

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Pnictogen-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen trimethylsilylhaltigen Resten

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Sebastian Berthold, geb. am 08.09.1995 in Magdeburg

Rostock, 18.08.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2017 bis August 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Ronald Wustrack

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, 18.08.2017

.....

Sebastian Berthold

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. Axel Schulz für das interessante Forschungsthema sowie die Bereitstellung des Laborplatzes und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich für die Hinweise und Denkanstöße zu den durchgeführten Experimenten.

Mein weiterer Dank gilt, meinem Betreuer, Dr. Ronald Wustrack für die Übernahme des Zweitgutachtens und die freundliche Aufnahme im Labor. Zudem möchte ich mich für die vielen Hinweise, Diskussionen und Ratschläge während der Entstehung dieser Arbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei M.Sc. Max Thomas für die Einführung in die Bismutchemie und die praktischen Hilfestellungen bei manchen Versuchen bedanken. Zudem bedanke ich mich für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Zudem bedanke ich mich bei B. Sc. Lilian Sophie Szych für die Hinweise zur Synthese des Amins und für die Einführung ins Labor sowie für die Ratschläge zur Erstellung dieser Arbeit.

Bei Dr. Alexander Villinger, Dr. Jonas Bresien und Isabel Schicht möchte ich mich für die Aufnahme und Auswertung der Röntgenkristallstrukturanalysen bedanken. Bei Dr. Dirk Michalik, Brigitte Goronzi und Heike Borgwaldt bedanke ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Mein weiterer Dank gilt M. Sc. Lukas Chojetzki für die Aufnahme der IR-Spektren und die Bereitstellung einiger Lösungsmittel.

Auch möchte ich mich bei Justin Kröger, Philip Stoer und Tobias Täufer für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Mein persönlicher Dank gilt im Besonderen meinen Eltern ohne deren umfassende Hilfe mir das Studium in dieser Form und die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, dafür das sie mich immer unterstützen und ermutigen meinen Träumen nachzugehen.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung zur Reaktivität des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamins (Bbp-NH_2) gegenüber den Pnictogentrichloriden (ECl_3 ; $\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$). Der Fokus lag auf der Synthese der Aminodichloropnictane, die als Precursor für die Synthese von neuen Pnictogen-Stickstoff-Vierring-Systemen dienen. Bbp-NH_2 reagiert unselektiv mit $n\text{-BuLi}$, wodurch keine Darstellung von Bbp-N(H)BiCl_2 und Bbp-N(H)SiMe_3 gelang. Bei den Umsetzungen mit SbCl_3 konnten die Addukte $\text{Bbp-NH}_2 \cdot \text{SbCl}_3$ (mit $n\text{-BuLi}$) und $\text{Bbp-N(H)SbCl}_2 \cdot \text{Bbp-NH}_2$ (mit DBU) isoliert und teilweise charakterisiert werden. Bei der Reaktion von AsCl_3 mit DBU wurde das N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorarsan isoliert und teilweise charakterisiert.

Summary

This thesis reports on the reactivity of 2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamine (Bbp-NH_2) towards the Pnictogentrichlorides (ECl_3 ; $\text{E} = \text{As, Sb, Bi}$). The work focuses on the preparation of the aminodichloropnictogenes being used as precursors for the synthesis of 1,3-dichloro-cyclo-1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanes. The amine shows an unselective reaction with $n\text{-BuLi}$ leading to complex mixtures with BiCl_3 and TMSCl . Furthermore the formation of adducts ($\text{Bbp-NH}_2 \cdot \text{SbCl}_3$ and $\text{Bbp-N(H)SbCl}_2 \cdot \text{Bbp-NH}_2$) can be observed from the reaction of Bbp-NH_2 with $\text{SbCl}_3/n\text{-BuLi}$ and SbCl_3/DBU , respectively. Both adducts were characterized inter alia by X-ray structure determination. While AsCl_3 forms in a selective reaction with DBU the desired aminodichloroarsane as shown by a $^1\text{H-NMR}$ study of the reaction solution, only Bbp-NH_2 could be isolated as crystals. The aminodichloroarsane is studied by X-ray structure determination, IR and Raman spectroscopy.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	VIII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Kenntnisstand	2
2.2 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂).....	4
3 Ergebnisse und Diskussion.....	7
3.1. Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂).....	7
3.1.1 Synthese des 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen	7
3.1.2 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br).....	10
3.1.3 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N ₃)	11
3.1.4 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂)	14
3.2 Umsetzungen von Bbp-NH ₂ mit BiCl ₃	15
3.3 Synthese des N-Trimethylsilyl-N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-amin.....	19
3.4 Synthese des N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstibans.....	23
3.5 Synthese des N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorarsans.....	29
4 Zusammenfassung und Ausblick	33
5 Anhang	35
5.1 Arbeitstechnik.....	35
5.2 Analysenmethoden	36
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	38
5.3.1 Darstellung von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (2).....	38
5.3.2 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br) (3)	39
5.3.3 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N ₃) (4).....	40
5.3.4 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH ₂) (5).....	41
5.3.5 Versuch zur Darstellung von N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorbismutan (Bbp-N(H)BiCl ₂) (6)	42

5.3.6	Versuch zur Darstellung von N-Trimethylsilyl-N-(2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-amin (Bbp-N(H)SiMe_3) (7)	43
5.3.7	Darstellung von Lithium-2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamid (Bbp-N(H)Li) (8).....	44
5.3.8	Darstellung von N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstiban-Antimontrichlorid-Addukt ($\text{Bbp-NH}_2 \cdot \text{SbCl}_3$) (9a)	45
5.3.9	Darstellung von N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstiban-2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin-Addukt ($\text{Bbp-N(H)SbCl}_2 \cdot \text{Bbp-NH}_2$) (9b)	46
5.3.10	Darstellung von N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorarsan (Bbp-N(H)AsCl_2) (10).....	47
5.4	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	48
5.5	Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	50
6	Literaturverzeichnis.....	53

Abkürzungsverzeichnis

AiBN	Azobis(isobutyronitril)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	o	<i>ortho</i>
arom.	aromatisch	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Bbp	2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]-phenylamin	p	<i>para</i>
n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	ppm	<i>parts per million</i>
t-BuLi	<i>tertiär</i> -Butyllithium	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	THF	Tetrahydrofuran
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	TMS	Trimethylsilyl
IR	Infrarot	VSEPR	Valence Shell Electron pair Repulsion (Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßung)
J	Kopplungskonstante (NMR)	w	<i>weak</i> (IR)
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (Formel/Name), Multipllett (NMR)		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s^{-1}
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s^{-1}
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = $10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
	h	Stunde	1 h = 3600 s
Zeit	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin auf seine Reaktivität mit Pnictogen-trichloriden untersucht werden. Dabei lag der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von Aminodichlorpnictanen, die als Ausgangsstoff für die Herstellung von 1,3-Dichloro-*cyclo*-1,3-dipnicta(III)-2,4-diazanen dienen.

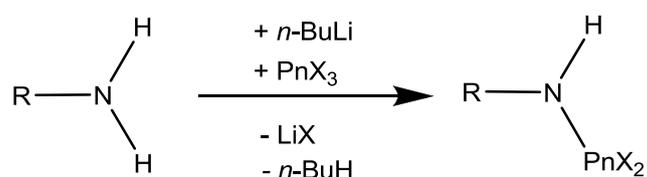
2 Einleitung

2.1 Kenntnisstand

Pnictogen-Stickstoff-Verbindungen wurden bereits im 19. Jahrhundert synthetisiert. So gelang es *A. Michaelis* und *G. Schröter* im Jahr 1894, das erste *cyclo*-Diphosphadiazan durch die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Phosphortrichlorid herzustellen, auch wenn sie diese Tatsache für unwahrscheinlich hielten.^[1] Die Synthese des ersten Dichlor-Vierrings mit Arsen gelang im Jahr 1963 *Nöth et al.* durch die Umsetzung von AsCl_3 mit *t*-Bu-NH₂ und anschließende Reaktion mit HCl.^[2] Im Jahr 1979 stellten *N. Kuhn* und *O. J. Scherer* die erste Dichlor-Antimon-Verbindung her. Sie setzten $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$ mit SbCl_3 um und erhielten durch die Elimination von TMSCl die gewünschte Verbindung.^[3] Weitere umfassende Untersuchungen zu den bereits erwähnten Dipnictadiazanen wurden unter anderem von *Schulz et al.* durchgeführt.^[4,5] Die cyclische Bismut-Stickstoffverbindung hingegen konnte erst 2010 von *Schulz et al.* mit dem Terphenyl-Rest synthetisiert werden.^[6]

Die monomeren Verbindungen, die Iminochlorpnictane R-N=E-Cl , ließen sich für Phosphor mit dem Supermesityl-Rest darstellen.^[7] Hingegen liegt die Arsenverbindung im Feststoff als Dimer vor^[8], und nur durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen konnte eine Verteilung von 1:1.7 von Dimer/Monomer nachgewiesen werden.^[9] Bis zum heutigen Kenntnisstand ist die Herstellung der Iminochlorstibane und Iminochlorbismutane noch nicht bekannt.

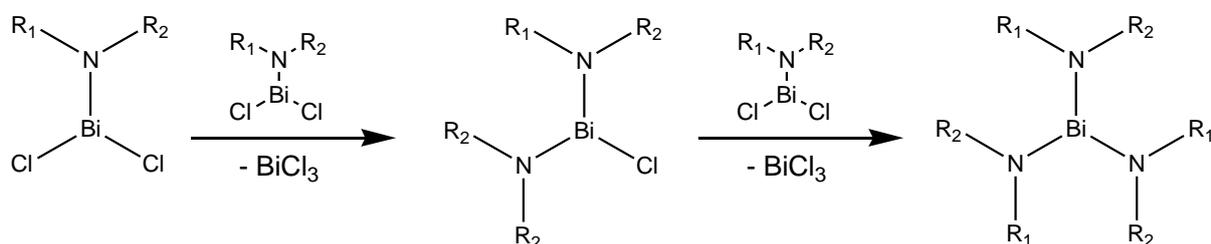
Zur Herstellung von *cyclo*-Dipnictadiazanen kann von den Aminodichlorpnictanen (Schema 1) ausgegangen werden. Über die Eliminierung von HCl können dann die Stickstoff-Pnictogen-Vierringsysteme synthetisiert werden.



Schema 1. Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von Aminodichlorpnictanen. Pn=P,As,Sb, Bi; R = sterisch-anspruchsvolle Gruppe.

Die Synthesen der Aminodichlorpnictane ausgehend von Anilinen durch die Umsetzung mit *n*-BuLi und ECl₃ (E=P, As, Sb, Bi) sind bereits bekannt.^[5,6,10]

Dennoch treten bei den Umsetzungen mit *n*-BuLi bei den Bismutverbindungen Probleme auf. Wie *Thomas et al.* für Reaktionen mit BiCl₃ zeigte, treten je nach verwendetem Rest verschiedene Reaktionsprodukte auf. So konnte bei Resten mit einem geringen sterischen Anspruch eine Mehrfachsubstitution verzeichnet werden.^[11] Diese, so wird angenommen, erfolgt über die Ausfällung von BiCl₃, bei der das gebildete Aminodichlorbismutan bei einer Reaktion mit sich selbst BiCl₃ eliminiert und dadurch zu Diaminochlorbismutanen (z. B. R = Trip) oder Triaminobismutanen (z. B. R = *p*-Tol) weiterreagiert (Schema 2).

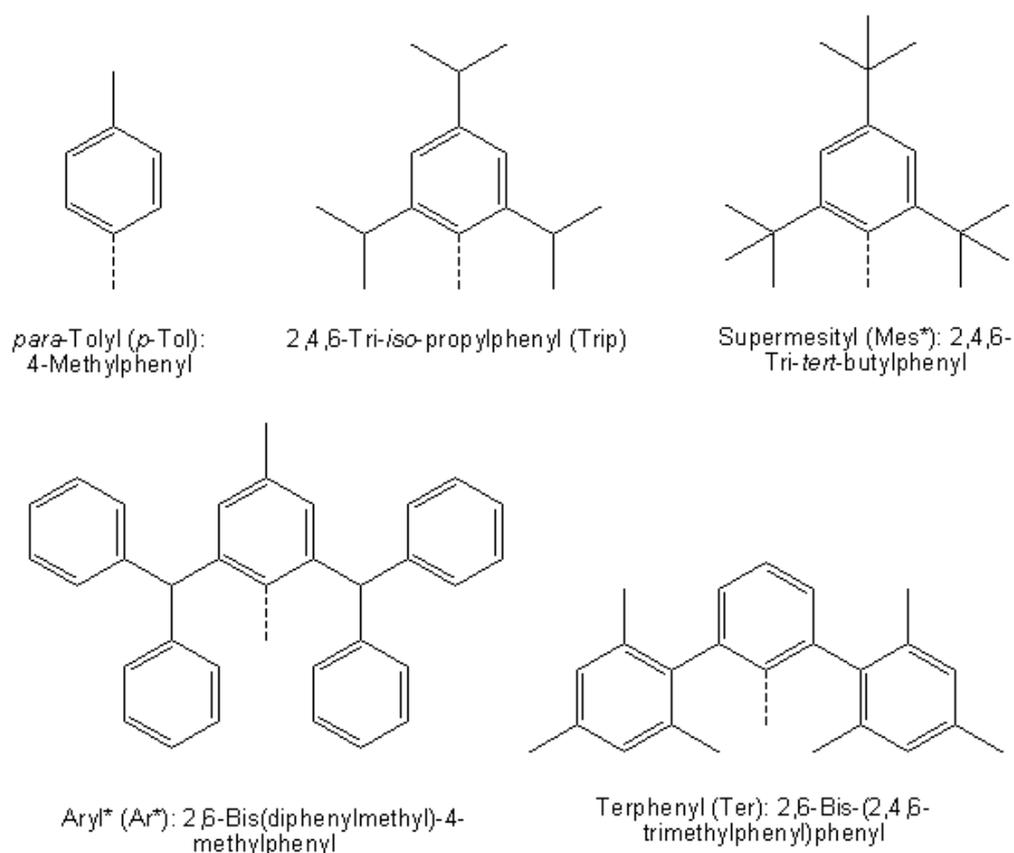


Schema 2. Bildung der mehrfachsubstituierten Aminobismutane unter BiCl₃-Eliminierung, R_{1,2} = sterisch-anspruchsvolle Gruppe.

Durch die Verwendung von mehreren Äquivalenten des Amids entstanden komplexe Produktgemische.^[12]

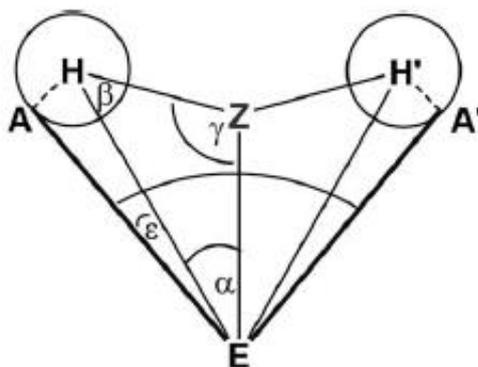
2.2 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH₂)

Sterisch anspruchsvolle Reste sind Molekülgruppen, die durch eine kinetische Stabilisierung und Abschirmung die Synthese und Isolierung von thermodynamisch labilen Verbindungen erlauben. Beispiele für solche Reste sind in Schema 3 aufgeführt.



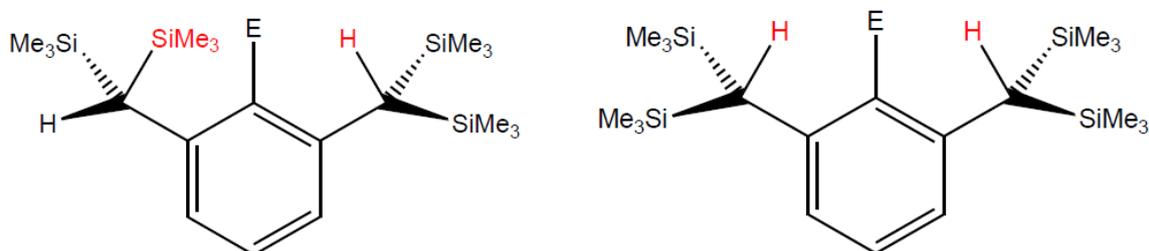
Schema 3. Strukturformeln der sterisch anspruchsvollen Reste: *p*-Tol-, Trip-, Mes*-, Aryl*-, Ter-Rest.

Die Ordnung solcher Gruppen nach ihrem sterischen Anspruch ist über den Kegelwinkel möglich, welcher durch die Reste aufgespannt wird (Schema 4). Der Punkt E entspricht dem Mittelpunkt des Atoms E, wohingegen A und A' zwei Punkte auf der Van-der-Waals Oberfläche der Atome H und H' sind.^[13]



Schema 4. Schematische Darstellung des Kegelwinkels $\Theta=2\alpha+2\varepsilon$ mit den an das Atom Z gebundenen Substituenten E, H und H'.^[13]

Da die Aminodichlorpnictane als Precursoren für die Pnictogen-Stickstoff-Vierringe dienen, kommt der Einführung der Aminogruppe an den den sterisch-anspruchsvollen Rest eine Schlüsselrolle zu. Die Synthese des in dieser Arbeit als Ausgangsstoff dienenden Restes des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamins gelang *L. S. Szych* 2016.^[14] Aufgrund seines Aufbaus existieren 3 verschiedene Konformationsisomere für den Bbp-Rest (Schema 5).



Schema 5. Schematische Darstellung von Isomer 1 (links) und Isomer 2 (rechts), bei denen die rotmarkierten Gruppen oder Atome zum Substituenten E gerichtet sind.^[14]

Im Isomer 3 würden zwei Trimethylsilyl-Gruppen in Richtung des Substituenten E stehen. Es wird als unwahrscheinlich angenommen, dass sich diese energetisch ungünstige Konformation einstellt. Deshalb wird dieses Isomer aus den folgenden Betrachtungen ausgelassen.^[14]

Mittels der Kristallstruktur des Amins ließ sich zeigen, dass im Festkörper das Isomer 2 vorliegt. Der Kegelwinkel des Isomers 2 beträgt nach der Methode von *A. Schulz* 230°.

Somit ist der maximale Kegelwinkel des Bbp-Restes vergleichbar mit dem des Terphenyl-Restes ($\Theta_{\max} = 232^\circ$) und somit auch sein sterischer Anspruch. Neben der Sterik spielt die elektronische Situation am Rest eine wichtige Rolle. Viele sterisch anspruchsvolle Gruppen donieren meist Elektronendichte, was sowohl induktiven als auch mesomeren Charakter haben kann. Der Elektronentransfer im Bbp-Rest mit $-0.016 e$ ($E = F$) ist dabei vergleichbar mit dem des Mes*-Restes mit $-0.026 e$ ($E = F$) und damit größer als der des Terphenyl-Restes mit $0.011 e$ ($E = Cl$).^[13,14]

Neben diesen beiden Faktoren können aromatische Gruppen, wie im Aryl*-Rest, im Molekül durch eine η^6 -Koordination lewissaure-Zentren, wie $BiCl_2$ -Gruppen, stabilisieren.^[15] Jedoch kann dieser der Mehrfachsubstitution entgegen wirkende Effekt im vorliegenden Rest nicht beobachtet werden, da keine solcher Gruppen vorhanden sind.

Somit lässt sich vermuten, dass eine Mehrfachsubstitution möglich ist, da keine aromatischen Reste vorhanden sind, welche eine zusätzliche Stabilisierung bewirken könnten. Auf der anderen Seite wird sich im Experiment zeigen, ob der sterische Anspruch ausreicht, um eine Monoamino-Pnictogen-Verbindung zu ermöglichen.

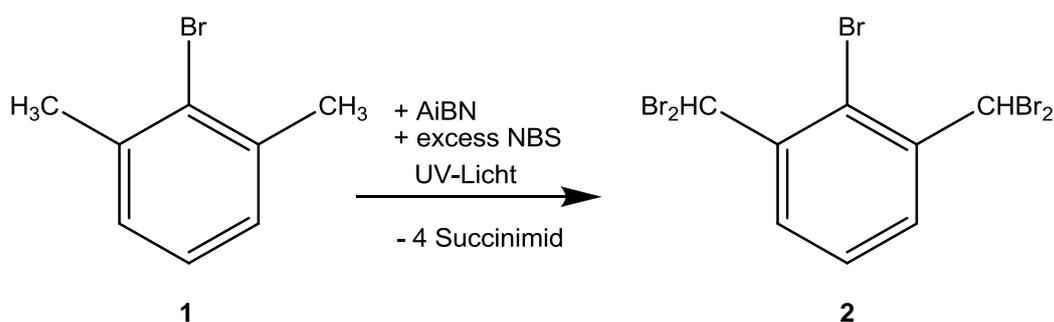
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH₂)

Die Synthese des Amins erfolgt in vier Stufen. Die erste Stufe ist die radikalische Substitution der beiden Methylgruppen des 2-Brom-*m*-xylols mit jeweils zwei Bromatomen zum 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen. Diese Stufe ist Ausgangsstoff für eine Grignard-Reaktion mit Magnesium und Trimethylchlorsilan, wodurch die Bromatome durch die Trimethylsilylgruppen ausgetauscht werden. Es entsteht Bbp-Br. Anschließend erfolgt die Umsetzung zum Bbp-N₃ über eine Lithiierung des Bbp-Br mit *t*-BuLi und einen Metall-Pseudohalogen-Austausch mit Tosylazid. Zuletzt wird das Bbp-N₃ mit LiAlH₄ zum Bbp-NH₂ reduziert.^[16]

3.1.1 Synthese des 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von *L. S. Szych*, die mit Hilfe von Informationen von *Mataka et al.* und *Toyoshima et al.* erstellt wurde (Schema 6).^[16-18]



Schema 6. Schematische Darstellung der radikalischen Substitution zur Synthese des 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (**2**).

Zu Beginn wurde 2-Brom-*m*-xylol (0.05 mol) (**1**) und *N*-Bromsuccinimid (0.32 mol) in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Die Mischung wurde mit AIBN versetzt und sollte über 22 h unter Rückfluss gekocht und dabei mit UV-Licht bestrahlt werden.

Zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts wurden aus der Reaktionslösung Proben entnommen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren angefertigt. Dabei sollte festgestellt werden, wie viel dreifach- und zweifach-bromiertes **1**, die als Zwischenstufen entstehen, noch vorhanden ist. Nach 22 h war noch keine bedeutsame Menge an Produkt im Spektrum zu erkennen. Deshalb wurde weiteres AiBN hinzugegeben und die Reaktionszeit verlängert. Nach 44 h wurden bereits Produktsignale detektiert, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Die Reaktionszeit wurde weiter verlängert und das Verhältnis zwischen Produkt und Zwischenstufe beobachtet. In Abbildung 1 sind ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu sehen. Diese zeigen, dass die zweifach-bromierte Spezies bei 4.64 ppm nach 24 h als Hauptprodukt der Reaktion vorliegt. Mit der Zeit nimmt diese jedoch ab und der Anteil von dreifach-bromierten **2** bei 4.6 ppm nimmt zu. Nach 44 h sind das Singulett bei 7.13 ppm, das Triplett bei 7.53 ppm und das Duplett bei 8.04 ppm des gewünschten Produktes zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde nach 80 h filtriert. Anschließend wurde neues NBS sowie etwas Radikalstarter hinzugegeben. Erst nach 185 h (sieben Tagen) konnte die Reaktion beendet werden, da dann die dreifach-bromierte Verbindung nur noch zu ca. 5.5 % vorhanden war, was über den Vergleich der Integrale der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bestimmt wurde.

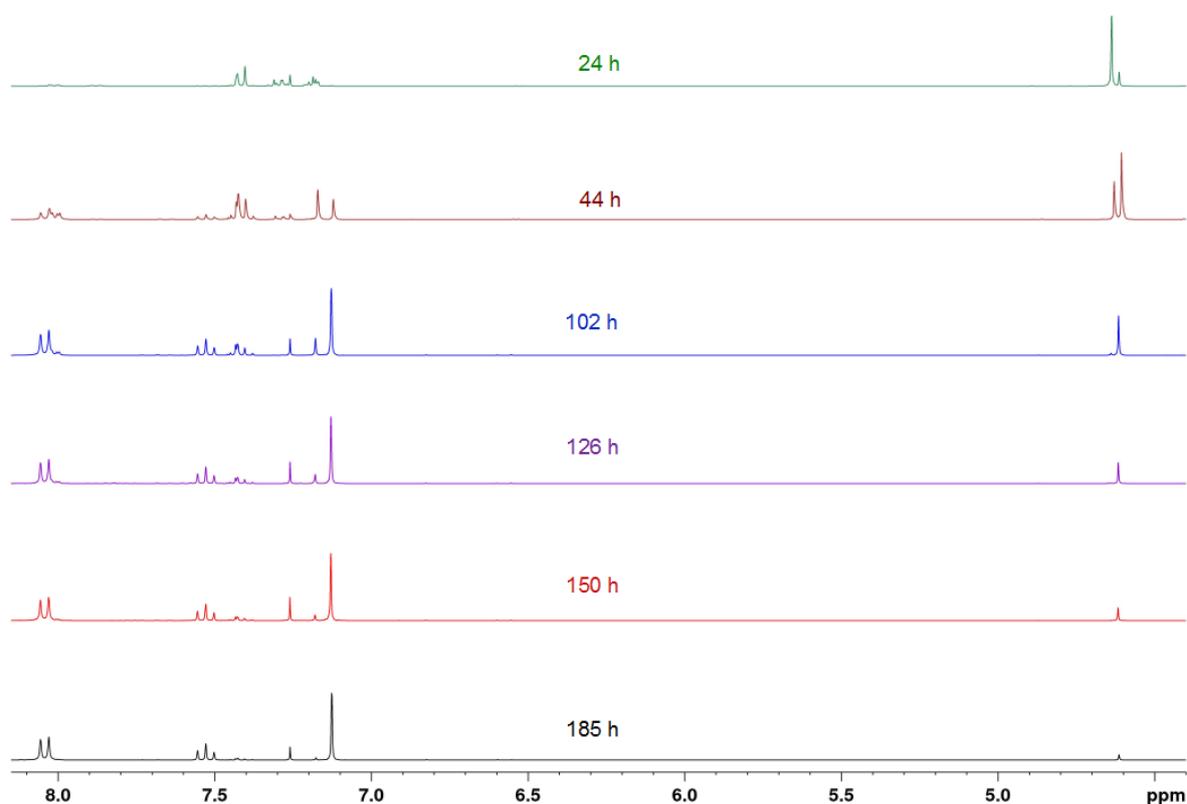


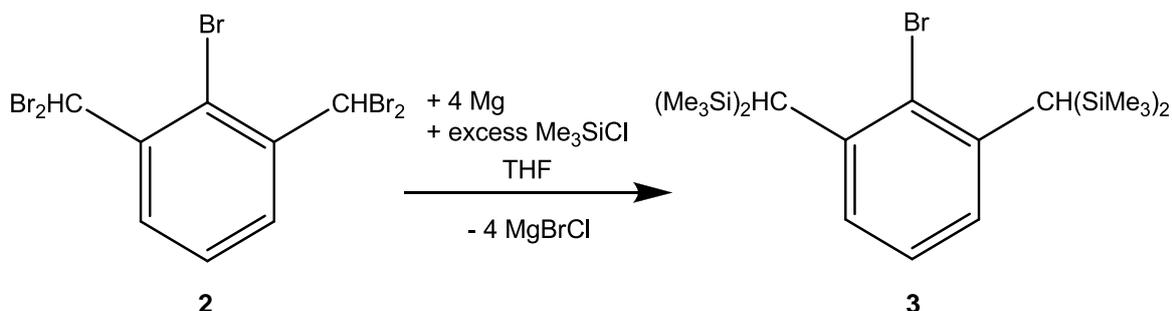
Abbildung 1. $^1\text{H-NMR}$ Spektren aus der Reaktionslösung zur Darstellung von **2** nach den in der Grafik angegebenen Reaktionszeiten.

Nach Beendigung der Reaktion wurde erneut das überschüssige NBS abfiltriert und die erhaltene orange Lösung mit verdünnter Natriumhydrogensulfid-Lösung ausgeschüttelt, um gelöstes Brom zu entfernen. Die nun gelbe Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedunstet. Da das erhaltene Rohprodukt nicht der geforderten Reinheit entsprach, wurde es aus *n*-Heptan umkristallisiert. Da das Produkt in goldgelben Blättchen auskristallisiert, die dreifach-bromierte Spezies aber nicht, konnte die Lösung bei der Veränderung der Form der ausfallenden Kristalle abdekantiert und somit eine Trennung erreicht werden. Das erhaltene kristalline Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute lag mit 56 % im Bereich der in der Literatur angegebenen Ausbeute von 60 %.^[16]

Für die große Abweichung der Reaktionsdauer wurde noch keine Erklärung gefunden. Bei der Wiederholung des Syntheseschrittes wurden auch Reaktionszeiten von einer halben Woche beobachtet. Die Ausgangsstoffe wurden immer aus denselben neu geöffneten Vorratsflaschen entnommen.

3.1.2 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br)

Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von *L. S. Szych* und *Tokitoh et al.* (Schema 7).^[16,19]



Schema 7. Schematische Darstellung der Grignard-Reaktion zur Synthese von Bbp-Br (**3**) aus 1-Brom-2,6-bis(dibromomethyl)benzen (**2**).

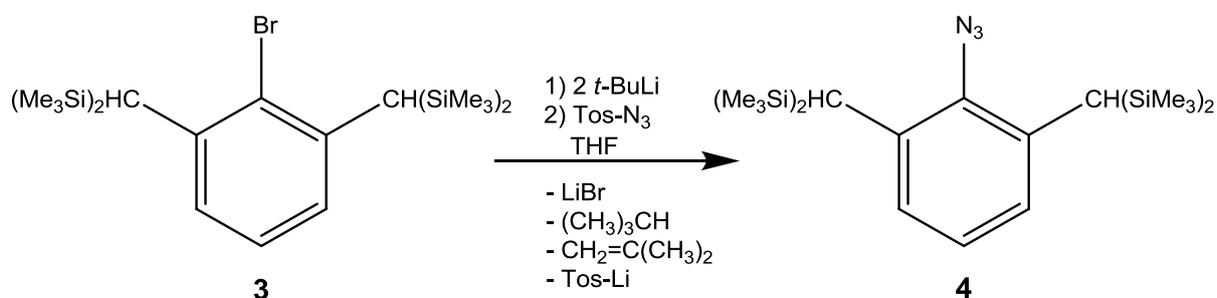
Zunächst wurde **2** (22.36 mmol) in 120 ml THF gelöst. Diese Lösung wurde langsam zu einer auf 50 °C erwärmten Mischung aus Magnesiumspäne (2.67 mmol) und Trimethylchlorsilan (440.37 mmol) in 40 ml THF gegeben. Als die Reaktion begonnen hatte, wurde die Zugabegeschwindigkeit erhöht. Nach der vollständigen Zugabe wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht, sodass die Lösung leicht zu sieden begann. Die Mischung wurde für zwei Stunden bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt. Die braune Lösung wurde anschließend auf Eiswasser gegossen und die organische Phase von der Wässrigen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert und die organischen Fraktionen vereint, um darauf über Magnesiumsulfat getrocknet zu werden. Das Magnesiumsulfat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gewonnene braun-gelbe Rohprodukt wurde nun auf einer Fritte mit wenig kaltem Ethanol gewaschen, um Nebenprodukte zu entfernen. Es resultierte farbloses **3**, welches mit einer Ausbeute von 56 % gewonnen werden konnte. Damit entspricht der Wert der Literatursausbeute von 55 %.^[16]

Bei der Reaktion bildet sich in einem ersten Schritt aus dem Magnesium und **2** ein Grignard. In einem zweiten Schritt reagiert dieser Grignard mit TMSCl und bildet unter der Abspaltung von MgBrCl **3**. Dabei werden die vier Bromatome an den Seitenketten sukzessive durch Trimethylsilylgruppen ausgetauscht.

Mittels eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums konnte das Produkt nachgewiesen werden.

3.1.3 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N₃)

Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von *L. S. Szych*, welche mit Informationen von *Tokitoh et al.* erstellt wurde (Schema 8).^[16,20]



Schema 8. Schematische Darstellung der Synthese des Bbp-N₃ (**4**) aus Bbp-Br (**3**).

Zu Beginn wurde **3** (4.09 mmol) in 30 ml THF gelöst und auf -70 °C temperiert. Zu der Mischung wurde bei gleichbleibender Temperatur die doppelte molare Menge *t*-BuLi (8.16 mmol) getropft und anschließend die Lösung eine halbe Stunde gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von farblos zu braun und ein farbloser Feststoff fiel aus. Es handelt sich dabei um eine Metall-Halogen-Austauschreaktion, dessen Treibkraft die Ausfällung von Lithiumbromid ist. Danach wurde Tos-N₃ (4.08 mmol) langsam und tropfenweise zugegeben. Hierbei ist auf eine genaue Dosierung zu achten, da sich Tosylazid nur schwer vom Produkt wieder abtrennen lässt. Dieser Schritt stellt einen Metall-Pseudohalogen-Austausch dar, da das Azid als Pseudohalogen angesehen werden kann. Die Treibkraft dieses Schrittes ist die Bildung des Lithiumtosylates. Nach einer halben Stunde Rühren bei gleichbleibenden -70 °C entstand eine beige Suspension, die langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann auf Wasser gegossen wurde. Dabei lösen sich die ausgefallenen Lithiumsalze im Wasser und die organische Phase konnte leicht von der wässrigen getrennt werden. Die organische Phase wurde noch ein weiteres Mal mit Wasser ausgewaschen und anschließend wurden die vereinten wässrigen Fraktionen mit Diethylether extrahiert. Alle organischen Phasen wurden vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet. Aus der erhaltenen leicht gelblichen Lösung wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, sodass gelbes **4** als Feststoff mit einer Ausbeute von 62 % resultierte.

Im Gegensatz zur in der Literatur angegebenen Vorschrift erfolgte eine wässrige Aufarbeitung. Der Vorteil ist im ^1H -NMR Spektrum (Abbildung 2) zu erkennen, da die Signale der Verunreinigungen um das Trimethylsilyl-Signal bei 0.03 ppm abgenommen haben. Des Weiteren konnte die Verbindung des breiten Signals bei 4.5 ppm entfernt werden. Im oberen Spektrum sind noch Reste des *n*-Hexans (1.82 ppm, 3.72 ppm) aus der Umkristallisation enthalten, welches bei der alten Vorschrift zusätzlich durchgeführt werden sollte. Im Spektrum des mit Wasser aufgearbeiteten Azids ist bei 1.54 ppm ein Wasserpeak aus dem deuterietem Chloroform enthalten sowie weitere Signale um 1.2 ppm, die ebenfalls aus dem Lösungsmittel stammen. Obwohl der Effekt der besseren Aufreinigung bei der wässrigen Aufarbeitung nicht besonders groß ist, so ist der präparative Aufwand um einiges geringer, sodass diese Methode vorzuziehen ist.

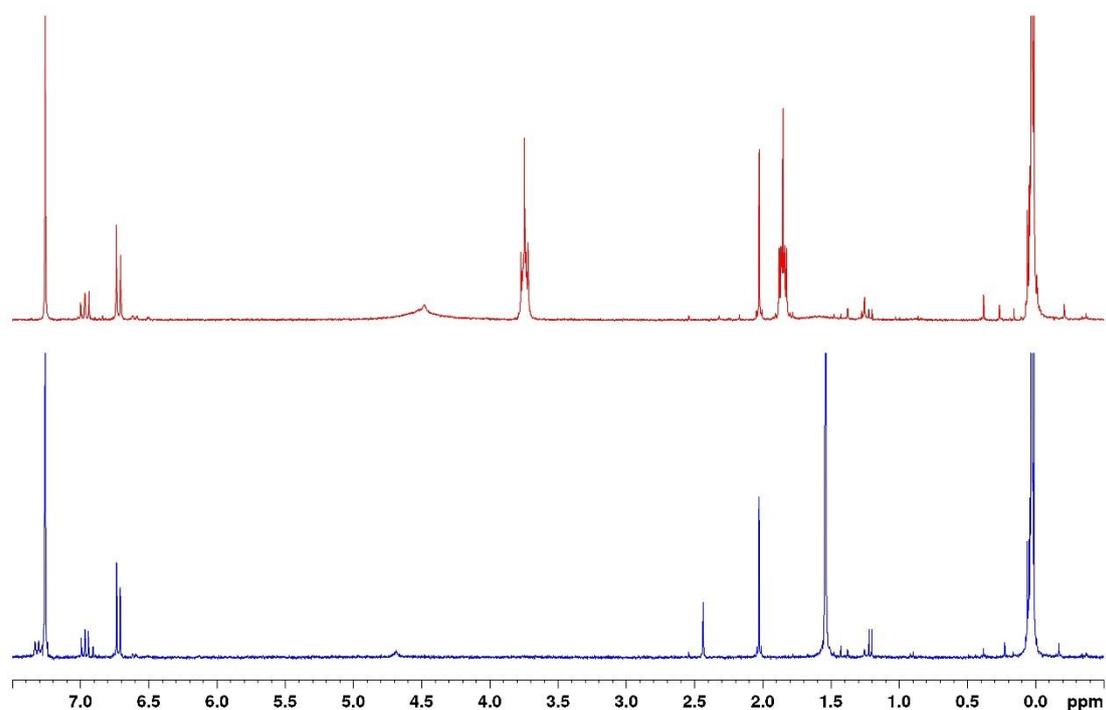
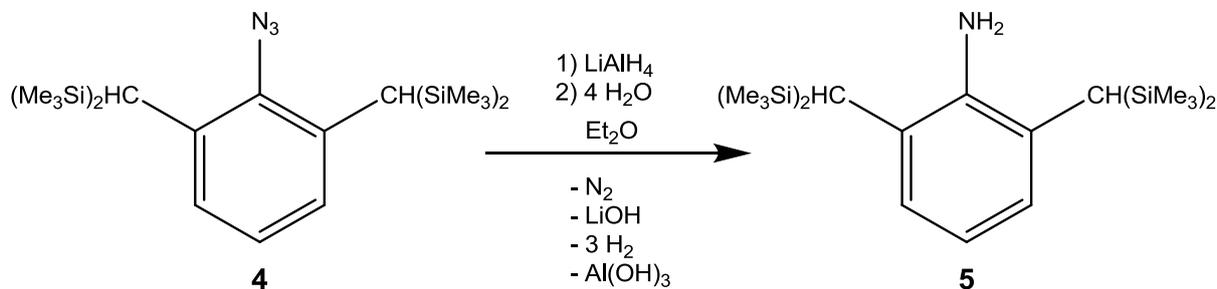


Abbildung 2. ^1H -NMR Spektren von **4** nach der Umkristallisation (oben) und nach der wässrigen Aufarbeitung (unten).

Bei einigen Versuchen trat eine orange Färbung der Lösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur auf. Dabei hatte sich ebenso der Feststoff gelöst. Nach der analogen Aufarbeitung wurde von dem orangen Feststoff ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, das jedoch keine weiteren Signale aufwies, die die intensive Färbung erklärt hätten. Durch das Waschen des Feststoffes mit wenig Ethanol konnte ein farbloses Produkt erhalten werden. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde die ethanolische Phase mehrmals eingengt und der resultierende Feststoff erneut gewaschen.

3.1.4 Synthese des 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (*Bbp-NH₂*)

Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift von *L. S. Szych* (Schema 9).^[16]



Schema 9. Schematische Darstellung zur Synthese des *Bbp-NH₂* (**5**) aus *Bbp-N₃* (**4**).

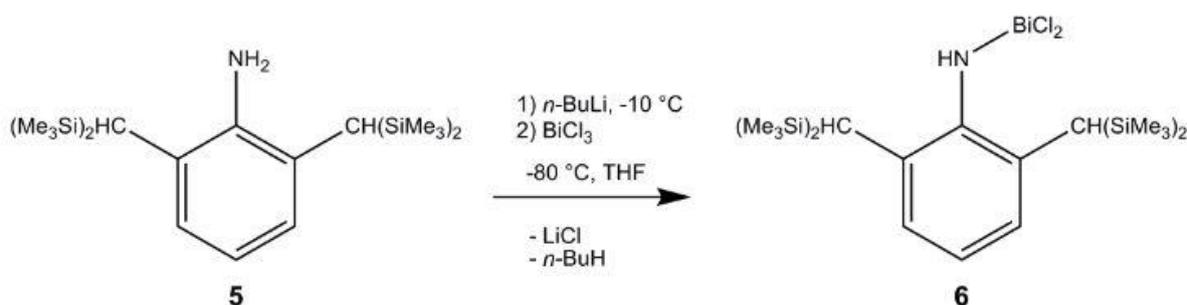
Zunächst wurde **4** (7.59 mmol) in 50 ml Et_2O gelöst und diese Lösung bei -60°C über einen Zeitraum von 15 min zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (0.04 mol) in 50 ml Et_2O getropft. Anschließend wurde die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Reduktion, dessen Treibkraft die Bildung elementaren Stickstoffes ist. Nach dem Erkalten der Lösung wurde diese tropfenweise mit verdünnter NaOH-Lösung versetzt.

Dabei sind eine starke Wasserstoffentwicklung und die Ausfällung der farblosen Hydroxide zu beobachten, die auf die Vernichtung überschüssigen LiAlH_4 zurückzuführen sind. Nach dem keine Gasbildung mehr zu erkennen war, wurde die organische von der wässrigen Phase getrennt und mehrmals mit der verdünnten NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die entstehenden wässrigen Fraktionen wurden mit Diethylether extrahiert. Dabei kann zur Erleichterung der Phasentrennung etwas destilliertes Wasser zugegeben werden. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Somit konnten 2.6 g und damit 79 % **5** erhalten werden. Die Reinheit wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft.

3.2 Umsetzungen von Bbp-NH₂ mit BiCl₃

Analog zu bereits veröffentlichten Synthesevorschriften zur Darstellung monomerer Aminobismutane sollte nun zunächst das Bbp-NH₂ (**5**) mit *n*-BuLi lithiiert und dann mit BiCl₃ umgesetzt werden.^[21]

Dazu wurde **5** (0.5 mmol) in 10 ml THF gelöst. Dabei entstand eine gelbe Lösung, die bei -10 °C mit *n*-BuLi (0.5 mmol) tropfenweise versetzt wurde. Infolgedessen trat eine orange Verfärbung auf. Anschließend wurde diese Lösung langsam zu einer Suspension aus BiCl₃ (0.6 mmol) in 30 ml THF bei -80 °C getropft. Abschließend wurde die Reaktionslösung für 1.5 h gerührt, wobei die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Währenddessen änderte sich die Farbe von rötlich braun nach der Zugabe von **5** zu einer gelben Lösung. Die Reaktionsgleichung der erwarteten Reaktion ist in Schema 10 dargestellt.



Schema 10. Schematische Darstellung des geplanten Syntheseversuches von Bbp-N(H)BiCl₂ (**6**) aus Bbp-NH₂ (**5**).

Im ersten Schritt der Reaktion wird **5** lithiiert, wobei *n*-Butan und das lithiierte Amid entstehen. Die Triebkraft der Reaktion ist die Basenstärke des *n*-BuLi, d. h. es ist eine Säure-Base-Reaktion. Im zweiten Schritt findet eine Metathese-Reaktion statt, bei der Lithiumchlorid ausfällt, was die Triebkraft darstellt.

Bei der Aufreinigung wurde zuerst das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Bei der Aufarbeitung des dabei entstandenen orangen Feststoffes wurde zuerst *n*-Hexan (10 ml) als Extraktionsmittel verwendet. Jedoch konnte nur ein Teil des Rückstandes gelöst werden. Die schwach gelbe Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert und im Hochvakuum zu einem braunen Öl eingengt. Der bei der Filtration zurückbleibende Feststoff wurde parallel aufgearbeitet, wie später beschrieben wird. Ein Kristallisationsversuch des Öls bei 5 °C wurde nach mehreren Tagen abgebrochen.

Das Lösungsmittel wurde im Anschluss vollständig entfernt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt, das in Abbildung 3 zusammen mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindung zu sehen ist.

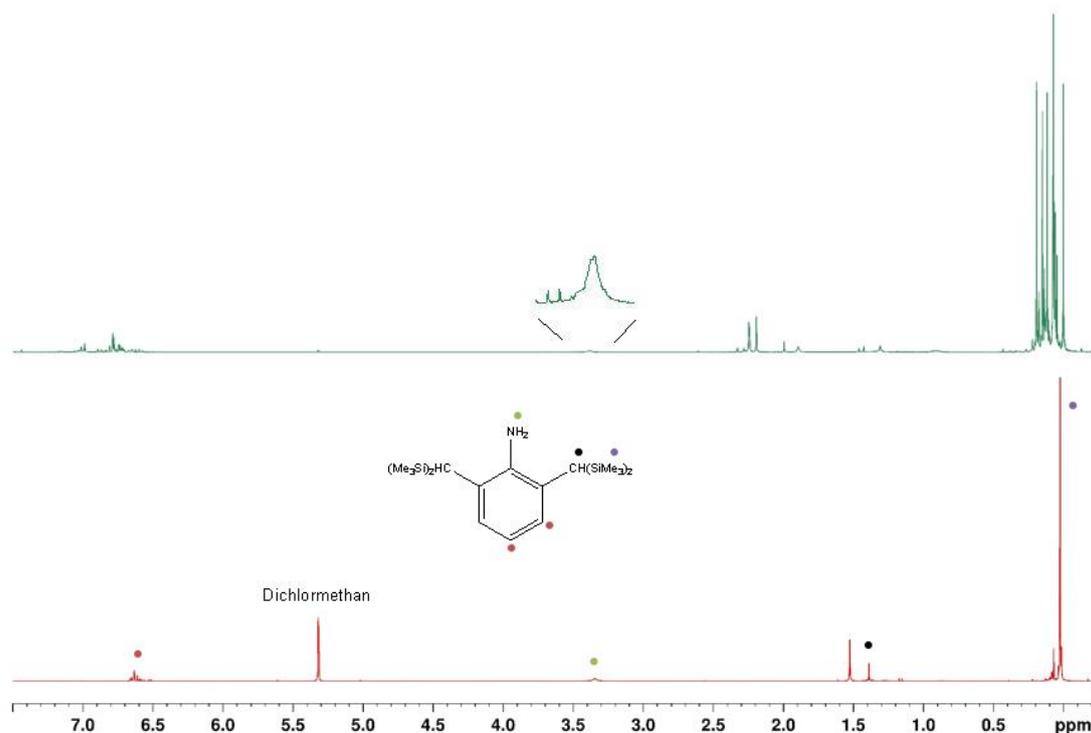


Abbildung 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von **5** mit BiCl_3 , extrahiert mit *n*-Hexan (grün) und des Ausgangsstoffes (rot).

Im Bereich um 0 ppm, wo sich die Trimethylsilyl-Signale befinden, sind im oberen Spektrum mehrere Signuletts zu beobachten. Ebenso kann das Multiplett im aromatischen Bereich nicht zugeordnet werden und das breite Singulett der N–H-Protonen ist nicht verschoben. Da das Spektrum ein Produktgemisch nahe legt, aus welchem sich keine Verbindung kristallisieren ließ, wurde ein IR-Spektrum angefertigt. Die N–H-Schwingungen sollte Aufschluss darüber geben, ob und welche der beiden Verbindungen in Lösung vorhanden ist. Eine Bande bei 3384.63 cm^{-1} kann in diesem Bereich beobachtet werden, die im Vergleich zum Amin um 27 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, was für die Verbindung **6** sprechen würde. Bei 3465.63 cm^{-1} befindet sich eine weitere Bande, die jedoch eine sehr geringe Intensität besitzt.

Es kann somit nicht eindeutig zugeordnet werden, ob es sich um ein Rauschsignal oder eine vom Molekül erzeugte Bande handelt. Da die restlichen Banden gut mit denen von **5** übereinstimmen, kann nicht endgültig geklärt werden, um welche Verbindung es sich handelt.

Der nach der Extraktion mit *n*-Hexan zurückgebliebene Rückstand wurde mit 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert und filtriert. Die so erhaltene orange Lösung wurde über eine mit Kieselgur gepackte Fritte filtriert. Kristallisationsversuche aus einer aufkonzentrierten Lösung mit CH₂Cl₂ und Benzol zeigten keinen Erfolg. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein rötlicher Feststoff zurück, welcher mittels ¹H-NMR-Spektrum untersucht wurde. Im Bereich um 0 ppm sind sehr viele Signale mit unterschiedlichen Intensitäten zu beobachten. Ein Vergleich mit dem Spektrum von **5** ergab keine Übereinstimmung. Der aromatische Bereich weist ein viele Signale auf, die zum Teil auch überlagert sein könnten. Des Weiteren konnte kein Amin-Signal zugeordnet werden. Integrationsversuche zur Zuordnung der Signale waren nicht erfolgreich. Da über beide Fraktionen keine weiteren Informationen erhalten werden konnten, wurde der Ansatz verworfen.

In dem folgenden Ansatz wurde durch Sublimation gereinigtes BiCl₃ verwendet, weil im ersten Versuch eventuell zu wenig BiCl₃ eingesetzt wurde, da die Masse an reiner Substanz durch die Verunreinigungen zu gering gewesen sein könnte. Die Reaktionsbedingungen wurden beibehalten und es wurde analog zur bereits beschriebenen Methode gearbeitet. Nach der Zugabe des *n*-BuLi bildete sich wieder ein weißer Feststoff, der sich mit der Zeit zunehmend verdunkelte, was ein Anzeichen für die Bildung von elementarem Bismut ist. Nach 1.5 h wurde die überstehende gelbe Lösung über Kieselgur abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es resultierte ein dunkelgrünes Öl, das mit 10 ml Benzol extrahiert wurde. Der nichtlösliche schwarze Rückstand wurde abfiltriert. Jedoch fiel im Filtrat ein weißer Feststoff aus, wobei es sich vermutlich um BiCl₃ handelt, das bei der Reaktion des entstandenen Aminodichlorobismutans mit sich selbst unter Entstehung von Diaminochloro- und Triaminobismutan eliminiert wird. Bei mehrmaliger Filtration wiederholte sich dieser Vorgang immer wieder. Um die Gleichgewichtsverschiebung durch Ausfällung des BiCl₃ zu verhindern, wurde das Lösungsmittel von der gelben Lösung entfernt und der orange Rückstand mit THF aufgenommen, da BiCl₃ in THF gut löslich ist und somit weiteres Ausfallen von BiCl₃ verhindert werden sollte. Ein Kristallisationsversuch aus der konzentrierten THF-Lösung wurde nach mehreren Tagen abgebrochen und ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt. Im Spektrum kann **5** identifiziert werden. Weitere Signale, wie im Bereich der Trimethylsilylgruppen, konnten jedoch nicht zugeordnet werden.

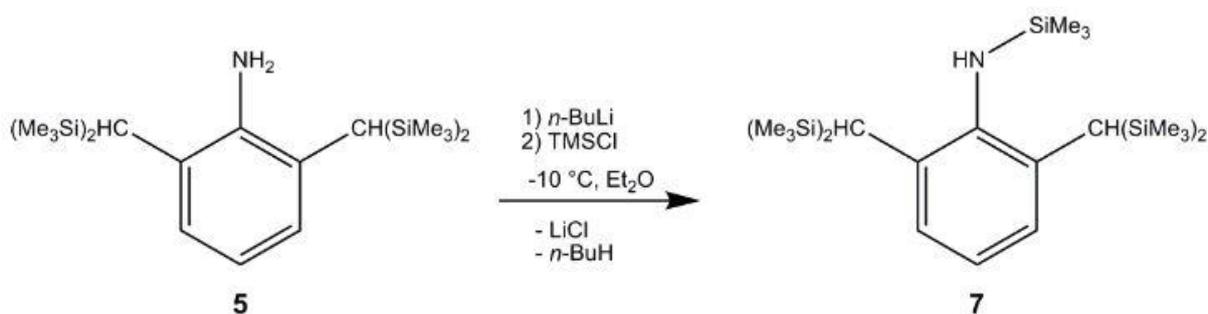
Im Spektrum fehlten vom Integral her dazu passende Signale, sodass keine Information über diese Verbindung erhalten wurde. Da keine Verbindung aus der Lösung isoliert und ebenso keine Informationen über analytische Methoden erhalten werden konnten, wurde der Ansatz verworfen.

Weil über die Verwendung von *n*-BuLi als Base keine eindeutigen Produkte isoliert werden konnten, wurde die Base gewechselt. In einem neuen Ansatz wurde Triethylamin eingesetzt. Zunächst wurde **5** (1 mmol) zusammen mit sublimierten BiCl₃ (1.2 mmol) bei -80 °C in 20 ml THF gelöst. Die so entstandene klare gelbe Lösung wurde langsam tropfenweise mit NEt₃ (1.5 mmol) versetzt. Es resultierte nach langsamen Erwärmen auf -40 °C eine hellgelbe Suspension, welche über eine Stunde gerührt wurde. Anschließend wurde der Überstand mit einer Spritze bei -40 °C abgenommen und das Lösungsmittel entfernt. Es resultierte ein oranger Feststoff. Dieser wurde mit 10 ml THF aufgenommen, wobei ein schmutzig farbloser Niederschlag ausfiel, welcher auf die beginnende Eliminierung von BiCl₃ und die Bildung von elementarem Bismut zurückzuführen ist. Der Überstand wurde erneut abgenommen und eingengt. Der sich dabei bildende farblose Feststoff wurde durch das Abnehmen des Überstandes abgetrennt. Es wurde versucht bei -40 °C Kristalle zu gewinnen. Bis zur Abgabe dieser Arbeit konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden.

Um den sterischen Anspruch eines Restes zu erhöhen, können die Aniline silyliert werden, sodass als Ausgangsstoff *N*-Trimethylsilyl-aniline eingesetzt werden können.^[22] Des Weiteren ist dies eine bekannte Methode um über die Eliminierung von TMSCl Vierring-Systeme zu synthetisieren.^[23] Deshalb sollte als neuer Ansatz die Verwendung von silylierten **5** als Ausgangsstoff untersucht werden.

3.3 Synthese des N-Trimethylsilyl-N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-amin

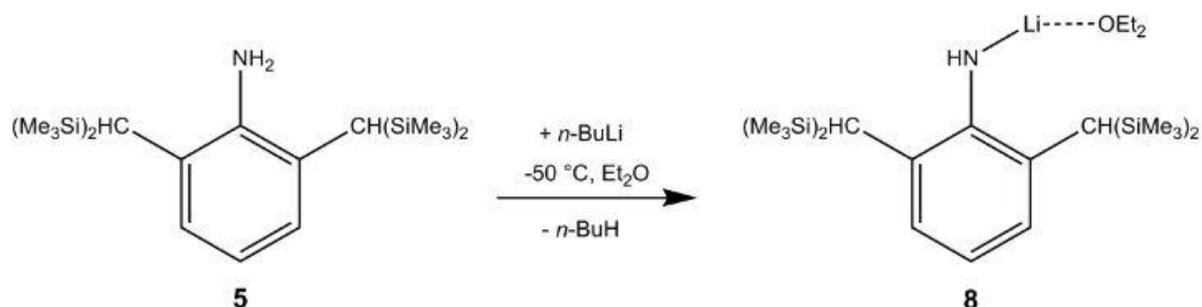
Die Synthese erfolgte nach einer abgeänderten Vorschrift für Ter-N(H)SiMe₃ und ist in Schema 11 dargestellt.^[12]



Schema 11. Schematische Darstellung des Syntheseversuches von Bbp-N(H)SiMe₃ (**7**) aus Bbp-NH₂ (**5**).

Zur Darstellung von **7** wurde **5** (1 mmol) in 10 ml Et₂O gelöst und bei -10 °C unter Rühren tropfenweise mit *n*-BuLi (1 mmol) versetzt. Zu der dabei entstanden gelblichen Lösung wurde nach 30 min bei gleicher Temperatur Trimethylchlorsilan (1 mmol) getropft. Weitere 60 min später wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende orange Feststoff im Vakuum getrocknet. Dieser wurde mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und aufkonzentriert. Bei -40 °C konnten aus der orange-braunen Lösung keine Kristalle gewonnen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte viele Trimethylsilyl-Signale beobachtet werden. Weiterhin waren keine Signale der CH(SiMe₃)₂-Gruppe und der N-H-Gruppe zuzuordnen. Das Multiplett der aromatischen Protonen war im Vergleich zu **5** ins Tieffeld verschoben. Das Verhältnis der Integrale zwischen Aromaten- und Trimethylsilyl-Signalen stimmt gut überein. Jedoch konnte durch das Fehlen der anderen Signale keine Aussage zum Reaktionsprodukt oder dessen Reinheit gemacht werden. Durch Einengung der Lösung zu einem Öl kristallisierten bei -40 °C farblose Kristalle, die jedoch zu verunreinigt waren, sodass sie wieder aufgelöst wurden. Ein Umkristallisieren aus *n*-Hexan und Toluol war nicht erfolgreich. Der Versuch ein Produkt durch Überzukunft im Vakuum zu isolieren, schlug ebenso fehl, sodass dieser Ansatz verworfen wurde.

Da bei allen Umsetzungen mit *n*-BuLi mit der Zeit eine dunkelbraune Lösung entstand, sollte die Lithiierung an sich untersucht werden, um mögliche Nebenreaktionen zu erkennen und zu vermeiden. Deshalb sollte als nächstes das Bbp-N(H)Li durch Umsetzung von **5** mit *n*-BuLi in Et₂O als Diethyletherat isoliert werden (Schema 12).



Schema 12. Schematische Darstellung des Syntheserversuches von **8** aus Bbp-NH₂ (**5**).

Bei -50 °C wurde zu einer Lösung aus **5** (2.27 mmol) und 10 ml Et₂O *n*-BuLi (2.21 mmol) getropft und anschließend für 10 min in der Kälte gerührt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag, wobei es sich um das Lithiumamid-Etherat (**8**) handelt, das bei niedrigen Temperaturen nicht mehr in Ether löslich zu sein scheint. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und aufkonzentriert. Aus der gelblichen Lösung wurde versucht, bei 5 °C Kristalle zu gewinnen. Als dieser Versuch fehlschlug und ebenso bei -40 °C nach mehreren Tagen sich keine Kristalle gebildet hatten, wurde das Lösungsmittel gegen *n*-Hexan ausgetauscht. Jedoch waren auch aus *n*-Hexan keine Kristalle zu erhalten. Nach dem das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Feststoff im Hochvakuum getrocknet worden war, wurde erneut versucht, mit Et₂O bei Raumtemperatur Kristalle zu erhalten. Nach einem Tag waren sehr kleine Nadeln in der Lösung ausgefallen. Jedoch waren diese zu fein für eine Röntgenkristallstrukturanalyse. Weitere Versuche, größere Kristalle zu erhalten, scheiterten. Zudem hatte sich die Lösung nach ein paar Tagen orange-braun verfärbt. Dies deutet darauf hin, dass Folgereaktionen mit dem während der Reaktion entstandenen **8** erfolgt waren. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten keine Signale zugeordnet werden. Im aromatischen und Trimethylsilyl-Bereich waren erneut sehr viele Signale und Multipletts enthalten, sodass der Ansatz verworfen wurde. Daraus ließ sich schließen, dass auch bei allen vorher erfolgten Reaktionen mit *n*-BuLi ein größerer Teil des eingesetzten **5** in Neben- und Folgereaktionen verbraucht worden war.

Auf der Suche nach einem alternativen Syntheseweg von **8** bot es sich an, das bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausfallende Produkt bei dieser Temperatur zu isolieren und ohne Lösungsmittel aufzubewahren, bis es für spätere Ansätze benötigt wird. So wurde in einem zweiten Ansatz zunächst die Umsetzung, wie oben beschreiben, durchgeführt. Die Lösung wurde nach der *n*-BuLi-Zugabe für 30 min gerührt und der sich bildende farblose Niederschlag durch das Abnehmen des Überstandes isoliert. Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Feststoff mit vorher auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss in der Kälte entfernt und der Feststoff im Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt und Lösungsmittelreste entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4 dargestellt.

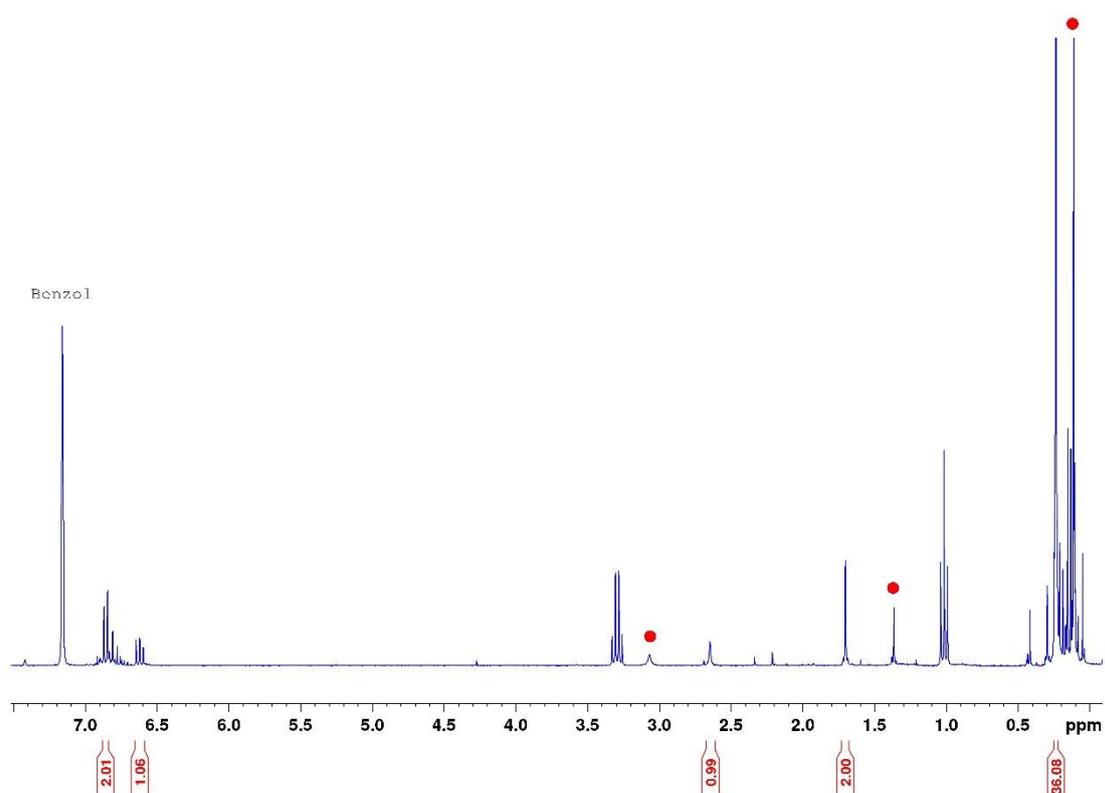


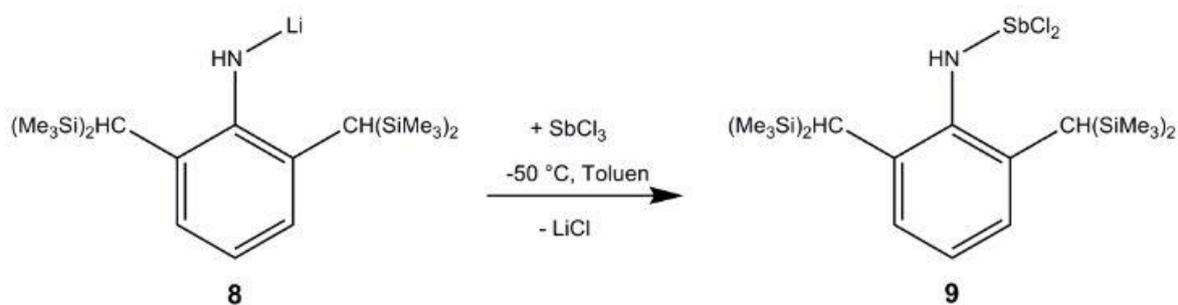
Abbildung 4. ^1H -NMR-Spektrum von **8** mit **5** (rot) verunreinigt.

Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass **8** entstanden ist. So sind das Signal der Trimethylsilylgruppen mit 0.24 ppm und das Signal der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen mit 1.71 ppm ins Tieffeld verschoben. Hingegen ist das Amin-Signal mit 2.64 ppm ins Hochfeld verschoben. Im aromatischen Bereich treten die aromatischen Protonen wieder als unterscheidbare Signale mit einem Triplett bei 6.62 ppm und einem Duplett bei 6.86 ppm auf, wie bei **4**. Neben diesen Produktsignalen treten Signale des Eduktes auf.

Durch Integration der Signale und Bildung des Verhältnisses, bezogen auf das C-H-Signal bei 1.71 ppm, das auf zwei kalibriert wurde, konnte eine Menge von 25 % an **5** bestimmt werden. Dies zeigt, dass die Umsetzung nicht vollständig abgelaufen war. Gründe dafür könnten die geringe Temperatur während der Reaktion oder die zu kurz gewählte Reaktionsdauer sein. Die Temperatur konnte nicht erhöht werden, da sich das Amid sonst im Ether löst und folglich eine Abtrennung aus der Lösung, ohne die Möglichkeit der Zersetzung einzuräumen, nicht möglich gewesen wäre. Somit blieb die Möglichkeit, in einem neuen Versuch die Reaktionsdauer zu erhöhen. Vorher musste jedoch eine Möglichkeit gefunden werden, das Amin aus dem Produkt abzutrennen. Dazu wurde in einem ersten Anlauf versucht, bei -60 °C durch Waschen mit *n*-Hexan das Amin zu entfernen. Da vermutet wurde, dass sich **8** im Gegensatz zu **5** nicht gut bzw. gar nicht in *n*-Hexan löst. Allerdings zeigte sich im Spektrum, dass weiteres Amin gebildet worden war. So betrug der Anteil nun 64 %. In einem zweiten Anlauf wurde versucht, bei -60 °C mit Et₂O das Amin herauszuwaschen. Wie sich im Spektrum zeigte, gelang dies, da nur noch ein Anteil von 30 % Amin vorhanden war. Durch diese Möglichkeit, das Amin zu entfernen, konnte der Versuch im größeren Maßstab durchgeführt werden. Mit einer Reaktionszeit von 1 h und mehrmaligem Waschen des Niederschlages mit Et₂O, bis der Überstand farblos war, konnte **8** mit einem Anteil von 12.5 % Amin hergestellt werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Verbindung sehr instabil gegenüber Luftfeuchtigkeit ist. Die Ausbeute betrug nur 39 %. Versuche zur Optimierung der Synthese wurden noch nicht vorgenommen. Versuche zur Umsetzung von **8** mit TMSCl oder BiCl₃ wurden aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vorgenommen. Da die Umsetzungen mit dem BiCl₃ aus den bereits geschilderten Gründen nicht sehr erfolgsversprechend schienen, sollte in dieser Arbeit der Fokus im Weiteren auf die Umsetzungen mit den leichteren Pnictogentrichloriden, SbCl₃ und AsCl₃, gesetzt werden.

3.4 Synthese des N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstibans

Zuerst wurde die Darstellung von Bbp-N(H)SbCl₂ (**9**) über die Umsetzung von **8** mit SbCl₃ untersucht. Hierbei wurde die Synthese in Anlehnung an die Versuche von *M. Lehmann* durchgeführt, wie in Schema 13 dargestellt. Dabei wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, um die Aktivität des Lithiumamides zu senken. Bei literaturbekannten Reaktionen von SbCl₃ in Gegenwart von *n*-BuLi in THF war die Aktivität des entstehenden Lithiumamides zu groß, so dass unkontrollierte Folgereaktionen abliefen.^[10]



Schema 13. Schematische Darstellung des geplanten Syntheseversuches von **9** aus Bbp-NH₂ (**5**).

Zu einer farblosen Lösung aus **8** (0.89 mmol) in 20 ml Toluol wurde bei -50 °C schnell eine Lösung aus SbCl₃ (0.99 mmol) in 5 ml Toluol gegeben. Der Rührer wurde eingeschaltet und die gelbe Suspension wurde über 1.5 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand mit 8 ml *n*-Hexan extrahiert. Beim Waschen des Feststoffes durch Rückkondensation fiel im Filtrat ein weißer Feststoff aus. Die Lösung wurde dreimal filtriert, zuletzt über eine Kieselgur-Fritte. Die erhaltene klare gelbliche Lösung wurde anschließend eingengt, wobei sie sich erneut leicht eintrübte. Ein Kristallisationsversuch bei -40 °C ergab auch nach mehreren Tagen keinen Erfolg. Jedoch kristallisierten beim Erwärmen auf Raumtemperatur große längliche Prismen aus. Dabei wurde jedoch nicht das gewünschte Produkt **9**, sondern ein Lewis-Säure-Base-Addukt aus **5** und SbCl₃ erhalten (**9a**).

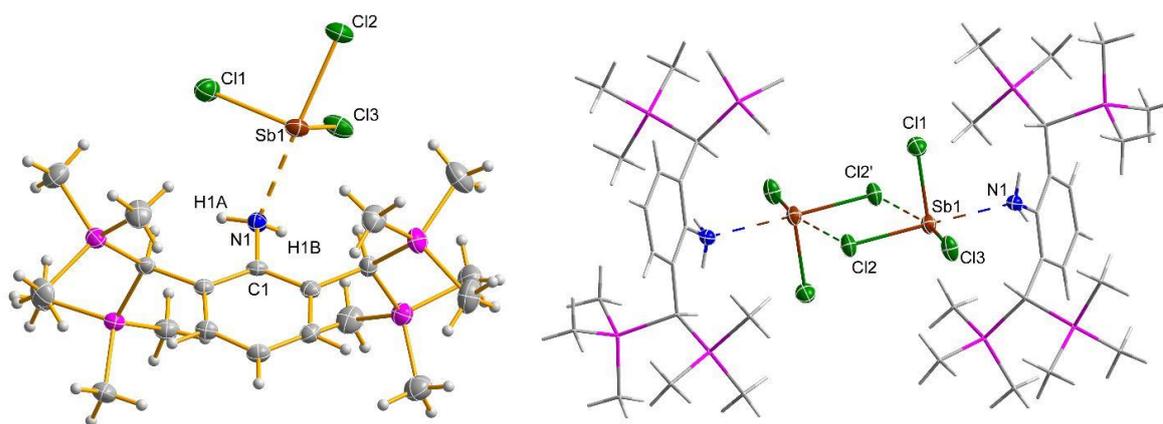


Abbildung 5. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9a** (links). ORTEP-Darstellung für Sb, N, Cl und Wireframe-Darstellung für Si, C, H der Festkörperstruktur von **9a** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Blau: Stickstoff, Hellgrau: Wasserstoff; Grau: Kohlenstoff; Pink: Silizium; Grün: Chlor; Braun: Antimon. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–C1 1.450(3), N1–H1A 0.90(3), C1–N1–H1A 111.7(19), N1–H1B 0.88(3), C1–N1–H1B 109.(2), H1A–N1–H1B 107.0(3), N1–Sb1 2.569(2), C1–N1–Sb1 111.84(16), H1A–N1–Sb1 112.3(18), H1B–N1–Sb1 105.0(19), Sb1–Cl1 2.3458(9), Cl1–Sb1–N1 84.44(6), Sb1–Cl2 2.4577(8), Cl2–Sb1–N1 166.80(6), Sb1–Cl3 2.3845(8), Cl3–Sb1–N1 79.18(6), Cl1–Sb1–Cl3 95.86(3), Cl1–Sb1–Cl2 93.26(3), Cl3–Sb1–Cl2 88.15(3), Sb1–Cl2' 3.2202(10), Cl2–Sb1–Cl2' 77.931(25), N1–Sb1–Cl2' 114.518(67), Cl1–Sb1–Cl2' 82.403(25), Cl2'–Sb1–Cl3 165.820(28).

9a kristallisiert in einer triklinen *P*-1-Raumgruppe mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Röntgenstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt und zeigt, dass der Bbp-Rest, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, als Isomer 2 vorliegt. Dabei sind die Bindungen zwischen N1 und H1A (0.90 Å) bzw. H1B (0.88 Å) leicht verkürzt im Vergleich zur Summe der N–H-Kovalenzradien von 1.03 Å.^[24] Dies könnte an der Erhöhung der Elektronegativität des Stickstoffes durch die Koordination des Antimons an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs liegen. Hingegen ist der Abstand von N1 zu C1 fast identisch mit der Summe der Kovalenzradien beider Elemente. Nach dem VSEPR-Modell müsste der Stickstoff durch seine vier Substituenten tetraedrisch (AX₄) umgeben sein und somit die Winkel um 109° betragen. Die Winkel zwischen Kohlenstoff (C1), Stickstoff (N1) und Wasserstoff (H1A, H1B) befinden sich etwa in diesem Bereich. Da die SbCl₃-Einheit nicht senkrecht zum Phenyl-Ring sondern in einem Torsionswinkel von 68.2° (C6–C1–N1–Sb1) steht, ist der Winkel C1–N1–H1A mit 111.7° ein wenig größer und der Winkel C1–N1–H1B mit 107.3° etwas kleiner als der Tetraederwinkel. Das Antimon ist nach VSEPR pseudo-trigonal-bipyramidal (AX₅) umgeben. Aufgrund seines freien Elektronenpaares ist die Anordnung bisphenodial (AX₄E).

Durch den sterischen Anspruch der Trimethylsilyl-Gruppen und des Elektronenpaares wird diese „Wippe“ verzerrt, so dass die Chloratome vom Rest wegzeigen und die Cl–Sb–Cl- sowie die N–Sb–Cl-Winkel sogar kleiner als 90° sind. Zudem ist der Winkel N1–Sb1–Cl2 mit 166.8° kleiner als die erwarteten 175°. Aus der bisphenodialen Anordnung der Substituenten um das Antimon ergibt sich für die axialen Abstände, also N1–Sb1 mit 2.57 Å und Sb1–Cl2 mit 2.46 Å, eine Verlängerung gegenüber der Summe der Kovalenzradien von Sb–N-Einfachbindungen mit 2.11 Å bzw. Sb–Cl-Einfachbindung mit 2.39 Å. Bei der Betrachtung der Struktur im Festkörper erklärt sich der Torsionswinkel von 108° der N–Sb-Bindung gegen den Phenylring, obwohl 90° erwartet worden. Im Festkörper treten attraktive Wechselwirkungen zwischen einem Chloratom des nächsten Moleküls und dem Antimon und umgekehrt auf, so dass, wie in Abbildung 5 dargestellt, das Antimon pseudo-oktaedrisch umgeben ist (AX₆). Dabei ist ein Eckpunkt durch das Elektronenpaar besetzt und sich somit nach VSEPR eine quadratisch pyramidale Anordnung ergibt. Diese ist verzerrt, da die Abstände zu den Substituenten auf der Grundfläche nicht gleich sind. So beträgt der Cl2'–Sb1-Abstand 3.22 Å und der N1–Sb1-Abstand 2.57 Å.

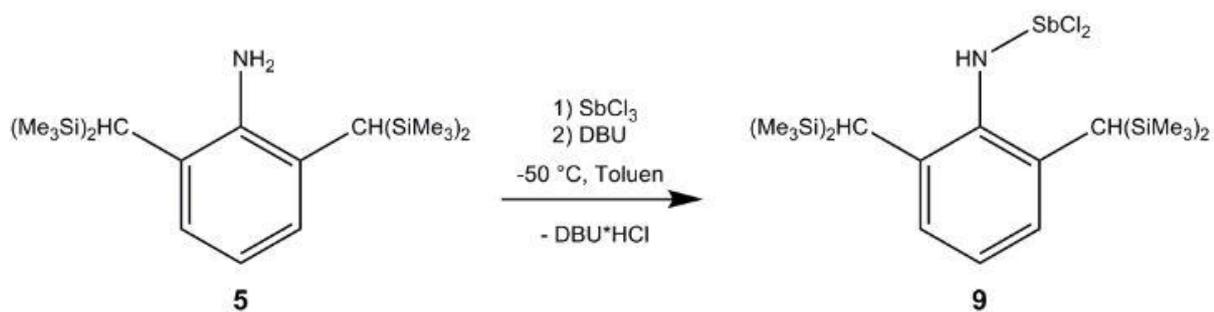
Im IR-Spektrum von **9a** zeigt sich, dass die Schwingungen des Bbp-Restes gut mit den in der Literatur für das Bbp–NH₂ angegeben übereinstimmen.^[14] Lediglich die zwei N–H-Valenzschwingungen sind mit 3307.48 cm⁻¹ und 3371.13 cm⁻¹ um etwa 50 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Durch den lewissauren Charakter der SbCl₃-Einheit wird die N–H-Bindung polarisiert und somit mehr Energie zur Anregung der Schwingung benötigt.

Im Raman-Spektrum von **9a** konnten keine N–H-Schwingungen beobachtet werden. Die restlichen Signale entsprechen denen des Bbp-Restes.^[14]

Da die Kristalle nach 72 h anfangen sich zu zersetzen, konnte keine weitere Analytik durchgeführt werden. In einem vom festen farblosen Zersetzungsprodukt angefertigten ¹H-NMR-Spektrum konnten nur Signale von **5** gefunden werden.

Ähnliche Adduktbildungen konnten bereits von Lehmann et al. bei Reaktionen von Mes*–NH₂ mit SbCl₃ in THF beobachtet werden.^[10]

In einem parallelen zweiten Versuch wurde analog zur Vorschrift zur Synthese von Ter–N(H)PCl₂ die Verwendung von DBU als Base getestet (Schema 14).^[5]



Schema 14. Schematische Darstellung des geplanten Syntheseversuches von **9** aus Bbp-NH₂ (**5**).

Dazu wurde in 15 ml Toluol **5** (1 mmol) und SbCl₃ (1.65 mmol) bei -40 °C gelöst und anschließend unter starkem Rühren langsam und tropfenweise mit DBU (1 mmol) versetzt. Dabei fiel ein weißer Niederschlag von DBU·HCl aus. Die gelbe Suspension wurde für 12 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert. Nach der Filtration wurde der Rückstand mehrmals durch Rückkondensation des Lösungsmittels gewaschen. Dabei fiel erneut ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wurde eingeeengt und erneut filtriert.

Zur Identifizierung des im Vakuum getrockneten Rückstandes wurde ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt, jedoch löste sich der Feststoff schlecht im verwendeten Lösungsmittel. Im Spektrum konnte nur **5** mit Resten von *n*-Hexan identifiziert werden. Zudem waren die Intensitäten der Signale sehr klein, was darauf hinweist, dass im Rückstand noch Ausgangssubstanz aus der Lösung enthalten war, der sich lediglich gelöst hatte. Versuche, den Niederschlag durch Ultraschall oder Wärme in Lösung zu bekommen, schlugen fehl. Es wird vermutet, dass es sich um SbCl₃ handelt, das aus der Zersetzung des Reaktionsproduktes zusammen mit **5** entsteht.

Aus der aufkonzentrierten Lösung kristallisierten bei -40 °C kleine plättchenförmige Kristalle aus. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte die Substanz als Addukt aus **9** und **5** (**9b**) identifiziert werden. **9b** kristallisiert in einer monoklinen C2/*c*-Raumgruppe. In einer Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Aufgrund der Fehlordnung des Kristalles über zwei Lagen streute der Kristall nur bis 2Θ = 48°. Die Struktur ist in Abbildung 6 dargestellt.

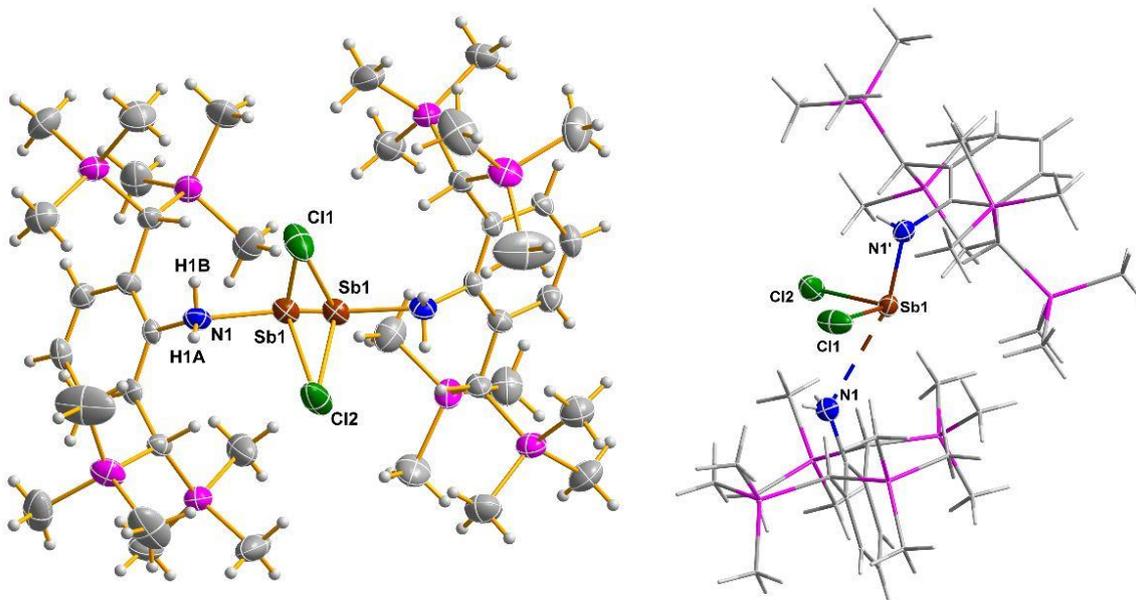


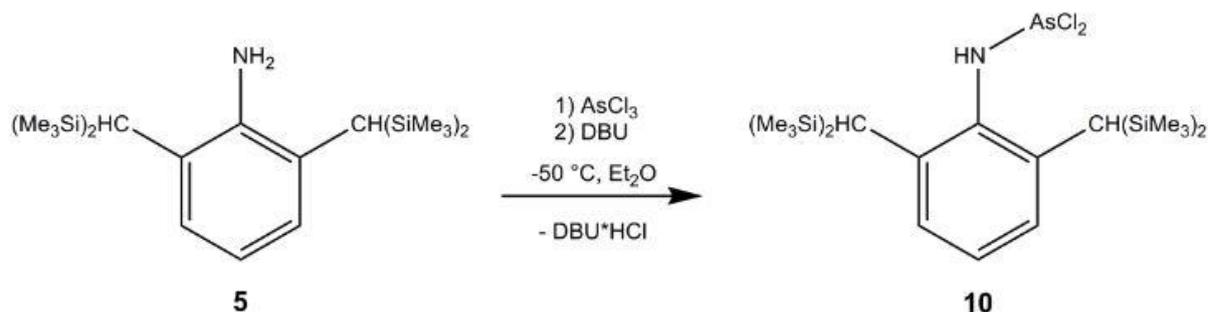
Abbildung 6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9b**, wobei Sb1 und H1B halbbesetzt sind (links). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Darstellung der Molekülstruktur von **9b** (rechts). ORTEP-Darstellung für Sb (braun), N (blau), Cl (grün). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Wireframe-Darstellung für Si (pink), C (grau), H (hellgrau). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1–Sb1 3.0564(50), Sb1–Cl1 2.3308(16), N1–Sb1–Cl1 74.824(103), Sb1–Cl2 2.4332(17), N1–Sb1–Cl2 69.643(99), N1'–Sb1 1.973(5), N1'–Sb1–Cl1 97.37(18), N1'–Sb1–Cl2 94.75(16), N1–Sb1–N1' 162.181(163), Cl1–Sb1–Cl2 94.41(8).

Das Antimon besitzt fünf Substituenten und stellt damit ein AX₅-System dar, wobei einer der äquatorialen Eckpunkte der trigonalen Bipyramide durch das freie Elektronenpaar am Antimon besetzt wird. Somit ergibt sich nach VSEPR ein AX₄E-System und daraus folgt eine bisphenodiale Anordnung. Durch die *Pauli*-Abstoßung zwischen den Chloratomen und den Trimethylsilyl-Gruppen liegen die Phenylringe der Bbp-Reste in einem Winkel von 84° zueinander. Der Winkel Cl1–Sb1–Cl2 ist mit 94.4° kleiner als die erwarteten 120°. Dies ist aber zum einen auf den erhöhten Platzbedarf des Elektronenpaares und zum anderen auf die sterische Abstoßung mit den Trimethylsilyl-Gruppen zurückzuführen. Aufgrund dieser Abstoßung kommt es dazu, dass der N1–Sb1–N1'-Winkel mit 162.2° ebenfalls kleiner ist, als die erwarteten 180°. Der N–Sb-Abstand ist zwischen N1 und Sb1 mit 1.973 Å kleiner und zwischen N1' und Sb1 mit 3.06 Å deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien mit 2.11 Å.^[24] Weil die Bindung zu N1' durch das Addukt zu Stande kommt und keine kovalene Bindung sondern eine koordinative Bindung darstellt, ergibt sich eine schwächere Wechselwirkung. Die Folge daraus ist die Verlängerung der Bindung.

Da trotz der Filtration noch Feststoff in der Lösung vorhanden war und die Kristalle somit für weitere Untersuchungen nicht verwendet werden konnten, wurde der Ansatz mit *n*-Hexan versetzt und die Lösung filtriert. Aus dem gelben Filtrat kristallisierten nach zwei Tagen farblose Kristalle aus. Röntgenografische Untersuchungen ergaben, dass es sich bei den Kristallen um **9a** handelte. Eine weitere Fraktion lieferte Kristalle von **5**.

3.5 Synthese des N-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorarsans

Als nächstes sollte der Versuch unternommen werden, Bbp-N(H)AsCl₂ (**10**) aus **5** und AsCl₃ zu synthetisieren. Die Synthese von **10** wurde analog zu einer Vorschrift von *F. Reiß* durchgeführt und ist in Schema 15 dargestellt.^[5]



Schema 15. Schematische Darstellung der Synthese von **10** aus Bbp-NH₂ (**5**).

Zu einer gelblichen Lösung aus **5** (1 mmol) und AsCl₃ (1.65 mmol) in 12 ml Et₂O, hergestellt bei -40 °C, wurde langsam unter starkem Rühren bei -40 °C DBU (1 mmol) getropft. Dabei entstand ein farbloser Niederschlag. Bei diesem Feststoff handelt es sich um das Hydrochlorid der Base DBU, dessen Ausfällung die Treibkraft der Reaktion darstellt. Die gelbe Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 12 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der gelbliche Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Der Feststoff wurde hierbei mehrmals durch Rückkondensation des Lösungsmittels gewaschen. Dabei fiel im zunächst klaren Filtrat wieder ein farbloser Niederschlag aus. Um diesen zu entfernen, musste das Lösungsmittel gewechselt werden. Beim Entfernen des *n*-Hexans im Vakuum kristallisierte ein farbloser Feststoff aus.

10 kristallisiert in einer triklinen *P*-1-Raumgruppe mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

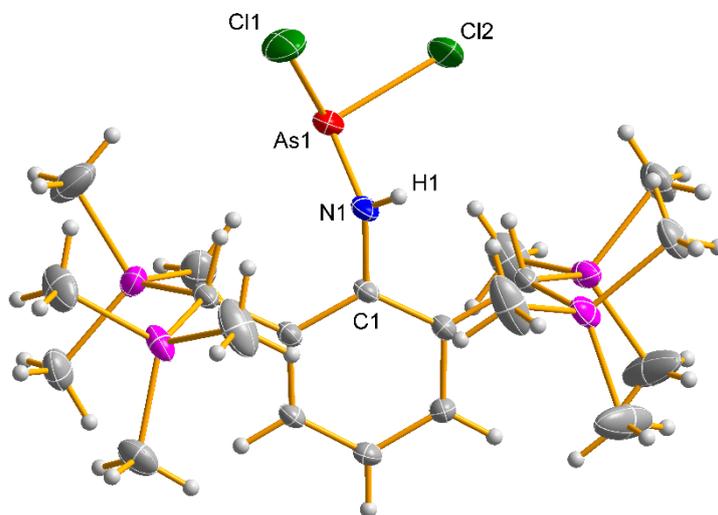


Abbildung 7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **10**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Blau: Stickstoff, Hellgrau: Wasserstoff; Grau: Kohlenstoff; Pink: Silizium; Grün: Chlor; Rot: Arsen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As1–N1 1.7946(14), N1–As1–Cl2 101.64(4), C1–N1–H1 118.6(17), As1–Cl1 2.1875(6), Cl1–As1–Cl2 95.62(2), C1–N1–As1 119.52(10), As1–Cl2 2.2009(5), N1–C1 1.4357(17), As1–N1–H1 114.8(17), N1–As1–Cl1 96.80(5), N1–H1 0.78(2)

In der Elementarzelle von **10** existiert ein Inversionszentrum. Beim Koordinationspolyeder am Stickstoff handelt es sich mit vier Substituenten um einen pseudo-Tetraeder. Da ein Platz vom freien Elektronenpaar besetzt wird, wird eine trigonale Pyramide (AX₃E) erwartet. Bei Betrachtung der Winkel fällt auf, dass diese größer als die vermuteten 104° sind. Die Winkel um das Stickstoffatom befinden sich im Bereich von 114,8°-119,5°. Damit liegt fast eine trigonal planare Umgebung vor, was für eine sp²-Hybridisierung nach VB-Theorie spricht. In der Literatur wurde dieser Effekt schon beobachtet.^[5,25] *Schulz et al.* konnten durch NBO-Rechnungen zeigen, dass sich das freie Elektronenpaar fast ausschließlich in einem p-Atomorbital befindet. *Reiß et al.* beschrieben für das Terphenyl-Analogon eine negative Hyperkonjugation, bei der das Elektronenpaar Elektronendichte in das σ*-Orbital der As–Cl-Bindung doniert.^[5] Dadurch erhält die N–As-Bindung einen zusätzlichen π-Bindungscharakter. Infolgedessen wird die As–Cl-Bindung geschwächt. Mit dieser Theorie ließe sich die verkürzte Bindung zwischen N1 und As1 mit 1.79 Å erklären (cf. $\sum r_{\text{cov}}(\text{N–As}) = 1.91 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{cov}}(\text{N=As}) = 1.71 \text{ \AA}$).^[24]

Im Umkehrschluss müsste ebenso der As–Cl-Abstand verlängert sein, jedoch entspricht dieser mit 2.19 Å bzw. 2.2 Å der Summe der Kovalenzradien von 2.2 Å. Durch NBO-Rechnungen könnten die Bindungsverhältnisse genauer beschrieben werden. Aus zeitlichen Gründen konnten diese jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr angefertigt werden. Im Festkörper konnten keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet werden. Die AsCl₂-Einheit ist um 75.6° (C6–C1–N1–As1) aus der Ringebene des Bbp-Restes herausgedreht.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte sich, dass das Produkt ein Gemisch aus **10** und **5** ist. Dabei beträgt der Anteil an Amin circa 44 %, was bedeutet, dass die Stoffe ungefähr im Verhältnis 1:1 vorliegen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 93 %, sodass die Ausbeute an **10** grob 49 % beträgt. Die unvollständige Umsetzung von **5** kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte die Reaktionszeit zu kurz gewählt worden sein. Zum anderen könnte die Lösung zu verdünnt gewesen sein. Als Folge daraus könnte die Konzentration einer der Edukte so weit gesunken sein, dass die Reaktion abbrach. In einem zweiten Ansatz wurde eine größere Menge an **5** (2.49 mmol) eingesetzt, AsCl₃ (6.23 mmol) und DBU (4.98 mmol) im Überschuss sowie anteilig weniger Lösungsmittel (25 ml Et₂O) verwendet. Des Weiteren wurde die Reaktion mittels ¹H-NMR-Messungen direkt aus der Reaktionslösung untersucht, um die Reaktionsdauer gegebenenfalls anzupassen. Die Signale des Diethylethers störten in Testmessungen mit **5** in Et₂O kaum. Zudem lagen die Verschiebungen von Edukt und Produkt vor, sodass eine Zuordnung der Signale ohne Kalibrierung auf ein deuteriertes Lösungsmittelsignal möglich war. Durch die Messung der Spektren auf einem 500 MHz-Gerät wurden die Ethersignale schmaler, was die Auswertung weiter vereinfachte.

Nach 18 h konnte im ¹H-NMR-Spektrum nur noch eine Menge von 5 % Amin beobachtet werden (0.55 ppm in Abbildung 8). Die Reaktion wurde nach 44 h beendet. Die Konzentration an **5** hatte sich nicht weiter verändert. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der bereits beschriebenen Vorschrift. Ein Versuch, **10** aus einer konzentrierten, gelben *n*-Hexan-Lösung bei -40 °C auszukristallisieren, war nicht erfolgreich. So wurde das Lösungsmittel entfernt und ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt (rot in Abbildung 8).

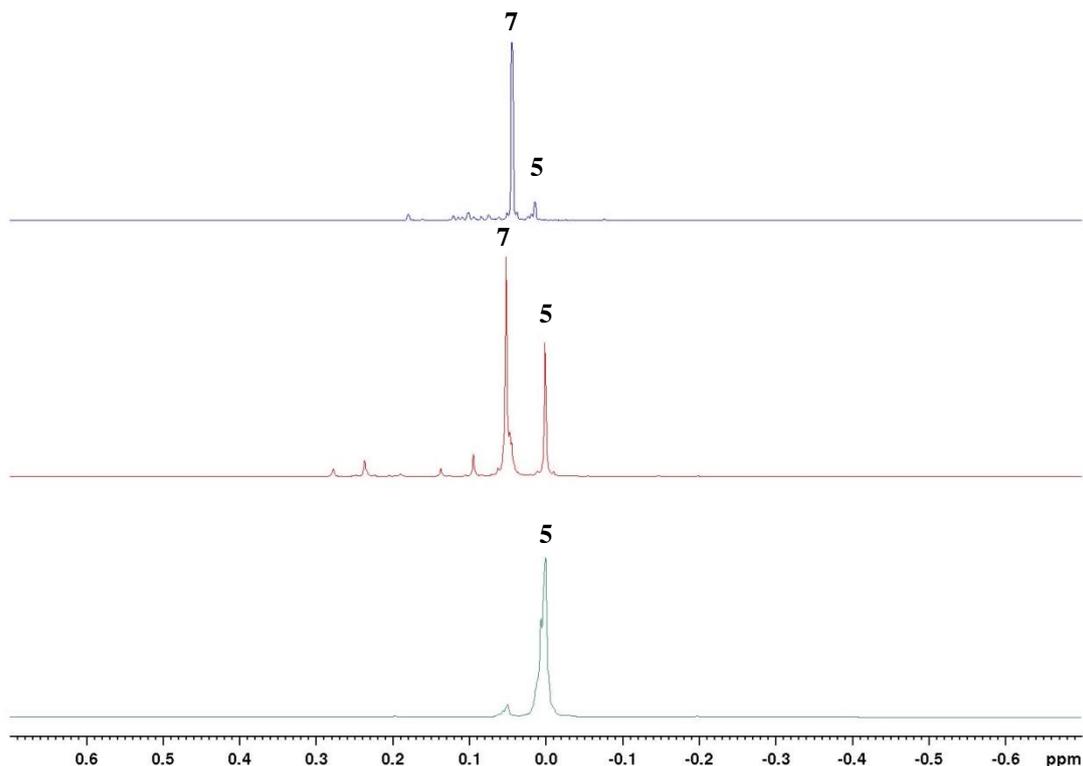


Abbildung 8. ^1H -NMR-Spektren aus der Reaktionslösung (blau), nach der Aufarbeitung (rot) und von **5** in Et_2O (grün).

Es ist deutlich zu erkennen, dass ein großer Überschuss an **5** im Feststoff nach der Aufarbeitung vorliegt (0 ppm). Der Anteil an **10** beträgt nach dem Verhältnis der Integrale 25 %. Es wurde vermutet, dass **10** zu schlecht in *n*-Hexan löslich ist. Deshalb wurde der farblose Niederschlag, welcher bei der Reaktion ausfiel, mit Et_2O extrahiert. In einem ^1H -NMR-Spektrum dieser Fraktion konnte jedoch keine Veränderung der Zusammensetzung festgestellt werden.

Es wird vermutet, dass bei der Aufarbeitung eine Zersetzung von **10** stattfand. Es konnte noch nicht festgestellt werden, durch welchen Aufarbeitungsschritt diese Zersetzung zustande kam. Eine Vermutung ist, dass $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ zu einem sehr geringen Teil in Lösung vorliegt. Beim Entfernen des Ethers nach Beendigung der Reaktion findet eine Aufkonzentration an **10** statt, sodass die Rückreaktion gefördert wird. Jedoch sollte dabei das Ausfallen von $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ gefördert werden. Diese Annahme ließe sich durch eine Variation der Aufarbeitungsreihenfolge überprüfen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionen von Pnictogentrichloriden mit Bbp-NH₂ zu untersuchen, um Aminodichloropnictane als Precursor für die Synthese von Pnictogen-Stickstoff-Vier- oder Fünfring-Systemen darzustellen.

Bei der Synthese von Bbp-NH₂ konnten die Literaturvorschriften von *L. S. Szych* erfolgreich einem Up-Scaling unterzogen werden. Ebenso konnten für Bbp-Br und Bbp-N₃ effektivere Aufarbeitungsmethoden entwickelt werden.^[16]

Bei Umsetzungen des Bbp-NH₂ mit BiCl₃ konnten selbst unter Anwendung verschiedener Reaktionsführungen keine Produkte isoliert werden. Es trat, wie beim Terphenyl-Rest die Bildung von BiCl₃ ein, die nicht unterbunden werden konnte.

Die Synthese des Bbp-N(H)SiMe₃ war nicht erfolgreich. Dabei wurde festgestellt, dass der Bbp-Rest empfindlich gegenüber *n*-BuLi ist und verstärkt zur Bildung von Nebenprodukten neigt, was eine Herstellung und Isolierung des gewünschten Produktes erschwert bzw. nicht möglich ist. Daraufhin wurde versucht, das Bbp-N(H)Li gezielt herzustellen und zu isolieren, das jedoch nicht in gewünschter Reinheit und Ausbeute gelang.

Bei Umsetzungen von AsCl₃ mit Bbp-N(H)Li und Bbp-NH₂ (DBU) konnten, genauso wie beim Terphenyl-Rest^[10], die Addukte Bbp-NH₂·SbCl₃ und Bbp-N(H)SbCl₂·Bbp-NH₂ kristallisiert und teilweise charakterisiert werden. Eine saubere Synthese des Aminodichlorostibans konnte nicht gefunden werden.

Die Reaktion von Bbp-NH₂ mit AsCl₃ in Gegenwart von DBU ergab das Bbp-N(H)AsCl₂, welches kristallisiert und teilweise charakterisiert werden konnte. Die Reaktion verläuft selektiv zum gewünschten Produkt, jedoch zerfällt dieses bei der Aufarbeitung unter Bildung von Bbp-NH₂ und vermutlich AsCl₃.

In weiteren Versuchen soll das Bbp-N(H)AsCl₂ sauber isoliert und vollständig charakterisiert werden. Dazu könnte die Reihenfolge der Aufarbeitungsschritte variiert werden. Im nächsten Syntheseschritt soll versucht werden, das 1,3-Dichloro-*cyclo*-1,3-diarsa(III)-2,4-diazan darzustellen. Dies soll dann zum Biradikaloid [As(μ -NBbp)]₂ reduziert werden. Dafür sollen die in der Literatur bereits bekannten Vorschriften für die Darstellung von [ClAs(μ -N*Ter*)]₂ und [As(μ -N*Ter*)]₂ verwendet werden.^[26]

Des Weiteren soll das Bbp-N(H)SbCl_2 isoliert und vollständig charakterisiert werden. Weiterhin könnte versucht werden, über Metathese-Reaktionen oder thermische TMSOTf-Eliminierung den Antimon-Stickstoff-Vierring zu synthetisieren.

Zudem können für die Bbp-N(H)AsCl_2 - und Bbp-N(H)SbCl_2 -Strukturen NBO-Rechnungen durchgeführt werden, um die Elektronenverteilung am Aminostickstoff besser beurteilen zu können.

Generell können die aufgeführten Reaktionen in dieser Arbeit noch in Hinblick auf Ausbeute und Selektivität optimiert werden. Vor allem die saubere Synthese des Bbp-N(H)Li in guten Ausbeuten würde einen Vorteil bedeuten, da eine Vielzahl an Folgechemie unter anderem eine erneute Umsetzung mit BiCl_3 bzw. TMSCl möglich wäre. Ohne die Bildung von Nebenprodukten während der Lithiierung könnten diese Reaktionen zumindest isolierbare Produkte liefern.

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 Vakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher 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 (Tabelle 1).^[27] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[28] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et_2O), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 1: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Me_3SiCl	Merck	destilliert, entgast; über CaH_2
AsCl_3	Merck	destilliert, entgast
SbCl_3	Merck	sublimiert
BiCl_3	Altbestand	sublimiert
Natriumhydrogensulfit	Merck	
d_6 -Benzol	Euriso-top	destilliert; über Na
d_2 - CD_2Cl_2	Aldrich/Euriso-top	destilliert; über P_4O_{10} und CaH_2
CDCl_3 (99.8% atomD)	Amar Chemicals	über Na
<i>t</i> -Butyllithium (1.7M in <i>n</i> -Pentan)	Aldrich	
Magnesium (Späne für Grignard)	Abcr & Co. KG	
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Merck	
AiBN	Acros Organics	
<i>n</i> -Butyllithium	Acros	

(2.5M in <i>n</i> -Hexan)		
Diethylether	Walter CMP	
Magnesiumsulfat (99%)	Grüssing	
Ethanol	Walter CMP	
Tosylazid	Altbestand, synthetisiert	
Lithiumaluminiumhydrid (99.7%)	Abcr & Co. KG	
NaOH (Plätzchen)	VWR	
DBU	Abcr	destilliert, entgast; über CaH ₂
2-Brom- <i>m</i> -xylol (98%)	Acros	
Tetrachlorkohlenstoff (99%)	Abcr	
<i>n</i> -Heptan	Walter CMP	

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[29] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[29] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[30] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, und ²⁹Si-INEPT-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹H-NMR: CDCl₃: 7.26 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm, C₆d₆: 7.16 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

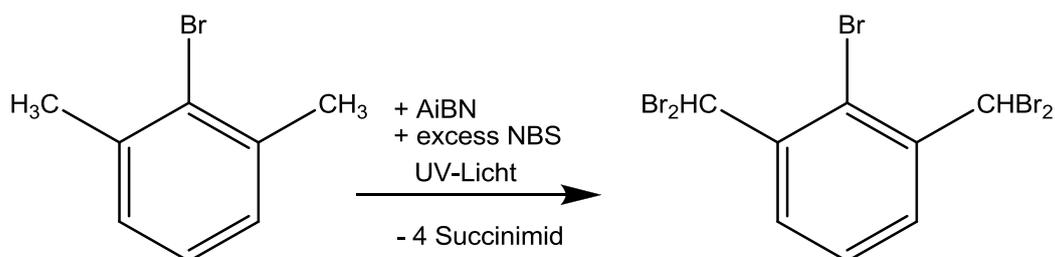
Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem Olympus BX41 Mikroskop mit variablen Objektiven (Olympus MPlan 10x/25, 59x/75, 100x/0.90 und LMPlanFL N 50x/0.50). Zur Anregung wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (2)

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von *L. S. Szych* welche nach Vorschriften von *Mataka et al.* und *Toyoshima et al.* erstellt wurde.^[16-18]

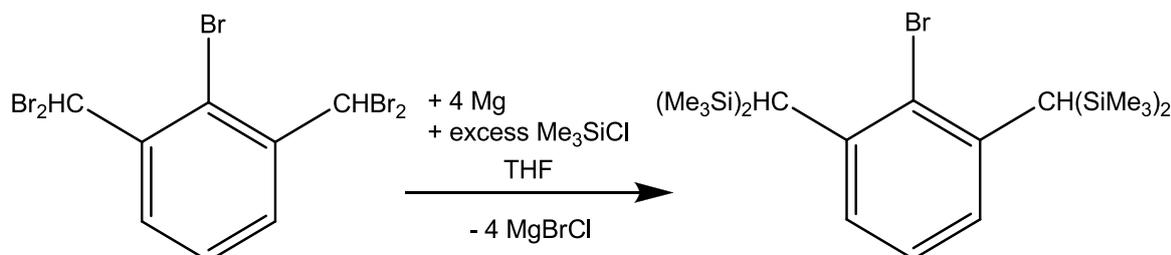


In einem 1-l-Rundkolben werden 2-Brom-*m*-xylol (6.7 ml; 9.25 g; 0.05 mol) und NBS (56.96 g; 0.32 mol) in 250 ml CCl₄ suspendiert. Dazu werden ca. 10 mg AIBN gegeben. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Reaktion (24 h - 2 Wochen) unter Rückfluss gekocht und dabei mit UV-Licht (Philips, Efbe Schott, 15 W) bestrahlt. Das Ende der Reaktion wird mittels ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestimmt. Die entstandene intensiv-orange Suspension wird filtriert und mit verdünnter NaHSO₃-Lösung ausgeschüttelt, bis sie eine leicht gelbe Farbe angenommen hat. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der erhaltene bräunliche Rückstand wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Dabei ist auf den sichtbaren Unterschied der Kristallform zu an den Seitenketten unvollständig substituierten Vorstufe zu achten. Die Ausbeute liegt zwischen 56-60 % (ca. 14-15 g).

¹H-NMR (298.2 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 7.13 (s, 2H, CHBr₂), 7.53 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *p*-CH), 8.04 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *m*-CH).

5.3.2 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylbromid (Bbp-Br) (3)

Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von *L. S. Szych* und *Tokitoh et al.* ^[16,19]

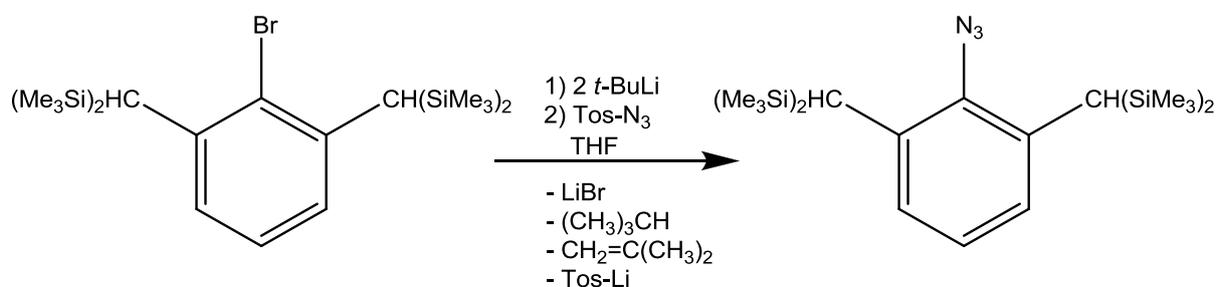


In einem 1-l-Dreihalskolben werden Magnesiumspäne (2.67 g; 111.25 mmol) und TMSCl (55.7 ml; 47.56 g; 440.37 mmol) in THF (40 ml) suspendiert. Anschließend wird eine Lösung aus 1-Brom-2,6-bis(dibrommethyl)benzen (11.16 g; 22.36 mmol) in THF (120 ml) langsam zu der auf 50 °C erwärmten Suspension getropft. Danach wird die Mischung auf 70 °C erwärmt und zwei Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegossen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Et₂O ausgeschüttelt. Die Fraktionen werden vereint und über MgSO₄ getrocknet. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wird auf einer Fritte mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Mit einer Ausbeute von 55-56 % (5.8-6 g) wird ein farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (298.2 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.02 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 2.54 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)₂), 6.75 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *m*-CH), 6.99 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *p*-CH).

5.3.3 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylazid (Bbp-N₃) (4)

Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von *L. S. Szych*, welche mit Informationen von *Tokitoh et al.* erstellt wurde.^[16,20]

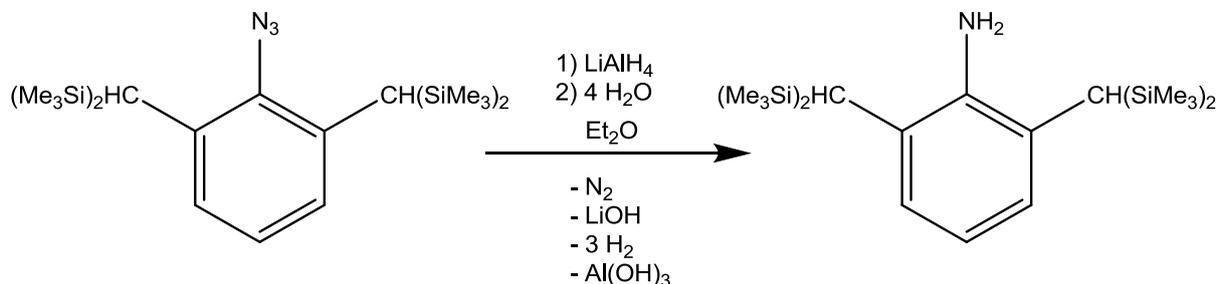


Zu einer Lösung aus Bbp-Br (1.94 g; 4.09 mmol) und THF (30 ml) wird bei genau -70 °C langsam *t*-BuLi (4.8 ml; 1.7 M; 8.16 mmol) zugegeben. Die Lösung wird bei gleichbleibender Temperatur eine halbe Stunde gerührt. Die nun braune Lösung wird langsam mit Tos-N₃ (0.79 g; 4.08 mmol) bei -70 °C versetzt und erneut für eine halbe Stunde bei gleicher Temperatur gerührt, wobei die Lösung einen beigen Farbton annimmt. Anschließend wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und danach auf Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinten wässrigen Phasen werden mit Et₂O extrahiert und alle organischen Fraktionen vereint. Nach der Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die Ausbeute beträgt 62-70 % (1.1 g) eines farblosen bis schwach gelblichen Feststoffes.

¹H-NMR (298.2 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.03 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 2.03 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)), 6.72 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *m*-CH), 6.97 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *p*-CH).

5.3.4 Darstellung von 2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin (Bbp-NH₂) (5)

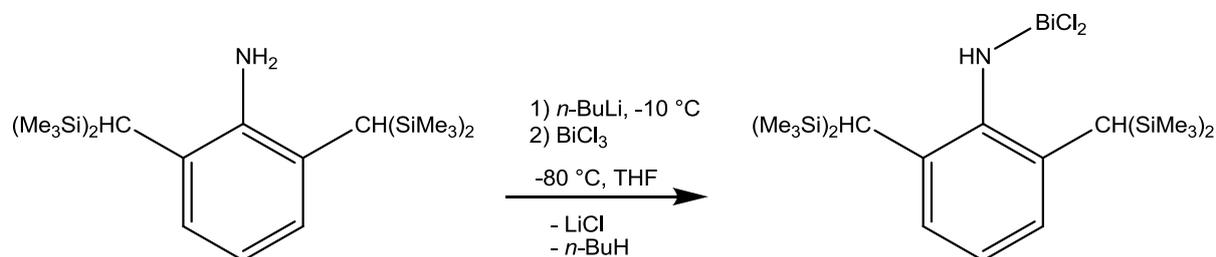
Die Synthese erfolgte analog zur Vorschrift von L. S. Szych.^[16]



Zu einer auf -60 °C temperierten Suspension aus LiAlH₄ (1.53 g; 0.04 mol) und Et₂O (50 ml) wird über einen Zeitraum von 15 min eine Lösung aus Bbp-N₃ (3.3 g; 7.59 mmol) in Et₂O (50 ml) getropft. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung für zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Mischung wird langsam(!) tropfenweise mit NaOH-Lösung (0.1 mol·l⁻¹) versetzt (Achtung: starke Gasentwicklung). Anschließend wird die organische von der wässrigen Phase getrennt und mehrmals mit der NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinten wässrigen Fraktionen werden dreimal mit Et₂O extrahiert. Zur Verbesserung der Phasentrennung kann etwas destilliertes Wasser hinzugegeben werden. Die organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 2.6 g eines schwach gelben bis farblosen Feststoffes erhalten (Ausbeute: 79 %).

¹H-NMR (298.2 K, CDCl₃, 300.13 MHz): δ = 0.03 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.35 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃), 3.29 (broad, 2H, NH₂), 6.59-6.66 (m, 3H, arom. CH).

5.3.5 Versuch zur Darstellung von *N*-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorbismutan (*Bbp-N(H)BiCl₂*) (**6**)

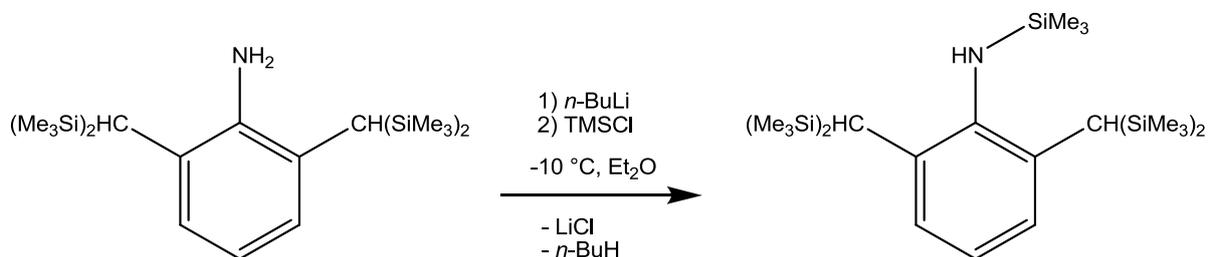


Bbp-NH₂ (0.196 g; 0.5 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -10 °C *n*-BuLi (0.2 ml; 2.45 M; 0.5 mmol) getropft und die Lösung über 20 min bei -10 °C gerührt. Diese orange Lösung wird langsam zu einer Suspension aus BiCl₃ (0.188 g; 0.6 mmol) in THF (30 ml) bei -80 °C getropft. Anschließend wird die gelbe Lösung für 1.5 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt.

Aufarbeitung 1: Der entstandene Feststoff wird mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und die schwach gelbe Lösung über Kieselgur filtriert. Der dabei zurückbleibende gelbe Feststoff wird separat aufgearbeitet (*Aufarbeitung 2*). Die Lösung wird im Vakuum aufkonzentriert und das orange Öl über mehrere Tage im Kühlschrank gelagert. Es konnte keine Verbindung isoliert werden.

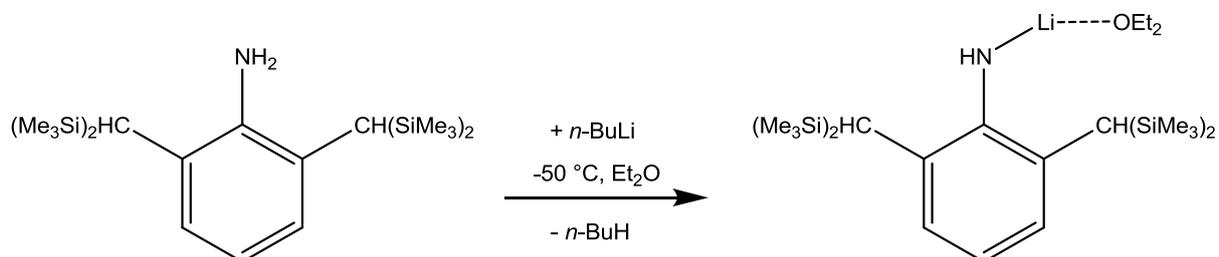
Aufarbeitung 2: Der verbliebene Feststoff wird mit CH₂Cl₂ (10 ml) extrahiert und anschließend über Kieselgur filtriert. Die gelbe Lösung wird aufkonzentriert und über drei Tage bei 5 °C aufbewahrt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange-rote Feststoff mit Benzol (5 ml) aufgenommen. Nach der Aufkonzentration wird die Lösung für mehrere Tage im Kühlschrank bei 5 °C gelagert. Es konnte keine Verbindung isoliert werden.

5.3.6 Versuch zur Darstellung von *N*-Trimethylsilyl-*N*-(2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-amin (*Bbp-N(H)SiMe₃*) (7)



In Et_2O (10 ml) wird Bbp-NH_2 (0.41 g; 1.00 mmol) gelöst und bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren tropfenweise mit *n*-BuLi (0.4 ml; 2.45 M; 1.00 mmol) versetzt. Nach 30 min bei gleicher Temperatur wird TMSCl (0.11 g; 1.00 mmol) bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und die Lösung weitere 60 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der zurückbleibende orange Feststoff im Vakuum getrocknet. Anschließend wird der Rückstand mit *n*-Hexan (10 ml) extrahiert und filtriert. Nach der Aufkonzentration wird das braune Öl bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ für mehrere Tage gelagert. Es konnte keine Verbindung isoliert werden.

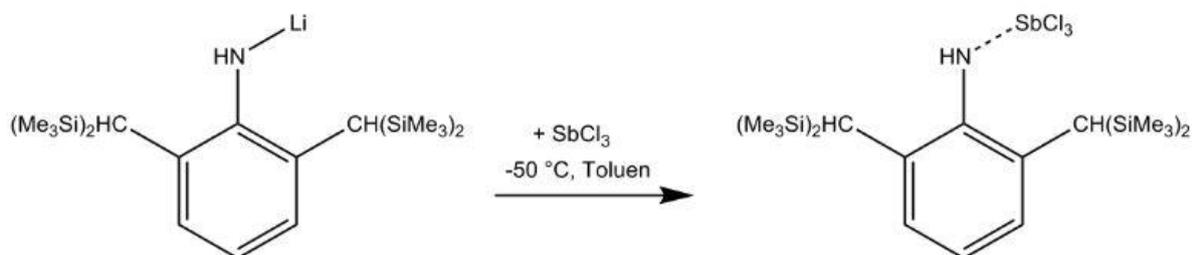
5.3.7 Darstellung von Lithium-2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamid (*Bbp-N(H)Li*)
(8)



Bbp-NH₂ (0.82 g; 2.27 mmol) wird in Et₂O (25 ml) gelöst und auf -50 °C gekühlt. Bei gleichbleibender Temperatur wird tropfenweise *n*-BuLi (0.9 ml; 2.45 M; 2.21 mmol) hinzugegeben und die Lösung für 60 min bei konstanter Temperatur gerührt. Die Lösung über dem sich bildenden farblosen Feststoff wird in der Kälte abgenommen und der Rückstand fünfmal mit auf -50 °C temperierten Et₂O (3 ml) gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 0.35 g des farblosen Amids erhalten (Ausbeute: 39 %). Neben dem Amid liegen noch etwa 12.5 % Amin vor.

¹H-NMR (298.2 K, C₆D₆, 300.13 MHz): δ = 0.24 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.71 (s, 2H, CH(Si(CH₃)₃)), 2.64 (broad, 2H, NH₂), 6.62 (d, 2H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *m*-CH), 6.86 (t, 1H, ³J(¹H,¹H) = 8 Hz, arom. *p*-CH).

5.3.8 Darstellung von *N*-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstiban-Antimontrichlorid-Addukt (*Bbp-NH₂·SbCl₃*) (**9a**)



In Toluol (20 ml) werden bei -50 °C $Bbp-N(H)Li$, welches mit ca. 13 % $Bbp-NH_2$ verunreinigt ist, (0.357 g; 0.89 mmol) gelöst und schnell mit einer Lösung aus $SbCl_3$ (0.226 g; 0.99 mmol) in Toluol (5 ml) versetzt. Anschließend wird der Rührer eingeschaltet. Die gelbe Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1.5 h gerührt. Die Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der gelbe kristalline Rückstand wird mit *n*-Hexan (8 ml) extrahiert und der sich bildende farblose Niederschlag abfiltriert. Danach wird die gelbe Lösung aufkonzentriert und über mehrere Tage bei -40 °C gelagert. Nachdem die Lösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt wurde, ist eine Bildung von farblosen Kristallen zu beobachten.

Kristalldaten: triklin, *P*-1, $a = 9.8209(14)\text{ Å}$, $b = 12.7766(18)\text{ Å}$, $c = 13.5712(19)\text{ Å}$, $\alpha = 84.161(9)^\circ$, $\beta = 80.588(8)^\circ$, $\gamma = 71.157(8)^\circ$, $V = 1587.7\text{ Å}^3$, $Z = 2$. **IR** (ATR, 25 °C , 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3371.13$ (w), 3307.48 (w), 2952.63 (w), 2896.7 (w), 1604.56 (w), 1583.35 (w), 1562.14 (w), 1496.56 (w), 1465.71 (w), 1438.71 (w), 1303.71 (m), 1241.99 (s), 1232.35 (s), 1197.64 (m), 1180.28 (m), 1118.57 (m), 1072.28 (w), 1045.28 (w), 1012.49 (w), 998.99 (m), 981.64 (m), 941.14 (w), 910.28 (w), 898.71 (m), 837.00(s), 769.50 (m), 757.92 (m), 742.50 (m), 717.42 (m), 684.64 (m), 653.78 (m), 613.28 (m), 595.93 (w), 530.35 (w). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 30 Scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 107.44$ (4), 147.35 (3), 175.58 (3), 179.48 (3), 203.82 (3), 239.84 (3), 260.28 (2), 339.14 (3), 507.55 (1), 599.07 (10), 652.61 (1), 689.60 (2), 719.78 (1), 737.31 (1), 779.17 (1), 793.77 (1), 845.37 (1), 868.73 (1), 1011.84 (1), 1076.09 (1), 1153.00 (1), 1174.42 (1), 1237.69 (2), 1307.79 (1), 1410.98 (1), 1441.16 (1), 1494.70 (1), 1577.45 (1), 1604.71 (1), 2899.49 (2), 2954.98 (1), 3072.78 (1).

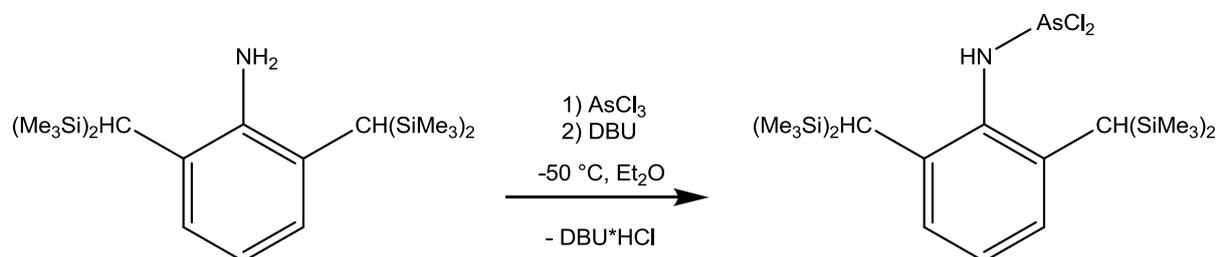
5.3.9 Darstellung von *N*-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorstiban-2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenylamin-Addukt ($Bbp-N(H)SbCl_2 \cdot Bbp-NH_2$) (**9b**)



$Bbp-NH_2$ (0.410 g; 1.00 mmol) und $SbCl_3$ (0.376 g; 1.65 mmol) werden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol (15 ml) gelöst und langsam tropfenweise sowie unter starkem Rühren mit DBU (0.15 g; 1.00 mmol) versetzt. Nach der Zugabe wird die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über einen Zeitraum von 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbliche Feststoff mit *n*-Hexan (5 ml) extrahiert und filtriert. Nach der Aufkonzentration wird die Lösung bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus der Lösung werden farblose Kristalle von **5**, **9a** und **9b**. Eine präparative Isolation war nicht möglich.

Kristalldaten: monoklin, $C2/c$, $a = 24.645(3)\text{ \AA}$, $b = 8.5631(11)\text{ \AA}$, $c = 28.757(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 108.124(6)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 5767.6(12)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

5.3.10 Darstellung von *N*-(2,6-Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl)-aminodichlorarsan (*Bbp-N(H)AsCl₂*) (**10**)



Zu einer Lösung aus Bbp-NH_2 (0.410 g; 1.00 mmol) in Et_2O (15 ml) wird bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 5 min AsCl_3 (0.14 ml; 0.298 g; 1.65 mmol) getropft. Die schwach gelbe Lösung wird danach unter starkem Rühren und bei gleichbleibender Temperatur langsam und tropfenweise mit DBU (0.15 g; 1.00 mmol) versetzt. Anschließend wird die Suspension über 12 h gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Es werden mit **5** verunreinigte farblose Kristalle erhalten. Die Optimierung dieser Synthese ist noch durchzuführen.

$^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.06$ (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.36 (s, 2H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 4.94 (broad, 1H, NH), 6.77-6.85 (m, 3H, arom. CH). **Kristalldaten:** triklin, $P-1$, $a = 8.8675(9)\text{ \AA}$, $b = 14.5479(14)\text{ \AA}$, $c = 18.851(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 108.203(3)^\circ$, $\beta = 100.635(4)^\circ$, $\gamma = 96.314(4)^\circ$, $V = 2233.6\text{ \AA}^3$, $Z = 3$.

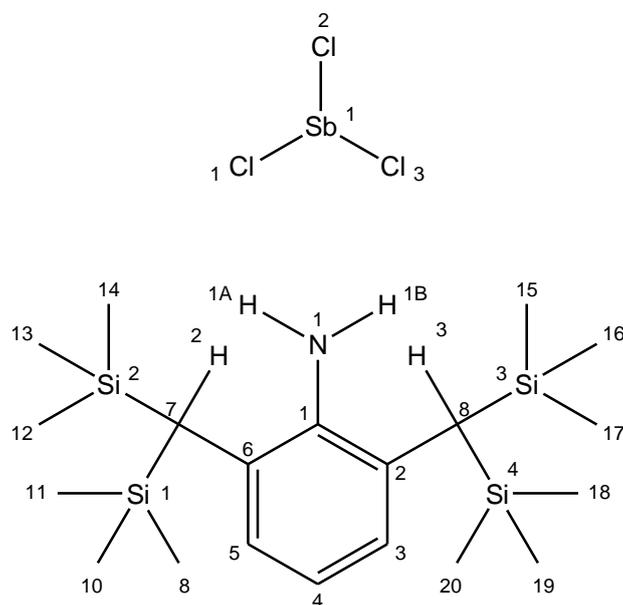
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 2: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **9a**, **9b** und **10**.

	9a	9b	10
Chem. Formel	C ₂₀ H ₄₃ Si ₄ NSbCl ₃	C ₂₀ H ₄₃ Si ₄ N· C ₂₀ H ₄₂ Si ₄ NSbCl ₂	C ₂₀ H ₄₂ Si ₄ NAsCl ₂
M [g mol ⁻¹]	638.01	1011.46	554.72
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.8209(14)	24.645(3)	8.8675(9)
<i>b</i> [Å]	12.7766(18)	8.5631(11)	14.5479(14)
<i>c</i> [Å]	13.5712(19)	28.757(3)	18.851(2)
α [°]	84.161(9)	90.0	108.203(2)
β [°]	80.588(8)	108.124(6)	100.635(4)
γ [°]	71.157(8)	90.0	96.314(4)
<i>V</i> [Å ³]	1587.74(40)	5767.6(12)	2233.6(4)
<i>Z</i>	2	4	3
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.33445	1.165	1.237
μ [mm ⁻¹]	1.28	0.76	1.49
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123	123
Gesammelte Reflexe	40723	22083	95253
Unabhängige Reflexe	9134	4449	16712
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6253	2551	12847
<i>R</i> _{int.}	0.067	0.104	0.039
<i>F</i> (000)	656	2144	876
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.040	0.053	0.041

wR ₂ (F ²)	0.081	0.124	0.098
GooF	1.00	1.02	1.03
Parameter	280	267	521
CCDC #	-	-	-

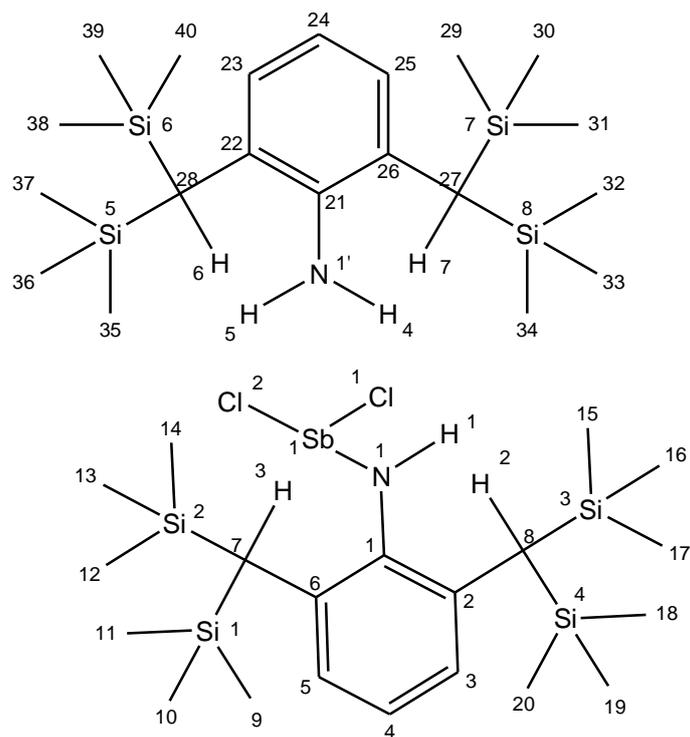
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen



Schema 16. Nummerierungsschema von **9a**.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9a**.

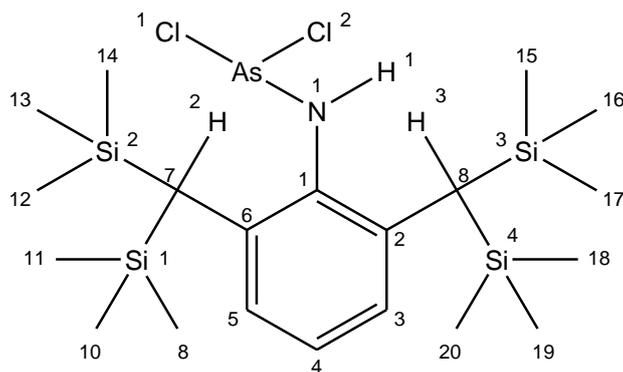
N1-C1	1.450(3)	C1-N1-Sb1	111.84(16)	Sb1-Cl3	2.3845(8)
N1-H1A	0.90(3)	H1A-N1-Sb1	112.3(18)	Cl3-Sb1-N1	79.18(6)
C1-N1-H1A	111.7(19)	H1B-N1-Sb1	105.0(19)	Cl1-Sb1-Cl3	95.86(3)
N1-H1B	0.88(3)	Sb1-Cl1	2.3458(9)	Cl1-Sb1-Cl2	93.26(3)
C1-N1-H1B	109.0(2)	Cl1-Sb1-N1	84.44(6)	Cl3-Sb1-Cl2	88.15(3)
H1A-N1-H1B	107.0(3)	Sb1-Cl2	2.4577(8)		
N1-Sb1	2.569(2)	Cl2-Sb1-N1	166.80(6)		



Schema 17. Nummerierungsschema von **9b**.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9b**.

C1-N1	1.433(6)	N1'-Sb1-Cl1	69.643(99)	Sb1-N1-H1	105.0(4)
N1-H1	0.75(5)	N1-Sb1-Cl2	97.37(18)	Sb1-Cl1	2.4332(17)
N1-Sb1	1.973(5)	N1-Sb1-Cl1	94.75(16)	N1'-Sb1-Cl2	74.824(103)
C1-N1-H1	113.0(4)	N1-Sb1-N1'	162.181(163)	Sb1-Cl2	2.3308(16)
C1-N1-Sb1	128.1(4)	Cl1-Sb1-Cl2	94.41(8).	N1'-Sb1	3.0564(50)



Schema 18. Nummerierungsschema von **10**.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10**.

As1-N1	1.7946(14)	N1-As1-Cl2	101.64(4)	C1-N1-H1	118.6(17)
As1-Cl1	2.1875(6)	Cl1-As1-Cl2	95.62(2)	C1-N1-As1	119.52(10)
As1-Cl2	2.2009(5)	N1-C1	1.4357(17)	As1-N1-H1	114.8(17)
N1-As1-Cl1	96.80(5)	N1-H1	0.78(2)		

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 490–497.
- [2] H.-J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1963**, 75, 417–418.
- [3] N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, 34B, 888–889.
- [4] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2, 5501–5508.
- [5] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9962.
- [6] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 122, 7737–7740.
- [7] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 100, 1781–1782.
- [8] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8058–8064.
- [9] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606.
- [10] M. Lehmann, Diplomarbeit, Universität Rostock, **2009**.
- [11] C. Hering-Junghans, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6053–6059.
- [12] M. Thomas, Masterarbeit, Universität Rostock, **2014**.
- [13] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 1970, 2183–2192.
- [14] L. S. Szych, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2016**.
- [15] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1221–1226.
- [16] L. S. Szych, Protokoll Zum Methodenparktikum, Universität Rostock, **2017**.
- [17] S. Mataka, G. Liu, T. Swada, T. Kurisu, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1113–1119.
- [18] T. Toyoshima, S. Yoshida, S. Watanabe, *Tetrahedron* **2013**, 69, 1904–1911.
- [19] T. Agou, Y. Sugiyama, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Takagi, J. D. Guo, S. Nagase, D. Hashizume, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4120–4123.
- [20] H. Hamaki, N. Takeda, T. Yamasaki, T. Sasamori, N. Tokitoh, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 44–54.
- [21] M. Thomas, Bachelorarbeit, Universität Rostock, **2012**.
- [22] R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1939–1946.

- [23] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31B*, 142–143.
- [24] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [25] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.
- [26] B. Kunkel, Masterarbeit, Universität Rostock, **2016**.
- [27] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Verlag, Weinheim, **1996**.
- [28] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, **1997**.
- [30] G. M. Sheldrick, SADABS. Version 2., University of Göttingen, **2004**.