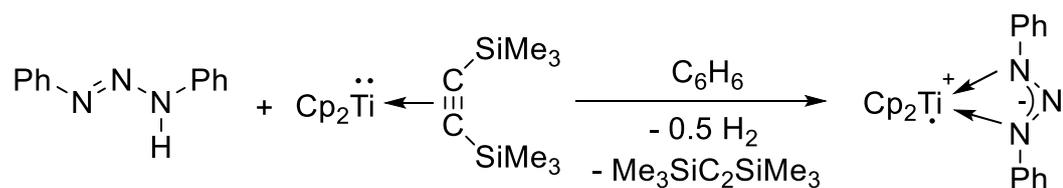


Zu einer Lösung von [TerNNN*m*Tol] (0.100 g, 0.17 mmol) in Benzol (3 mL), wurde H₂O (dest., 0.5 ml) gegeben und anschließend für 10 min gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die ¹H-NMR-Untersuchungen der organischen Phase zeigten zwei Signal-Sätze, welche höchstwahrscheinlich zu TerNNN(H)*m*Tol und TerN(H)NNN*m*Tol gehören. Die beiden Spezies kokristallisieren und konnten auf diesem Weg nicht getrennt werden. ¹H-NMR (25 °C, C₆D₆ 250.13 MHz): δ = 2.05-2.20 (m, 21H, Ter-*p*-CH₃), 5.46-6.61 (m, 3H, Tol-CH), 6.61-7.13 (m, 7H, Ter-CH), 8.58 (s, NH {TerN(H)NNN*m*Tol}), 9.22 (s, NH {TerNNN(H)*m*Tol}). Ausgehend von den NH-Signal-Integralen ist das Verhältnis von TerN(H)NNN*m*Tol zu TerNNN(H)*m*Tol 1:1.5.

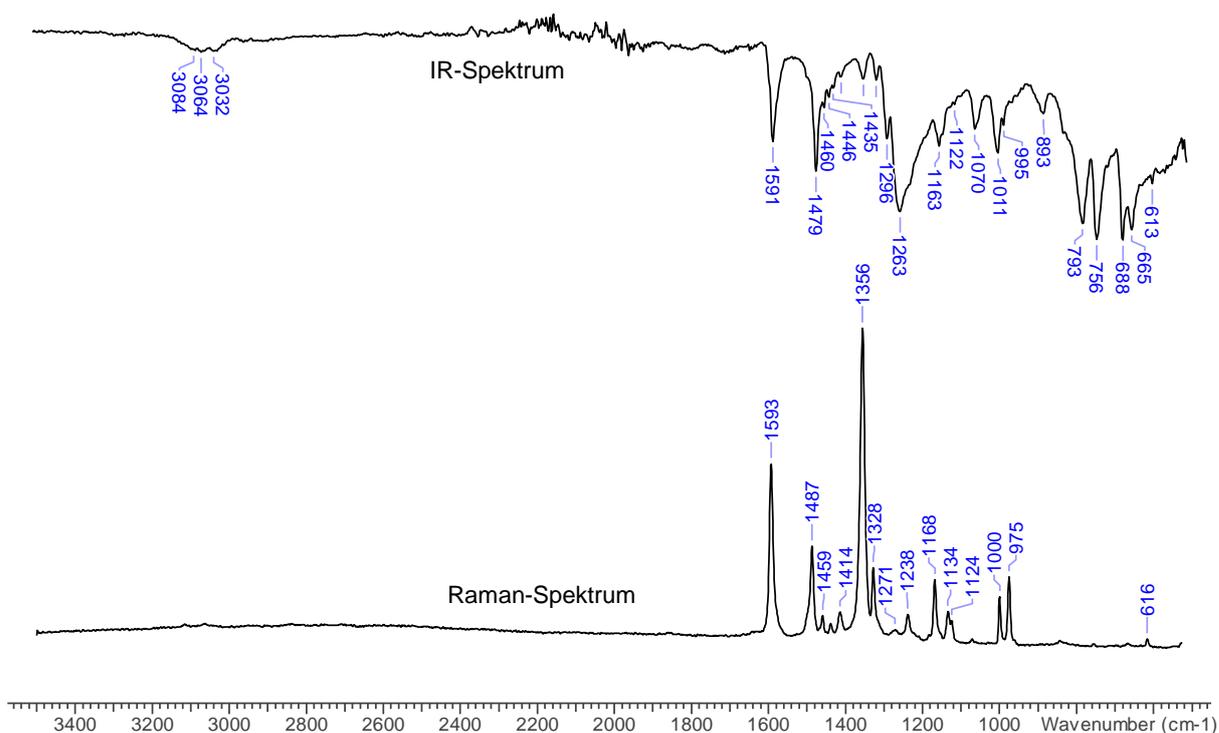
¹H-NMR-Spektrum



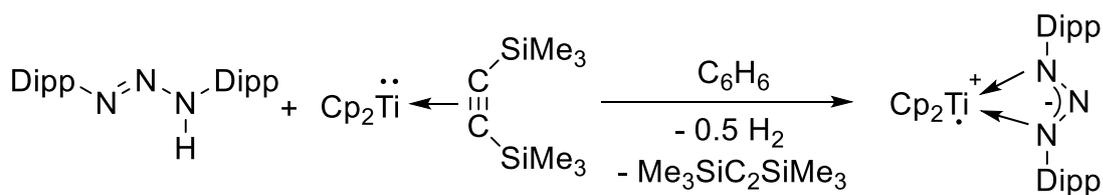
5.5.3 Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{PhNNNPh}]$ (**3Ph**)



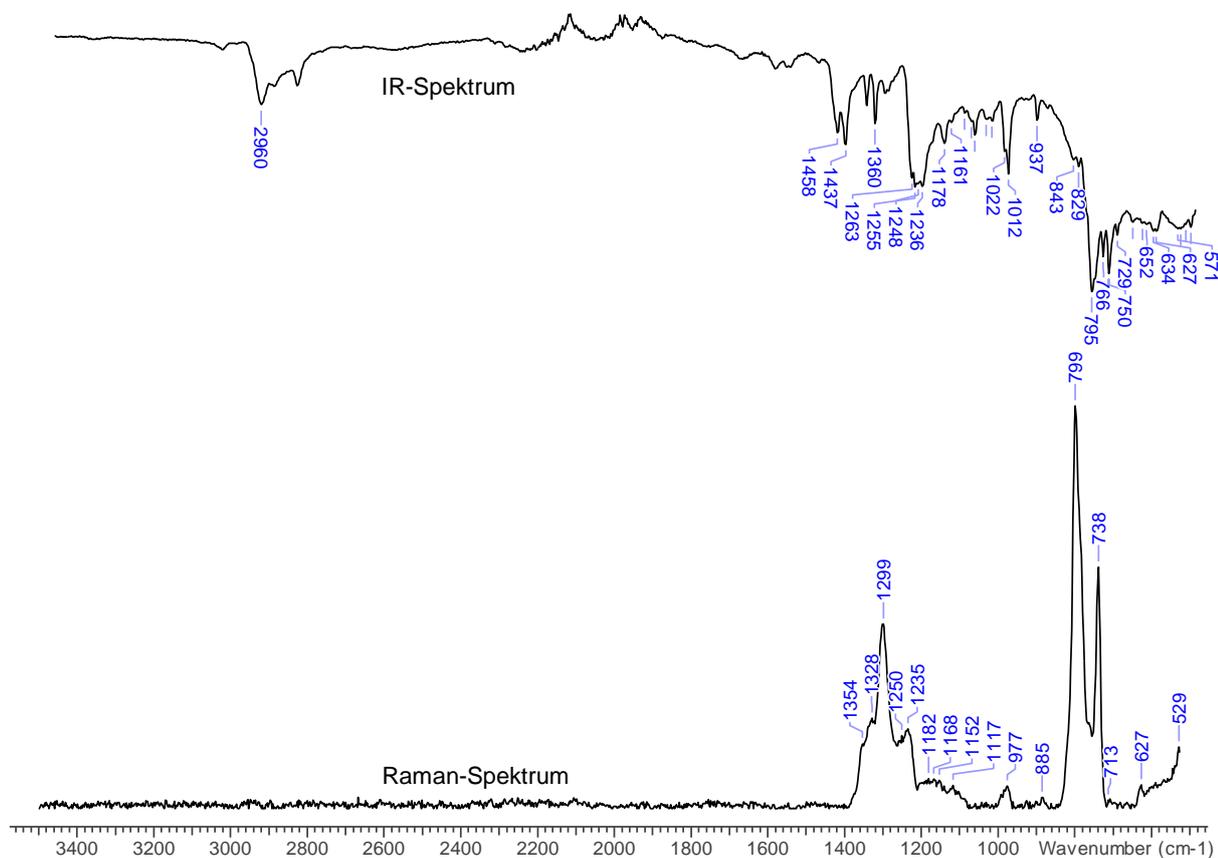
Zu einer Lösung von $\text{PhNNN}(\text{H})\text{Ph}$ (0.200 g, 1.01 mmol) in Benzol (6 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.353 g, 1.01 mmol) in Benzol gegeben (6 mL). Die resultierende braune Lösung wurde für 2 h gerührt und färbte sich dabei rotbraun. Anschließend wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der Feststoff in Et_2O (2 mL) gelöst. Durch Dampfdiffusion mit *n*-Pentan (5 mL) konnten dunkelrote Kristalle von **3Ph** erhalten werden (0.278 g, 0.74 mmol, 74 %). **Schmp:** 299 °C (Zers.). **EA** für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Ti}$ gef. (ber.): C 70.62 (70.60), H 4.90 (5.39), N 10.94 (11.23). **IR** (ATR, 25°C, 16 scans, cm^{-1}): 3940 (w), 3285 (w), 3061 (w), 2956 (w), 2723 (w), 2594 (w), 2505 (w), 2325 (w), 2279 (w), 1940 (w), 1708 (w), 1601 (m), 1591 (m), 1504 (m), 1479 (s), 1466 (m), 1447 (m), 1415 (m), 1358 (w), 1324 (w), 1297 (m), 1242 (s), 1196 (s), 1169 (m), 1070 (m), 996 (m), 892 (w), 790 (s), 750 (s). **Raman** (473 nm, cm^{-1}): 3496 (1), 1593 (6), 1487 (3), 1459 (1), 1438 (1), 1414 (1), 1356 (10), 1328 (3), 1271 (1), 1238 (1), 1168 (2), 1134 (2), 1124 (1), 1000 (2), 975 (3), 616 (1), 500 (2), 378 (1), 349 (1), 268 (1). **MS** (CI, pos., m/z (%)): 374 (100) $[\text{Cp}_2\text{TiN}_3\text{Ph}_2]^+$.



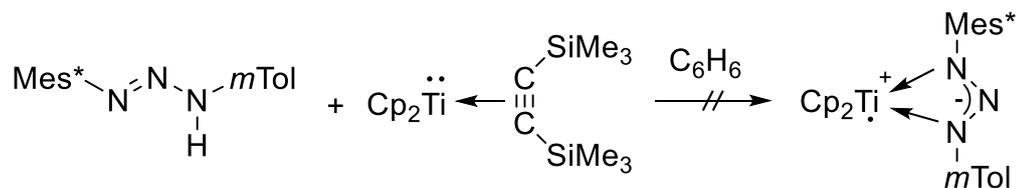
5.5.4 Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{DippNNNDipp}]$ (**3Dipp**)



Zu einer Lösung von DippNNN(H)Dipp (0.200 g, 0.58 mmol) in Benzol (6 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.202 g, 0.58 mmol) in Benzol (6 mL) gegeben. Die resultierende orange Lösung färbte sich über Nacht unter Rühren dunkelgrün und wurde weitere 6 d gerührt. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der feste Rückstand in THF (2 ml) gelöst. Anschließend wurde die Lösung eingengt und bei 5 °C konnten grüne Kristalle von **3Dipp** erhalten werden, die geeignet für die Einkristallstrukturanalyse waren. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge war die Reaktion zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig abgelaufen. Auch nach 3-wöchigem Rühren waren Signale der Edukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen und das Experiment wurde abgebrochen. $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = -0.32$ (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\{\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3\}$), 0.16 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\{\text{frei}\}$), 1.15 (d, 12 H, $\text{CH}_3\{\text{DippNNN(H)Dipp}\}$), 1.19 (d, 12 H, $\text{CH}_3\{\text{DippNH}_2\}$), 6.43 (10 H, $\text{CH}\{\text{Cp}_2\text{Ti}\}$).

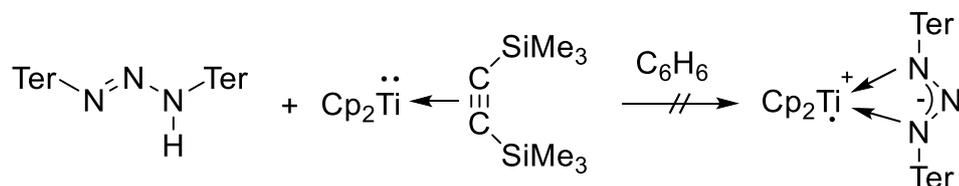


5.5.5 Reaktion von Mes*NNN(H)*m*Tol mit Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)



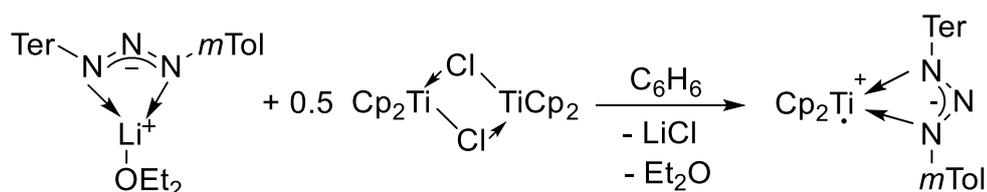
Zu einer gerührten Lösung von Mes*NNN(H)*m*Tol (0.330 g, 0.87 mmol) in Benzol (6 mL) wurde eine Lösung von Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (0.303 g, 0.87 mmol) in Benzol (5 mL) getropft. Die braune Lösung wurde 1 d bei RT und weiter 3 d bei 65 °C gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur Signale der Edukte. ¹H-NMR (25 °C, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.32 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.35 (s, 9H, *p*-^tBu), 1.38 (s, 9H, *o*-^tBu), 1.46 (s, 9H, *o*-^tBu), 2.03 (s, 3H, Tol-CH₃), 6.42 (s, 10H, Cp-CH), 6.64 (d, 1H, Tol-CH, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz), 6.73 (m, 1H, Tol-CH), 6,97 (t, 1H, Tol-CH, ³J(¹H-¹H) = 8 Hz) 7.42 (s, 1H, Tol-CH), 7.60 (s, 2H, Mes*-CH), 9.07 (s, 1H, NH).

5.5.6 Reaktion von TerNNN(H)Ter mit Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)



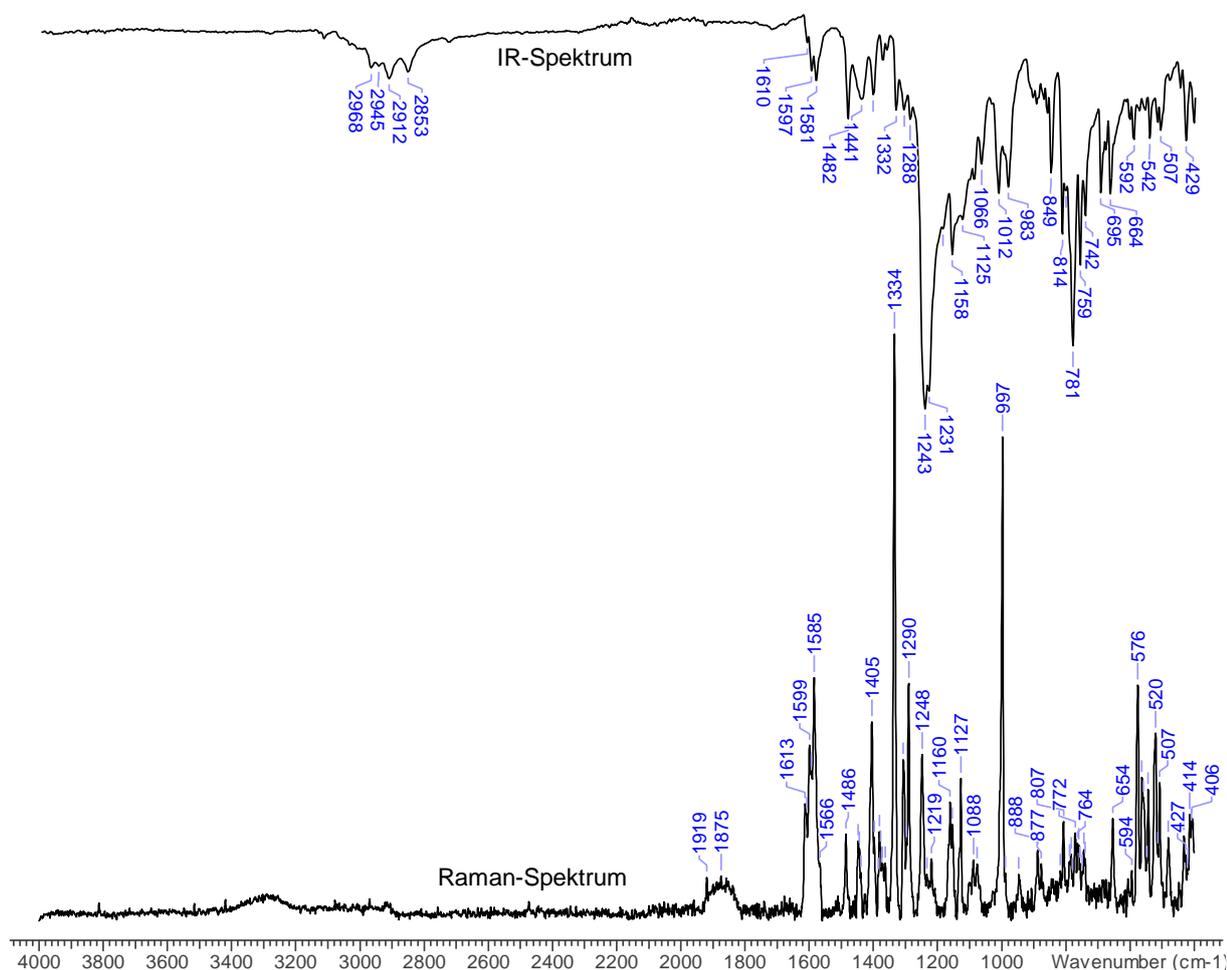
TerNNN(H)Ter (0.100 g, 0.15 mmol) und Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (0.052 g, 0.15 mmol) wurden zusammen eingewogen, in Benzol (7 mL) gelöst und für 2 d bei 60 °C gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur Signale der Edukte.

5.5.7 Synthese von Cp₂Ti[TerNNN*m*Tol] (3TerTol)

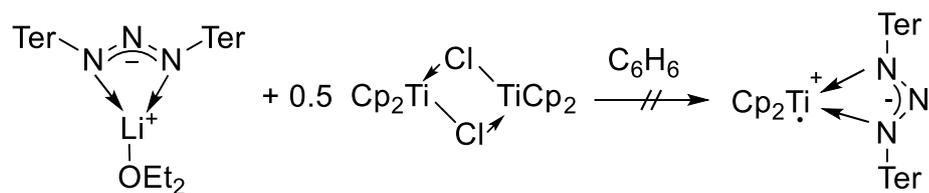


Zu einer Lösung von 2TerTol (0.200 g, 0.45 mmol) in Benzol (6 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (0.156 g, 0.45 mmol) in Benzol (6 mL) gegeben. Die dunkelgelbe Lösung wurde über Nacht gerührt und färbte sich dabei braun. Anschließend wurde

das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der feste Rückstand in THF (2 mL) gelöst. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei 5 °C bildeten sich gelbe, nadelförmige Kristalle von **3TerTol** (0.204 g, 0.33 mmol, 73 %). **Schmp.**: 166 °C. **EA** für C₄₁H₄₂N₃Ti gef. (ber.): C 78.60 (78.83), H 6.54 (6.78), N 6.38 (6.73). **IR** (ATR, 25 °C, 16 scans, cm⁻¹): 2968 (w), 2945 (w), 2912 (w), 2853 (w), 1597 (m), 1583 (w), 1481 (w), 1441 (w), 1404 (w), 1372 (w), 1332 (w), 1307, (w), 1243 (s), 1231 (s), 1185 (m), 1158 (s), 1125 (m), 1088 (m), 1066 (m), 1014 (m), 983 (m), 905 (w), 895 (w), 872 (w), 862 (w), 849 (m) 814 (m), 804 (m), 781 (s), 759 (s), 742 (m), 694 (m), 678 (m), 663 (m), 616 (w), 604 (w), 592 (m), 573 (w), 557 (w), 542 (m), 517 (w), 507 (m), 478 (w), 447 (w), 429 (m), 404 (w). **Raman** (784 nm, cm⁻¹): 995 (1), 1246 (2), 1288 (2), 1332 (10), 1403 (3), 1582 (2), 1597 (1). **MS** (CI, pos., m/z (%)): 624 (100) [Cp₂TiN₃Ter/*mTol*]⁺.

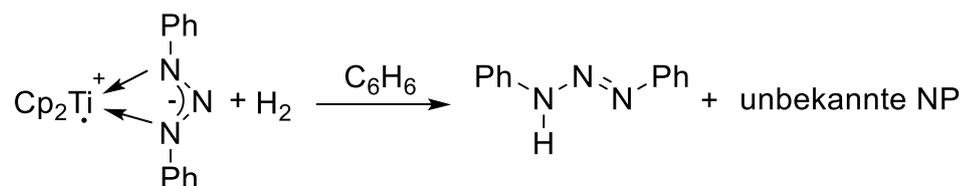


5.5.8 Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et₂O (**2Ter**) mit [Cp₂TiCl]₂



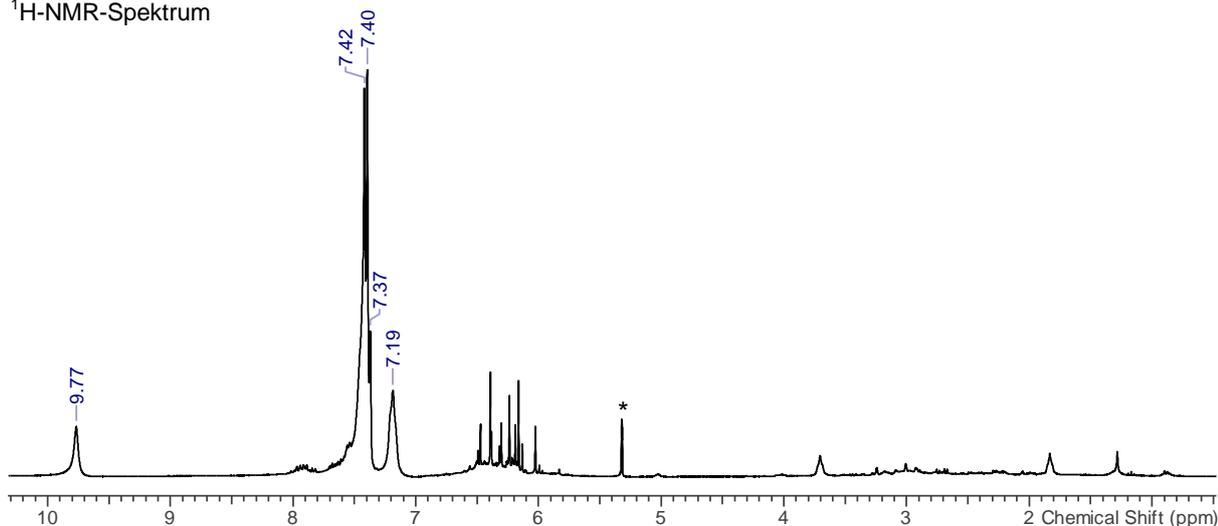
Zu einer Lösung von [Cp₂TiCl]₂ (0.053 g, 0.13 mmol) in THF (5 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O (0.187 g, 0.25 mmol) in THF (5 mL) getropft. Die grüne Lösung wurde 3 d bei RT gerührt und den ¹H-NMR-Spektren zufolge ohne das eine Reaktion ablief. Daraufhin wurde die Lösung 3 d für 65 °C gerührt und färbte sich dabei braun. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Signale für das Hydrolyseprodukt TerNNN(H)Ter.

5.5.9 Reaktion von Cp₂Ti[PhNNNPh] (**3Ph**) mit H₂

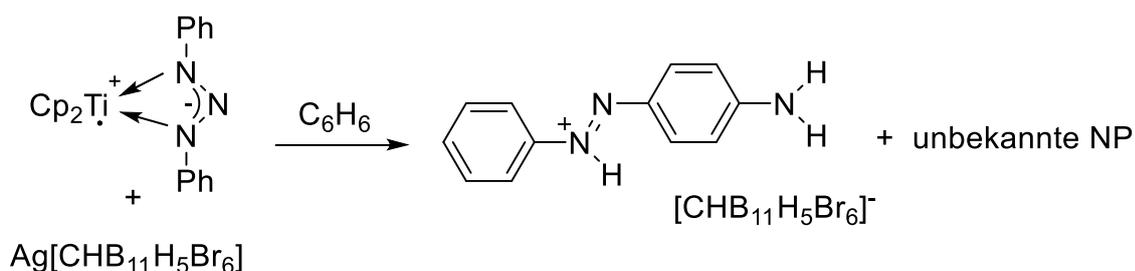


H₂-Gas wurde durch eine gerührte Lösung von Cp₂Ti[PhNNNPh] (0.100 g, 0.27 mmol) in Benzol (8 mL) geleitet. Die dunkelrote Lösung färbte sich heller und nach 3 h abrupt orange und farbloser Feststoff entstand. Im ¹H-NMR-Spektrum sind das Triazen PhNNN(H)Ph und eine Vielzahl von Signalen im typischen Bereich für Cp-Liganden zu beobachten. ¹H-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): δ = 5.80-6.71 (m, 3H, Cp-CH), 7.03-7.80 (m, 10H, Ph-C, 9.77 (s, 1H, NH).

¹H-NMR-Spektrum

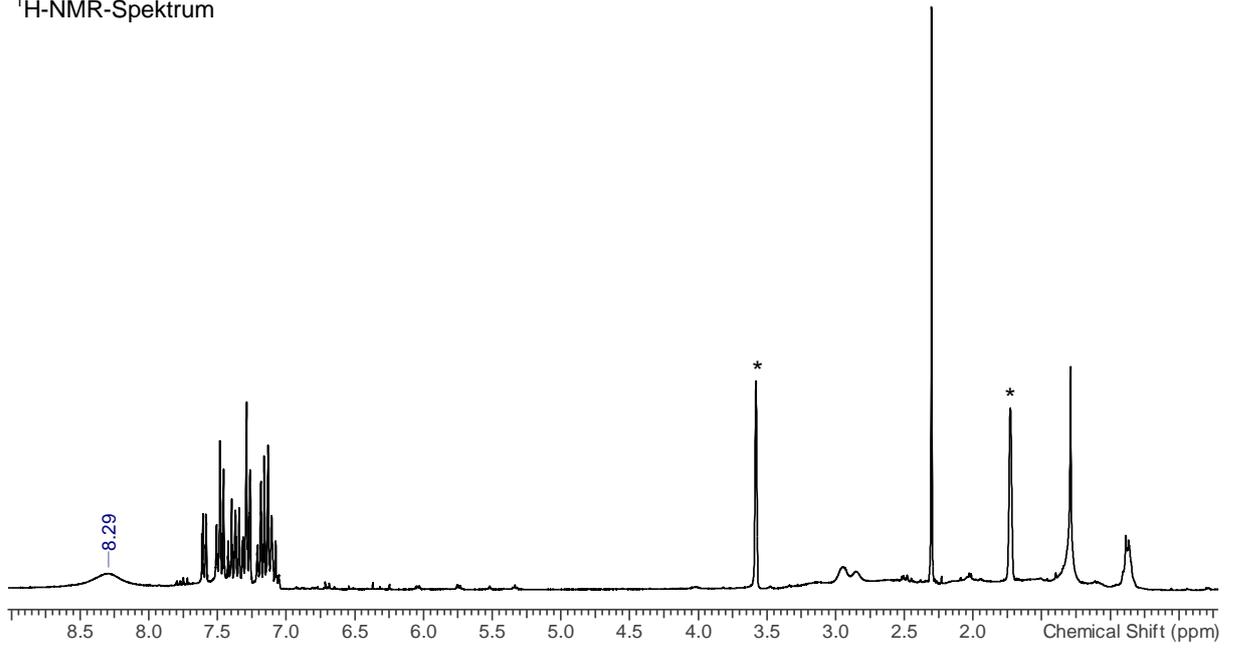


5.5.10 Synthese von [1-{NN(H)Ph}-4-NH₂(C₆H₄)] [CHB₁₁H₅Br₆] (**4**)

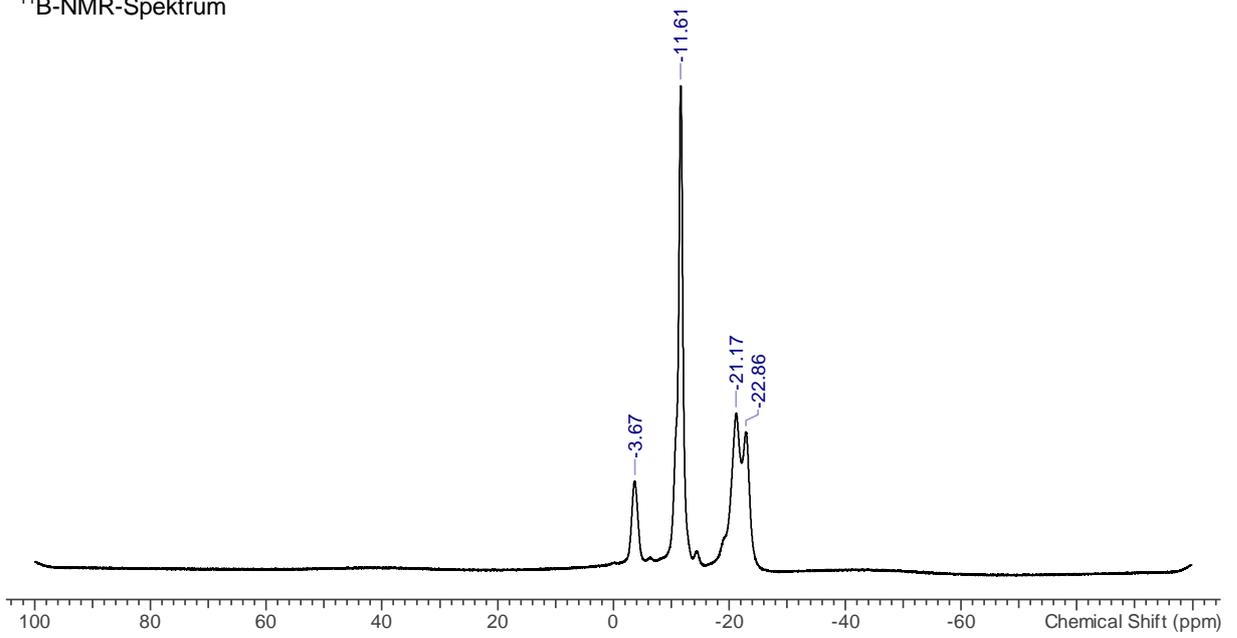


Eine Lösung von **3Ph** (0.103 g, 0.28 mmol) in Benzol (5 mL) wurde zu einer gerührten Lösung von $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$ (0.200 g, 0.28 mmol) in Benzol (10 mL) gegeben. Die Lösung färbte sich schlagartig dunkelrot und schwarzer Feststoff fiel an. Die Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt anschließend filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* wurde der rote Rückstand in Toluol (8 mL) gelöst. Die rotbraune Suspension wurde erneut filtriert, die Lösung eingengt und bei 5 °C konnten über Nacht Kristalle von **4** gewonnen werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. **¹H-NMR** (25 °C, THF-d₈, 300.13 MHz): $\delta = 0.63\text{-}3.43$ (m, *vb* [$\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6$]), 7.02-7.64 (m, 9H, CH), 8.29 (b, 3H, NH); **¹¹B-NMR** (25 °C, THF-d₈, 96.29 MHz): $\delta = -22.09$ (d, $B^{7-11}, {}^2J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 163$ Hz), -11.54 (b, B^{2-6}), -3.59 (b, B^1); **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, THF-d₈, 75.5 MHz): $\delta = 122.6$ (s, 2C, CH), 125.8 (s, 1C, CH), 127.5 (s, 1C, CH), 127.7 (s, 1C, CH), 128.7 (s, 2C, CH), 129.3 (s, 1C, CH), 129.4 (s, 2C, CH), 131.0 (s, 2C, CH).

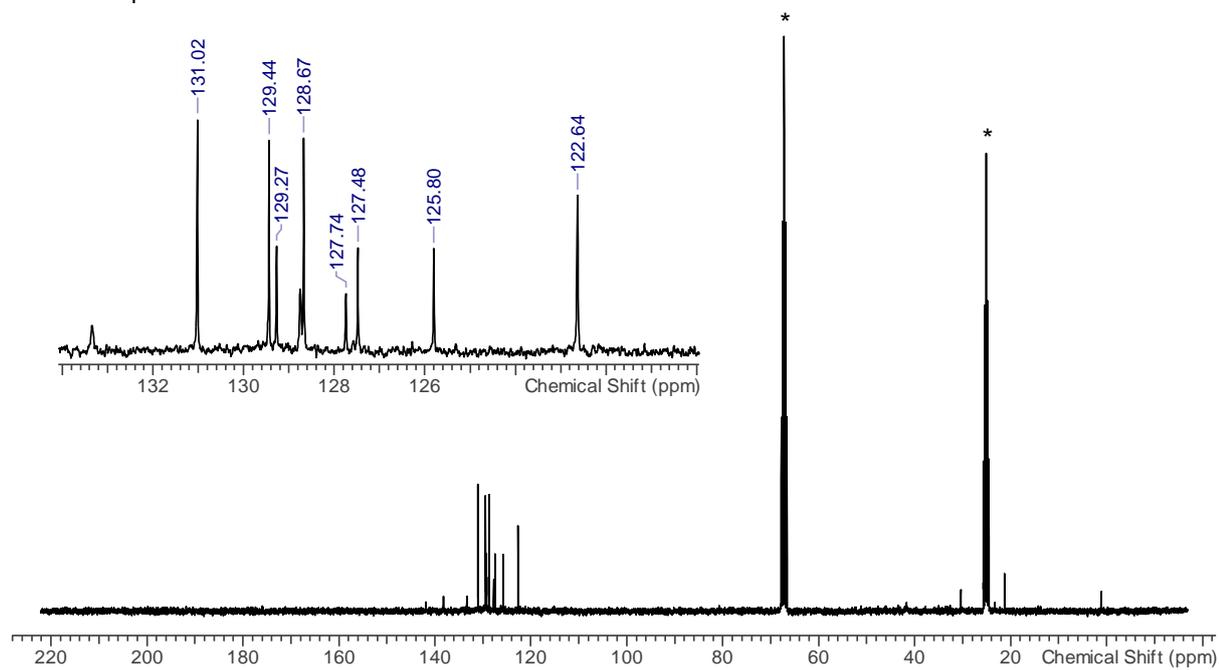
¹H-NMR-Spektrum



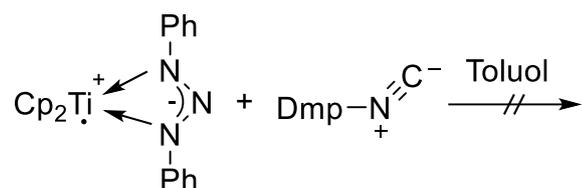
¹¹B-NMR-Spektrum



¹³C-NMR-Spektrum

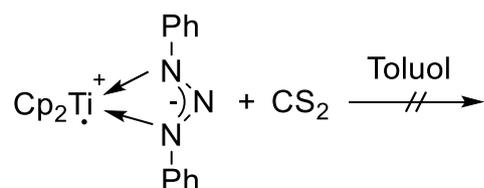


5.5.11 Reaktion von Cp₂Ti[PhNNNPh] (**3Ph**) mit DmpNC



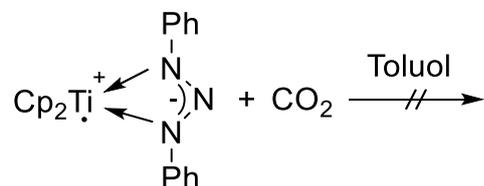
Zu einer Lösung von Cp₂Ti[PhNNNPh] (0.100 g, 0.27 mmol) in Toluol (5 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von DmpNC (0.035 g, 0.27 mmol) in Toluol (3 mL) getropft. Die rote Lösung wurde für zwei Tage bei RT gerührt und anschließend 10 h bei 60 °C. Durch Dampf-diffusion mit *n*-Pentan konnten Kristalle von **3Ph** erhalten und keine Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden.

5.5.12 Reaktion von Cp₂Ti[PhNNNPh] (**3Ph**) mit CS₂



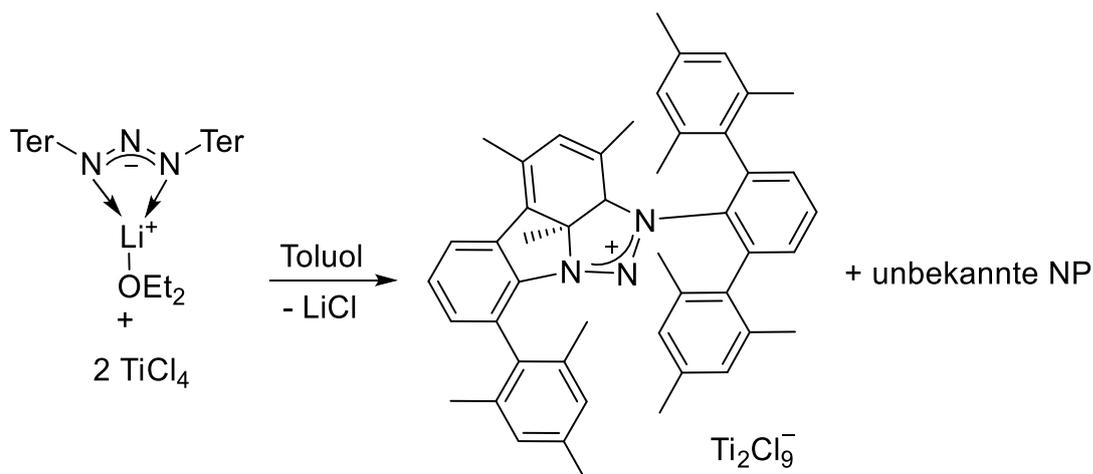
Zu einer Lösung von Cp₂Ti[PhNNNPh] (0.100 g, 0.27 mmol) in Toluol (5 mL) wurde unter Rühren ein Überschuss CS₂ (60 mg, 0.79 mmol, pur) gegeben. Die rote Lösung wurde für 12 h bei RT und dann 3 d für 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und die Raman-Untersuchungen zeigten nur **3Ph**.

5.5.13 Reaktion von Cp₂Ti[PhNNNPh] (**3Ph**) mit CO₂

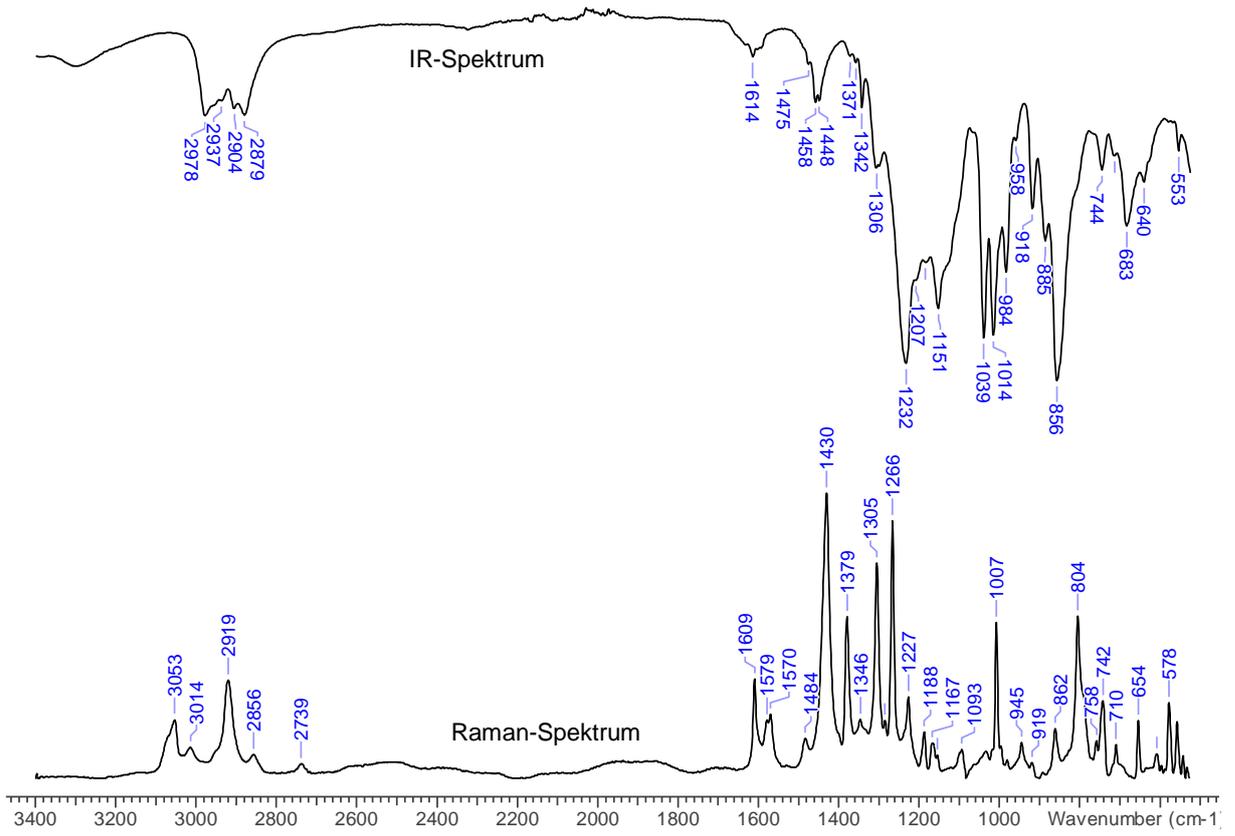


CO₂-Gas wurde 5 min durch eine gerührte Lösung von Cp₂Ti[PhNNNPh] (0.100 g, 0.27 mmol) in Toluol (8 mL) geleitet. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Raman-Untersuchungen zeigen nur **3Ph**.

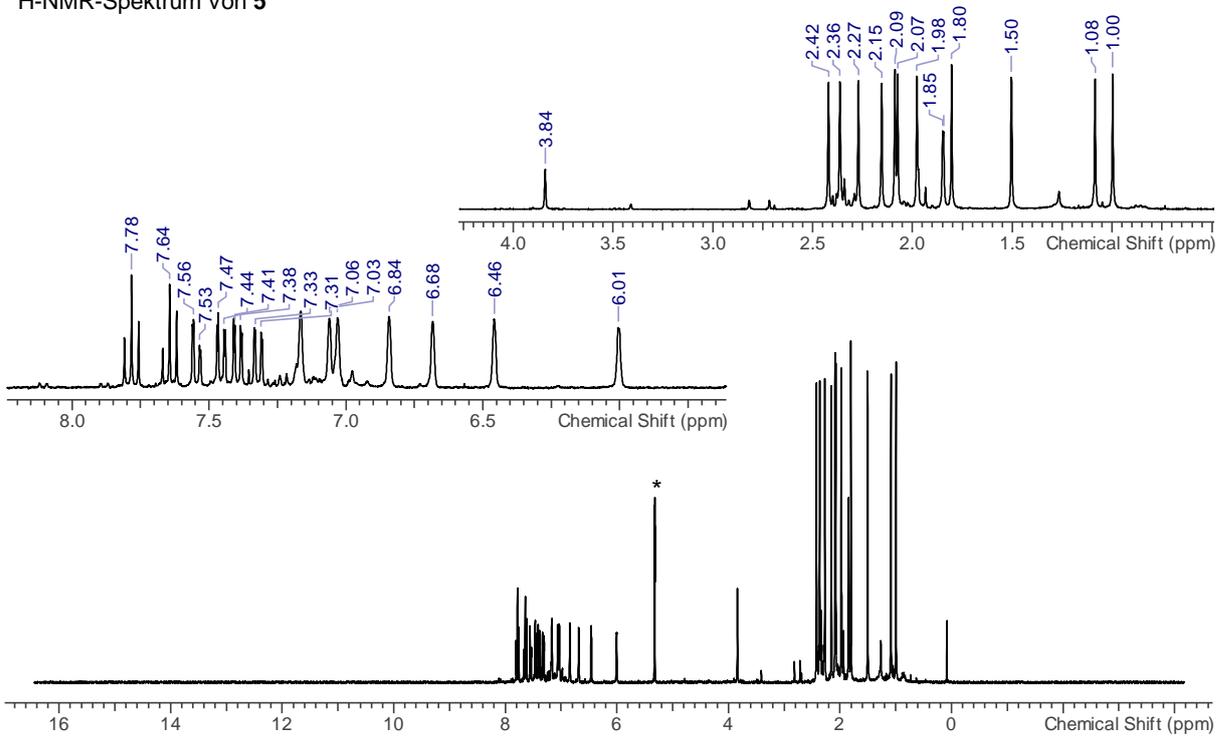
5.5.14 Synthese von [TkNNNTer]Ti₂Cl₉ (**5**)



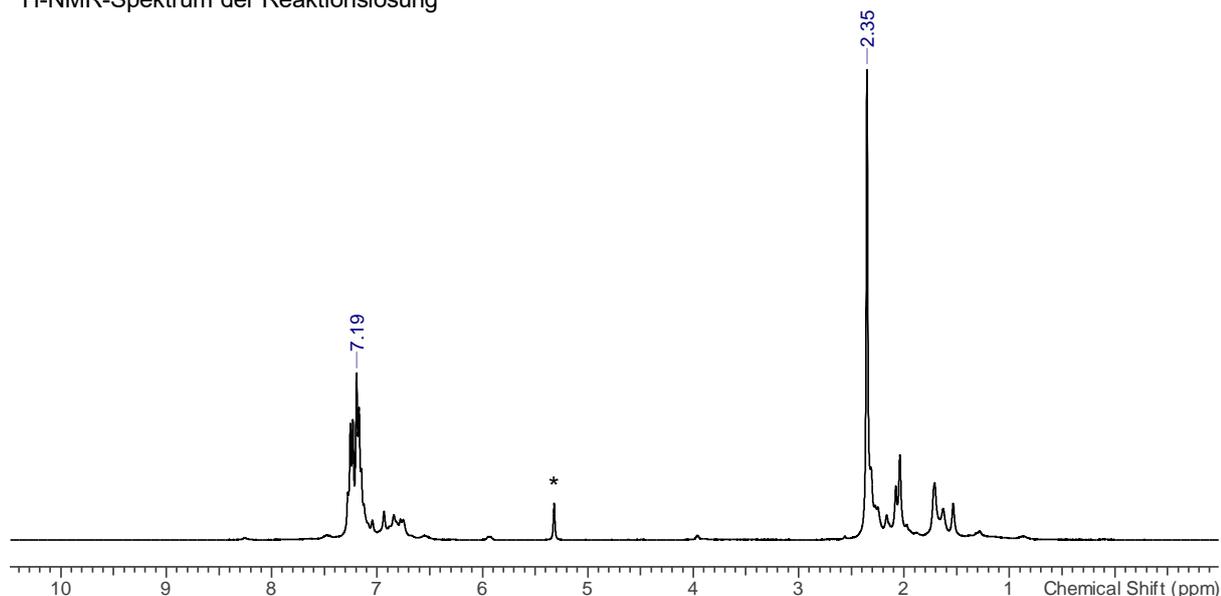
Zu einer Lösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O (0.310 g, 0.41 mmol) in Toluol (10 mL) wurde TiCl₄ (0.156 g, 0.82 mmol, pur) bei –80 °C gegeben. Es kam schlagartig zu einer dunkelroten Färbung der Lösung, die sich schnell unter Bildung von braunem Feststoff braun färbte. Nach langsamem Auftauen (4 h) auf RT wurde die Suspension filtriert, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der orange-braune Rückstand in PhF (5 mL) gelöst. Nach einer erneuten Filtration, wurde die Lösung eingeeengt (2 mL) und es konnten über Nacht vereinzelte orange Kristalle von **5** erhalten werden (72 mg, 0.07 mmol, 17 %). **IR** (ATR, 25 °C, 16 scans, cm⁻¹): 2978 (w), 2937 (w), 2904 (w), 2879 (m), 1614 (w), 1475 (w), 1458 (w), 1448 (w), 1371 (w), 1358 (w), 1342 (w), 1306 (m), 1232 (vs), 1207 (s), 1184 (s), 1151 (s), 1039 (s), 1014 (s), 984 (s), 959 (m), 918 (m), 885 (s), 856 (vs), 744 (m), 714 (m), 683 (m), 640 (m), 554 (m). **Raman** (632 nm, cm⁻¹): 3053 (3), 3014 (2), 2919 (4), 2856 (1), 2739 (1), 1609 (4), 1579 (3), 1570 (3), 1484 (2), 1430 (10), 1379 (6), 1346 (3), 1305 (8), 1266 (9), 1227 (3), 1188 (2), 1167 (2), 1093 (2), 1007 (6), 945 (2), 919 (1), 862 (2), 804 (6), 758 (2), 742 (3), 710 (2), 654 (3), 578 (3). **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz, **5**): δ = 1.00 (s, 3H, CH₃), 1.09 (s, 3H, CH₃), 1.52 (s, 3H, CH₃), 1.80 (s, 3H, CH₃), 1.85 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 3.84 (s, 1H, N-CH), 6.01 (m, 1H, CH), 6.46 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 6.68 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 6.84 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 7.03 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 7.06 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 7.16 (s, 1H, *m*CH(Mes)), 7.32 (dd, 1H, *m*CH(C₆H₃)), 7.39 (dd, 1H, *m*CH(C₆H₃)), 7.46 (dd, 1H, *m*CH(C₆H₃)), 7.54 (dd, 1H, *m*CH(C₆H₃)), 7.64 (t, 1H, *p*CH), 7.78 (t, 1H, *p*CH); **MS** (CI, pos., Isobutan) m/z (%): 313 (93) [Ter]⁺, 328 (100) [TerNH]⁺.



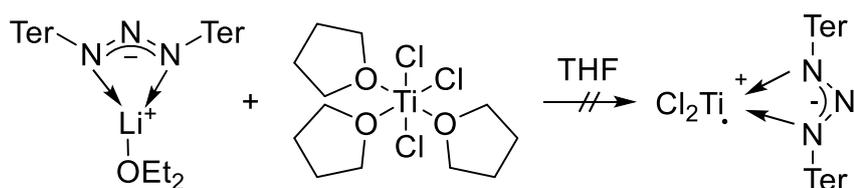
¹H-NMR-Spektrum von 5



¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung

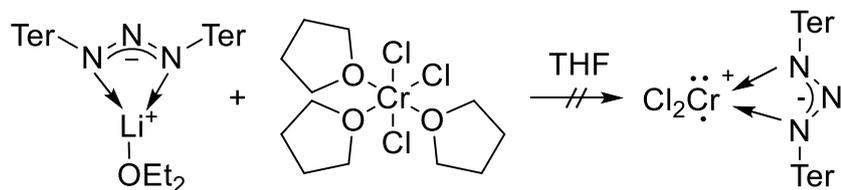


5.5.15 Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et₂O mit TiCl₃·3THF



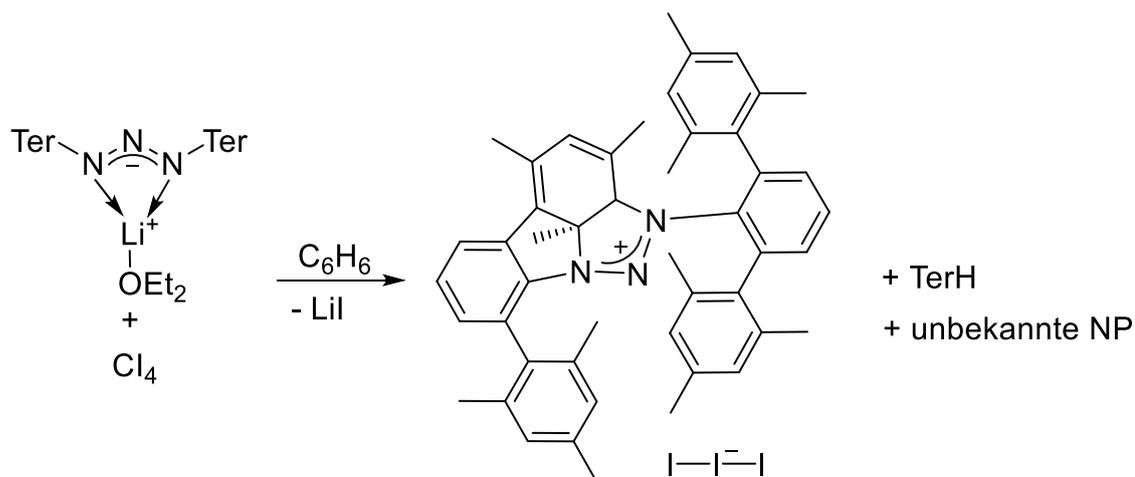
Zu einer Lösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O (0.111 g, 0.15 mmol) in THF (6 mL) wurde eine Lösung von TiCl₃·3THF (0.056 g, 0.15 mmol) in THF (6 mL) getropft. Die grüne Lösung wurde für 4 h bei RT und weitere 14 h bei 60 °C gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur Signale der Edukte.

5.5.16 Reaktion von Li[TerNNNTer]·Et₂O mit CrCl₃·3THF



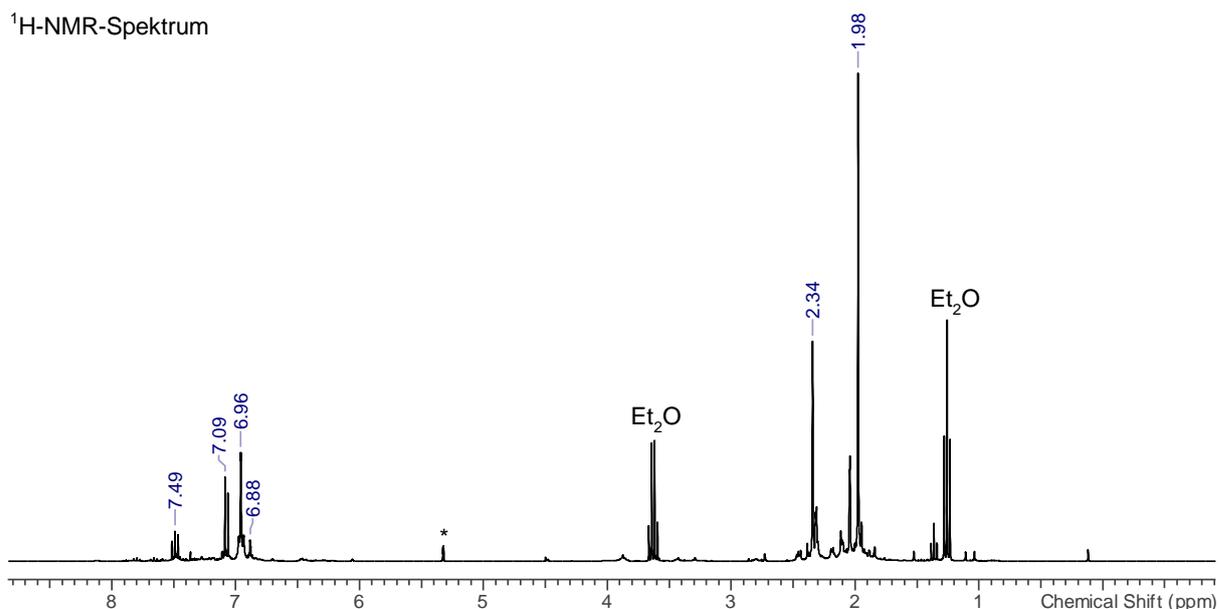
Zu einer Lösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O (0.200 g, 0.26 mmol) in THF (10 mL) wurde eine Lösung von CrCl₃·3THF (0.100 g, 0.26 mmol) in THF (3 mL) getropft. Die braune Lösung wird für 48 h bei RT gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur Signale der Edukte.

5.5.17 Synthese von [TkNNNTer]I₃ (**6**)

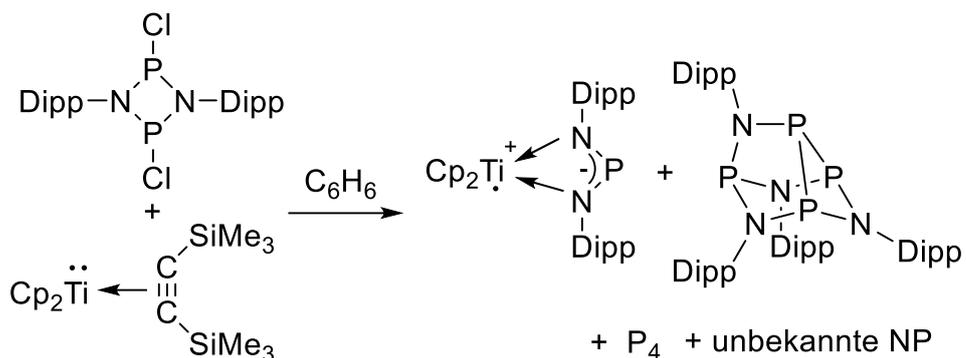


Zu einer Lösung von Li[TerNNNTer]·Et₂O (0.205 g, 0.27 mmol) in Benzol (6 mL) wurde eine Lösung von Cl₄ (0.170 g, 0.32 mmol) in Benzol (10 mL) getropft. Es kam schlagartig zu einer roten Färbung der Lösung, die für 2 h gerührt wurde. Dabei bildete sich farbloser Feststoff, der durch Filtration entfernt wurde. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei RT konnten über Nacht einzelne violette Kristalle von **6** erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte TerH als Hauptspezies identifiziert werden. **¹H-NMR** (25 °C, CD₂Cl₂, 300.13 MHz): 1.98 (s, 12H, *o*CH₃), 2.34 (s, 6H, *p*CH₃), 6.88 (m, 1H, *i*CH), 6.96 (m, 4H, Mes-*m*CH), 7.09 (m, 2H, Ph-*m*CH), 7.49 (m, 1H, Ph-*p*CH).

¹H-NMR-Spektrum

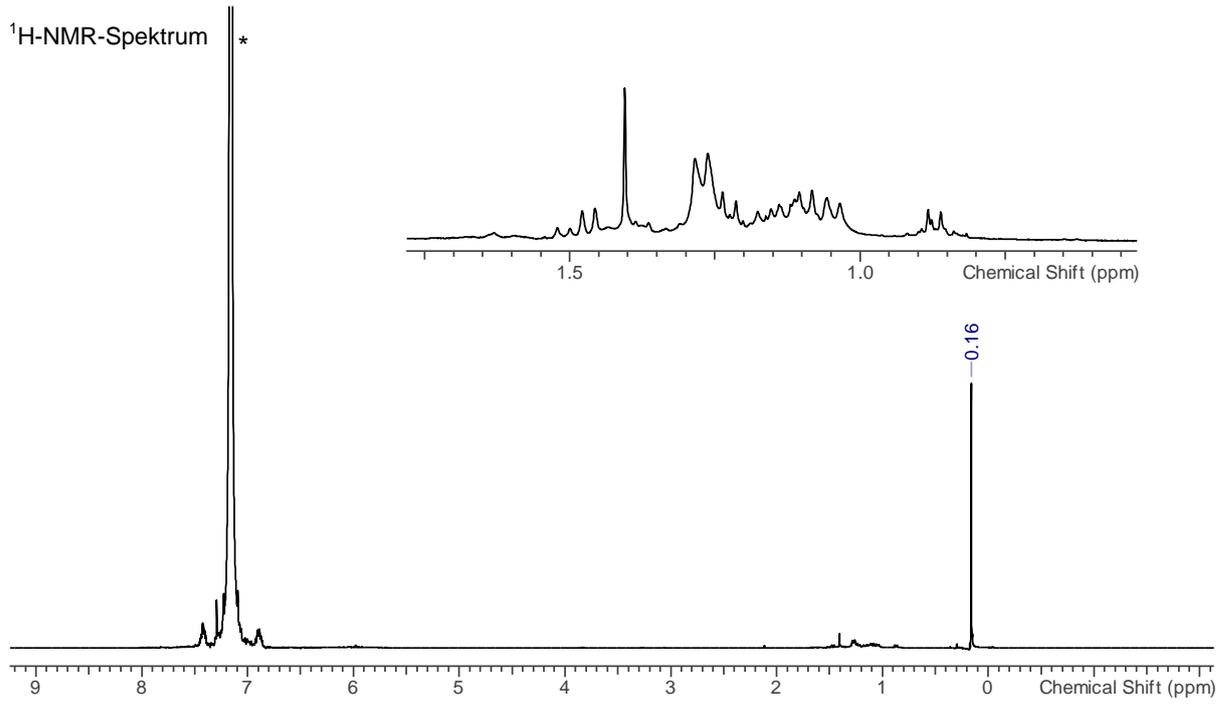


5.5.18 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$

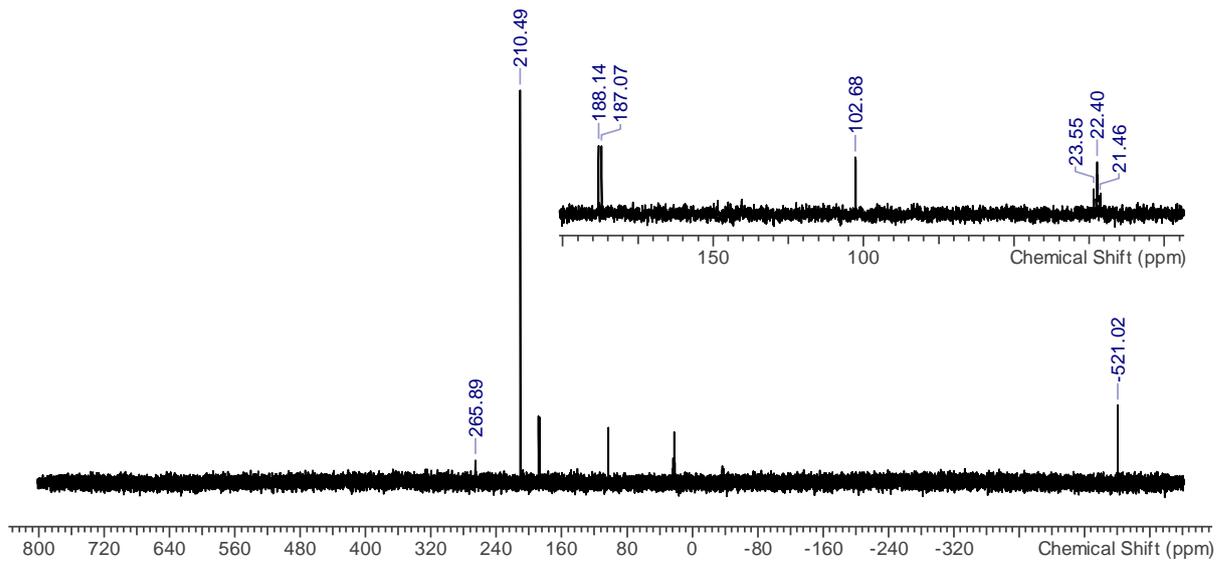


Zu einer Lösung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ (0.200 g, 0.41 mmol) in Benzol (6 mL) wurde eine Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.144 mg, 0.41 mmol) in Benzol (6 mL) getropft. Die braune Lösung färbte sich unter Rühren in 3 h dunkelrot und schwarzer Feststoff bildete sich, der durch Filtration abgetrennt wurde. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und durch Dampfdiffusion mit *n*-Hexan konnten einzelne Kristalle von $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{DippNPNDipp}]$ (**H**) erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.16$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$ (frei)), 0.75-1.55 (24 H, $\text{CH}_3\text{-iPr}$), 5.98 (s, $\text{CH-Cp}_2\text{TiCl}_2$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -521.0$ (s, P_4), 22.4 (dt, 1P, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 130$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 15$ Hz, PPP), 102.7 (m, 1P, PN_3), 187.6 (d, 2P, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 130$ Hz, PPP), 210.5 (s, 2P, $[\text{ClP}(\mu\text{-NDipp})]_2$), 265.9 (s, 1P, $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$).

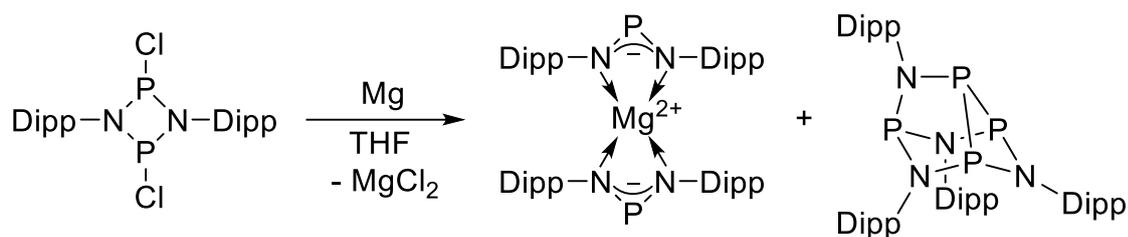
¹H-NMR-Spektrum *



³¹P-NMR-Spektrum

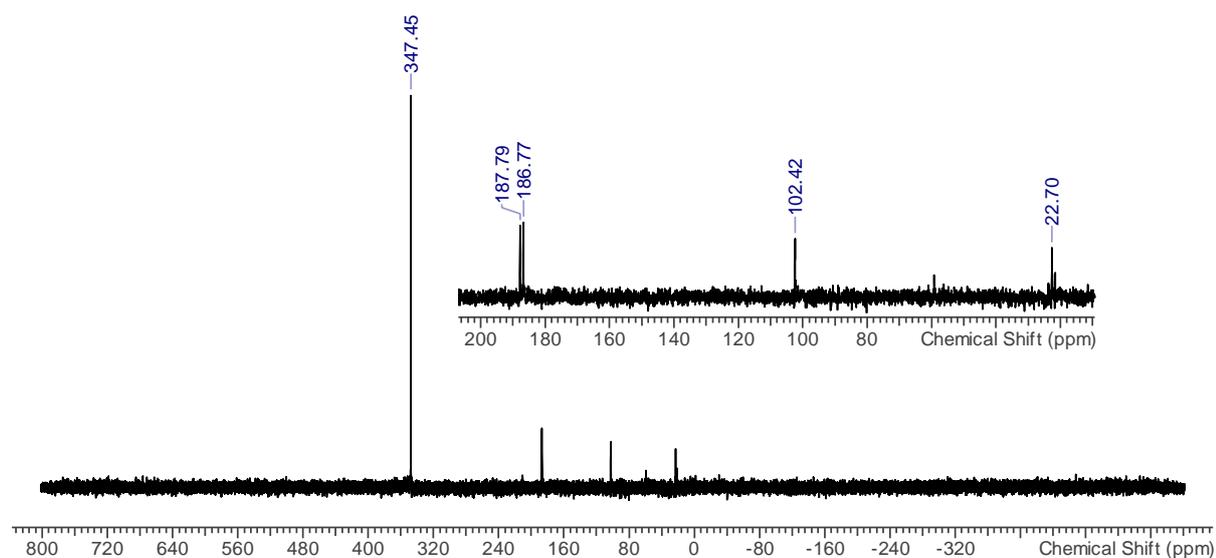


5.5.19 Synthese von $\text{Mg}[\text{DippNPNDipp}]_2$ (**7**)

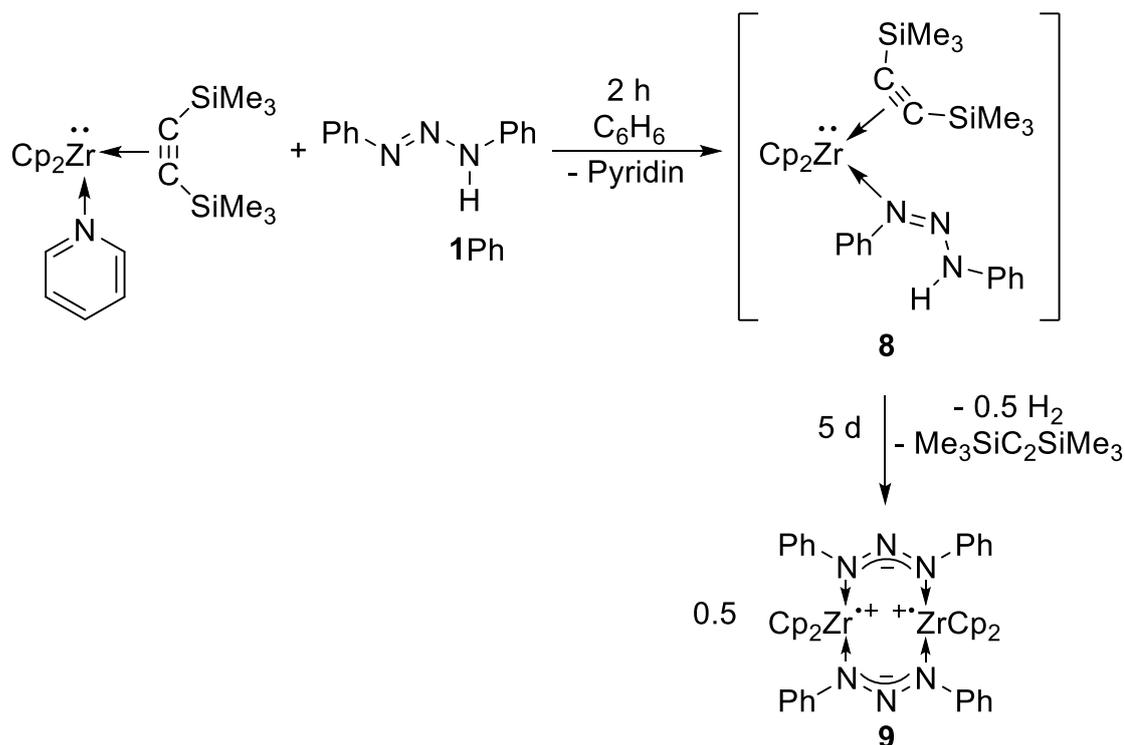


$[\text{CIP}(\mu\text{-NDipp})]_2$ (0.325 g, 0.67 mmol) wurde mit einem Überschuss Mg (0.600 g, 24.69 mmol) fest zusammengegeben und in THF (10 mL) bei RT gerührt. Nach 14 h sind die Edukte vollständig abreagiert und die braune Suspension wurde filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* konnten gelbe Kristalle von **7** mittels Dampfdiffusion von *n*-Hexan auf eine Et_2O -Lösung gewonnen werden (0.134 g, 0.17 mmol, 25 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 22.7$ (dt, 1P, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 130$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 15$ Hz, PPP), 102.4 (m, 1P, PN_3), 187.3 (d, 2P, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}) = 130$ Hz, PPP), 347.5 (s, 2P, $\text{Mg}[\text{P}(\mu\text{-NDipp})_2]_2$).

^{31}P -NMR-Spektrum

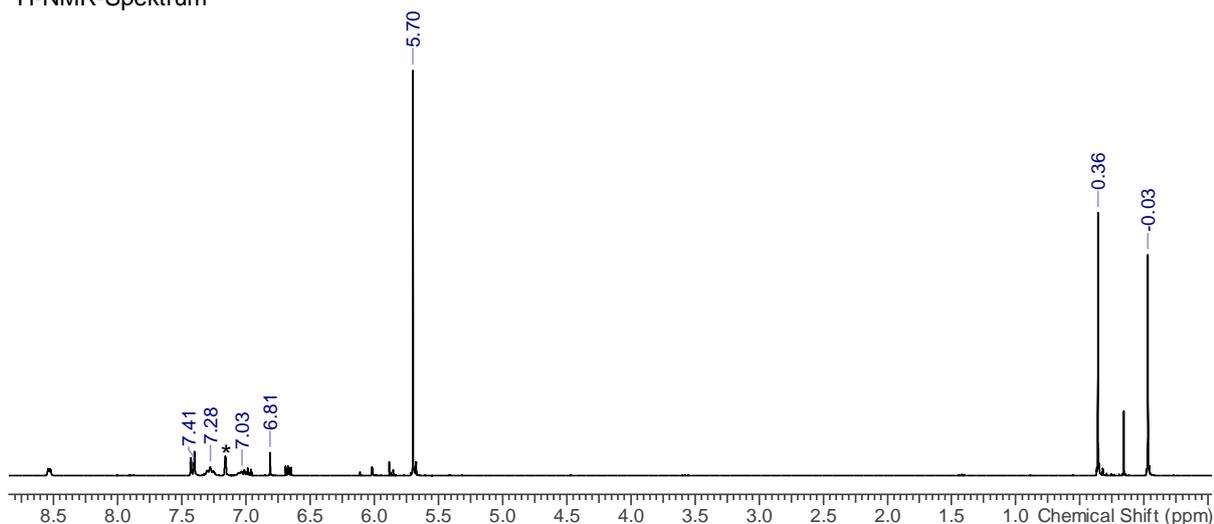


5.5.20 Synthese von $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2\{-\mu\text{-PhNNNPh-}\}_2]$ (**9**)

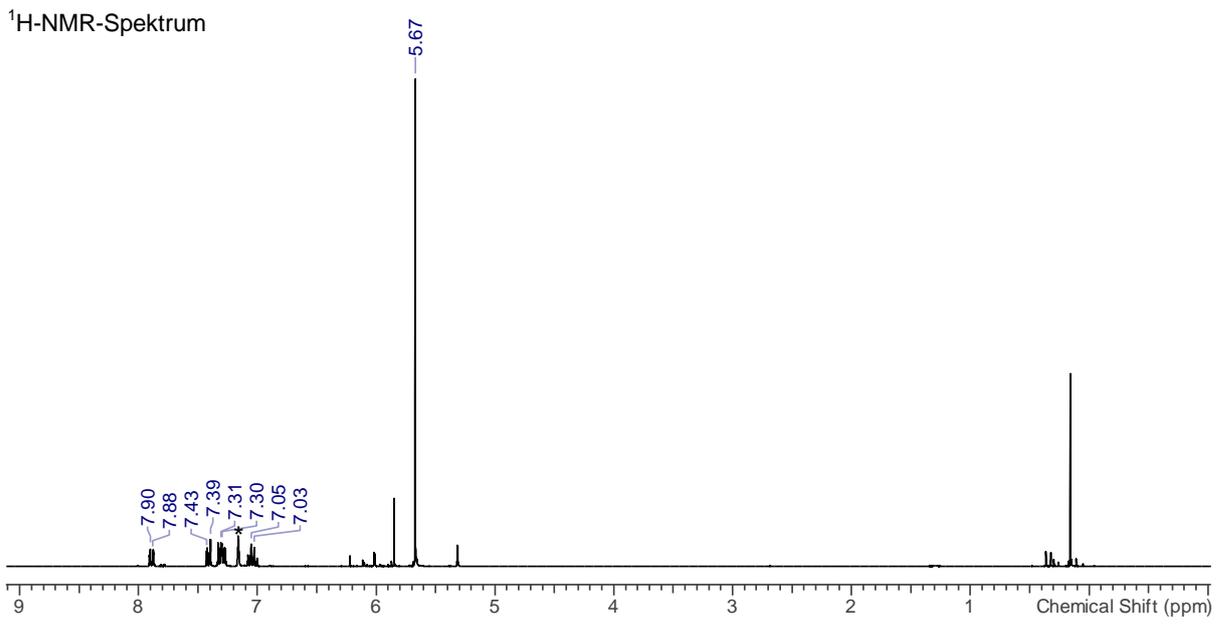
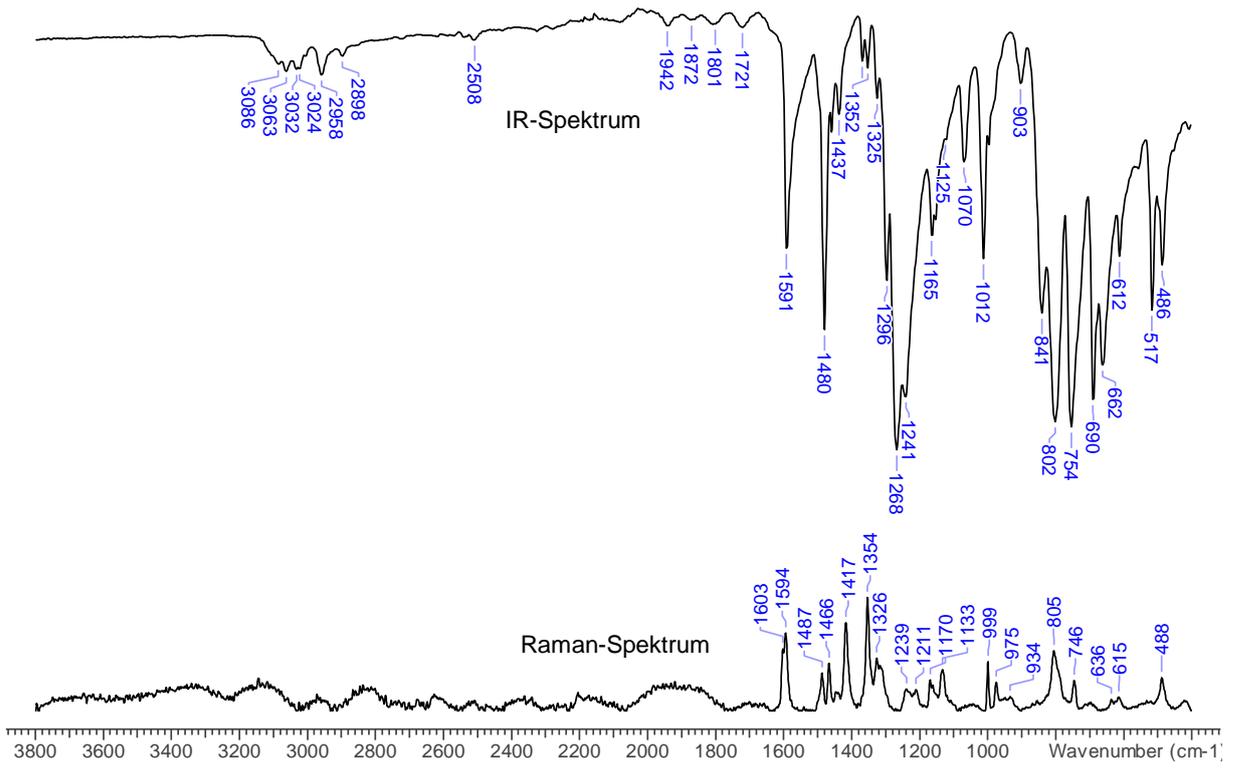


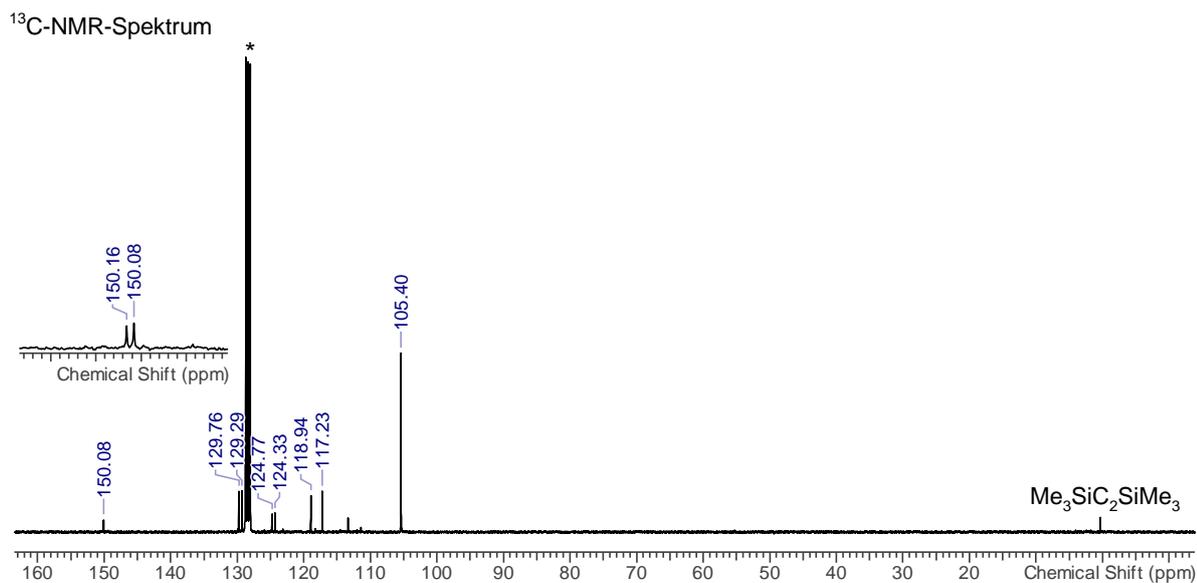
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.333 g, 0.71 mmol) und **1Ph** (0.141 g, 0.71 mmol) wurden zusammen in Benzol (12 mL) gelöst und für 5 Tage bei RT gerührt. Nach zwei Stunden konnte das Zwischenprodukt **8** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bereits neben dem Produkt **9** beobachtet werden. Es war nicht möglich Kristalle von **9** aus der Lösung zu isolieren. Sowohl durch Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* als auch durch Dampfdiffusion mit *n*-Pentan auf Benzol konnten keine Kristalle isoliert und nur amorpher gelber Feststoff gewonnen werden, an dem die analytischen Untersuchungen durchgeführt wurden. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{PhNNN(H)Ph})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$: $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = -0.03$ (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.36 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 5.70 (s, 10H, Cp-CH), 6.81 (s, 1H, NH), 7.03 (m, CH), 7.28 (m, CH), 7.41 (m, CH).

¹H-NMR-Spektrum

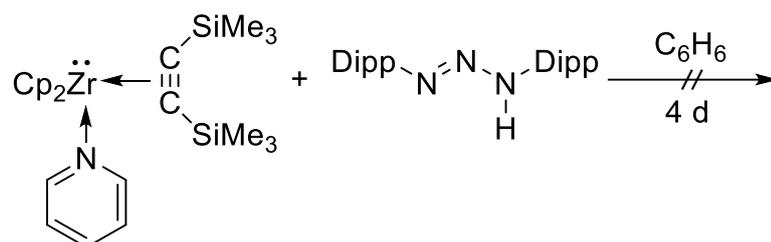


$[(Cp_2Zr)_2\{\mu\text{-PhNNNPh}\}_2]$: **IR** (ATR, 25 °C, 16 scans, cm^{-1}): 486 (m), 517 (s), 557 (m), 612 (m), 662 (s), 690 (s), 754 (vs), 802 (vs), 841 (s), 903 (w), 1012 (m), 1070 (m), 1154 (m), 1165 (m), 1241 (s), 1268 (vs), 1296 (s), 1325 (w), 1352 (w), 1369 (w), 1437 (w), 1447 (w), 1463 (w), 1480 (s), 1591 (m), 2898 (w), 2958 (w), 3063 (w); **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 489.06 (3), 743.15 (3), 806.43 (6), 975.82 (3), 999.18 (5), 1132.55 (4), 1169.55 (4), 1242.56 (3), 1310.71 (4), 1318.50 (4), 1326.29 (5), 1353.54 (10), 1416.82 (8), 1467.45 (5), 1486.92 (4), 1594.98 (7), 1602.76 (6); **¹H-NMR** (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 5.67$ (s, 10H, Cp-CH), 7.04 (m, 2H, CH), 7.31 (m, 4H, CH), 7.41 (m, 2H, CH), 7.89 (m, 2H, CH); **¹³C{¹H}-NMR** (25 °C, C_6D_6 , 62.90 MHz): $\delta = 105.4$ (s, Cp), 117.2 (s, CH), 118.9 (s, CH), 124.3 (s, CH), 124.8 (s, CH), 129.8 (s, CH), 150.1 (s, CH), 150.2 (s, CH); **MS** (APCI, pos., m/z (%)): 416 (100) $[Cp_2ZrPhNNNPh]^+$.



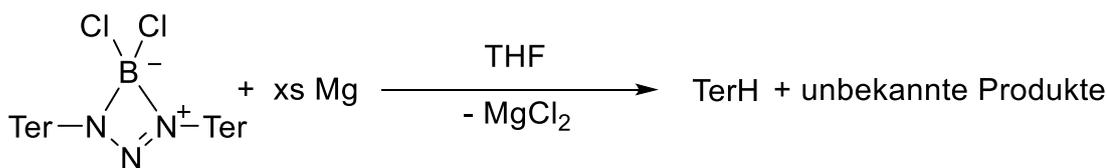


5.5.21 Reaktion von DippNNN(H)Dipp (1Dipp) mit Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)

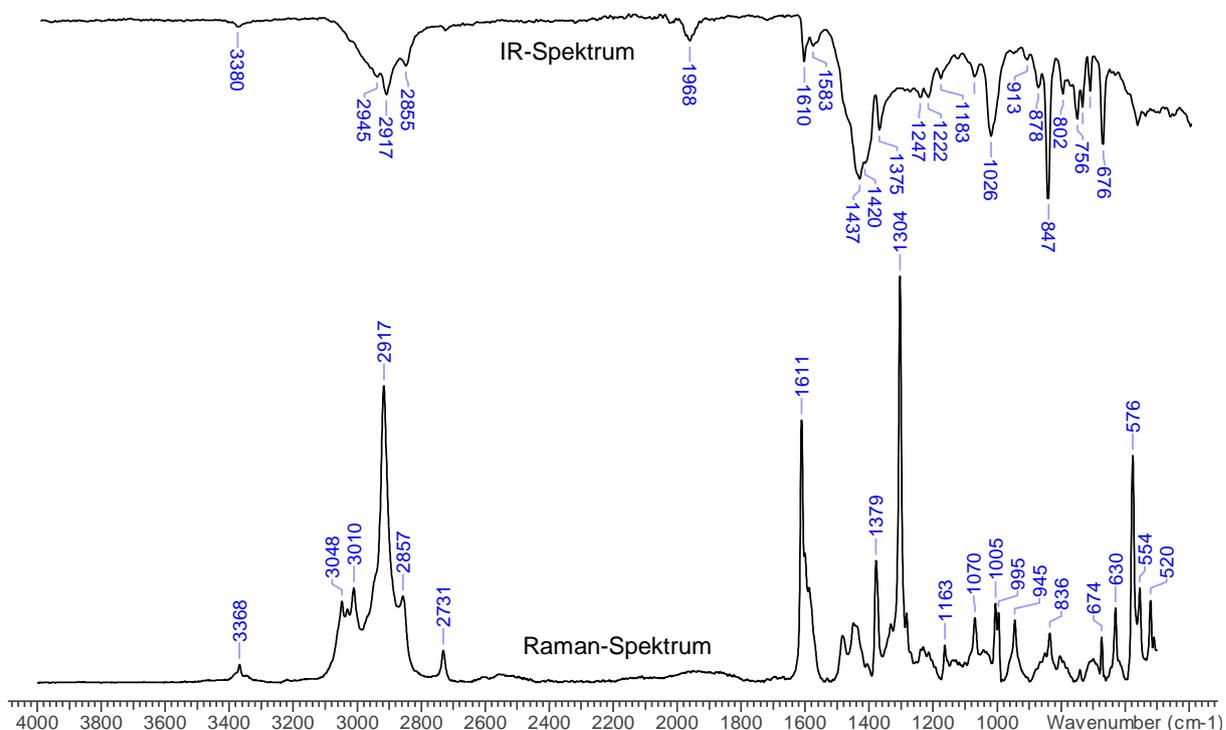


Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (0.200 g, 0.42 mmol) und DippNNN(H)Dipp (0.100 g, 0.51 mmol) wurden zusammen in Benzol (12 mL) gelöst und für 4 d bei RT gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur Signale der Edukte.

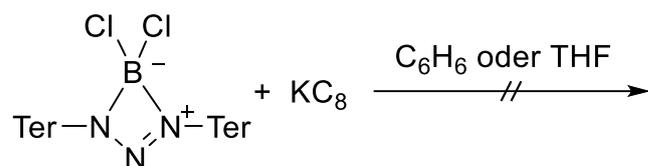
5.5.22 Reaktion von $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit Mg



Zu $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.180 mg, 0.24 mmol) und einem Überschuss Mg (0.100 g, 4.12 mmol) wurde THF (8 mL) gegeben und die Suspension für 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der dann rotbraunen Suspension wurde *in vacuo* entfernt. Der braune Rückstand wurde in C_6D_6 gelöst und filtriert. Nach Einengen der Lösung bildete sich farbloser amorpher Feststoff. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten nur Signale von TerH gefunden werden, im ^{11}B -NMR-Experiment wurden keine Signale detektiert. **IR** (ATR, 25°C , 16 scans, cm^{-1}): 569 (s), 676 (s), 717 (m), 740 (m), 756 (m), 802 (m), 847 (vs), 878 (m), 913 (w), 956 (w), 1078 (m), 1130 (w), 1183 (m), 1222 (m), 1247 (m), 1375 (s), 1420 (s), 1437 (s), 1583 (w), 1610 (w), 1968 (w), 2855 (w), 2917 (m), 2945 (m), 3380 (vw); **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 520 (3), 554 (3), 576 (6), 631 (2), 674 (2), 835 (1), 945 (2), 994 (2), 1005 (2), 1069 (2), 1163 (1), 1283 (2), 1304 (10), 1379 (3), 1450 (2), 1482 (1), 1611 (7), 2732 (1), 2857 (2), 2917 (7), 3009 (2), 3030 (2), 3048 (2), 3368 (1); **MS** (CI, pos., m/z (%)): 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 683 (14).

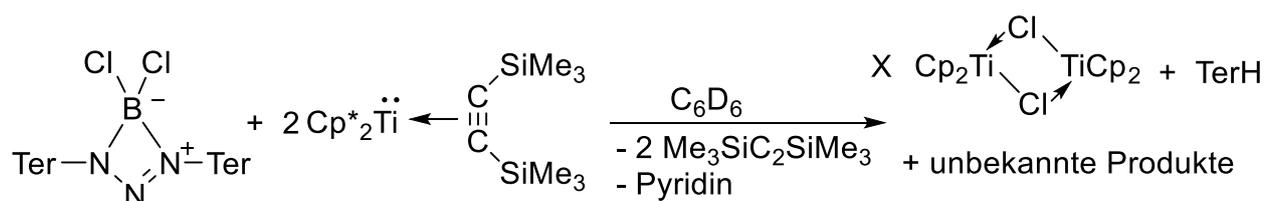


5.5.23 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (**10B**) mit KC_8

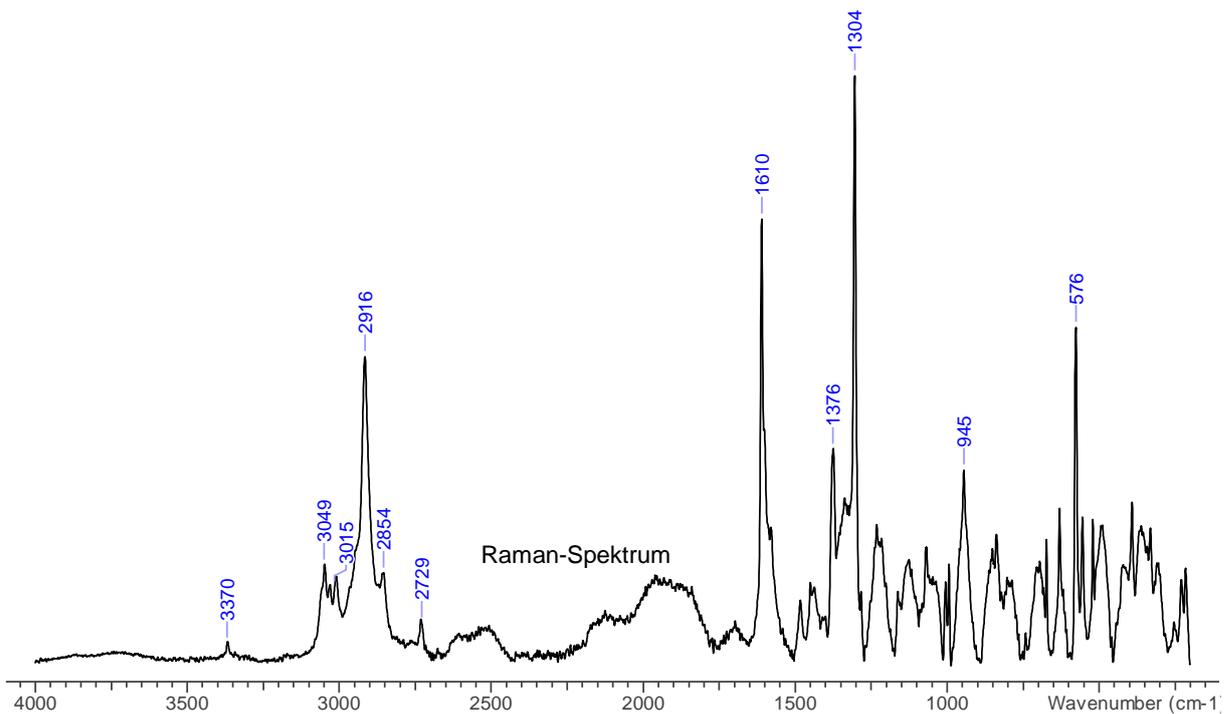


Eine Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (0.285 g, 0.38 mmol) in Benzol (10 mL) wurde zu KC_8 (0.056 g, 0.41 mmol) in Benzol (5 mL) getropft und für 22 h gerührt. In den ^1H -, und ^{11}B -NMR-Spektren konnten ausschließlich Edukt-Signale gefunden werden. Daraufhin wurde die Suspension *in vacuo* getrocknet und in THF (10 mL) erneut gelöst. Nach weiteren 26 h konnte kein Umsatz der Edukte beobachtet werden.

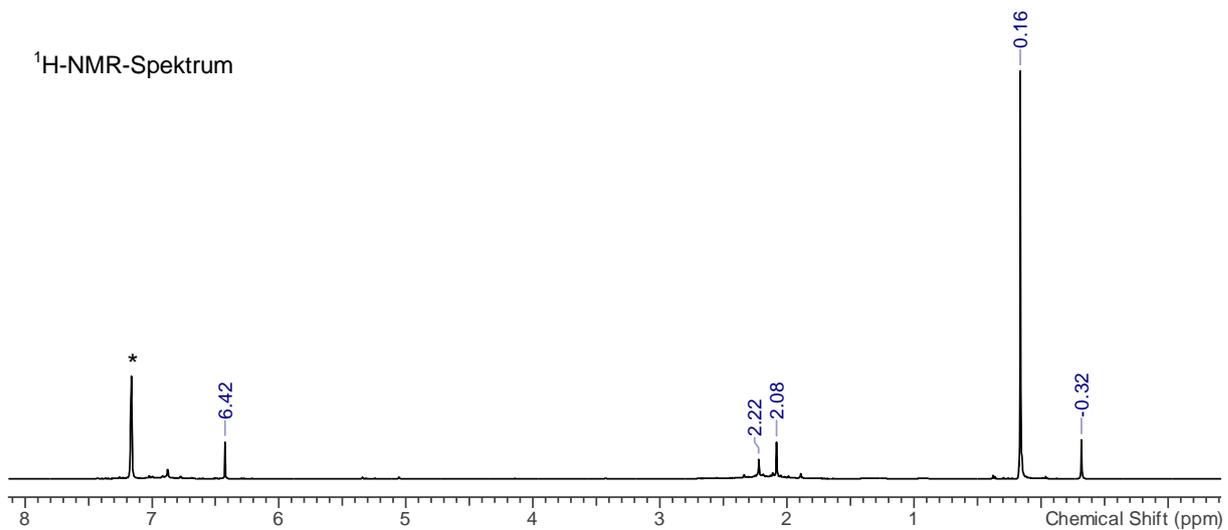
5.5.24 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (**10B**) mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$



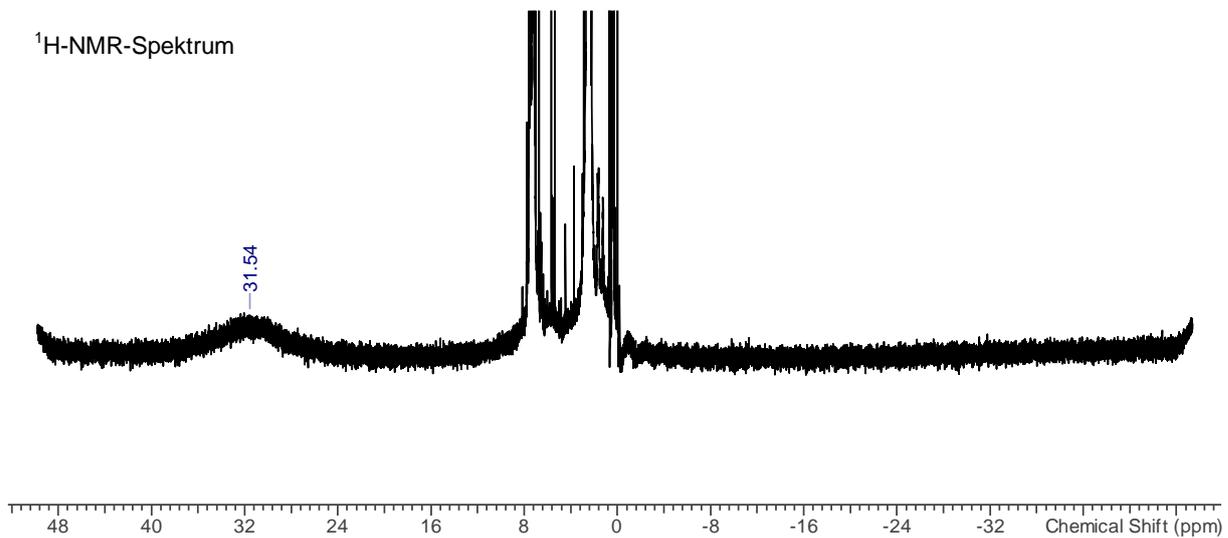
Zu einer Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (0.150 g, 0.20 mmol) in Benzol (6 mL) wurde eine Lösung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.140 g, 0.40 mmol) in Benzol (6 mL) getropft und für 2 d gerührt. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte die Bildung von $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$, $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ und TerH aufgeklärt werden. **Raman** (632 nm, cm^{-1} , getrocknetes Produktgemisch): 576 (6), 945 (3), 1304 (10), 1376 (4), 1610 (8), 2729 (1), 2854 (2), 2916 (5), 3015 (1), 3049 (2), 3370 (1); **^1H -NMR** (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.16$ (s, 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (s, 12H, $\text{TerH-}o\text{CH}_3$), 2.22 (s, 6H, $\text{TerH-}p\text{CH}_3$), 31.5 (broad, $\text{CH-}[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$).



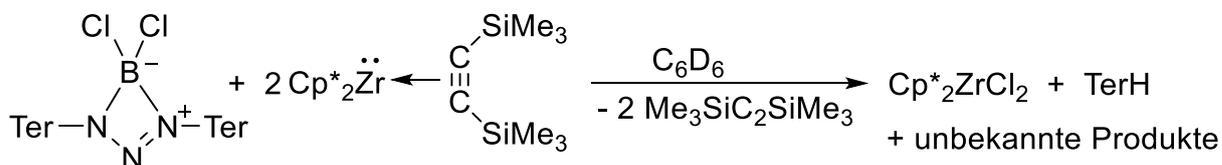
¹H-NMR-Spektrum



¹H-NMR-Spektrum

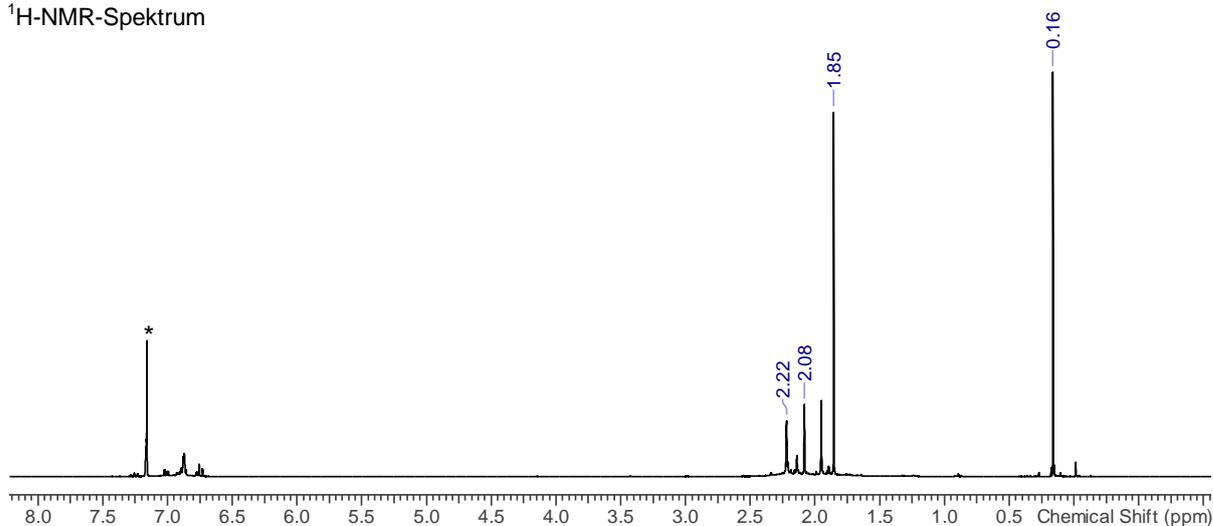


5.5.26 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$

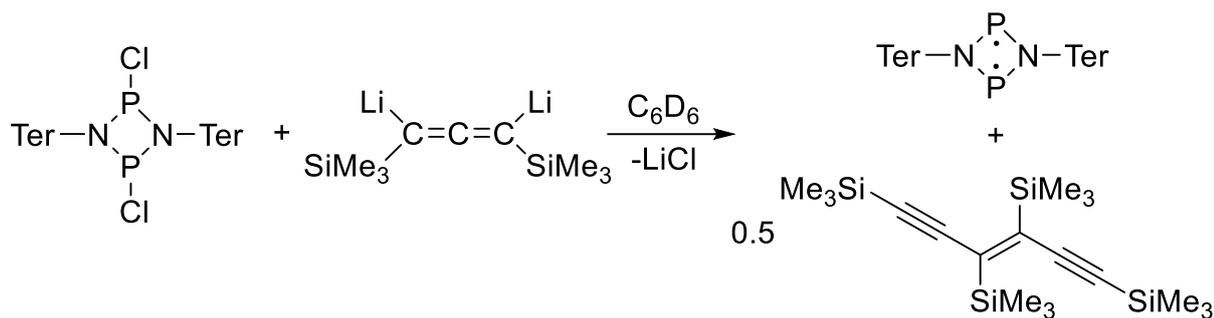


Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.010 mg, 0.01 mmol) und $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.007 g, 0.02 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Edukte waren nach 20 d bei 55 °C den NMR-Spektren zufolge vollständig umgesetzt. Die Lösung färbte sich gelb und farbloser Feststoff entstand. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnten ein Äquivalent $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$, ein Äquivalent TerH und zwei Äquivalente freies $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3$ als Produkte identifiziert werden. Im ^{11}B -NMR-Experiment konnten keine Signale gefunden werden. **^1H -NMR** (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.16$ (s, 36H, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.85 (s, 30H, $\text{CH}_3\text{-Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$), 2.08 (s, 12H, TerH-*o*CH₃), 2.22 (s, 6H, TerH-*p*CH₃).

^1H -NMR-Spektrum

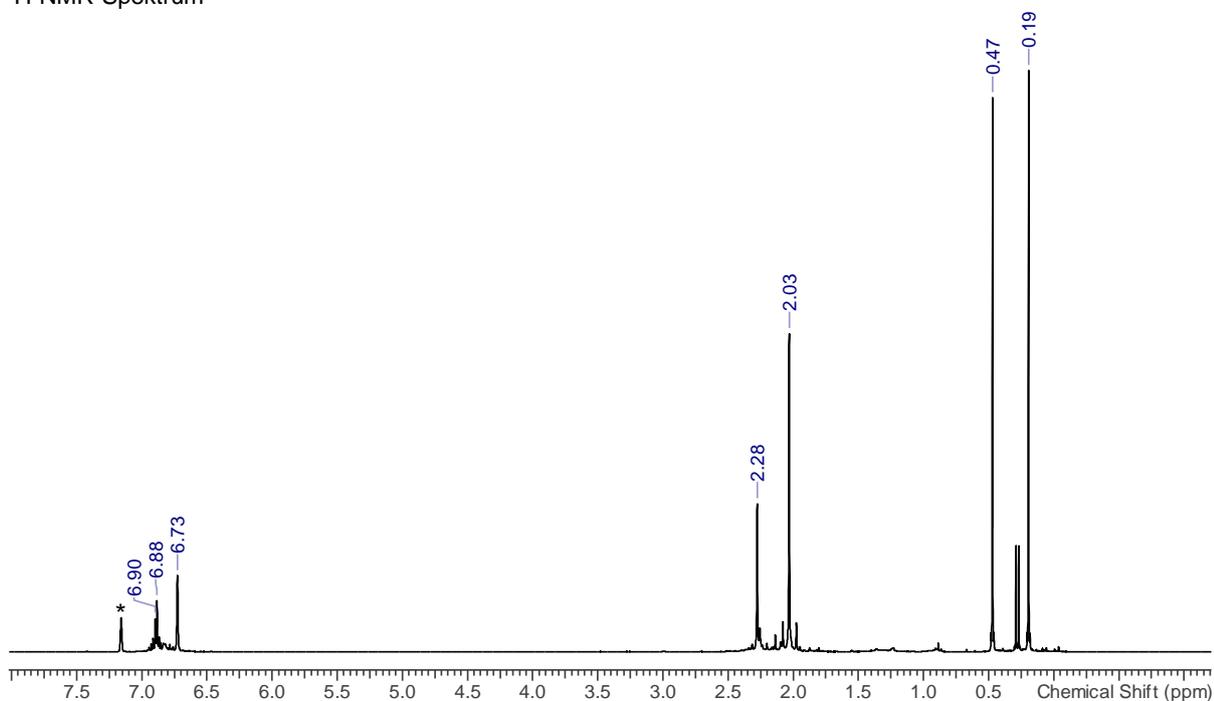


5.5.27 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit $[\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]$

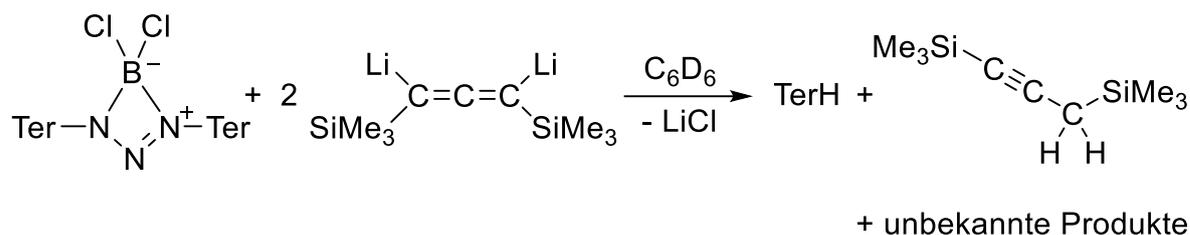


Zu $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (0.040 mg, 0.05 mmol) und $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ (0.010 g, 0.05 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Edukte waren nach 2 h bei RT den NMR-Spektren zufolge vollständig umgesetzt. Die Lösung färbte sich dabei orange und farbloser Feststoff entstand. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten ein Äquivalent $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ und ein halbes Äquivalent Endiin $[\text{Me}_3\text{SiCC}(\text{SiMe}_3)\text{C}]_2$ als Produkte identifiziert werden. $^1\text{H-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.20$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.48 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.03 (s, 24H, $o\text{CH}_3$), 2.28 (s, 12H, $\text{TerH-}p\text{CH}_3$), 6.73 (m, 8H, CH), 6.85-6.96 (m, 6H, CH).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

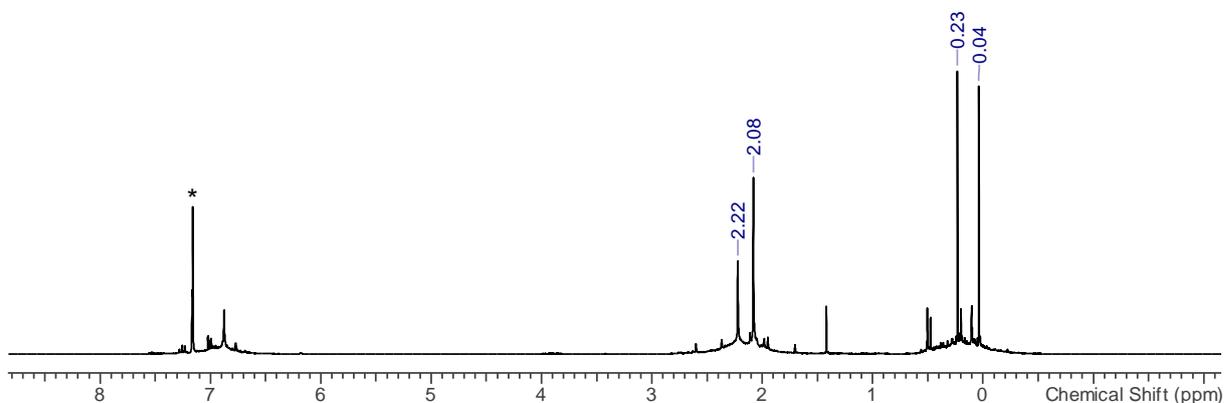


5.5.28 Reaktion von $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (**10B**) mit $[\text{Li}_2(\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)]$

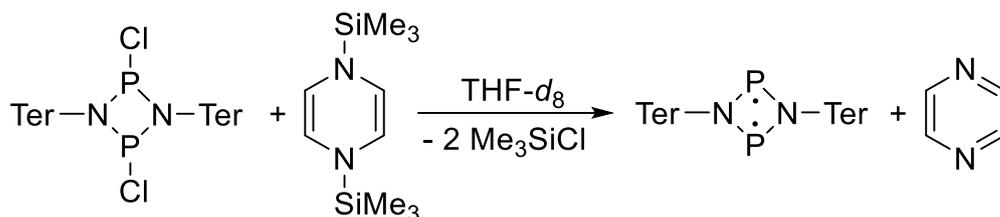


Zu $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{B}^-\text{Cl}_2]$ (0.045 mg, 0.06 mmol) und $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ (0.024 g, 0.12 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Edukte waren nach 12 h bei 80 °C den NMR-Spektren zufolge vollständig umgesetzt. Die Lösung färbte sich dabei rot und farbloser Feststoff entstand. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnten ein Äquivalent TerH und ein Äquivalent $\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ als Produkte identifiziert werden. Im ^{11}B -NMR-Experiment konnten keine Signale gefunden werden. **^1H -NMR** (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 0.20$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.48 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 2.03 (s, 12H, TerH-*o*CH₃), 2.28 (s, 6H, TerH-*p*CH₃), 6.73 (m, 8H, CH), 6.85-6.96 (m, 6H, CH).

^1H -NMR-Spektrum

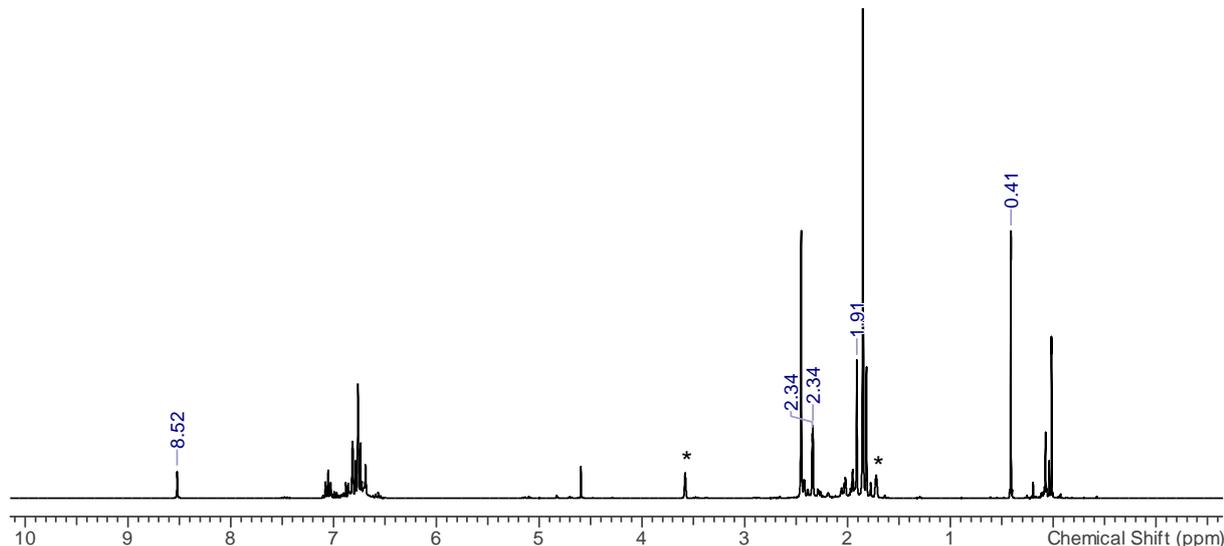


5.5.29 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit TMS-Pyrazin

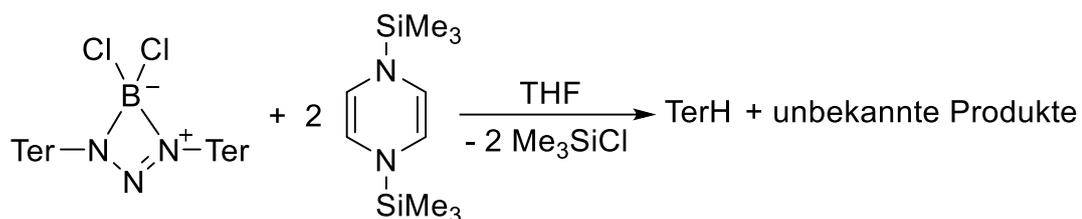


Zu $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ (0.035 mg, 0.04 mmol) und TMS-Pyrazin (0.005 g, 0.04 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung wurde für 14 d auf 60°C und weitere 14 d auf 80°C erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei orange und farbloser Feststoff entstand. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnten ein Äquivalent $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$, zwei Äquivalente Me_3SiCl und ein Äquivalent Pyrazin als Produkte identifiziert werden. Die Reaktion wurde aufgrund der langen Reaktionszeit bei hohen Temperaturen abgebrochen. $^1\text{H-NMR}$ (25°C , $\text{THF-}d_8$, 300.13 MHz): $\delta = 0.41$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), 0.48 (s, 9H, Me_3Si), 1.91 (s, 24H, $o\text{CH}_3$), 2.34 (s, 12H, $\text{TerH-}p\text{CH}_3$), 6.71-7.12 (m, 14H, CH), 8.52 (s, Pyr-CH).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

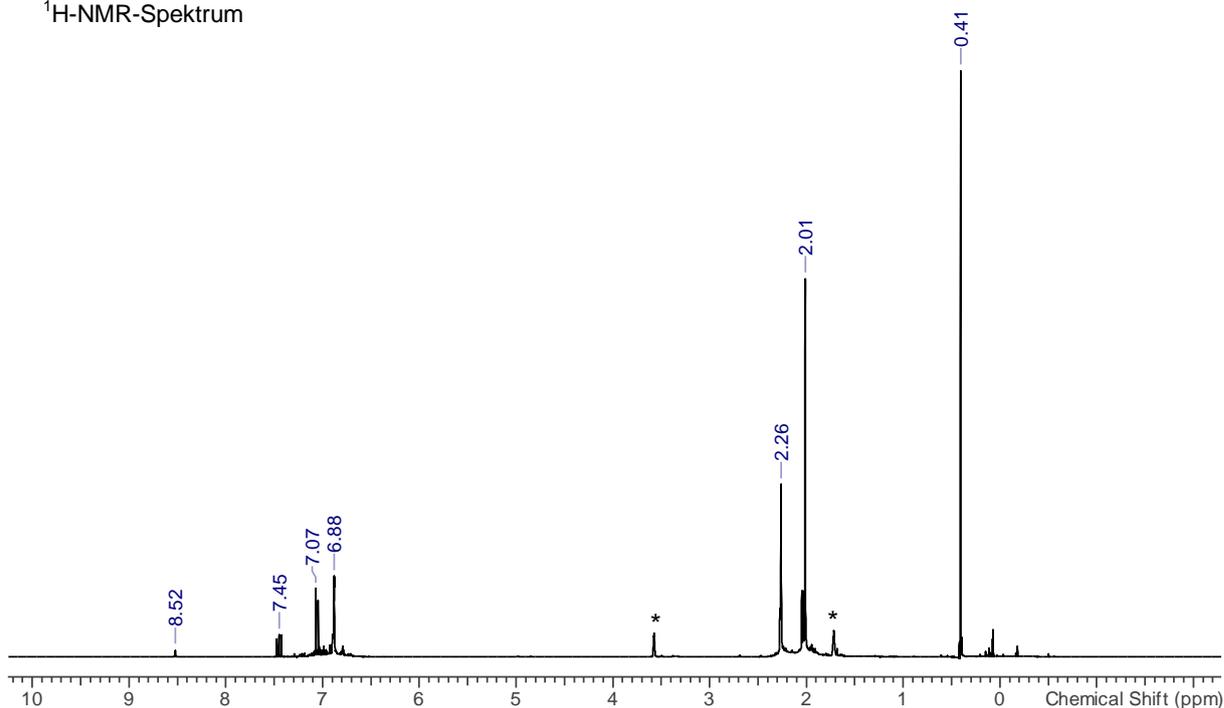


5.5.30 Reaktion von $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit TMS-Pyrazin

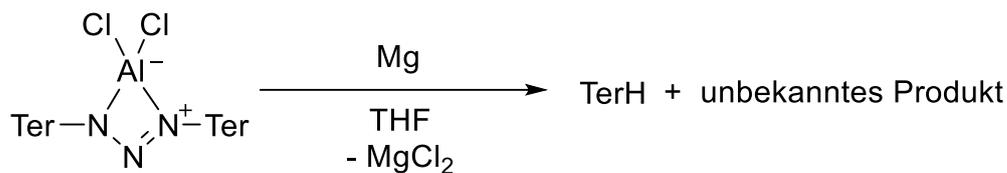


Zu $[N(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.026 mg, 0.03 mmol) und TMS-Pyrazin (0.016 g, 0.06 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Edukte waren nach 12 h bei 80 °C den NMR-Spektren zufolge vollständig umgesetzt. Die Lösung färbte sich dabei braun und farbloser Feststoff entstand. Die Reaktion lief innerhalb von zwei Wochen bei 60 °C ab und im Anschluss konnte das Me_3SiCl im Hochvakuum entfernt sowie das TerH bei 60 °C *in vacuo* sublimiert werden. Das beobachtete Pyrazin stammte aus dem Edukt. **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, $\text{THF-}d_8$, 300.13 MHz): $\delta = 0.41$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$), 2.01 (s, 12H, TerH-*o* CH_3), 2.26 (s, 6H, TerH-*p* CH_3), 6.88 (m, 4H, CH), 7.07 (m, 2H, CH), 7.45 (m, 1H, CH), 8.52 (s, Pyr-CH).

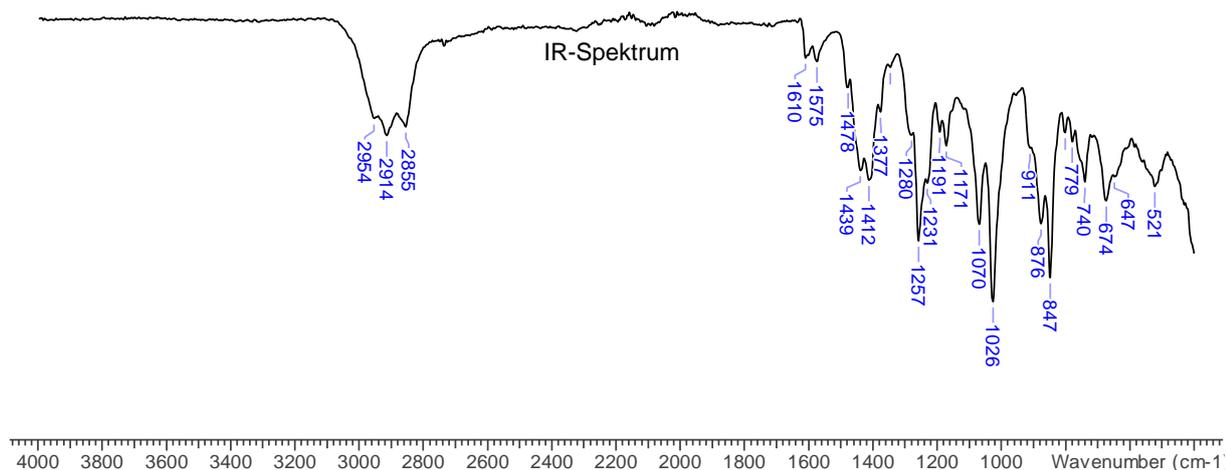
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum



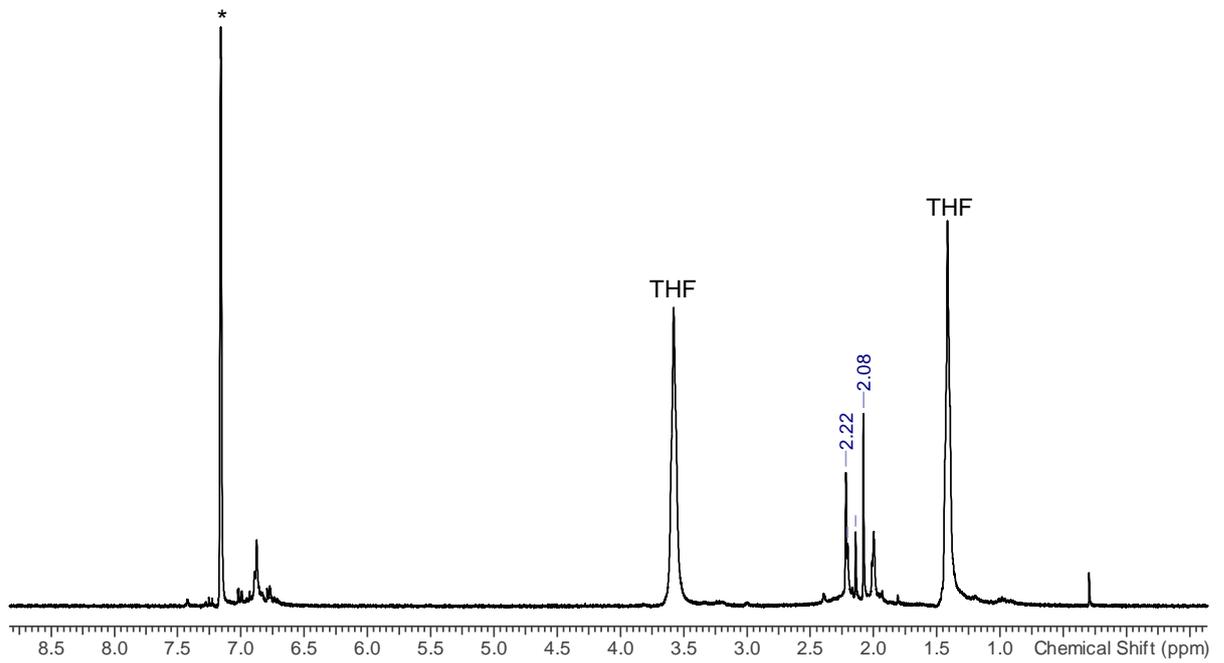
5.5.31 Reaktion von $[N(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) mit Mg



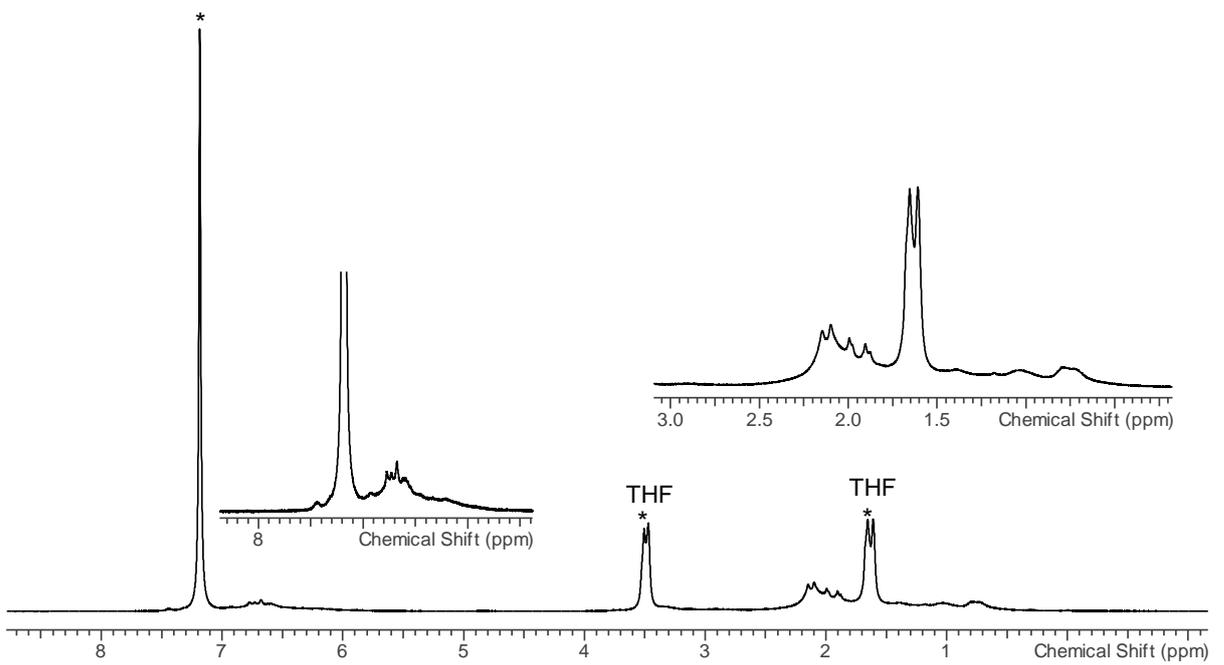
Zu $[N(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{AlCl}_2]$ (0.380 mg, 0.50 mmol) und einem Überschuss Mg (0.600 g, 24.69 mmol) wurde THF (10 mL) gegeben und die Suspension für 2 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der dann braunen Suspension wurde *in vacuo* entfernt. Der braune Rückstand löste sich nicht vollständig in C_6D_6 , wurde erneut getrocknet und in THF- d_8 gelöst. Im ^1H -NMR-Spektrum der C_6D_6 -Lösung konnten nur Signale von TerH und Verunreinigungen aus dem Edukt gefunden werden und im ^1H -NMR-Spektrum der THF- d_8 -Lösung konnten die stark verbreiterten Signale nicht zugeordnet werden. Im EPR-Experiment wurden keine Signale detektiert, Raman-Spektren konnten aufgrund von Fluoreszenz nicht aufgenommen werden. **IR** (ATR, 25°C, 16 scans, cm^{-1}): 521 (s), 647 (m), 674 (s), 740 (m), 779 (m), 802 (m), 847 (vs), 876 (s), 1026 (vs), 1070 (s), 1171 (m), 1191 (m), 1257 (s), 1280 (m), 1346 (w), 1377 (m), 1412 (m), 1439 (m), 1478 (w), 1575 (w), 1610 (w), 2855 (m), 2914 (m), 2954 (m); **^1H -NMR** (25 °C, THF- d_8 , 300.13 MHz): δ = 2.08 (s, 12H, TerH-*o*CH₃), 2.22 (s, 6H, TerH-*p*CH₃), 6.88 (m, 4H, CH), 7.07 (m, 2H, CH), 7.45 (m, 1H, CH), 8.52 (s, Pyr-CH). **MS** (CI, pos., m/z (%)): 330 (100) $[\text{TerNH}_3]^+$, 642.



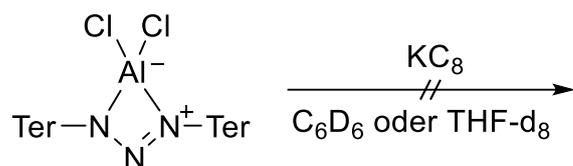
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in THF-d_8



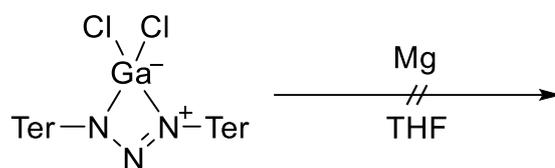
5.5.32 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) mit KC_8



Methode 1: Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{AlCl}_2]$ (0.048 mg, 0.04 mmol) und KC_8 (0.005 g, 0.04 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 4 d bei RT und anschließend 14 d bei 60 °C stehen gelassen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für **10Al**.

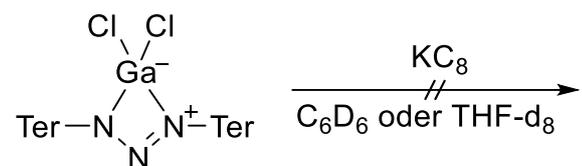
Methode 2: Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{AlCl}_2]$ (0.048 mg, 0.04 mmol) und KC_8 (0.005 g, 0.04 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr THF-d₈ (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 4 d bei RT und anschließend 14 d bei 60 °C stehen gelassen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für **10Al**.

5.5.33 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) mit Mg



Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (0.067 mg, 0.08 mmol) und einem Überschuss Mg (0.087 g, 3.58 mmol) wurde THF (8 mL) gegeben und für 20 h bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für **10Ga**.

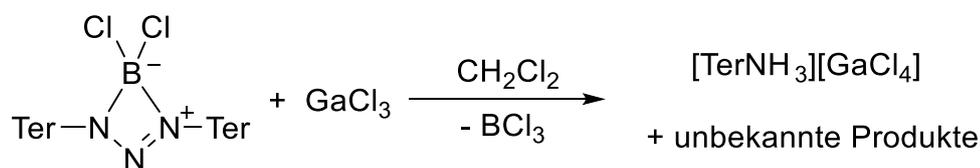
5.5.34 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) mit KC_8



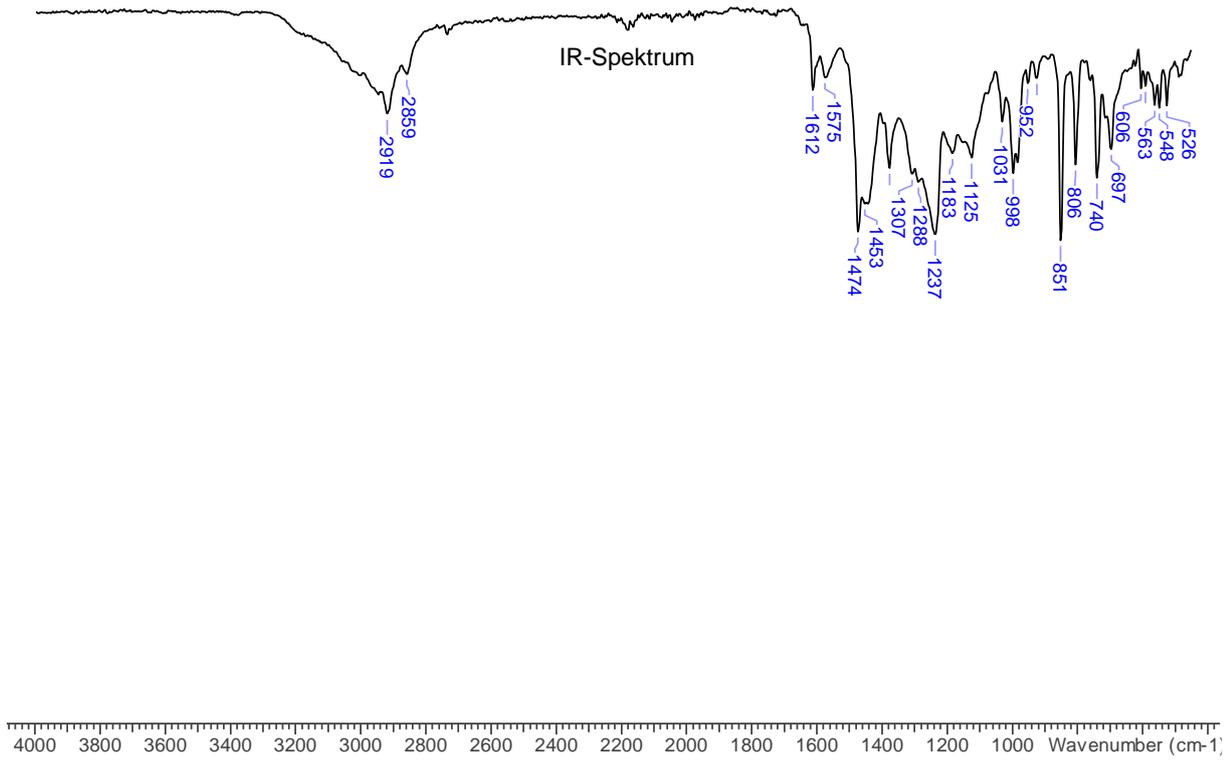
Methode 1: Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (0.024 mg, 0.03 mmol) und KC_8 (0.004 g, 0.03 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr C_6D_6 (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 4 d bei RT und anschließend 14 d bei 60 °C stehen gelassen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für **10Ga**.

Methode 2: Zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (0.024 mg, 0.03 mmol) und KC_8 (0.004 g, 0.03 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr THF- d_8 (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 4 d bei RT und anschließend 14 d bei 60 °C stehen gelassen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für **10Ga**.

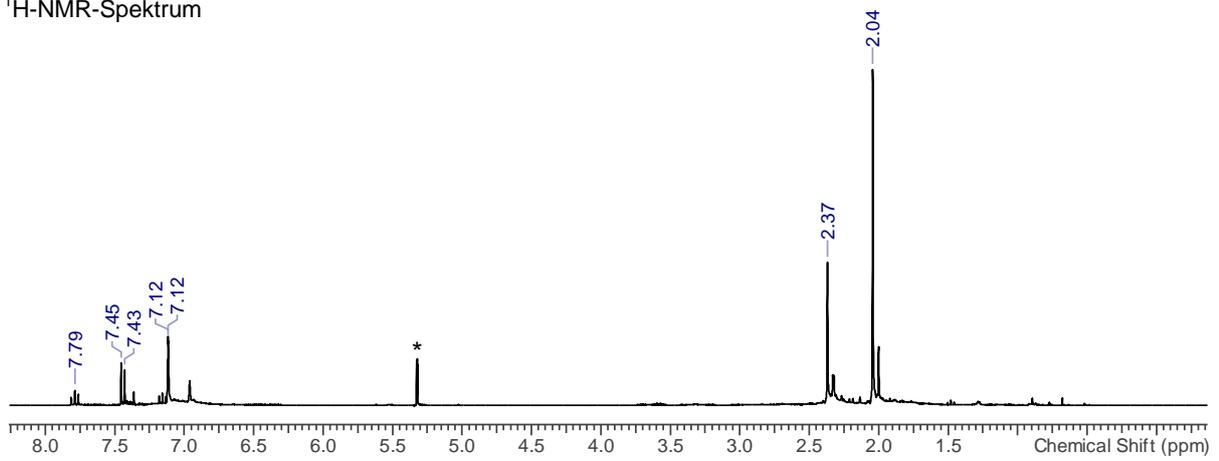
5.5.35 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit GaCl_3 in CD_2Cl_2



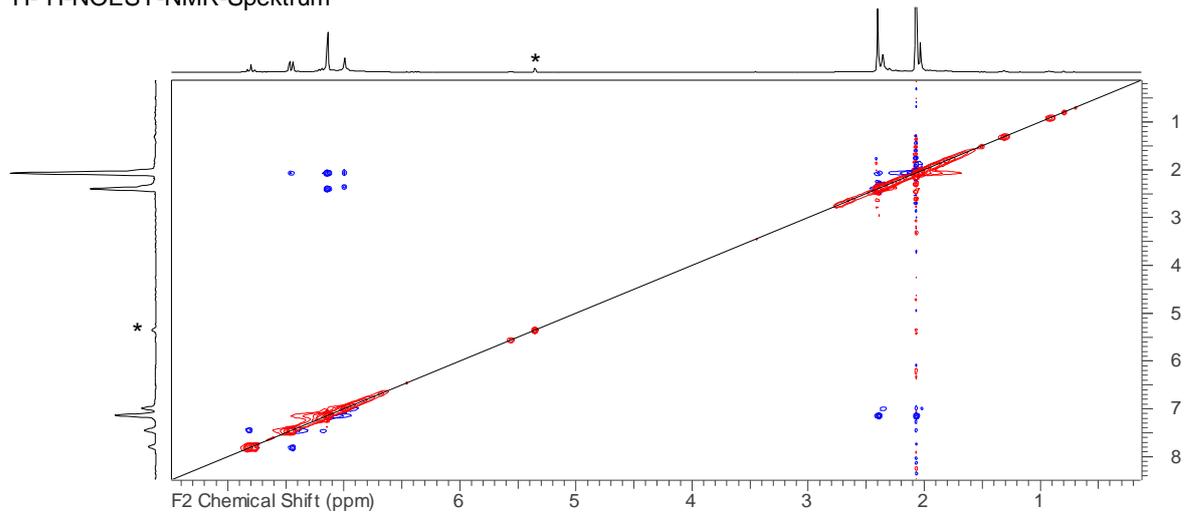
Zu einer Lösung von GaCl_3 (0.036 g, 0.20 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei -80 °C eine Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.155 mg, 0.20 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) getropft. Die Lösung färbte sich unmittelbar schwarz, wurde für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und färbte sich dabei dunkelblau. Anschließend wurde die Lösung über einen Zeitraum von 10 h auf RT erwärmt. Durch Überschichten mit *n*-Hexan konnten einzelne farblose Kristalle von $[\text{TerNH}_3][\text{GaCl}_4]$ isoliert werden. Aufgrund der Fluoreszenz war es nicht möglich, ein Raman-Spektrum zu messen. **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 526 (m), 548 (m), 563 (m), 592 (m), 606 (m), 697 (s), 740 (s), 806 (s), 851 (vs), 925 (m), 952 (m), 998 (s), 1031 (m), 1125 (s), 1183 (s), 1237 (vs), 1288 (s), 1307 (s), 1377 (s), 1453 (s), 1474 (vs), 1575 (m), 1612 (m), 2859 (w), 2919 (m); **$^1\text{H-NMR}$** (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 2.04 (s, 12H, TerH-*oCH*₃), 2.37 (s, 6H, TerH-*pCH*₃), 6.96 (m, 3H, *NH*₃), 7.12 (m, 4H, *CH*), 7.44 (m, 2H, *CH*), 7.79 (m, 1H, *CH*); **$^{11}\text{B-NMR}$** (25 °C, C_6D_6 , 96.3 MHz): δ = 46.6 (s, *BCl*₃); **MS** (CI, pos., *m/z*): 330 $[\text{TerNH}_3]^+$; **MS** (CI, neg., *m/z*): 211 $[\text{GaCl}_4]^-$.



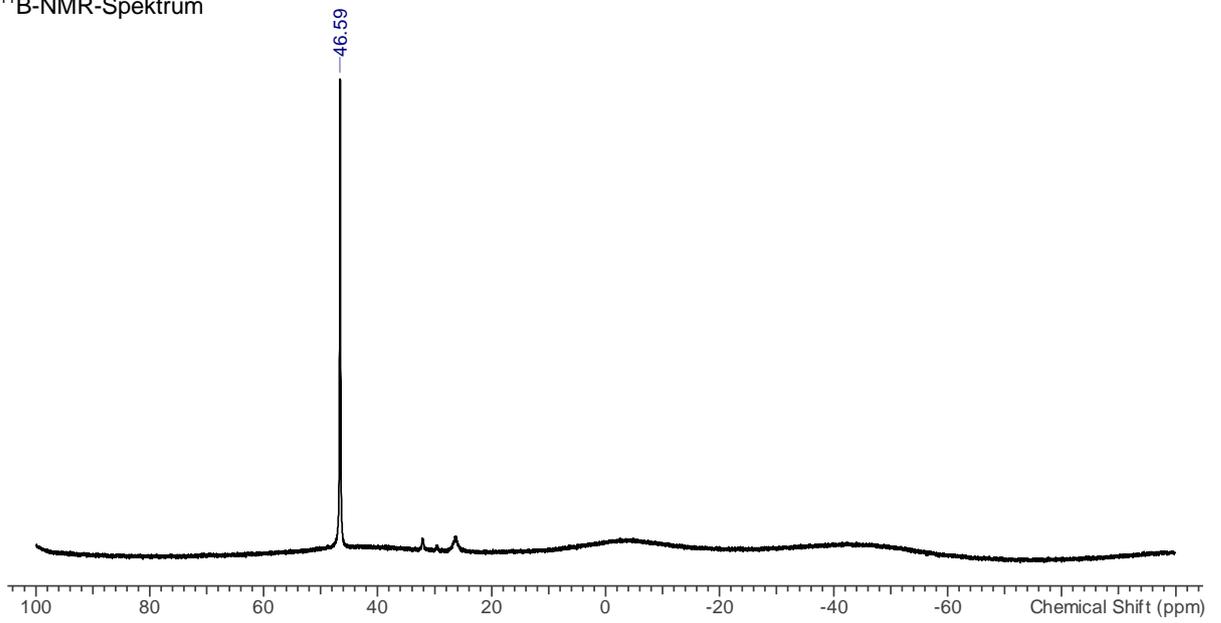
¹H-NMR-Spektrum



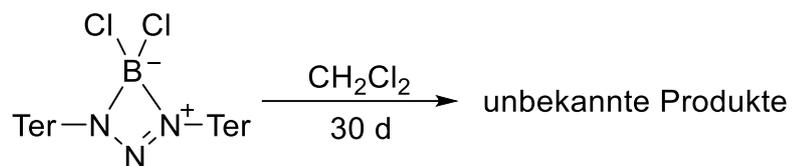
^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum



^{11}B -NMR-Spektrum

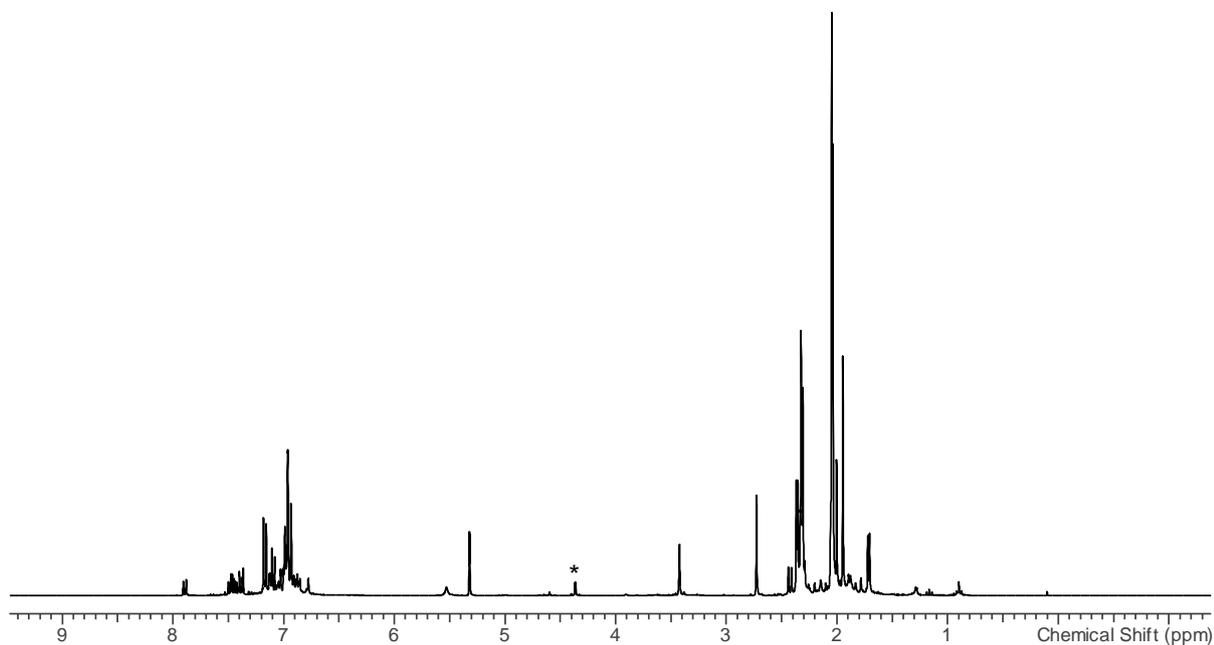


5.5.36 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit CD_2Cl_2

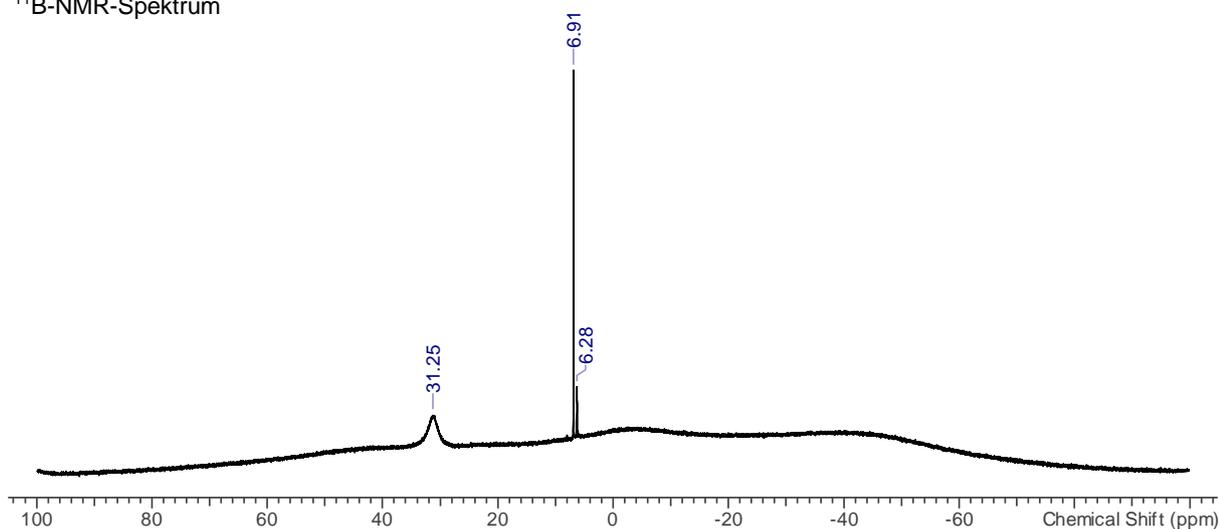


Eine Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.020 mg, 0.03 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) wurde für 30 d in einem Young-NMR-Rohr gelagert. Innerhalb dieses Zeitraums reagierte das Edukt vollständig zu einem unbekanntem Produktgemisch ab. ^{11}B -NMR (25 °C, CD_2Cl_2 , 96.3 MHz): $\delta = 6.3$ (s), 6.9 (s), 31.3 (s, broad).

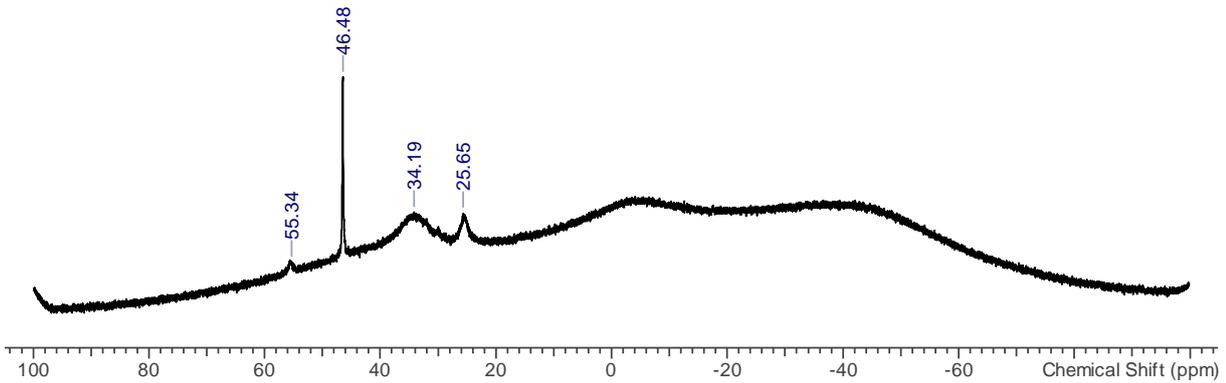
^1H -NMR-Spektrum



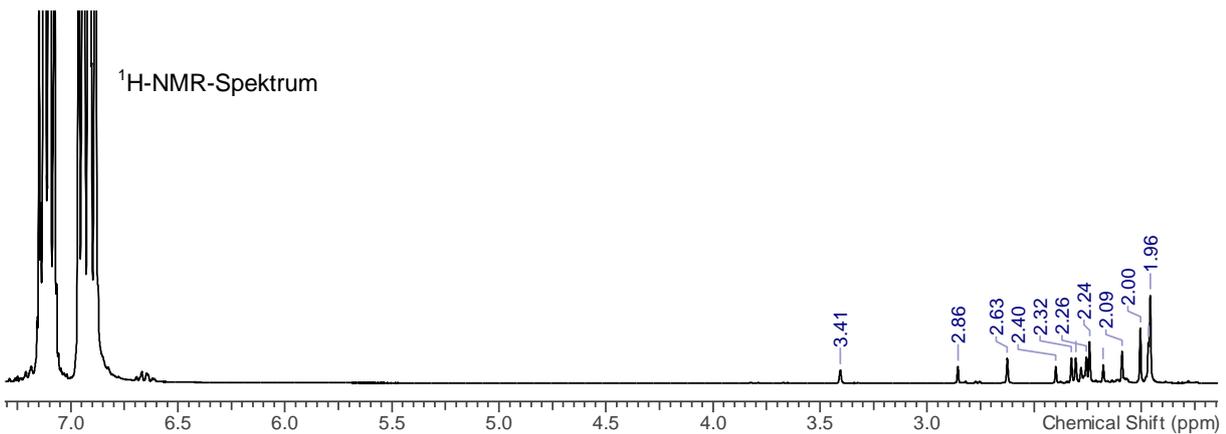
^{11}B -NMR-Spektrum



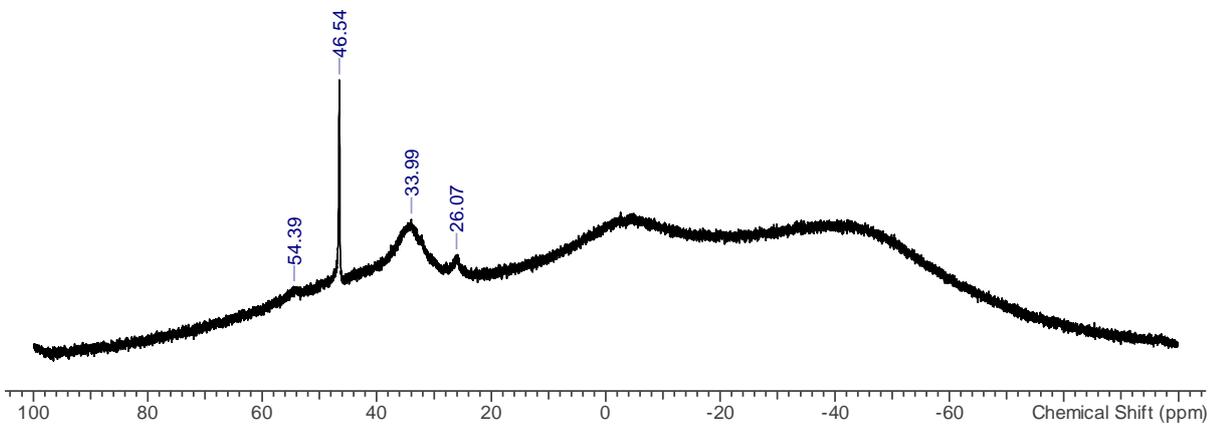
^{11}B -NMR-Spektrum



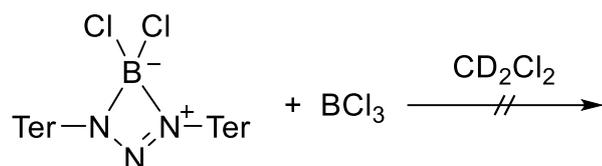
Methode 2: Zu $[\text{N}(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}_2]$ (0.033 mg, 0.04 mmol) und GaCl_3 (0.009 g, 0.05 mmol) wurde im Young-NMR-Rohr PhF (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 30 d bei RT stehen gelassen. Innerhalb dieses Zeitraums reagierte das Edukt vollständig zu einem unbekanntem Produktgemisch ab. ^{11}B -NMR (25 °C, C_6D_6 , 96.3 MHz): $\delta = 26.1$ (s), 34.0 (s), 46.6 (s), 54.4 (s).



^{11}B -NMR-Spektrum

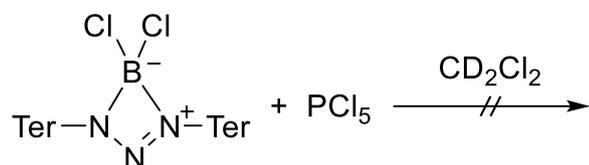


5.5.38 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit BCl_3



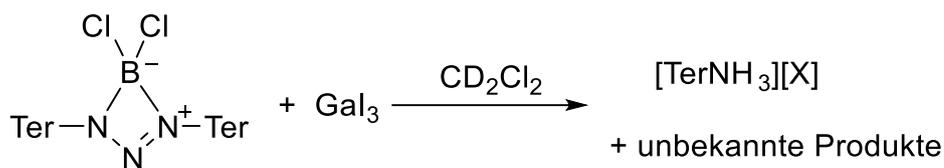
Zu einer Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.020 g, 0.03 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) wurde eine Lösung von BCl_3 in *n*-Hexan (0.1 mL, 0.1 M) getropft und die Reaktionslösung für 10 h bei RT gelagert. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zeigten neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanzen der Edukte.

5.5.39 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit PCl_5



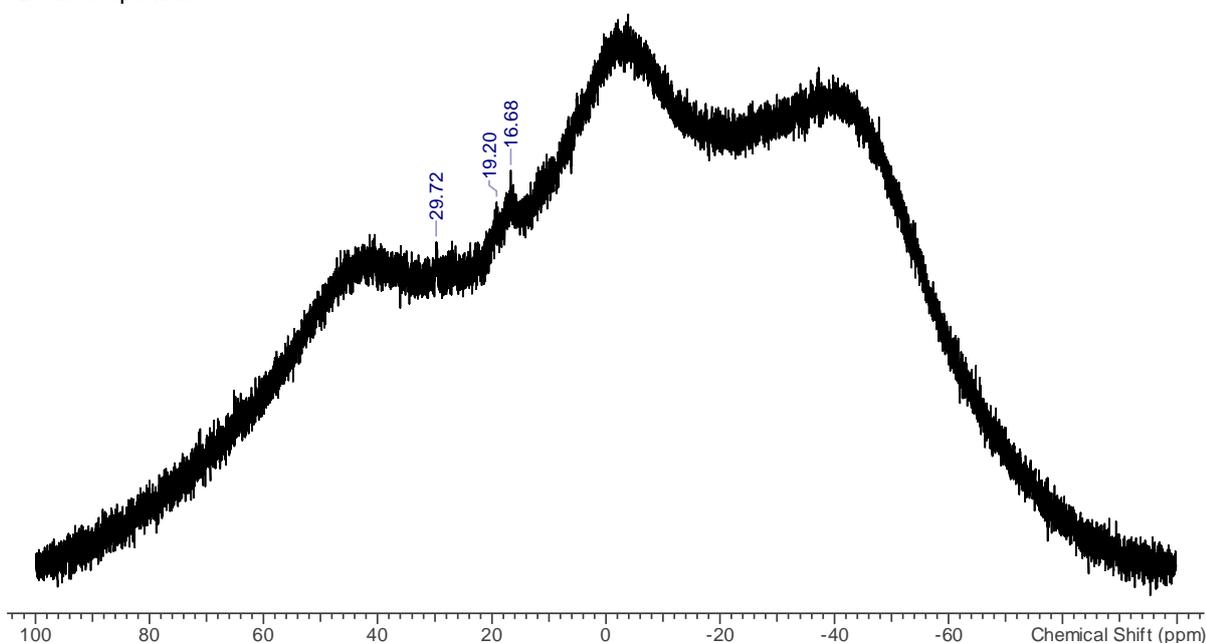
In einem Young-NMR-Rohr wurden $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.040 g, 0.06 mmol) und PCl_5 (0.011 g, 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) gelöst und die Reaktionslösung für 4 h bei RT gelagert. Die ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigten neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanzen der Edukte.

5.5.40 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit GaI_3

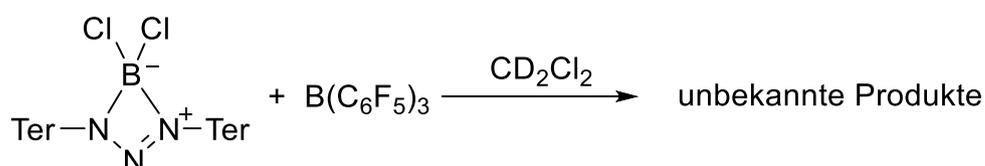


In einem Young-NMR-Rohr wurden $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.037 g, 0.05 mmol) und GaI_3 (0.022 g, 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) gelöst und die Reaktionslösung für 14 h bei RT gelagert. Die Lösung färbte sich dunkelblau. Die ^1H -NMR-Spektren konnten die Signale des TerNH_3^+ -Kations identifiziert werden und im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden nur schwache unbekannte Signale detektiert.

^{11}B -NMR-Spektrum

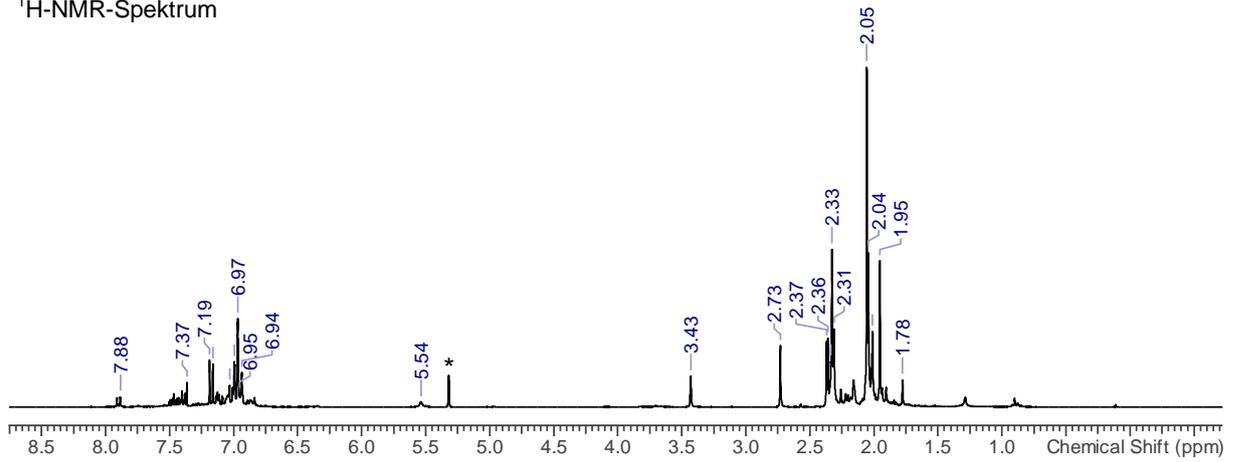


5.5.41 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

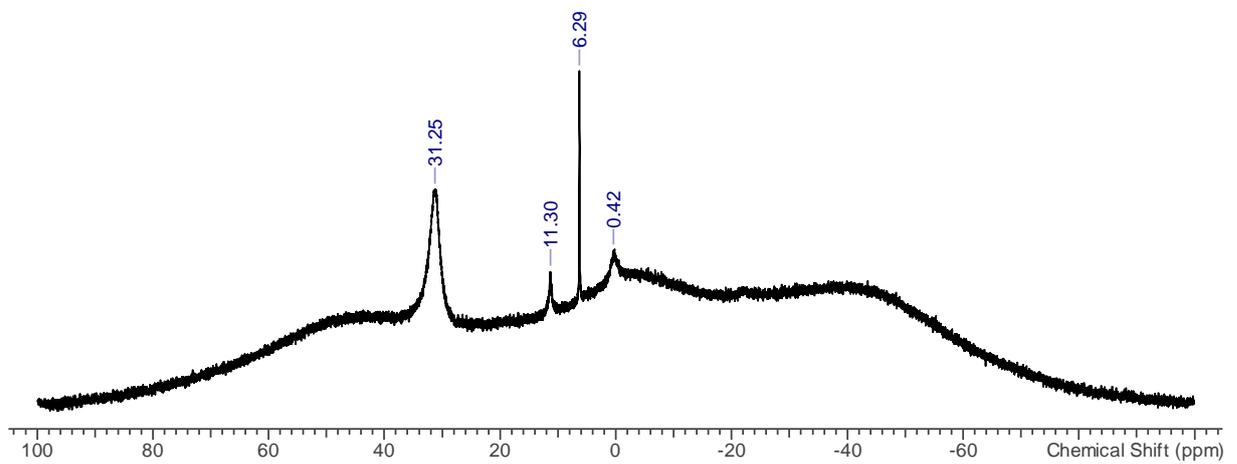


In einem Young-NMR-Rohr wurde zu $[\text{N}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{BCl}_2]$ (0.033 g, 0.05 mmol) eine Lösung von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.022 g, 0.05 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) gegeben und die Reaktionslösung für 27 d bei RT gelagert. Innerhalb dieses Zeitraums färbte sich die Lösung braun und das Edukt reagierte vollständig zu einem unbekanntem Produktgemisch ab.

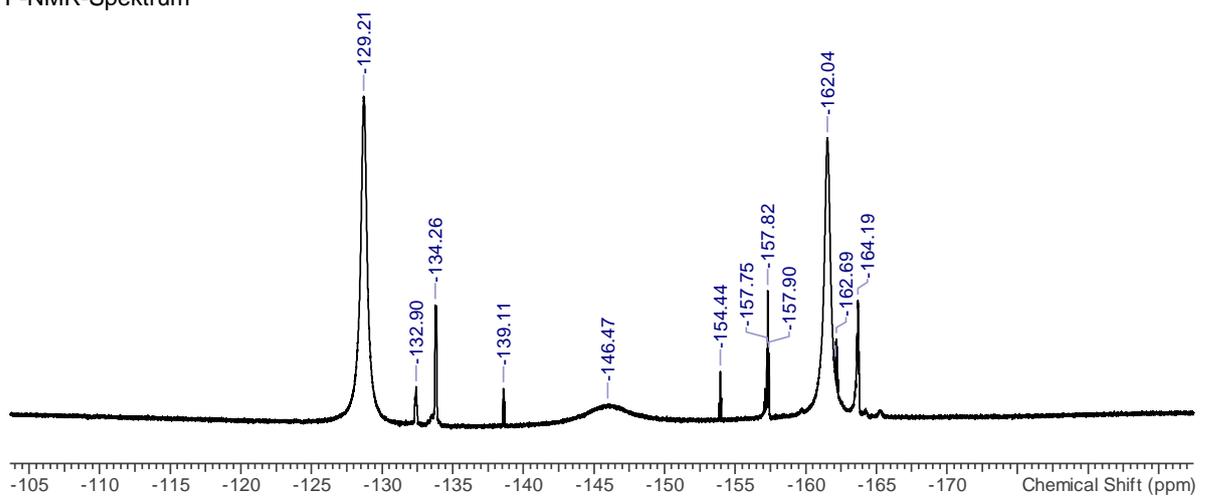
¹H-NMR-Spektrum



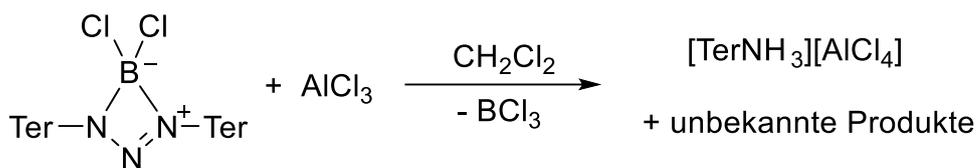
¹¹B-NMR-Spektrum



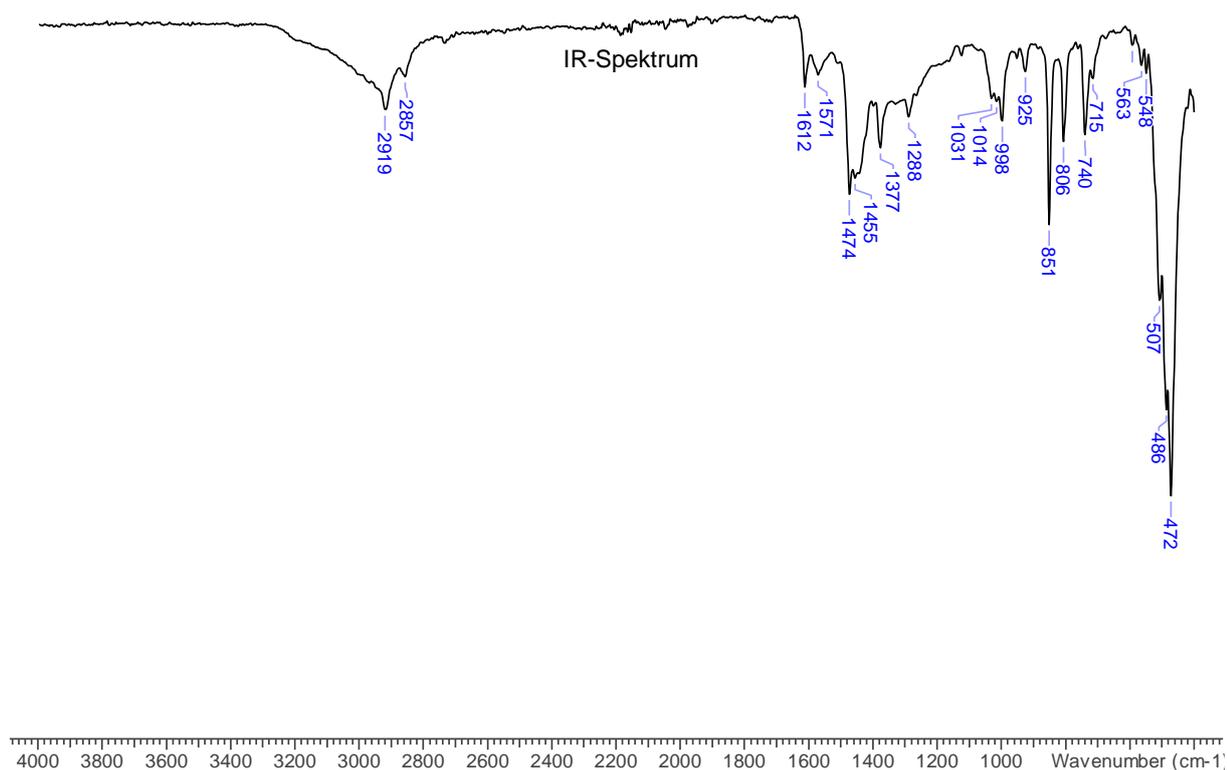
¹⁹F-NMR-Spektrum



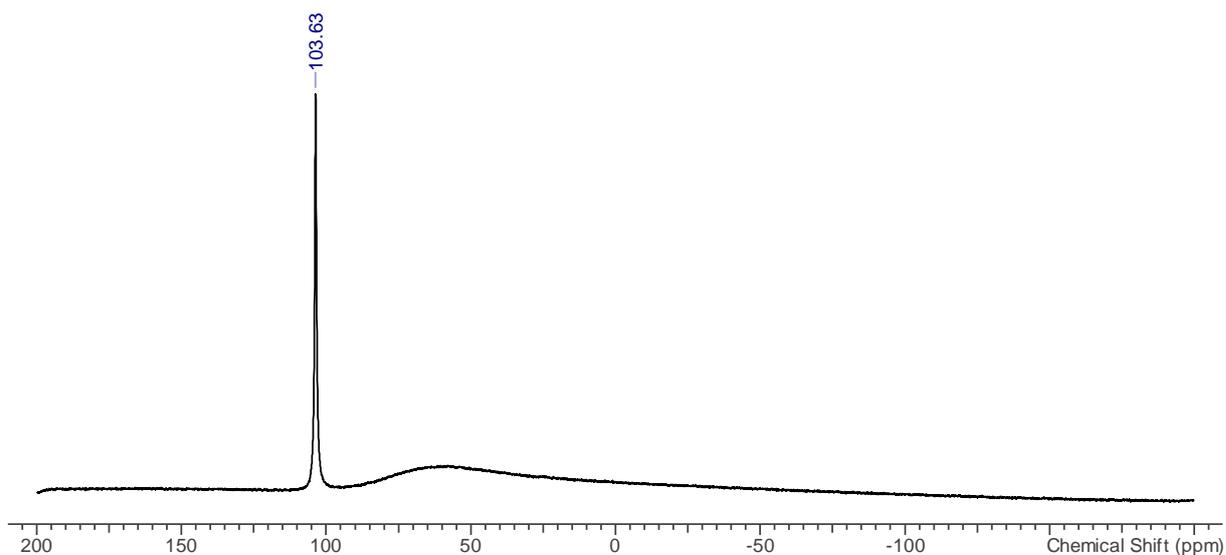
5.5.42 Reaktion von $[N(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}_2]$ (**10B**) mit AlCl_3



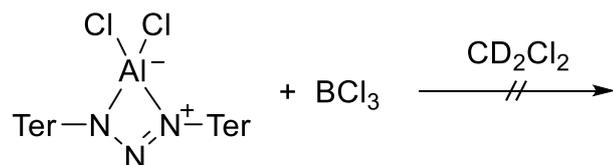
$[N(\mu\text{-Nter})_2\text{BCl}_2]$ (0.280 g, 0.37 mmol) und AlCl_3 (0.050 g, 0.37 mmol) wurden zusammen in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten ausschließlich Signale für das TerNH_3^+ -Kations gefunden werden. Dem $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zufolge entstand BCl_3 und anhand des $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrums konnte das AlCl_4^- -Anion identifiziert werden. **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 472 (vs), 486 (s), 507 (m), 548 (w), 563 (w), 592 (vw), 715 (w), 740 (w), 806 (w), 851 (m), 925 (w), 998 (w), 1014 (w), 1031 (w), 1288 (w), 1377 (w), 1455 (m), 1474 (m), 1571 (w), 1612 (w), 2857 (w), 2919 (w); **$^{27}\text{Al-NMR}$** (25°C , CD_2Cl_2 , 78.2 MHz): $\delta = 103.6$ (s, AlCl_4^-); **MS** (APCI, neg., m/z): 169 [AlCl_4^-].



²⁷Al-NMR-Spektrum

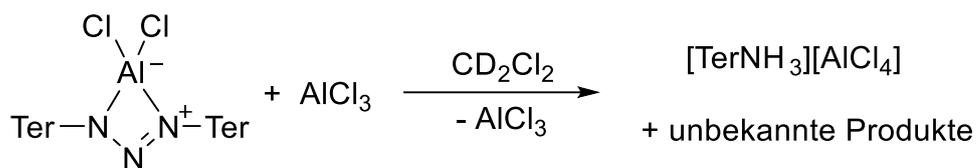


5.5.43 Reaktion von [N(μ-NTer)₂AlCl₂] (**10Al**) mit BCl₃

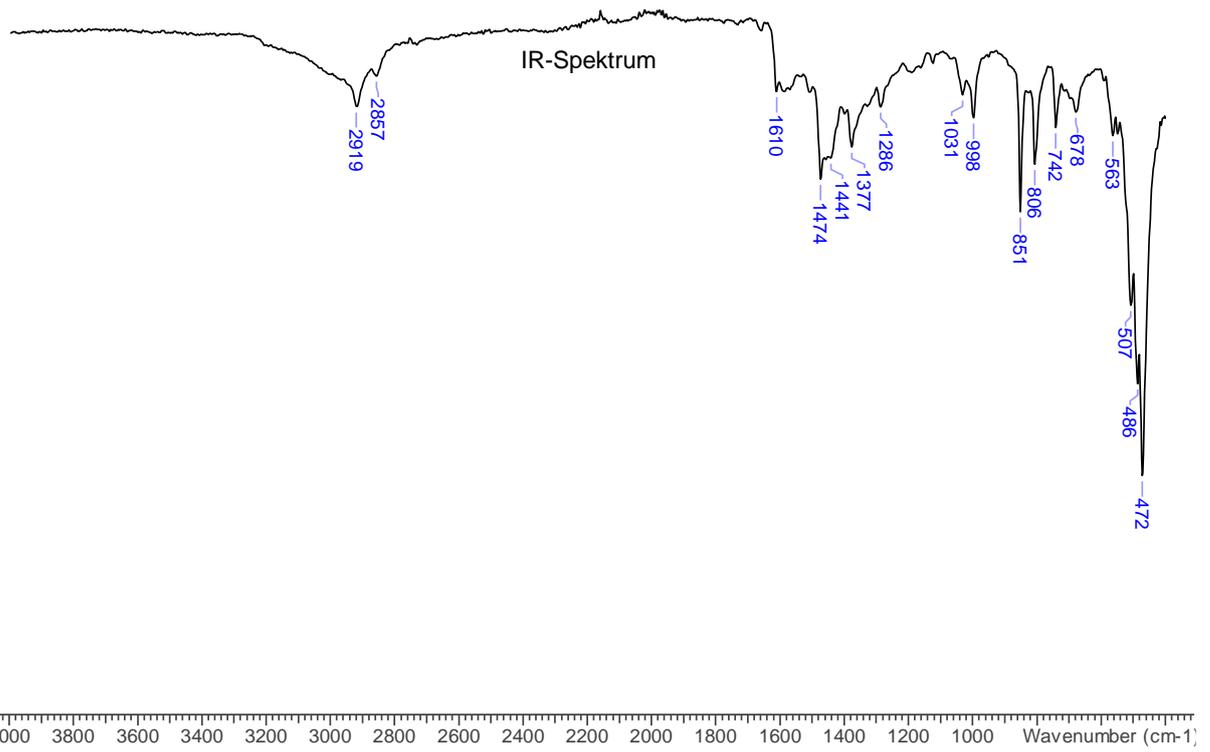


In einem Young-NMR_Rohr wurde zu einer Lösung von [N(μ-NTer)₂AlCl₂] (0.020 g, 0.03 mmol) in CD₂Cl₂ (0.8 mL) eine Lösung von BCl₃ in *n*-Hexan (0.1 mL, 0.1 M) getropft und die Reaktionslösung für 14 h bei RT gelagert. Die ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren zeigten neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanzen der Edukte.

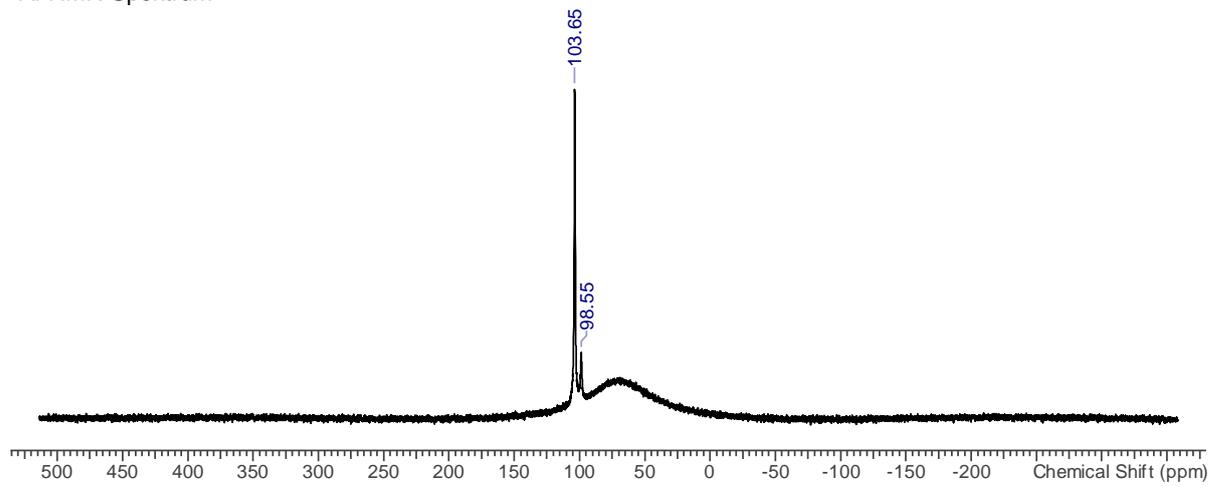
5.5.44 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) mit AlCl_3



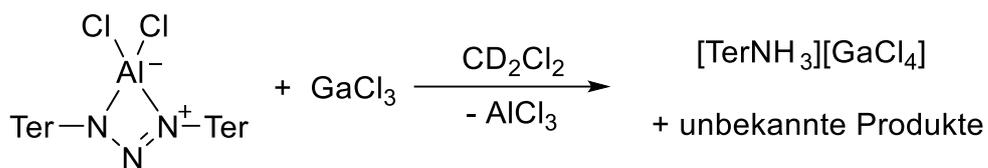
Im Young-NMR-Rohr wurden $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{AlCl}_2]$ (0.025 g, 0.03 mmol) und AlCl_3 (0.004 g, 0.03 mmol) zusammen in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und die Reaktionslösung für 16 h bei RT gelagert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten ausschließlich Signale für das TerNH_3^+ -Kation gefunden werden. Anhand des $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrums wurden das AlCl_4^- -Anion und AlCl_3 identifiziert. **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): 472 (vs), 486 (s), 507 (s), 563 (w), 678 (w), 742 (w), 806 (m), 851 (m), 998 (w), 1031 (w), 1286 (w), 1377 (w), 1441 (m), 1474 (m), 1610 (w), 2857 (w), 2919 (w); **$^{27}\text{Al-NMR}$** (25°C , CD_2Cl_2 , 78.2 MHz): $\delta = 98.6$ (s, AlCl_3), 103.6 (s, AlCl_4^-); **MS** (CI, pos., m/z): 330 $[\text{TerNH}_3]^+$; **MS** (APCI, neg., m/z): 169 $[\text{AlCl}_4^-]$.



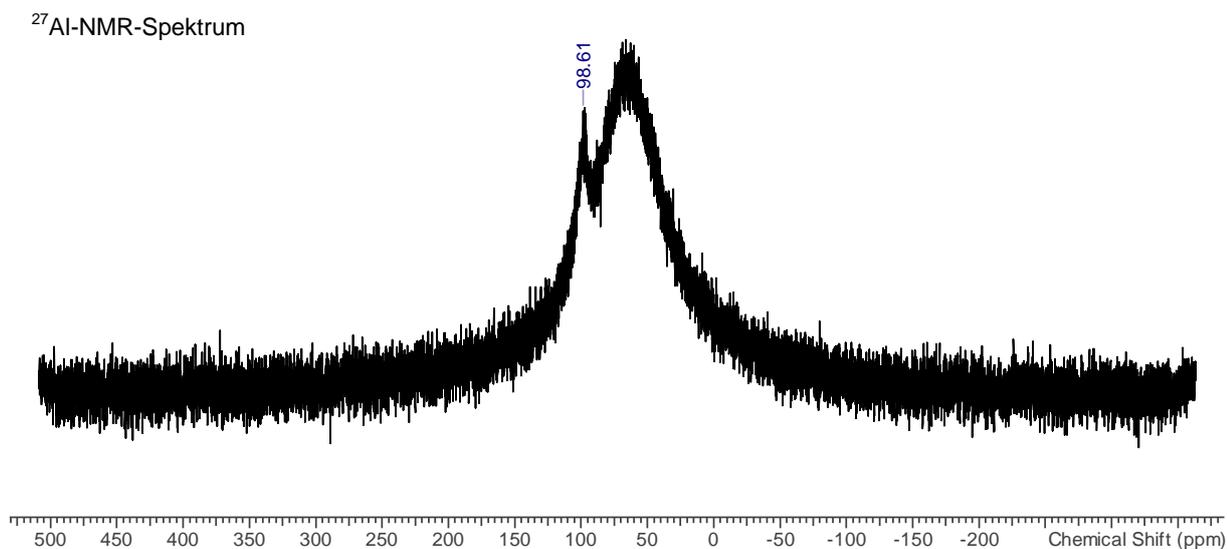
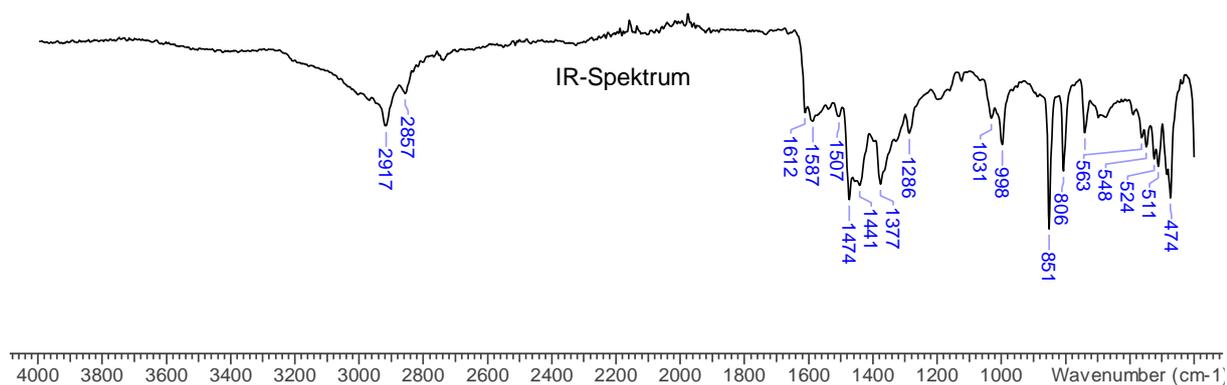
²⁷Al-NMR-Spektrum



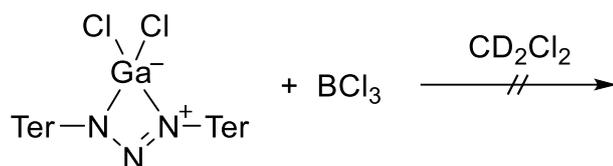
5.5.45 Reaktion von $[N(\mu\text{-Nter})_2\text{AlCl}_2]$ (**10Al**) mit GaCl_3



Zu $[N(\mu\text{-Nter})_2\text{AlCl}_2]$ (0.035 g, 0.05 mmol) wurde eine Lösung von GaCl_3 (0.008 g, 0.05 mL) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) gegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 2 h dunkellila. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten ausschließlich Signale für das TerNH_3^+ -Kations gefunden werden. Dem $^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektrum zufolge entstand AlCl_3 . **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 474 (s), 511 (s), 524 (s), 548 (s), 563 (m), 740 (m), 806 (s), 851 (vs), 998 (s), 1031 (m), 1286 (m), 1377 (s), 1441 (s), 1474 (s), 1507 (m), 1587 (m), 1612 (m), 2857 (m), 2917 (m); $^{27}\text{Al-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 78.2 MHz): $\delta = 98.6$ (s, AlCl_3); **MS** (CI, pos., m/z): 330 $[\text{TerNH}_3]^+$; **MS** (APCI, neg., m/z): 211 $[\text{GaCl}_4]^-$.

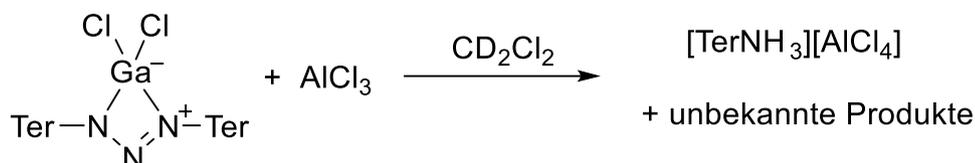


5.5.46 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) mit BCl_3

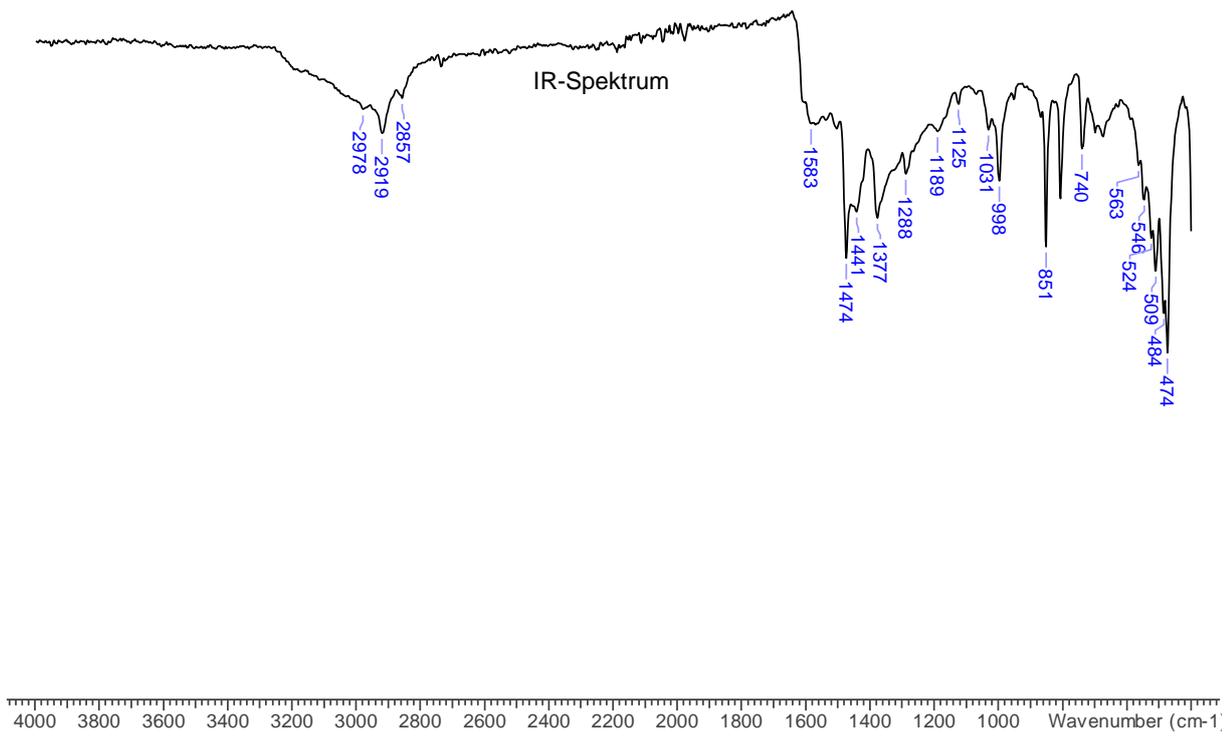


Zu einer Lösung von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{GaCl}_2]$ (0.020 g, 0.02 mmol) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) wurde eine Lösung von BCl_3 in *n*-Hexan (0.1 mL, 0.1 M) getropft und die Reaktionslösung für 14 h bei RT gelagert. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren zeigten neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanzen der Edukte.

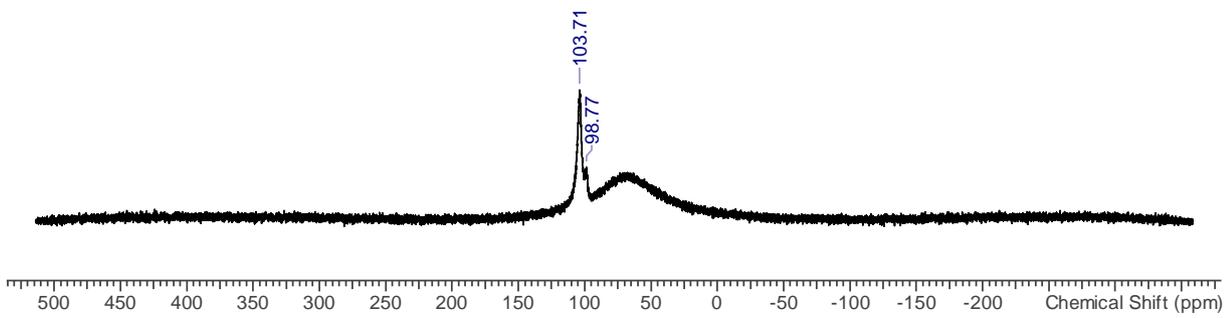
5.5.47 Reaktion von $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) mit AlCl_3



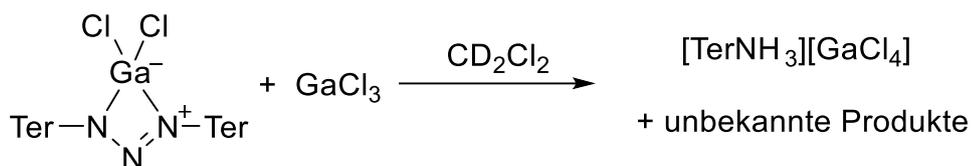
Im Young-NMR-Rohr wurden $[\text{N}(\mu\text{-NTer})_2\text{GaCl}_2]$ (0.045 g, 0.06 mmol) und AlCl_3 (0.008 g, 0.06 mmol) zusammen in CH_2Cl_2 (0.8 mL) gelöst und die Reaktionslösung für 16 h bei RT gelagert. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten ausschließlich Signale für das TerNH_3^+ -Kation gefunden werden. Anhand des ^{27}Al -NMR-Spektrums wurde das AlCl_4^- -Anion identifiziert. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 474 (vs), 484 (s), 509 (s), 524 (s), 546 (m), 563 (m), 740 (m), 851 (s), 998 (m), 1031 (m), 1125 (w), 1189 (m), 1288 (m), 1377 (s), 1441 (m), 1474 (s), 1583 (m), 2857 (w), 2919 (m), 2978 (w); **^{27}Al -NMR** (25 °C, CD_2Cl_2 , 78.2 MHz): $\delta = 103.6$ (s, AlCl_4^-); **MS** (CI, pos., m/z): 330 $[\text{TerNH}_3]^+$; **MS** (APCI, neg., m/z): 169 $[\text{AlCl}_4^-]$.



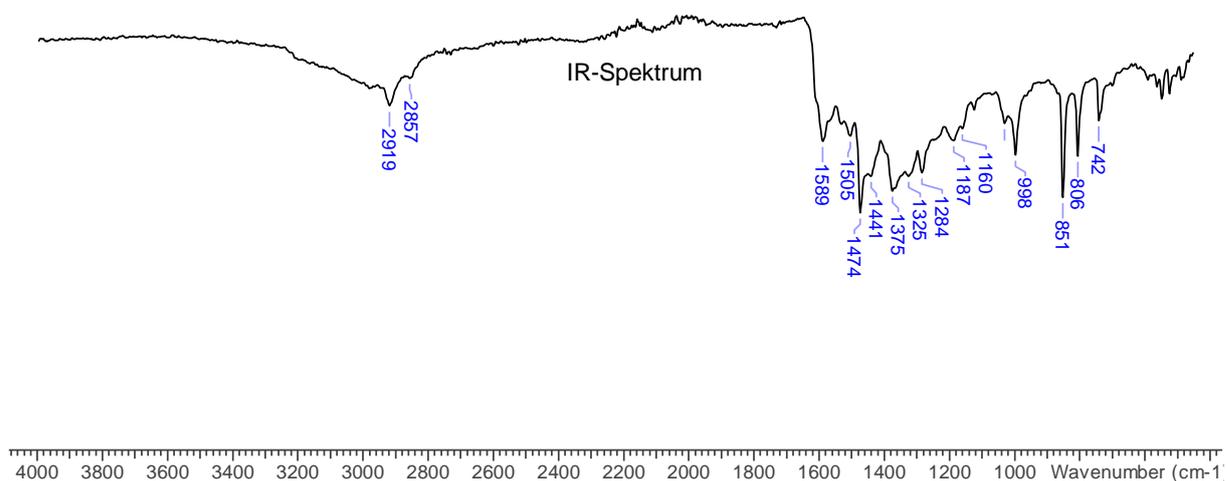
²⁷Al-NMR-Spektrum



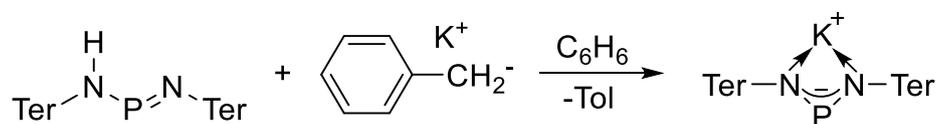
5.5.48 Reaktion von $[N(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (**10Ga**) mit GaCl_3



Zu $[N(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2\text{GaCl}_2]$ (0.030 g, 0.04 mmol) wurde eine Lösung von GaCl_3 (0.007 g, 0.04 mL) in CD_2Cl_2 (0.8 mL) gegeben. Die Lösung färbte sich innerhalb von 2 h dunkelblau. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten ausschließlich Signale für das TerNH_3^+ -Kations gefunden werden. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm^{-1}): 742 (m), 806 (s), 851 (vs), 998 (s), 1031 (m), 1160 (m), 1187 (s), 1284 (s), 1325 (s), 1375 (s), 1441 (s), 1474 (vs), 1505 (s), 1589 (s), 2857 (m), 2919 (m); **MS** (CI, pos., m/z): 330 $[\text{TerNH}_3]^+$; **MS** (APCI, neg., m/z): 211 $[\text{GaCl}_4]^-$.

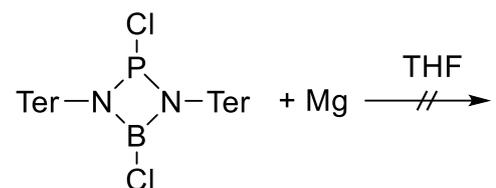


5.5.49 Synthese von $\text{K}[\text{P}(\mu\text{-N}^-\text{Ter})_2]$



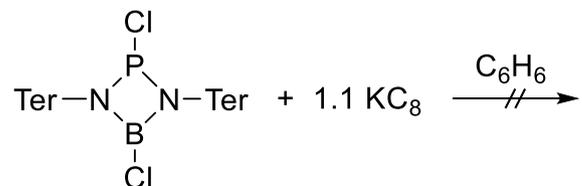
BnK (0.379 g, 2.91 mmol) und TerNPN(H)Ter (1.916 g, 2.79 mmol) wurden zusammen in Benzol (20 mL) gelöst und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel der orangen Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation *in vacuo* entfernt und bei RT konnten so gelbe Kristalle von $\text{K}[\text{TerNPNTer}]^{[35]}$ gewonnen werden (1.616 g, 2.22 mmol, 80 %).

5.5.50 Reaktion von [ClP(μ -NTer)₂BCl] mit Mg



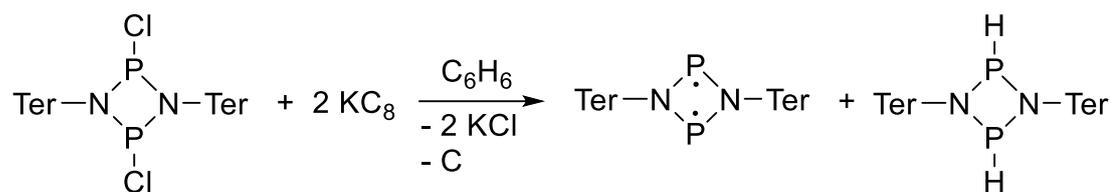
[ClP(μ -NTer)₂BCl] (0.100 g, 0.13 mmol) und Mg (0.050 g, 2.06 mmol) wurden zusammen in THF für 5 h bei RT gerührt. Da es zu keiner Farbveränderung kam, wurde die Lösung auf frisches Mg (0.050 g, 2.06 mmol) filtriert und für 3 d gerührt. In den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren konnten nur Signale der Edukte gefunden werden.

5.5.51 Reaktion von [ClP(μ -NTer)₂BCl] mit KC₈

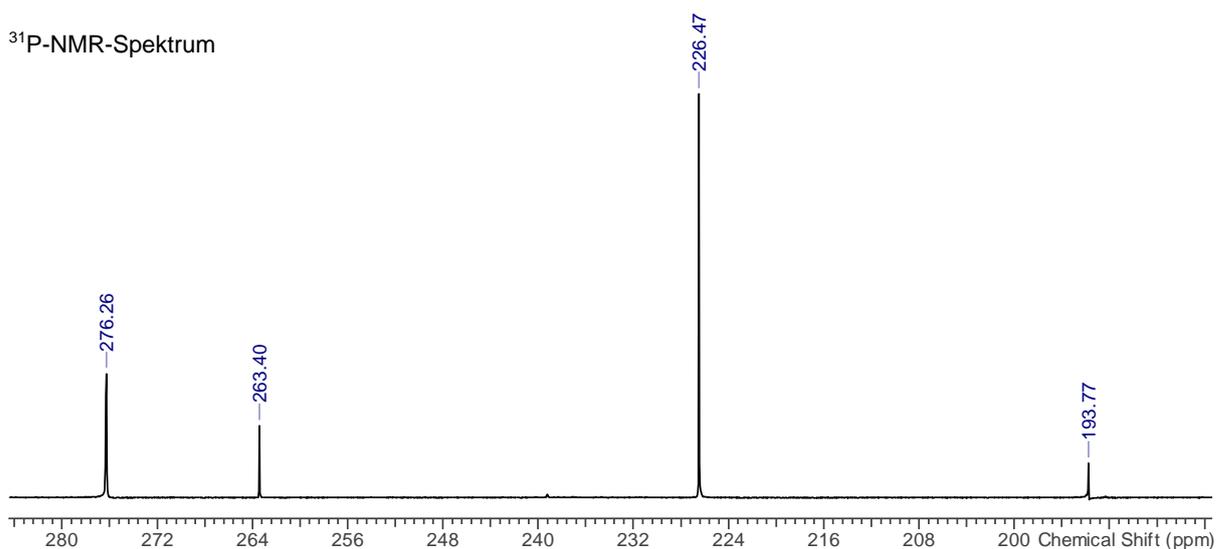


Zu einer Suspension von KC₈ (0.015 g, 0.11 mmol) in Benzol (2 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von [ClP(μ -NTer)₂BCl] (0.039 g, 0.05 mmol) in Benzol (2 mL) getropft und für weitere 30 min gerührt. Anhand der ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren wurde das Edukt als Hauptspezies identifiziert, sowie TerNH₂ und TerN(H)PN(H)Ter als Nebenprodukte.

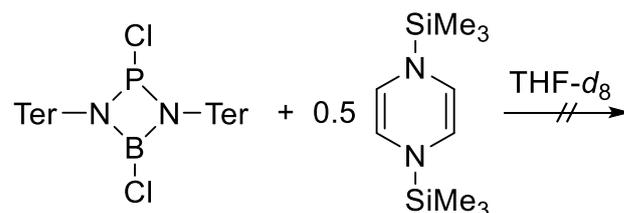
5.5.52 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit KC_8



Zu einer Suspension von KC_8 (0.010 g, 0.07 mmol) in Benzol (2 mL) wurde eine Lösung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ (0.029 g, 0.04 mmol) in Benzol (2 mL) getropft und für 2 d gerührt. Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums konnte neben den *cis*- und *trans*-Isomeren des Edukts, das Biradikal $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ (~ 33 %) und die Wasserstoff-Additionsverbindung $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})]_2$ (~6 %) identifiziert werden. Aufgrund des Nebenprodukts wurde die Reaktion abgebrochen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 193.8$ (s, $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})]_2$), 226.5 (s, *cis*- $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]$), 263.4 (s, *trans*- $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]$), 276.3 (s, $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]$).

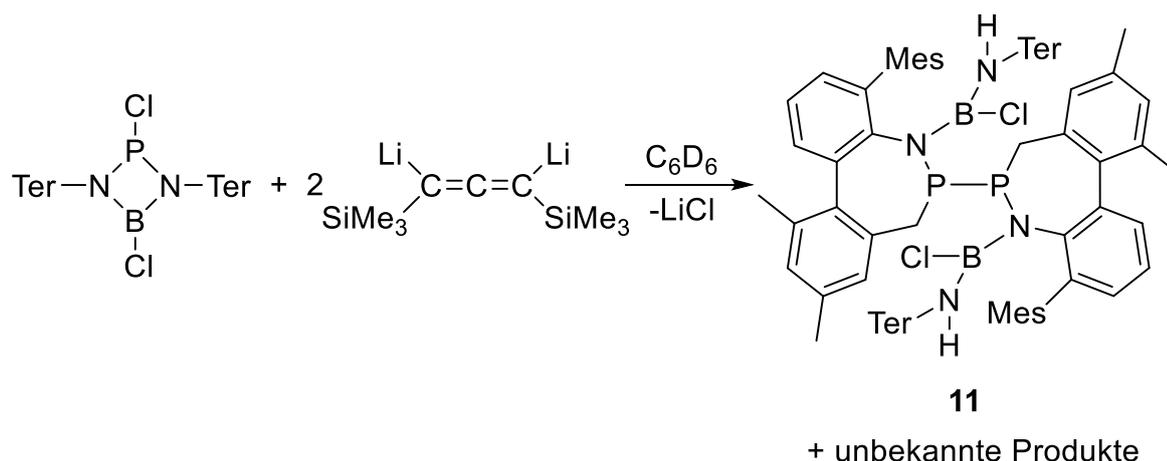


5.5.53 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)$



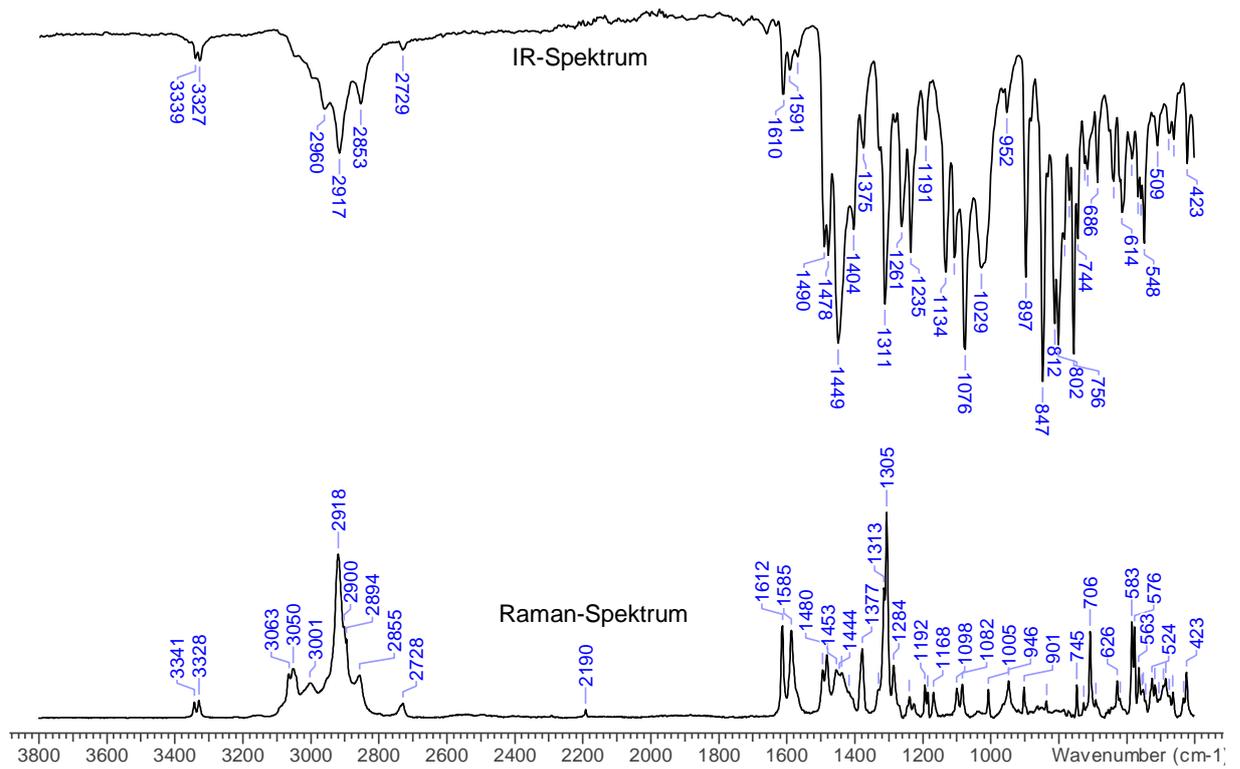
Im Young-NMR-Rohr wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ (0.027 g, 0.035 mmol) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4)$ (0.004 g, 0.018 mmol) zusammengegeben und in $\text{THF-}d_8$ (0.8 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 5 d auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und weitere 4 Monate bei RT aufbewahrt. In den ^1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren konnten nur Signale der Edukte gefunden werden.

5.5.54 Synthese von $[\text{TerN}(\text{H})\text{B}(\text{Cl})\text{NPDda}]_2$ (**11**)

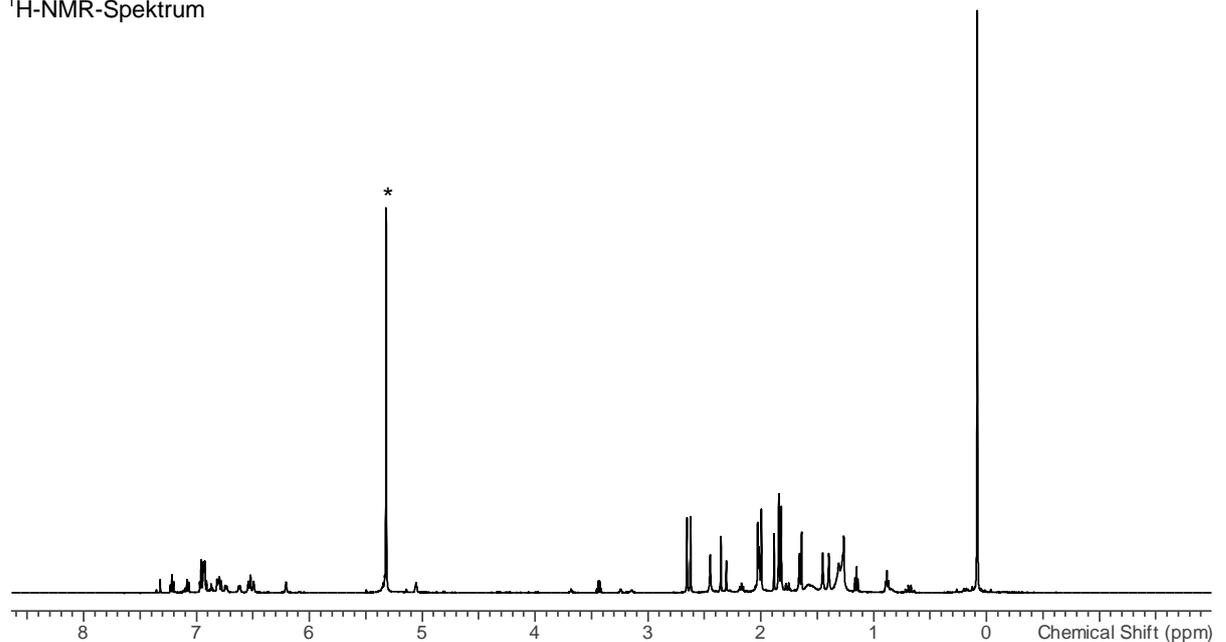


Im Young-NMR-Rohr wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ (0.020 g, 0.026 mmol) und $\text{Li}_2[\text{Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3]$ (0.010 g, 0.051 mmol) zusammengegeben und in C_6D_6 (0.8 mL) gelöst. Nach Erwärmen für 3 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die gelbe Lösung weitere 2 d auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ unter Farbvertiefung, Bildung von feinem farblosen Feststoff und farblosen Kristallen von **11** erwärmt. Verbindung **11** konnte nicht vollständig vom LiCl getrennt werden, daher konnte keine Ausbeute bestimmt werden. **IR** (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 16 scans, cm^{-1}): 432 (m), 462 (m), 476 (m), 510 (m), 548 (s), 559 (m), 567 (m), 585 (m), 614 (m), 639 (m), 686 (m), 715 (m), 732 (m), 744 (s), 756 (vs), 769 (m), 783 (s), 802 (vs), 812 (s), 847 (vs), 897 (s), 952 (w), 1029 (s), 1076 (vs), 1107 (s), 1134 (s), 1191 (m), 1235 (s), 1261 (m), 1311 (s), 1375 (m), 1404 (m), 1449 (s), 1478 (s), 1490 (s), 1569 (w), 1591 (w), 1610 (w), 2729 (w), 2853 (w), 2917 (m), 2960 (w), 3327 (w), 3339 (w); **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 423 (3), 432 (1), 463 (2), 473 (1), 484 (2), 491 (2), 504 (1), 515

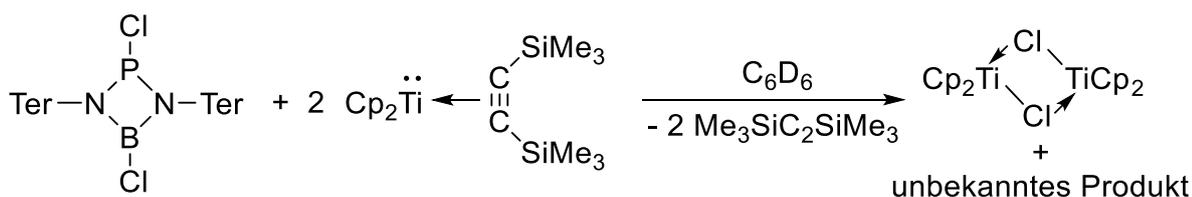
(2), 524 (2), 544 (1), 550 (2), 554 (2), 563 (3), 576 (5), 583 (5), 619 (1), 626 (2), 690 (1), 706 (5), 726 (1), 745 (2), 835 (1), 901 (2), 946 (2), 1005 (2), 1082 (2), 1098 (2), 1168 (2), 1184 (1), 1192 (2), 1238 (2), 1284 (3), 1305 (10), 1313 (7), 1329 (2), 1377 (4), 1416 (2), 1437 (3), 1444 (3), 1453 (3), 1480 (4), 1493 (3), 1585 (5), 1612 (5), 2190 (1), 2728 (1), 2855 (3), 2894 (4), 2900 (5), 2918 (9), 3001 (2), 3050 (3), 3063 (3), 3328 (1), 3341 (1).



¹H-NMR-Spektrum

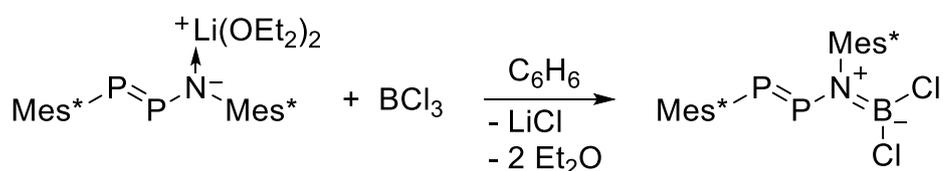


5.5.55 Reaktion von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$



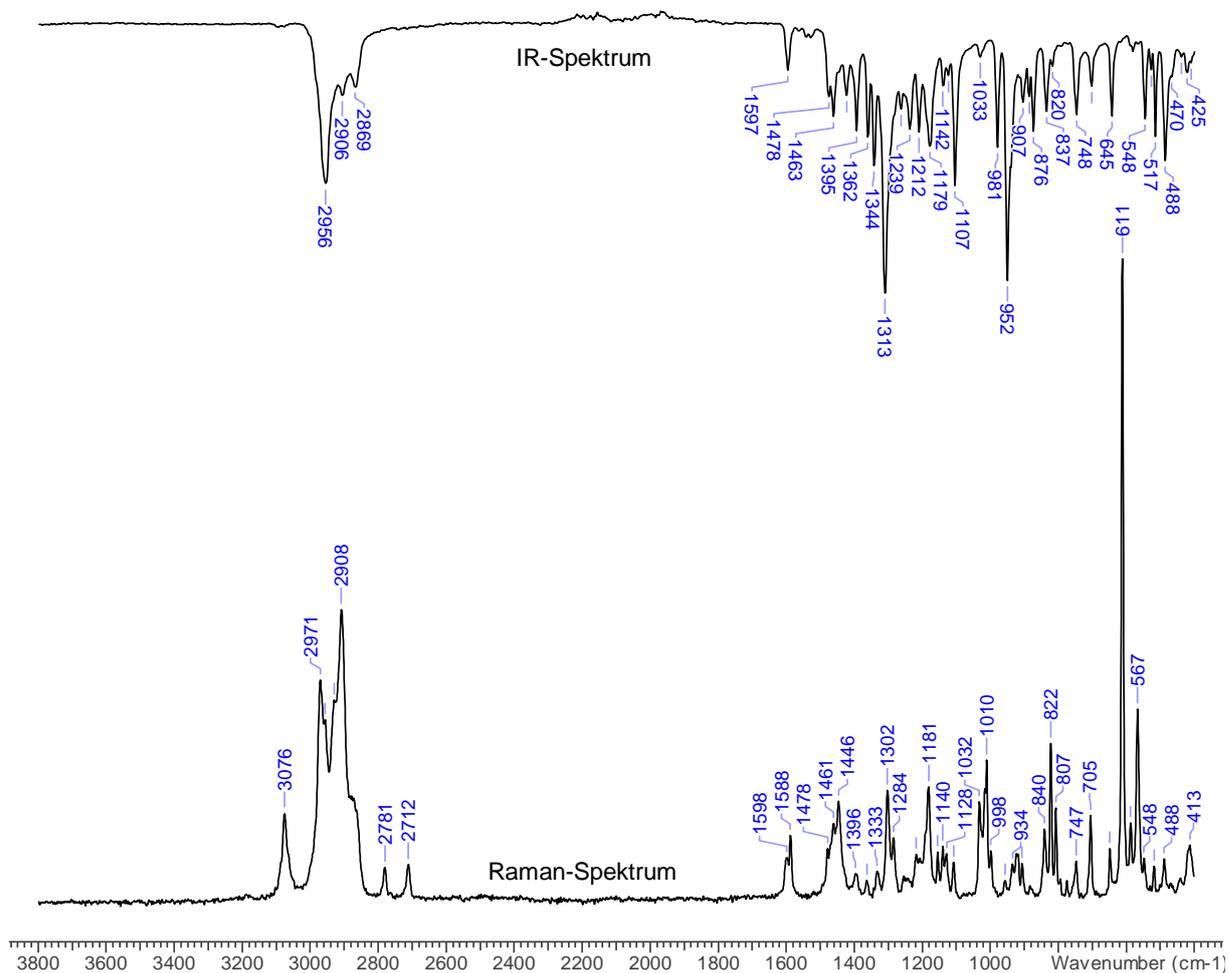
Im Young-NMR-Rohr wurden $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})_2\text{BCl}]$ (0.015 g, 0.02 mmol) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_3\text{SiMe}_3)$ (0.014 g, 0.04 mmol) zusammengegeben und in C_6D_6 (0.8 mL) gelöst. Nach 27 d bei RT zeigen die NMR-Spektren neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen.

5.5.56 Synthese von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (**12**)

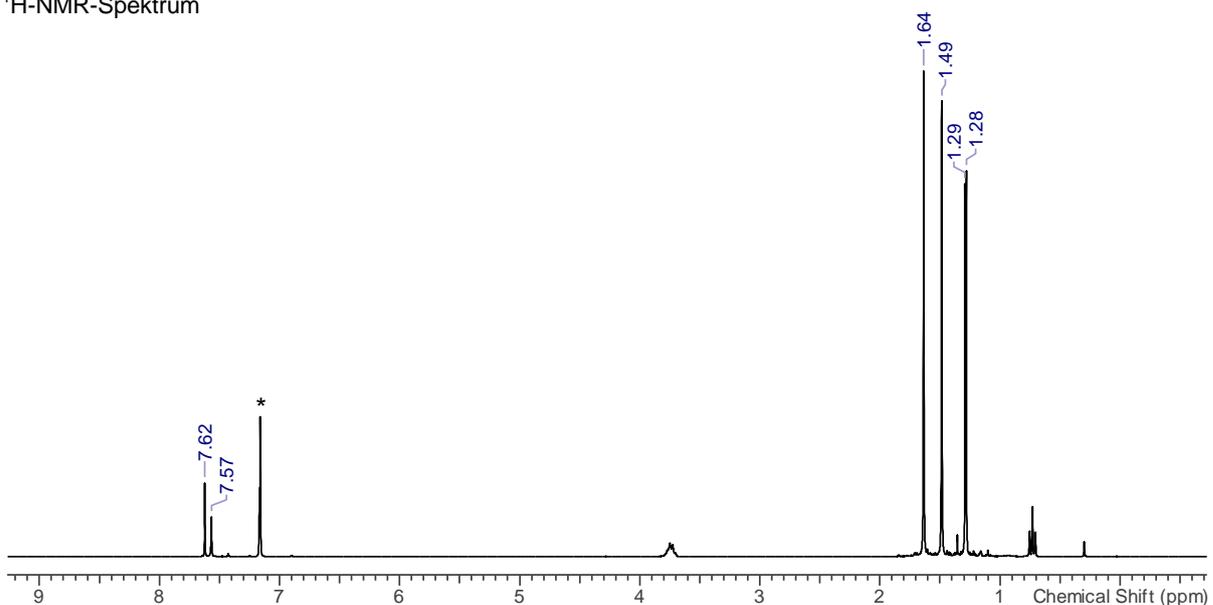


Zu einer Lösung von $\text{Li}[\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{Mes}^*)]\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (1.800 g, 2.78 mmol) in Benzol (60 mL) wurden 0.8 ml einer Lösung von BCl_3 in *n*-Hexan ($\omega = 54.7\%$) getropft. Die Lösung färbte sich schlagartig gelb, wurde 1 h gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und durch Umkristallisation aus PhF (10 mL) konnten über Nacht bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ Kristalle von **12** erhalten werden (0.978 g, 1.51 mmol, 54 %). **Schmp.**: $156\text{ }^\circ\text{C}$. **EA** für $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{BCl}_2\text{NP}_2$ gef. (ber.): C 66.93 (66.67), H 9.00 (9.01), N 2.16 (2.16). **IR** (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 16 scans, cm^{-1}): 489 (m), 517 (m), 548 (m), 645 (m), 705 (w), 748 (m), 820 (w), 837 (m), 876 (m), 888 (m), 907 (m), 952 (vs), 981 (m), 1033 (w), 1107 (s), 1125 (w), 1142 (w), 1179 (m), 1212 (m), 1239 (m), 1266 (m), 1313 (vs), 1344 (m), 1362 (m), 1395 (m), 1424 (w), 1463 (m), 1478 (m), 1597 (w), 2869 (w), 2906 (w), 2956 (s); **Raman** (632 nm, cm^{-1}): 249 (3), 303 (2), 344 (2), 413 (2), 488 (1), 518 (1), 548 (1), 567 (4), 587 (2), 611 (vs), 648 (2), 705 (2), 747 (1), 807 (2), 822 (3), 840 (2), 906 (1), 934 (1), 956 (1), 998 (2), 1010 (3), 1032 (2), 1107 (1), 1128 (2), 1140 (2), 1155 (2), 1181 (2), 1217 (2), 1284 (2), 1302 (3), 1333 (1), 1363 (1), 1396 (1), 1446 (2), 1461 (2), 1478 (2), 1588 (2), 1598 (3), 2712 (1), 2781 (1), 2908 (6), 2930 (4), 2956 (4), 2971 (4), 3076 (2); **$^1\text{H-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 1.28$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.29 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.49 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.64 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 7.57 (s, 2H, *m*CH), 7.62 (s, 18H, *p*-*t*Bu); **$^{11}\text{B-NMR}$** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 96.3 MHz): $\delta = 35.4$; **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** ($25\text{ }^\circ\text{C}$, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 446.5$ (d,

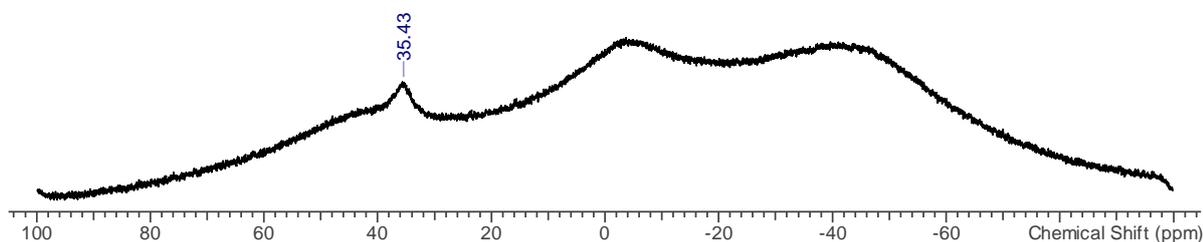
$1P$, $^1J(^{31}P-^{31}P) = 583$ Hz, Mes*PPN), 491.3 (d, $1P$, $^1J(^{31}P-^{31}P) = 583$ Hz, Mes*PPN); **MS** (CI, pos., m/z (%)): 275 (51) [Mes*NBH₄]⁺, 536 (29) [M-*t*Bu], 592 (42) [M-*t*Bu], 648 (100) [Mes*PPN(BCl₂)Mes*H]⁺.



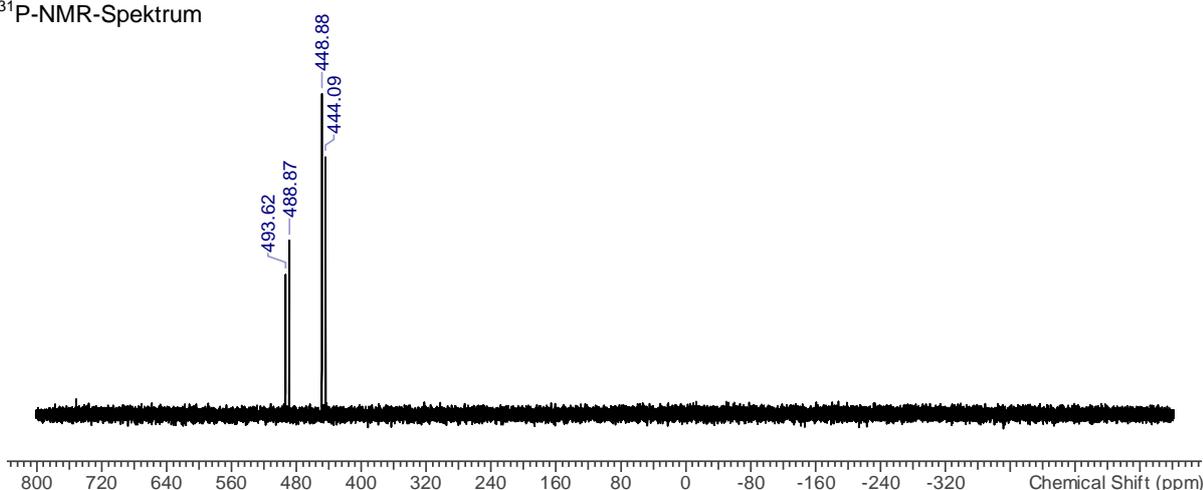
¹H-NMR-Spektrum



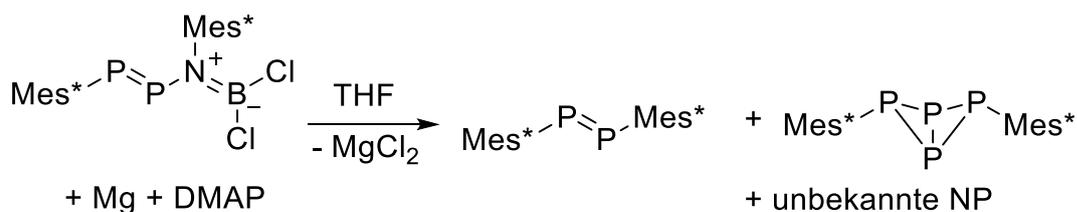
¹¹B-NMR-Spektrum



³¹P-NMR-Spektrum

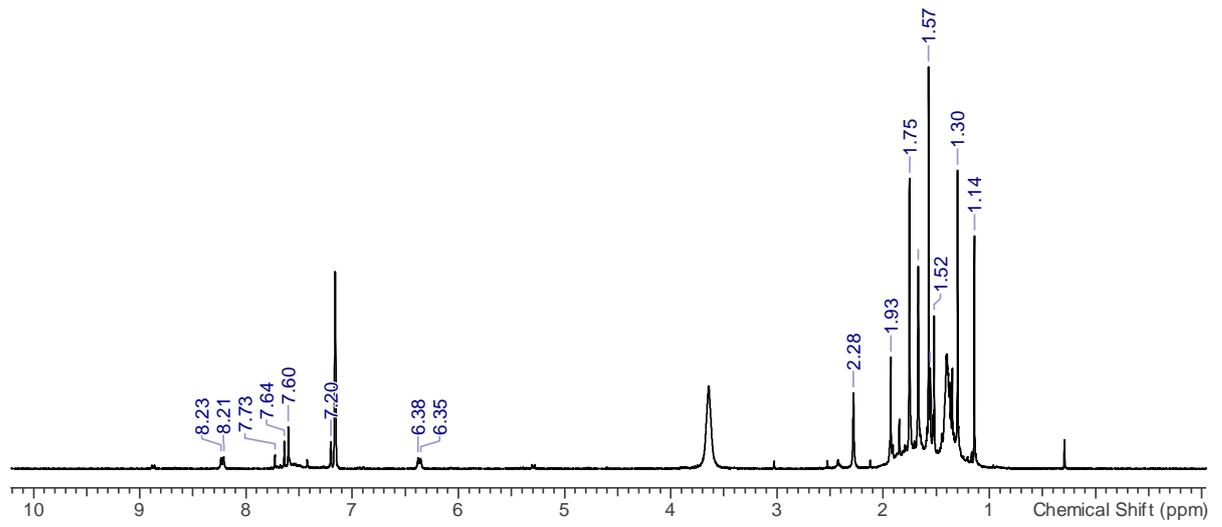


5.5.57 Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) mit Mg und DMAP

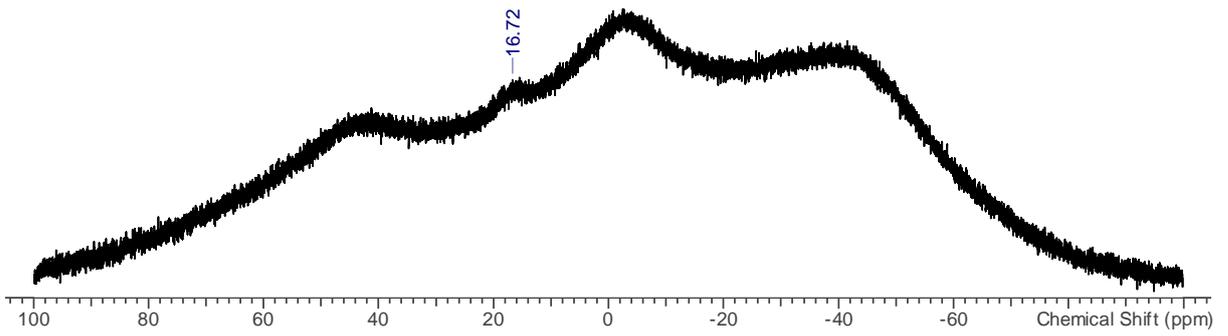


Mes*PPN(BCl₂)Mes* (0.164 g, 0.25 mmol), ein Überschuss Mg (0.045 g, 1.85 mmol) und DMAP (0.031 g, 0.25 mmol) wurden zusammen in THF (8 mL) gelöst und bei RT für 16 h gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte neben unbekanntem Nebenprodukt Signale für das Diphosphen Mes*PPMes* und das exo-exo-Isomer des bicyclischen Tetraphosphans [P₂(μ-PMes*)₂]. ³¹P{¹H}-NMR (25 °C, C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -272.8 (t, 2P, ¹J(³¹P-³¹P) = 174 Hz, Mes*PP), -130.4 (t, 2P, ¹J(³¹P-³¹P) = 174 Hz, Mes*PP), 493.2 (s, 2P, P=P).

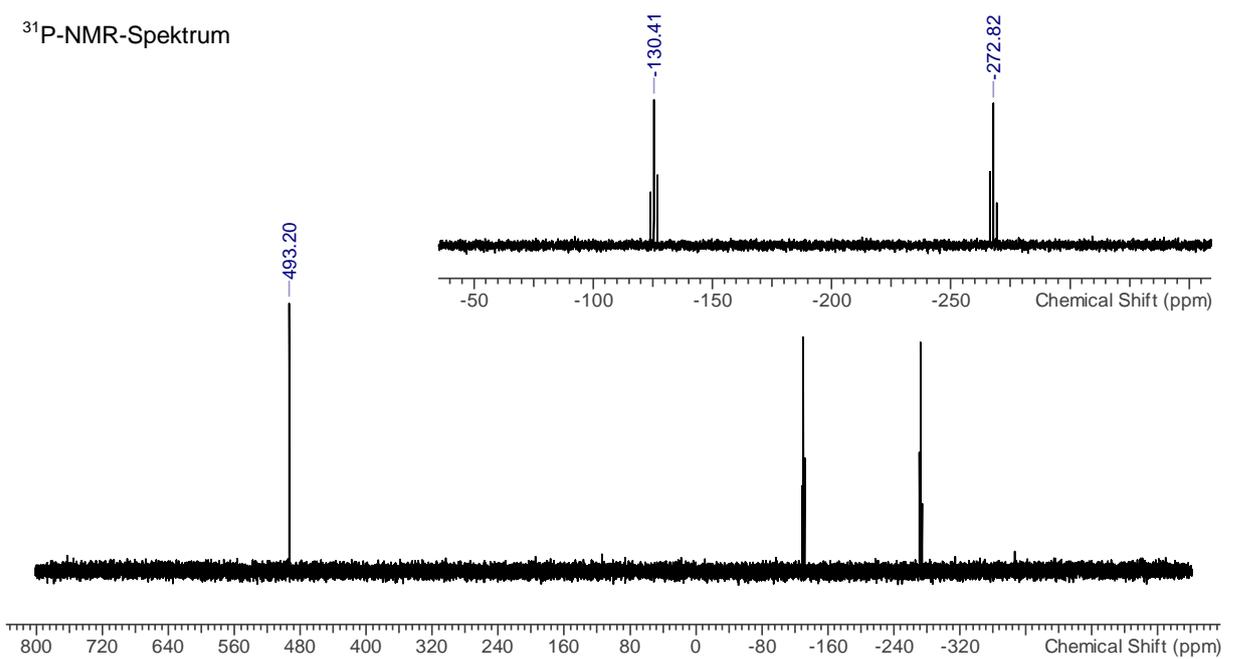
¹H-NMR-Spektrum



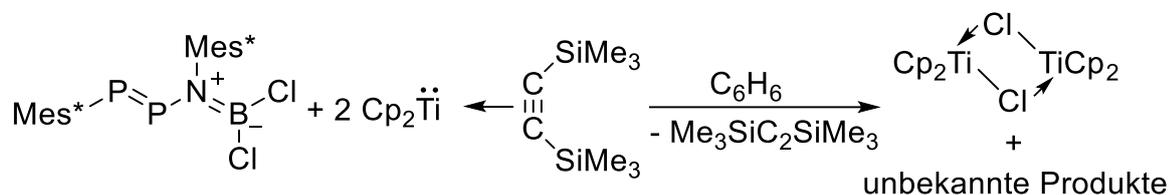
¹¹B-NMR-Spektrum



³¹P-NMR-Spektrum

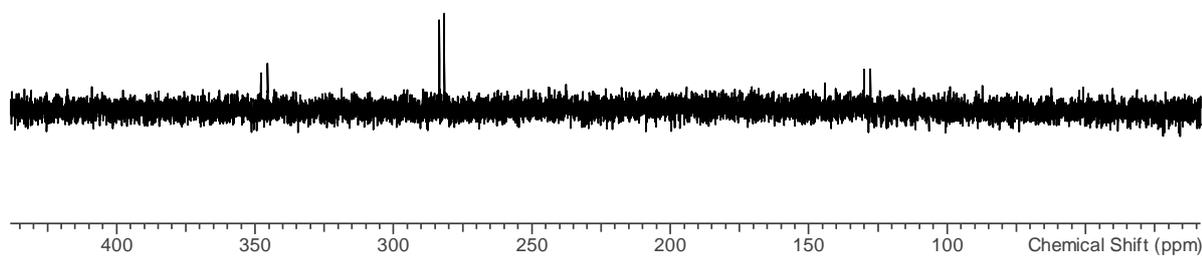


5.5.58 Reaktion von $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (12) mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$

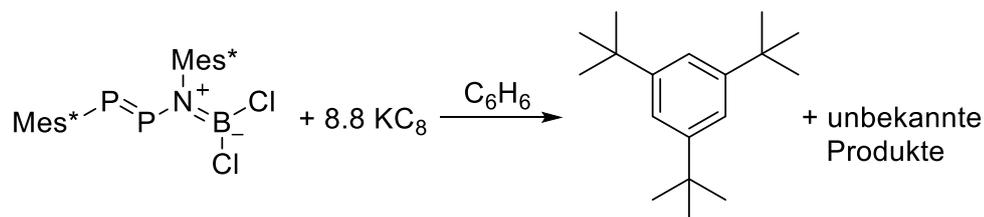


Im Young-NMR-Rohr wurden $\text{Mes}^*\text{PPN}(\text{BCl}_2)\text{Mes}^*$ (0.021 g, 0.03 mmol) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (0.022 g, 0.06 mmol) zusammengegeben und in C_6D_6 (0.8 mL) gelöst. Nach 14 d bei RT zeigen die NMR-Spektren neben dem deuterierten Lösungsmittel ausschließlich die Resonanz für das freie Bis(trimethylsilyl)acetylen und schwache, unbekannte Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 °C, C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = 129.0$ (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 286$ Hz), 282.5 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 218$ Hz), 364.7 (d, $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 291$ Hz).

^{31}P -NMR-Spektrum

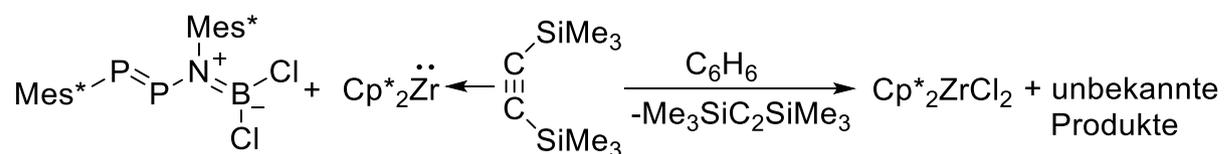


5.5.59 Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) mit KC₈



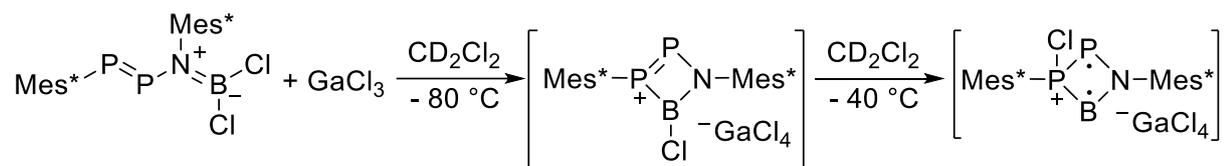
Eine Lösung von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (0.200 g, 0.31 mmol) in Benzol (6 mL) wurde zu KC₈ (0.092 g, 0.68 mmol) in Benzol (6 mL) getropft und für 1 h gerührt. In den ¹H-, ¹¹B- und ³¹P-NMR-Spektren konnten ausschließlich Edukt-Signale gefunden werden. Daraufhin wurde das Filtrat in zwei Schritten zu weiterem KC₈ (0.092 g, 0.68 mmol und 0.185 g, 1.37 mmol) in Benzol (je 3 mL) gegeben und bei RT für 12 h gerührt. Dabei färbte sich die Suspension dunkelrot. Während in den ¹¹B- und ³¹P-NMR-Experimenten gar keine Signale gefunden wurden, sind im ¹H-NMR-Spektrum neben dem Signal des deuterierten Lösungsmittels ausschließlich Signale von Mes*H zu finden. In EPR-Testexperimenten der THF-Lösung konnte kein Signal detektiert werden.

5.5.60 Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) mit Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)



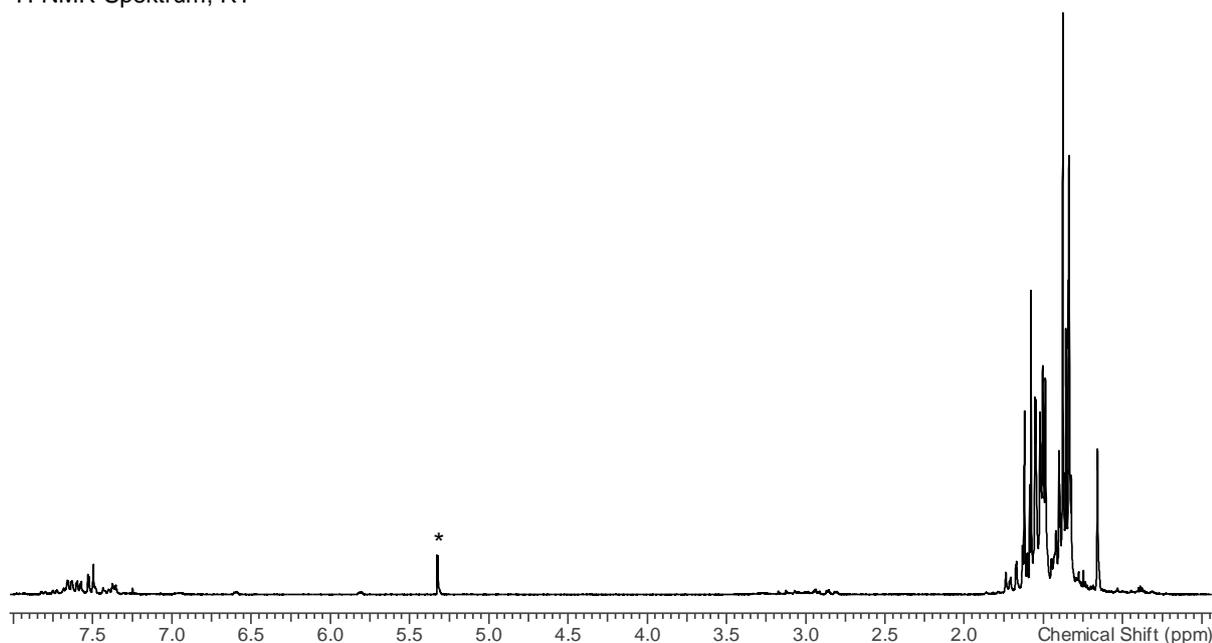
Mes*PPN(BCl₂)Mes* (0.150 g, 0.23 mmol) und Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (0.122 g, 0.23 mmol) wurden in Benzol (12 mL) gelöst und für 14 d bei RT gerührt. Die grüne Lösung wurde weitere 3 Wochen bei 55 °C und anschließend weiter 4 Wochen bei 60 °C gerührt. Dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge sind die Edukte zu diesem Zeitpunkt etwa zur Hälfte zu freiem Me₃SiC₂SiMe₃, Cp*₂ZrCl₂ und unbekanntem, nicht in NMR-Spektren sichtbarem Produkt abgereagert.

5.5.61 Reaktion von Mes*PPN(BCl₂)Mes* (**12**) mit GaCl₃

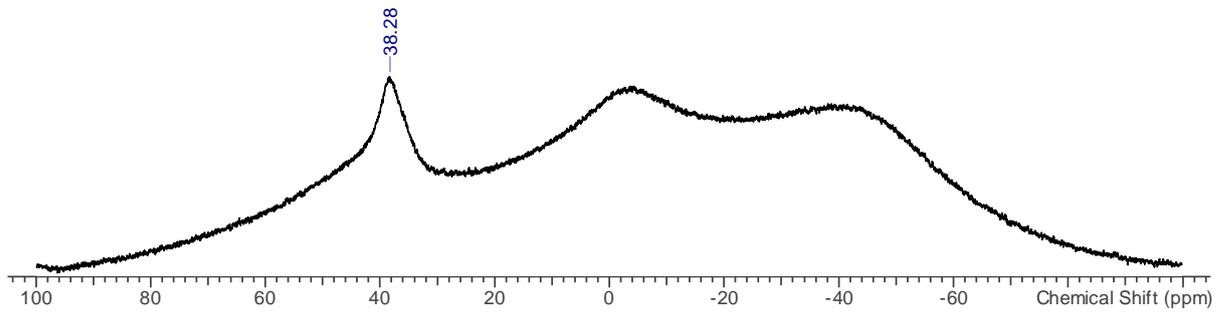


In einem Young-NMR-Rohr wurden Mes*PPN(BCl₂)Mes* (0.026 g, 0.043 mmol) und GaCl₃ (0.007 g, 0.04 mmol) fest zusammengegeben und bei –80 °C CD₂Cl₂ (0.8 mL) aufdiffundiert. Die Lösung wurde unter –70 °C gehalten und nach 20 min das NMR-Experiment gestartet. Dabei wurde die Reaktionslösung über einen Zeitraum von 5 h von –70 °C auf 25 °C erwärmt. ¹¹B-NMR (25 °C, CD₂Cl₂, 96.3 MHz): δ = 35.4; ³¹P{¹H}-NMR (–70 °C, CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = –2.7 (d, J(³¹P–³¹P) = 343 Hz), 19.9 (d, J(³¹P–³¹P) = 343 Hz), 260.3 (d, J(³¹P–³¹P) = 598 Hz), 329.5 (d, J(³¹P–³¹P) = 598 Hz).

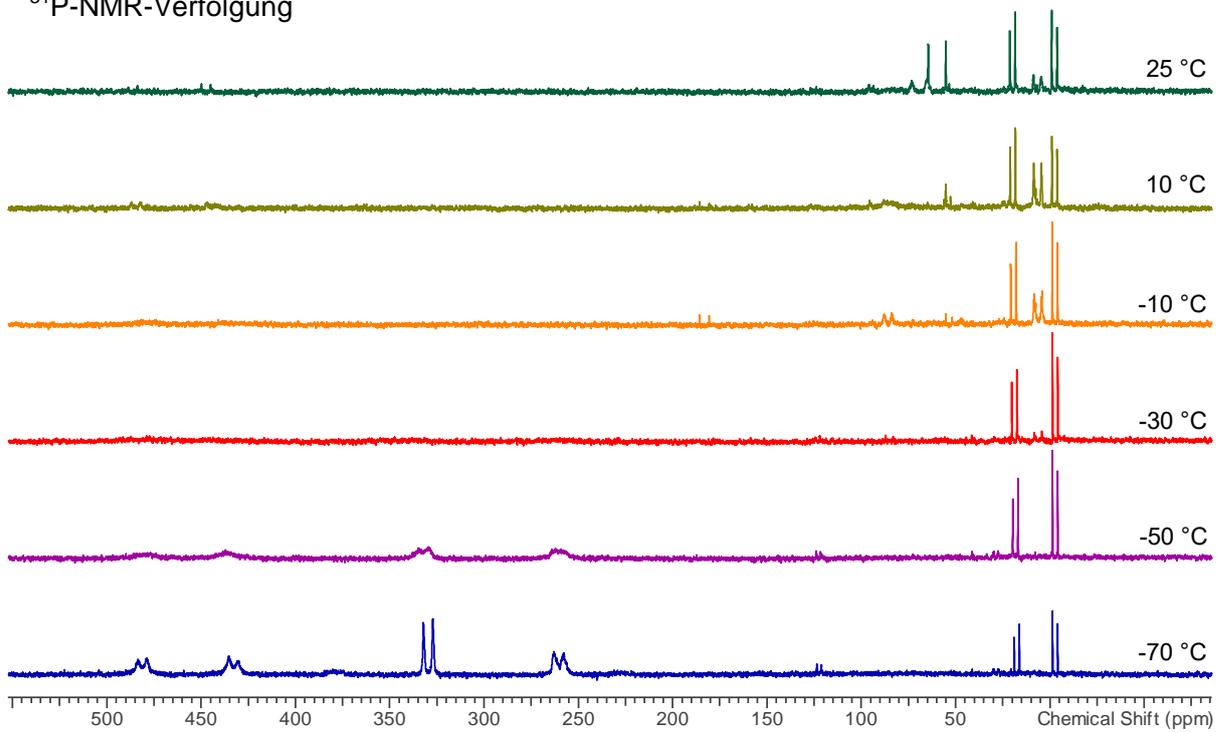
¹H-NMR-Spektrum, RT



^{11}B -NMR-Spektrum, RT



^{31}P -NMR-Verfolgung



6 Referenzen

- [1] D. Kalden, S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099.
- [2] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 480–485.
- [3] D. S. Moore, S. D. Robinson, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1986**, 1–69.
- [4] F. E. Brinckman, H. S. Haiss, R. A. Robb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 936–942.
- [5] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 377.
- [6] I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4017–4022.
- [7] M. Manßen, I. Weimer, C. Adler, M. Fischer, M. Schmidtmann, R. Beckhaus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 131–136.
- [8] K. Soussi, S. Mishra, E. Jeanneau, A. Mantoux, S. Daniele, *Polyhedron* **2018**, *152*, 84–89.
- [9] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.
- [10] K. J. Daoust, S. M. Hernandez, K. M. Konrad, I. D. Mackie, J. Winstanley, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5708–5714.
- [11] U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 895–919.
- [12] T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 18–28.
- [13] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719.
- [14] T. Beweries, U. Rosenthal, *Sci. Synth. Knowl.*, Thieme Chemistry, Stuttgart, **2011**.
- [15] U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884–900.
- [16] K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 611–617.
- [17] M. Haehnel, S. Hansen, A. Spannenberg, P. Arndt, T. Beweries, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10546–10553.

- [18] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [19] M. Haehnel, K. Schubert, L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2532–2536.
- [20] M. Haehnel, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15979–15991.
- [21] E. P. Beaumier, C. P. Gordon, R. P. Harkins, M. E. McGreal, X. Wen, C. Copéret, J. D. Goodpaster, I. A. Tonks, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8006–8018.
- [22] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [23] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2105–2108.
- [24] J. Bresien, A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4433–4436.
- [25] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6465–6468.
- [26] A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7359–7367.
- [27] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8087–8091.
- [28] J. Bresien, K. Faust, C. Hering-Junghans, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1998–2007.
- [29] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6926–6930.
- [30] J. Bresien, A. Hinz, A. Schulz, T. Suhrbier, M. Thomas, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14738–14742.
- [31] J. Bresien, L. Eickhoff, A. Schulz, T. Suhrbier, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16311–16319.
- [32] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, J.-M. Wolter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3975–3980.
- [33] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *2*, 668–672.

- [34] A. Hinz, J. Rothe, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6044–6052.
- [35] A. Hinz, Dissertation, Universität Rostock, **2015**.
- [36] R. Oberdörfer, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2397–2401.
- [37] E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 34–35.
- [38] K.-H. Van Bonn, P. Schreyer, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1045–1057.
- [39] W. W. Hartmann, J. B. Dickey, *Org. Synth.* **1934**, 14, 24.
- [40] N. Nimitsiriwat, V. C. 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.
- [41] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7366–7376.
- [42] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2009**, 2326.
- [43] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6126–6128.
- [44] H. S. Lee, S.-O. Hauber, D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4401–4412.
- [45] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 730–735.
- [46] S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5871–5875.
- [47] S. Balireddi, M. Niemeyer, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, 3525–3525.
- [48] P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3450–3451.
- [49] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6126–6128.
- [50] A. I. McKay, M. L. Cole, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 2948–2952.
- [51] M. R. Gyton, A. R. Leverett, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 5653–5661.
- [52] M. Haehnel, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15979–15991.
- [53] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770–12779.
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.

- [55] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396–1396.
- [56] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081–6090.
- [57] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–305.
- [58] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [59] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283.
- [60] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [61] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [62] F. Weinhold, C. R. Landis, E. D. Glendening, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, 35, 399–440.
- [63] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1429–1437.
- [64] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1808–1832.
- [65] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317–2325.
- [66] T. F. Fässler, A. Savin, *Chemie unserer Zeit* **1997**, 31, 110–120.
- [67] H. G. Alt, K.-H. Schwind, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, C9–C12.
- [68] V. Christou, S. P. Wuller, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10545–10552.
- [69] P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8313–8323.
- [70] L. Becker, F. Reiß, K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10826–10838.
- [71] J. Mountford, N. Hazari, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier Ltd, Amsterdam, **2007**.
- [72] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307–318.
- [73] G. D. Stucky, T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 122–132.
- [74] J. Shamir, S. Schneider, A. Bino, S. Cohen, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, 111, 141–147.
- [75] T. Gloger, D. Hinz, G. Meyer, A. Lachgar, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1996**, 211, 821–821.
- [76] H. Hansen, S. Hünig, K.-I. Kishi, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 445–461.

- [77] D. Crich, M. Bruncko, J. Brunckova, X. Lu, R. S. Coleman, in *Encycl. Reagents Org. Synth.*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [78] I. Wabra, J. Holzwarth, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5186–5201.
- [79] C. J. F. Du, H. Hart, K. K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162–3165.
- [80] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7426–7430.
- [81] W. J. Grigsby, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7981–7988.
- [82] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357–3367.
- [83] S. Shah, M. C. Simpson, R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6925–6926.
- [84] R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, *19*, 2724–2729.
- [85] R. J. Wehmschulte, A. A. Diaz, M. A. Khan, *Organometallics* **2003**, *22*, 83–92.
- [86] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1122–1126.
- [87] M. Olaru, D. Duvinage, E. Lork, S. Mebs, J. Beckmann, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14758–14761.
- [88] C. A. Laskowski, G. R. Morello, C. T. Saouma, T. R. Cundari, G. L. Hillhouse, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 170–174.
- [89] J. Du, L. Wang, M. Xie, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12640–12644.
- [90] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 488–489.
- [91] H. Bladt, S. Gonzalez Calera, J. M. Goodman, R. J. Less, V. Naseri, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, 6637.
- [92] A. Westenkirchner, Dissertation, Universität Rostock, **2013**.
- [93] R. Kuzora, Dissertation, Universität Rostock, **2013**.
- [94] J. Bresien, A. Schulz, L. S. Szych, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11103–11111.
- [95] M. H. Holthausen, J. J. Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1103–1108.

- [96] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11437–11440.
- [97] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1759–1766.
- [98] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, *27*, 2679–2681.
- [99] A. Poater, F. Ragone, R. Mariz, R. Dorta, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14348–14353.
- [100] U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119–129.
- [101] U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84–96.
- [102] U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14718–14735.
- [103] K. Lindenau, N. Janssen, M. Rippke, H. Al Hamwi, C. Selle, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, M. Sawall, K. Neymeyr, D. Heller, F. Reiß, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 4034–4050.
- [104] A. R. Leverett, V. Diachenko, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13197–13204.
- [105] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [106] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [107] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [108] A. Hagen, D. Wei, G. L. Hailer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 191–200.
- [109] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [110] N. Grothkopp, Masterarbeit, Universität Rostock, **2018**.
- [111] V. Filidou, S. Mamone, S. Simmons, S. D. Karlen, H. L. Anderson, C. W. M. Kay, A. Bagno, F. Rastrelli, Y. Murata, K. Komatsu, X. Lei, Y. Li, N. J. Turro, M. H. Levitt, J. J. L. Morton, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2013**, *371*, 20120475.
- [112] F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5667–5674.

- [113] K. Lindenau, E. Zander, C. Schünemann, A. Spannenberg, M. V. Andreev, V. V. Burlakov, F. Reiß, T. Beweries, *Organometallics* **2021**, *40*, 3177–3184.
- [114] F. Reiß, M. Reiß, J. Bresien, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, T. Beweries, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5319–5325.
- [115] T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161–5170.
- [116] M. Noguchi, K. Suzuki, J. Kobayashi, T. Yurino, H. Tsurugi, K. Mashima, M. Yamashita, *Organometallics* **2018**, *37*, 1833–1836.
- [117] J. Bresien, C. Hering-Junghans, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Organometallics* **2018**, *37*, 2571–2580.
- [118] H. Nöth, B. Wrackmeyer, in *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Boron Compd.*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1978**, 5–14.
- [119] W. Bury, E. Chwojnowska, I. Justyniak, J. Lewiński, A. Affek, E. Zygadło-Monikowska, J. Bąk, Z. Florjańczyk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 737–745.
- [120] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [121] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5820–5821.
- [122] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem. Int. Ed. English* **1983**, *22*, 155–156.
- [123] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed. English* **1986**, *25*, 919–921.
- [124] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [125] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [126] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444–1446.
- [127] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4820–4828.
- [128] M. Kuprat, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2010**, *29*, 1421–1427.
- [129] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.

- [130] U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678–1680.
- [131] J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, *15*, 3752–3759.
- [132] H. Podall, W. E. Foster, A. P. Giratis, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 82–85.
- [133] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 261–271.
- [134] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 127–127.
- [135] H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126–6128.
- [136] L. R. Faulkner, A. J. Bard, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**.
- [137] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [138] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [139] G. M. Sheldrick, **2004**, SADABS 2.
- [140] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Know, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, **2013**.
- [141] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, **2013**.
- [142] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. Theochem.* **1988**, *169*, 41–62.
- [143] F. Weinhold, J. E. Carpenter, *Struct. Small Mol. Ions*, Springer, Boston, **1988**, 227–236.

- [144] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [145] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [146] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872–2887.
- [147] F. London, *J. Phys. le Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [148] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [149] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [150] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [151] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [152] C. J. Jameson, A. De Dios, A. Keith Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [153] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137–2144.