

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Darstellung und Charakterisierung niedrig-kordinierter Bismut-Stickstoff- Verbindungen

## Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

*Master of Science (M.Sc.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Max Thomas, geb. am 13.12.1990 in Rostock

Rostock, 19.08.2014



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2014 bis August 2014 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. Alexander Villinger

## **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, 19.08.2014

.....  
Max Thomas

## **Danksagung**

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. Axel Schulz für die interessante Aufgabenstellung, das in mich gesetzte Vertrauen, das zur Verfügung gestellte Labor und die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit bedanken, sowie für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit, Hinweise zur Verbesserung und Denkanstöße für die durchgeführten Experimente.

Mein Dank gilt auch Dr. Alexander Villinger für die vielen hilf- und lehrreichen Hinweise und Erläuterungen und natürlich die Durchführung der Röntgen-Kristallstrukturanalytik mit Strukturverfeinerung. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. Christian Hering für die gute praktische Betreuung, Hinweise und die vielen Informationen rund um die anorganische Chemie.

Auch möchte ich mich bei B. Sc. Julia Rothe, B. Sc. Kati Rosenstengel, DC Alexander Hinz, DC Fabian Reiß, M. Sc. Jonas Bresien und M. Sc. René Labbow für die gute Atmosphäre im Laborbetrieb, synthetische Ratschläge und fachliche Diskussionen bedanken. Im Besonderen möchte ich hier noch einmal M. Sc. Jonas Bresien für die Hilfe bei Problemen mit Computern und der Software Gaussian09 danken und der Bereitstellung eines „Rechen-Scripts“ für den Venus-Cluster.

Ferner gilt mein Dank auch der analytischen Abteilung mit Dr. Dirk Michalik und Brigitte Goronzi für die Anfertigung der NMR-Spektren, Angela Weihs für die Anfertigung der IR-Spektren und Petra Dunker für die Durchführung der Elementaranalyse.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Freunden und Kommilitonen für die bisherige schöne Studienzeit bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meiner ganzen Familie und natürlich meinen Eltern für ihre Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg bedanken, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht hat.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass zur Stabilisierung von Aminodichlorbismutanen, im Bezug auf die Bildung von Diaminochlorbismutanen oder Triaminobismutanen, Gruppen mit einem sehr großen sterischen Anspruch nötig sind, die idealer Weise über aromatische Seitengruppen verfügen. Diese Seitengruppen können dann Lewis-saure Zentren durch eine  $\eta$ -Koordination stabilisieren.

Da es noch nicht gelungen ist, entsprechende Aminodichlorbismutane in guten Ausbeuten und Reinheiten zu synthetisieren, konnten noch keine Aminochlorbismutenium-Salze, Iminochlorbismutane, Bismadiazonium-Salze oder Tetrazabismutole erhalten werden.

Es scheint, dass Bismut(III)-chlorid die beste Bismut-Quelle ist. Die Verwendung von Bismut(III)-iodid und Bismut(III)-triflat hat sich bisher nicht als vorteilhaft erwiesen, aber  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  zeigte eine gewisse Aktivität in C-C-Knüpfungsreaktionen.

## Summary

In this work it was shown, that it is necessary to use very bulky groups to protect aminodichlorobismuthane from reacting to diaminochlorobismuthane or triaminobismuthane. An ideal group contains a side chain with an aromatic system, because an aromatic group is able to stabilize Lewis-acid centers via  $\eta$ -coordination.

It was impossible to synthesize an aminodichlorobismutane in high yields and high purity, hence there are no aminochlorobismutenium salts, iminochlorobismutanes, bismadiazonium salts or tetrazabismutols within this project.

It seems that bismuth(III)-chloride is the best bismuth-source available. There was no advantage by the use of bismuth(III)-iodine or bismuth(III)-triflate, but  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  showed some activity in carbon-coupling-reactions.

# Inhalt

Verzeichnis der sterisch-anspruchsvollen Gruppen.....	8
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Vom SI-System abweichende Einheiten.....	10
1 Zielsetzung.....	11
2 Einleitung.....	12
2.1 Kenntnisstand.....	12
2.2 Allgemeine Syntheserouten (zu Aminobismutanen).....	21
2.3 Sterisch-anspruchsvolle Gruppen.....	22
3 Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1 Mehrfachsubstitution bei der Aminobismutansynthese.....	23
3.2 Umsetzung von Bismut(III)-chlorid mit zwei und drei Äquivalenten des Amids.....	31
3.3 Synthese von N-Trimethylsilyl-terphenylaminochlorstannan und Umsetzung mit Bismut(III)-chlorid.....	35
3.4 Reaktion von N-Trimethylsilyl-terphenylaminodichlorobismutan mit Gallium(III)-chlorid...	38
3.5 Synthese von N,N-Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorobismutan und Reaktion mit Gallium(III)-chlorid in einer ionischen Flüssigkeit .....	40
3.6 Verhalten der sterisch-anspruchsvollen Gruppe Aryl* .....	41
3.7 Synthese und Reaktionen von Bismut(III)-triflat .....	46
3.8 Element-Stickstoff-Vierringe.....	50
3.9 Synthese neuer sterisch-anspruchsvoller Gruppen.....	55
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	62
5 Anhang.....	66
5.1 Arbeitstechnik.....	66
5.2 Analysenmethoden.....	67
5.3 Details zu den quantenmechanischen Rechnungen.....	69
5.4 Abschätzung der Gitterenergie von Bismut(III)-chlorid nach Kapustinskii.....	69
5.5 Darstellung der Verbindungen.....	71
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	102
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen.....	107
6 Literaturverzeichnis.....	128

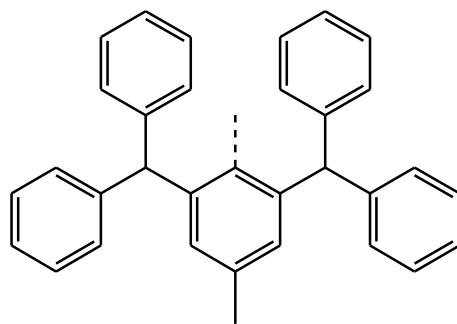
## Verzeichnis der sterisch-anspruchsvollen Gruppen

Systematischer Name	Trivialname	Abkürzung	Strukturformel
1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl- 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro- anthracenyl		Oma	
2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl		Trip	
2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl	Supermesityl	Mes*	
2,4,6-Trimethylphenyl	Mesityl	Mes	
2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenyl			
2,6-Bis(2,4,6- trimethylphenyl)-phenyl	Terphenyl	Ter	

2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl

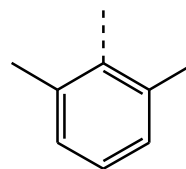
Aryl\*

Ar\*

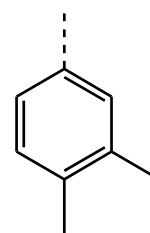


2,6-Dimethylphenyl

Dmp



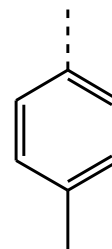
3,4-Dimethylphenyl



4-Methylphenyl

*para*-Tolyl

*p*Tol



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet	<i>o</i>	<i>ortho</i>
theo.	theoretisch	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
$\delta$	Chemische Verschiebung (NMR)	<i>p</i>	<i>para</i>
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	<i>parts per million</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	q	Quartett (NMR)
EA	Elementaranalyse	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
gef.	gefunden	Tab.	Tabelle
IR	Infrarot	TGA	Thermogravimetrische Analyse
<i>J</i>	Kopplungskonstante	THF	Tetrahydrofuran
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	w	<i>weak</i> (IR)
MHz	Megahertz	<i>t</i> -BuLi	<i>t</i> -Buthyllithium
Schmp.	Schmelzpunkt	Sdp.	Siedepunkt
IL	<i>Ionic Liquid</i> (ionische Flüssigkeit)	XRD	<i>X-ray Diffraction</i> (Röntgenstreuung)
LM	Lösungsmittel	BMIm	1-Butyl-4-Methylimidazolium
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethyl-4-aminopyridin	HV	Hochvakuum
NBO	<i>Natural Bond Orbitals</i>	LS	Lewis-Säure
Ac	Acetyl	kov	kovalent
vdW	van-der-Waals	calc.	<i>calculated</i>
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl	ED	<i>Electron Diffraction</i>
		SOHIO	<i>Standard Oil of Ohio</i>

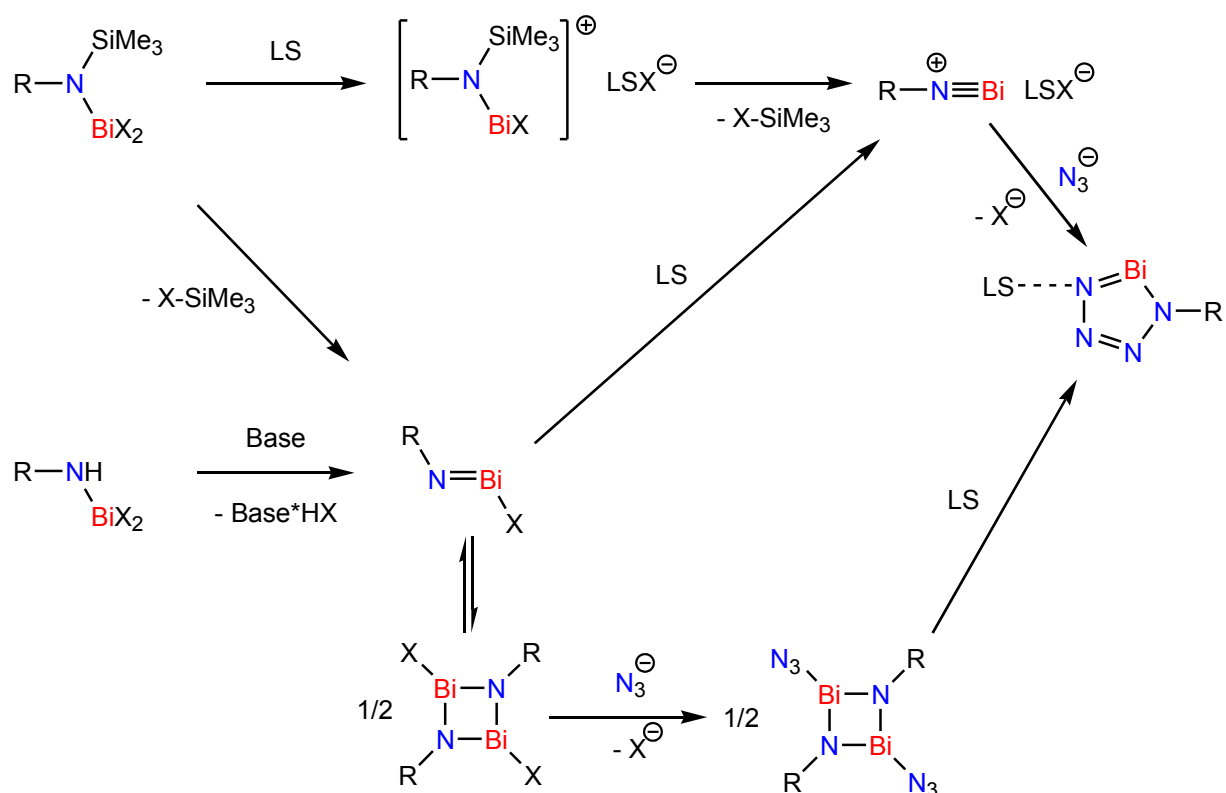
## Vom SI-System abweichende Einheiten

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

## 1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Bismut-Stickstoff-Verbindungen mit verschiedenen sterisch-anspruchsvollen Gruppen synthetisiert und charakterisiert werden. Untersucht werden sollte die Mehrfachsubstitution am Bismutzentrum in Abhängigkeit der sterisch-anspruchsvollen Gruppen sowie die Folgereaktionen der monosubstituierten Derivate zu niedrig-koodinierten kationischen oder neutralen Bi-N-Verbindungen.

Ausgehend von niedrig-koodinierten, linearen Bismut-Stickstoff-Einheiten sollten binäre Ringsysteme, wie etwa *cyclo*-Dibismadiazane oder *cyclo*-Tetrazabismutole, erhalten und charakterisiert werden. In Schema 1 sind die geplanten Reaktionspfade dargestellt.



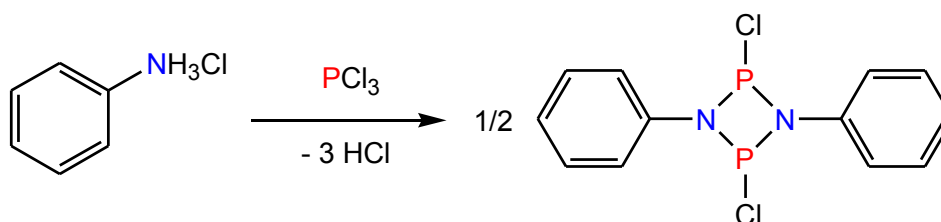
**Schema 1.** Übersicht über mögliche Syntheserouten zu den Zielmolekülen: Aminobismutenium-Kation, Bismadiazonium-Kation und Tetrazabismutol. LS = Lewis-Säure; X = Cl, I, OTf; R = sterisch-anspruchsvolle Gruppe.

Es sollte zudem herausgefunden werden, welche sterisch-anspruchsvollen Gruppen unter den Reaktionsbedingungen einer Bismut-Stickstoff-Bindungsreaktion miteinander C-C-Knüpfungsreaktionen durchführen.

## 2 Einleitung

### 2.1 Kenntnisstand

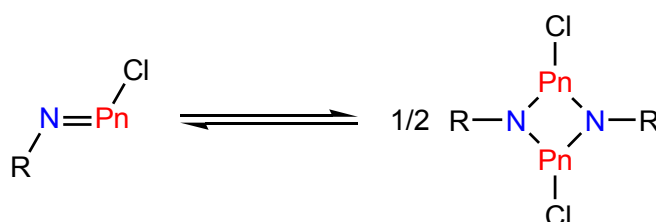
Stickstoff-Phosphor(III)-Verbindungen sind schon lange Zeit bekannt, und es gibt ein großes Interesse in der Synthesechemie an derartigen Verbindungen. Ende des 19. Jahrhunderts synthetisierten *A. Michaelis* und *G. Schröter* das erste *cyclo*-Diphospha(III)-diazan ausgehend von Anilin-Hydrochlorid und Phosphor(III)-chlorid (Schema 2).<sup>[1]</sup>



**Schema 2.** Synthese des ersten *cyclo*-Diphosphadiazan nach *Michaelis* und *Schröter*.<sup>[1]</sup>

Es wurde damals angenommen, dass sich das Monomer, das Iminochlorphosphan, gebildet hatte und *Michaelis* und *Schröter* diskutierten die Existenz des Vierrings nur in einer Fußnote.<sup>[1]</sup>

Die Dimerisierung (Schema 3) spielt für die Chemie dieser Systeme eine entscheidende Rolle und wird oft mit der sogenannten Doppel- oder Mehrfachbindungsregel begründet, nach der die Elemente der 3. und höheren Periode keine, im Bezug auf die Dimerisierung, thermodynamisch stabilen Mehrfachbindungen bilden.<sup>[2]</sup>

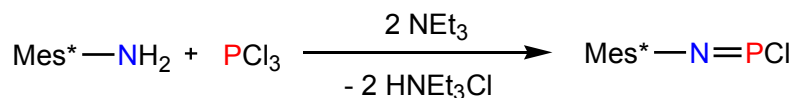


**Schema 3.** Monomer-Dimer-Gleichgewicht der Iminochlorpniktane. Pn = P, As, Sb, Bi.

Da die *cyclo*-Dipniktadiazane sehr leicht gebildet werden, sind diese Verbindungen für alle schweren Pniktogene bekannt. Hierbei gibt es eine große Variabilität der sterisch-anspruchsvollen Gruppe R und des Substituenten am Pniktogen-Zentrum.<sup>[3]</sup>

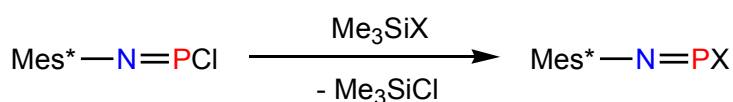
Entsprechend interessant war und ist es, Wege zu finden, die Iminochlorpniktane synthetisch zugänglich machen. Die Synthese eines Iminochlorphosphans, das selbst im Festkörper nicht dimerisierte, gelang erst 1988 der Gruppe um *Niecke*.<sup>[4]</sup> Als sterisch-anspruchsvolle Gruppe wurde

das Supermesitylen (Mes\*) verwendet. Aus der in Anwesenheit von Triethylamin durchgeführten Reaktion von PCl<sub>3</sub> mit Mes\*NH<sub>2</sub> konnte das Iminochlorphosphan isoliert werden (Schema 4).



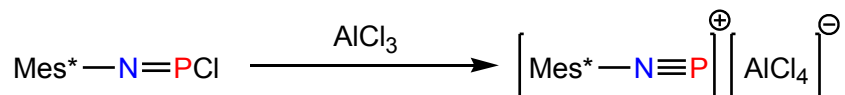
**Schema 4.** Synthese des ersten Iminochlorphosphans nach *Niecke et al.*<sup>[4]</sup>

Ausgehend von dieser Verbindung konnten auch das Brom- und Iod-Derivat erhalten werden, indem das Iminochlorphosphan mit Me<sub>3</sub>SiBr oder Me<sub>3</sub>SiI umgesetzt wurde (Schema 5).



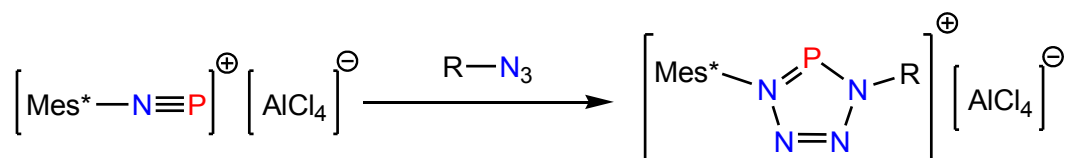
**Schema 5.** Halogenaustauschreaktion nach *Niecke et al.* X = Br, I.<sup>[4]</sup>

Über das Iminochlorphosphan konnte von *Niecke et al.* das erste Phosphadiazonium-Salz generiert werden. Diese Verbindung war das erste isolierbare Molekül mit einer Stickstoff-Phosphor-Dreifachbindung. Zur Synthese des Phosphadiazonium-Salzes wurde das Iminochlorphosphan mit der Lewis-Säure Aluminium(III)-chlorid umgesetzt (Schema 6), wobei die Lewis-Säure ein Chlorid-Ion abstrahierte und sich das Phosphadiazonium-Tetrachloroaluminat-Salz bildete.<sup>[4]</sup>



**Schema 6.** Synthese des ersten Phosphadiazonium-Salzes nach *Niecke et al.*<sup>[4]</sup>

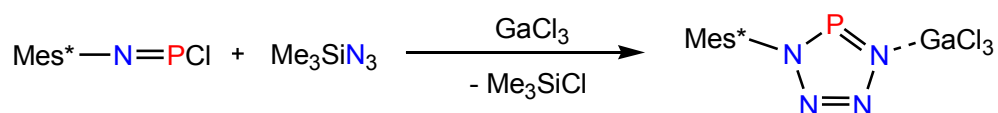
Das Phosphadiazonium-Kation konnte in [3+2]-Cycloadditionen mit Aziden eingesetzt werden. So erhielten *Niecke et al.* aus der Reaktion von [Mes\*NP]<sup>+</sup> mit Alkylaziden die Tetrazaphospholium-Tetrachloroaluminat-Salze (Schema 7).<sup>[5]</sup>



**Schema 7.** Synthese des ersten Tetrazaphospholium-Salzes nach *Niecke et al.* R = *t*-Bu, CEt<sub>3</sub>.<sup>[5]</sup>

Diese Synthese wurde 2006 von *Schulz et al.* aufgegriffen, um mittels GaCl<sub>3</sub>-unterstützter Me<sub>3</sub>SiCl-Eliminierung das erste Tetrazaphosphol zu synthetisieren.<sup>[6]</sup> Das Phosphadiazonium-Salz wurde bei dieser Reaktion *in situ* aus Mes\*N=P<sub>2</sub>Cl und GaCl<sub>3</sub> generiert und anschließend mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>

umgesetzt. Dabei bildete sich das Gallium(III)-chlorid-Addukt des Tetrazaphosphols (Schema 8).

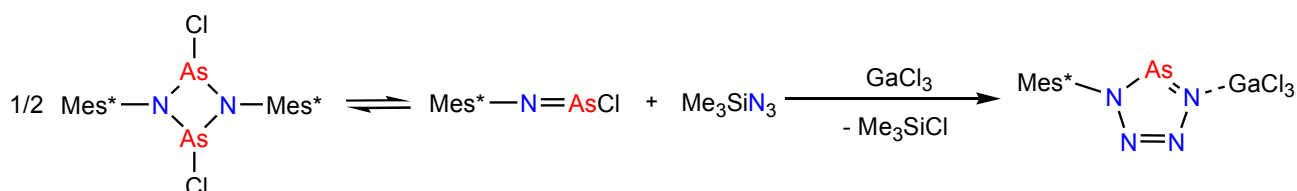


**Schema 8.** Synthese des ersten Tetrazaphosphols nach Schulz *et al.*<sup>[6]</sup>

Die Phosphor-Verbindungen der Amine zeigen ein breites Spektrum an Reaktionen und mit dem Iminochlorphosphan und dem Phosphadiazonium-Salz stehen geeignete Precusoren bereit. Auch die schweren Homologe des Phosphors wurden auf analoge Reaktionen untersucht.

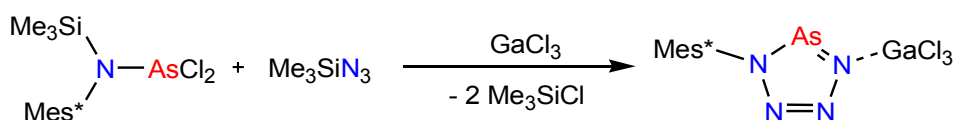
Das erste stabile Iminoarsan mit einer isolierten Stickstoff-Arsen-Doppelbindung wurde 1996 von Roesky und Mitarbeitern vorgestellt.<sup>[7]</sup> Es handelte sich dabei um das  $\text{R}_f\text{-N}=\text{As-R}_f$  ( $\text{R}_f = 2,4,6$ -Tris(trifluormethyl)-phenyl). Aus dieser Verbindung ließ sich der Substituent am Arsen nicht mehr entfernen, daher waren keine Folgereaktionen möglich.

Eine ideale Ausgangsverbindung für eine Folgechemie wäre das Iminochlorarsan. Aber auch mit der Supermesityl-Gruppe ließ sich in der Festphase nur das *cyclo*-Diarsadiazan beobachten.<sup>[8]</sup> In NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigte sich, dass in Lösung auch die monomere Spezies im Gleichgewicht mit dem Dimer vorliegt. So wurde das in Lösung vorliegende Monomer-Dimer-Gemisch von Schulz *et al.* mit  $\text{GaCl}_3$  behandelt und mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  umgesetzt, was zum ersten Tetrazaarsol führte (Schema 9).<sup>[9]</sup>



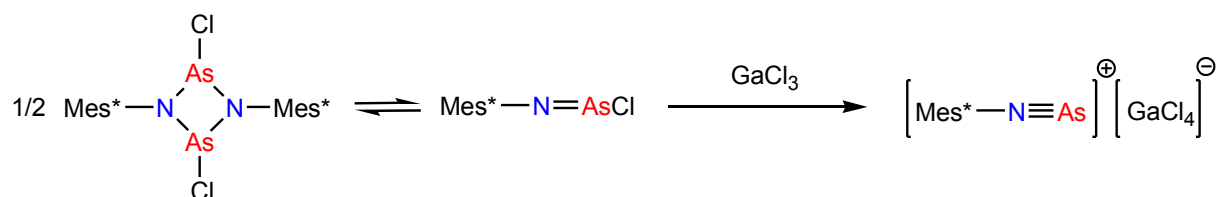
**Schema 9.** Synthese des ersten Tetrazaarsols unter Nutzung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts nach Schulz *et al.*<sup>[9]</sup>

Eine alternative Route für die Synthese eines Tetrazaarsols ausgehend von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  wurde ebenfalls von Schulz *et al.* vorgestellt. Hier konnte durch die Gallium(III)-chlorid ausgelöste  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung im ersten Schritt das Iminochlorarsan generiert werden, das mit  $\text{GaCl}_3$  *in situ* zum Arsadiazonium-Salz reagierte. Das Arsadiazonium-Salz bildete dann mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  unter Eliminierung eines zweiten Äquivalents  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ebenfalls das Tetrazaarsol als Gallium(III)-chlorid-Addukt (Schema 10).



**Schema 10.** Synthese des ersten Tetrazaarsols unter Nutzung der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Eliminierung nach Schulz *et al.*<sup>[9]</sup>

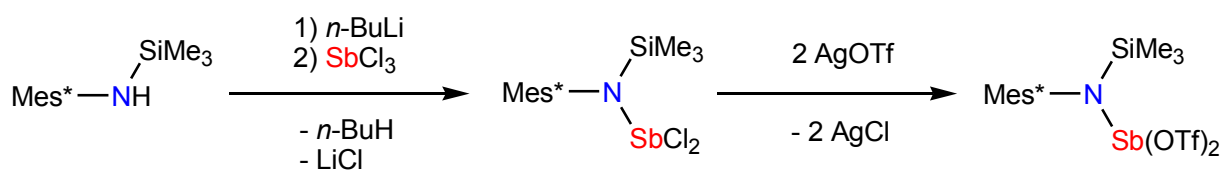
Später konnten Schulz *et al.* auch zeigen, dass sich bei der Reaktion des  $\text{Mes}^*$ -Derivats des *cyclo*-Diarsadiazans mit  $\text{GaCl}_3$  tatsächlich das Arsadiazonium-Kation bildete (Schema 11).<sup>[10]</sup> Die Verbindung konnte kristallisiert und charakterisiert werden.



**Schema 11.** Synthese des ersten Arsadiazonium-Salzes nach Schulz *et al.*<sup>[10]</sup>

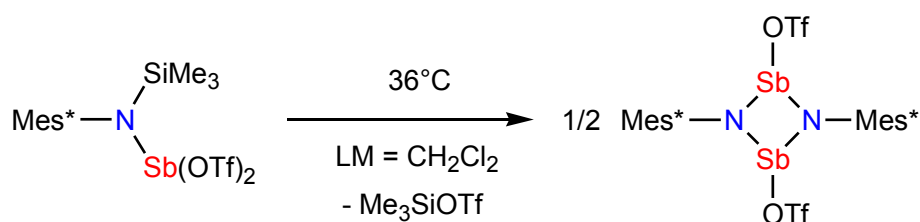
Das erste *cyclo*-Distibadiazan 1979 wurde von Kuhn *et al.* mit *tert*-Butyl als sterisch-anspruchsvoller Gruppe synthetisiert.<sup>[11]</sup> Für die Folgechemie hinsichtlich der Synthese von Iminochlorstibanen, Stibadiazonium-Salzen und Tetrazastibolen sollten sterisch-anspruchsvollere Gruppen wie das  $\text{Mes}^*$  eher geeignet sein als das *tert*-Butyl.

Das entsprechende Supermesityl-Derivat wurde von Schulz *et al.* dargestellt.<sup>[12]</sup> Dazu wurde erst ausgehend von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3$  durch sukzessive Reaktion mit *n*-BuLi und  $\text{SbCl}_3$  die Verbindung  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$  hergestellt und diese anschließend mit Silbertriflat ( $\text{AgOTf}$ ) umgesetzt. So wurde unter Silberchlorid-Fällung  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{OTf})_2$  erhalten (Schema 12).



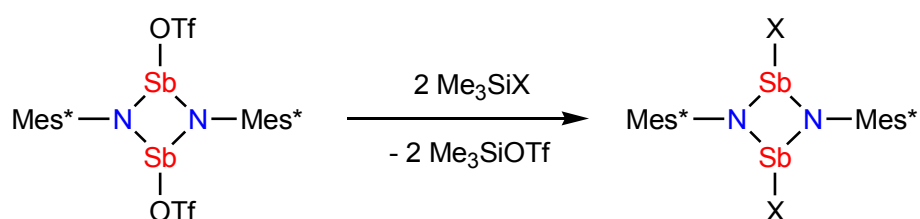
**Schema 12.** Synthese von  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{OTf})_2$  nach Schulz *et al.*<sup>[12]</sup>

Das Triflat-Derivat war in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil, eliminierte  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  und bildete das entsprechende *cyclo*-Distibadiazan (Schema 13). Diese thermische  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ -Eliminierung wurde von Schulz *et al.* als synthetischer Zugang zu den Vierring-Strukturen genutzt.<sup>[12]</sup>



**Schema 13.** Thermische Eliminierung von  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  aus  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Sb}(\text{OTf})_2$  und Bildung eines *cyclo*-Distibadiazans.<sup>[12]</sup>

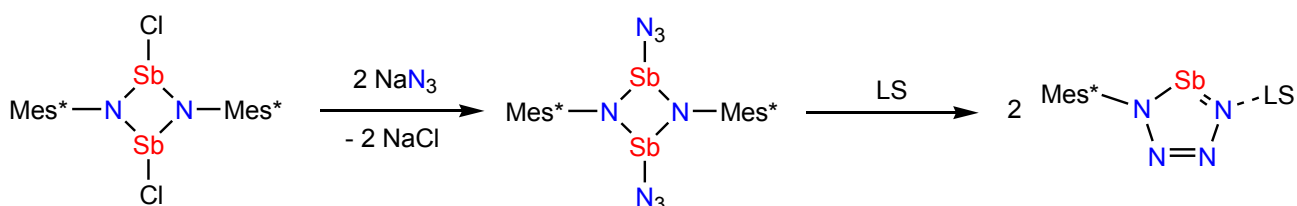
Von der Triflat-Verbindung ausgehend konnten durch die Reaktion mit den verschiedenen Trimethylsilyl-halogeniden unter  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ -Eliminierung die Halogen-Derivate des *cyclo*-Distibadiazans gebildet werden (Schema 14).



**Schema 14.** Umwandlung des Triflat-Derivats in die Halogen-Derivate nach Schulz *et al.*  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .<sup>[12]</sup>

Das Fluor-Derivat war auf diesem Weg nicht zugänglich, konnte aber durch die Reaktion des Iod-Derivates mit Silberfluorid hergestellt werden.

Das Chlor-Derivat konnte mit Hilfe von Natriumazid unter Natriumchlorid-Eliminierung in die Diazido-Spezies überführt werden. Die Isomerisierung dieser Verbindung mit der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  führte zur Bildung des ersten Tetrazastibols als Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt (Schema 15). Das Tetrazastibol-Lewis-Säure-Addukt konnte von Schulz *et al.* isoliert und vollständig charakterisiert werden.<sup>[13]</sup>

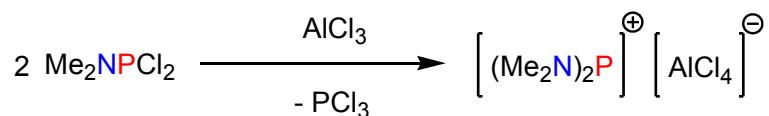


**Schema 15.** Umwandlung des Chlor-Derivats in das Azid-Derivat und anschließende Lewis-Säure unterstützte Isomerisierung nach Schulz *et al.*  $\text{LS} = \text{Lewis-Säure} = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[13]</sup>

Die Stibadiazonium-Salze sind bis jetzt noch nicht bekannt. Ebenfalls unbekannt sind die Iminochlorbismutane, Bismadiazonium-Salze und die Tetrazabismutole.

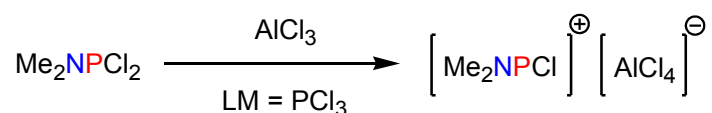
Eine weitere Stoffklasse von Interesse in der Chemie der niedrig-kordinierten Stickstoff-Pniktogen-Verbindungen sind die zu den Carbenen isovalenzelektronischen Pniktenium-Kationen.

Das erste Aminopniktenium-Salz wurde 1974 von *Parry et al.* vorgestellt.<sup>[14]</sup> Als Triebkraft wurde die Abstraktion eines Chlorid-Ions mittels einer Lewis-Säure (AlCl<sub>3</sub>) genutzt (Schema 16).



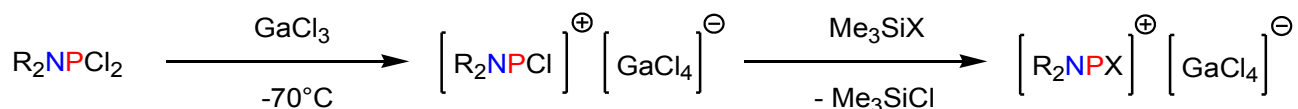
**Schema 16.** Synthese des ersten Aminophosphenium-Kations nach *Parry et al.*<sup>[14]</sup>

Bei dieser Reaktion ohne Lösungsmittel bildete sich neben PCl<sub>3</sub> ein Diaminophosphenium-Salz. Um das Chlorphosphenium-Kation zu generieren, verwendeten *Parry et al.* dann PCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel (Schema 17). Der deutliche Überschuss an PCl<sub>3</sub> drängte das Gleichgewicht von [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P]<sup>+</sup> zu [Me<sub>2</sub>NPCl]<sup>+</sup>.<sup>[15]</sup>



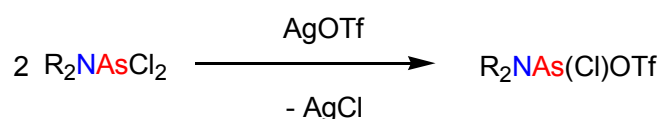
**Schema 17.** Synthese des ersten Aminochlorphosphenium-Kations nach *Parry et al.*<sup>[15]</sup>

Bei Temperaturen von -70°C gelang es *Schulz et al.* das Tetrachlorogallat-Salz eines Aminochlorphosphenium-Kations zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Außerdem konnte das verbleibende Chlor-Zentrum am Phosphor gegen Pseudohalogene wie z. B. Azid ausgetauscht werden (Schema 18).<sup>[16]</sup>



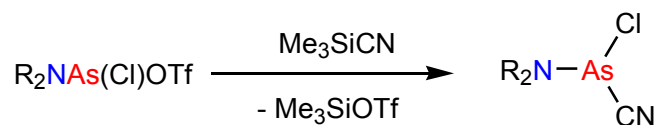
**Schema 18.** Synthese eines Aminochlorphosphenium-Kations und der Austausch von Chlor gegen ein Pseudohalogen nach *Schulz et al.* R = SiMe<sub>3</sub>; X = Pseudohalogen, z. B. N<sub>3</sub>, OCN.<sup>[16]</sup>

Auch für die Pniktenium-Kationen wurde nach den Derivaten der schwereren Homologe gesucht und *Wolf et al.* synthetisierten 1992 die ersten Aminochlorarsenium-Salze.<sup>[17]</sup> Ausgehend von verschiedenen Dichlorarsanen konnten mit Silbertriflat unter AgCl-Fällung Verbindungen des Typs R<sub>2</sub>NAs(Cl)OTf erhalten werden, die von *Wolf et al.* als Triflat-Salze aufgefasst wurden (Schema 19). Nach dem heutigen Wissensstand sollte aber von einer stark polaren As-O-Bindung ausgegangen werden und nicht von Salzen mit primär ionischen Bindungsanteil.



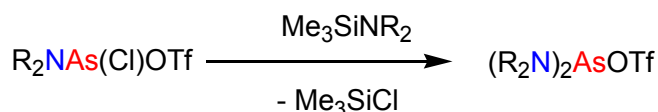
**Schema 19.** Synthese von R<sub>2</sub>NAs(Cl)OTf nach *Wolf et al.* R = Me, Et, *i*-Pr.<sup>[17]</sup>

Die Gruppe um *Wolf* konnte auch zeigen, dass eine Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  nicht zum Austausch des Chlor-Atoms gegen eine Cyanid-Gruppe führte. Statt dessen bildete sich  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  und  $\text{R}_2\text{NAs}(\text{Cl})\text{CN}$  (Schema 20).



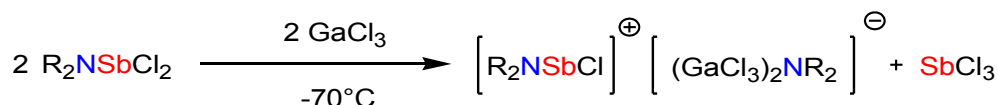
**Schema 20.** Reaktion von  $\text{R}_2\text{NAs}(\text{Cl})\text{OTf}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  nach *Wolf et al.* R = Me, Et, *i*-Pr.<sup>[17]</sup>

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiNR}_2$  zum Austausch von Chlor gegen eine  $\text{NR}_2$ -Gruppe (Schema 21).<sup>[17]</sup>



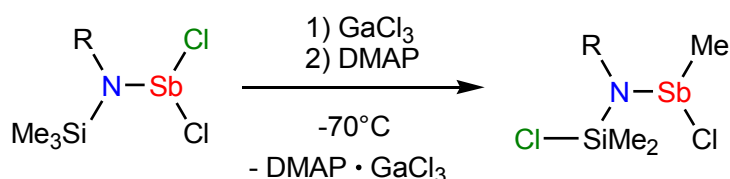
**Schema 21.** Reaktion von  $\text{R}_2\text{NAs}(\text{Cl})\text{OTf}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiNR}_2$  nach *Wolf et al.* R = Me, Et, *i*-Pr.<sup>[17]</sup>

Neben Phosphonium- und Arsenium-Kationen konnten von *Schulz et al.* 2012 auch die Aminochlorstibonium-Salze synthetisiert werden.<sup>[18]</sup> Dazu wurde  $\text{R}_2\text{NSbCl}_2$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ) bei  $-70^\circ\text{C}$  mit  $\text{GaCl}_3$  umgesetzt (Schema 22).



**Schema 22.** Synthese des ersten Aminochlorstibonium-Salzes nach *Schulz et al.* R =  $\text{SiMe}_3$ .<sup>[18]</sup>

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entstanden mit  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$  und  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$  Produkte eines Chlor-Methyl-Austausches (Schema 23).<sup>[18]</sup>

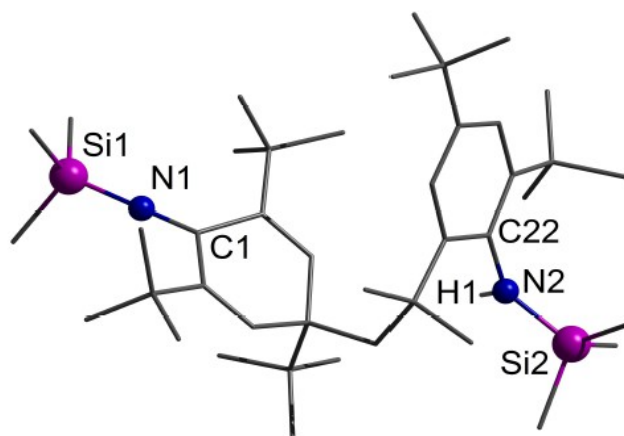


**Schema 23.** Chlor-Methyl-Austausch in Aminodichlorstibanen durch  $\text{GaCl}_3$  nach *Schulz et al.* R =  $\text{Mes}^*$ , Ter; DMAP = *N,N*-Dimethyl-4-amino-pyridin.<sup>[18]</sup>

Das gleiche Verhalten war von *Schulz et al.* auch bei den Arsen-Derivaten beobachtet worden, wenn die Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$ ;  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NAsCl}_2$  und  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$  mit  $\text{GaCl}_3$  umgesetzt wurden.<sup>[19]</sup>

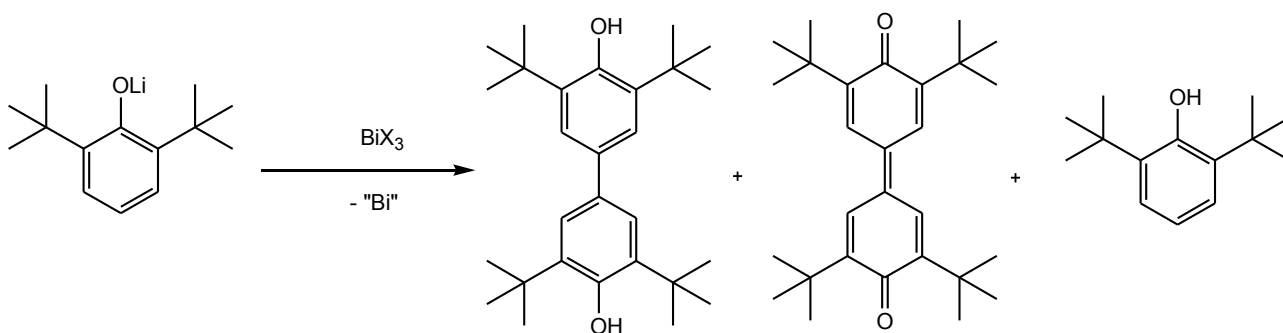
Es sind in der Literatur noch keine Aminochlorbismutenium-Kationen beschrieben worden, wobei auch für diese Verbindungen eine Chlor-Methyl-Austauschreaktion denkbar wäre.

Für alle Synthesen und Folgereaktionen sind die sterisch-anspruchsvollen Gruppen entscheidend. Eine der am häufigsten verwendeten Gruppen ist das Supermesityl, die auch in der Stickstoff-Bismut-Chemie als sterisch-anspruchsvolle Gruppe geeignet sein sollte. Es wurden in der Gruppe von *Schulz* auch bereits Versuche unternommen die Verbindung  $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  zu erhalten. Dabei entstand aber, neben geringen Mengen der Zielverbindung, ein sehr ungewöhnliches Reaktionsprodukt. Zwei Supermesityl-Gruppen liegen dabei C-C-gekuppelt vor (s. Abb. 1).<sup>[20]</sup>



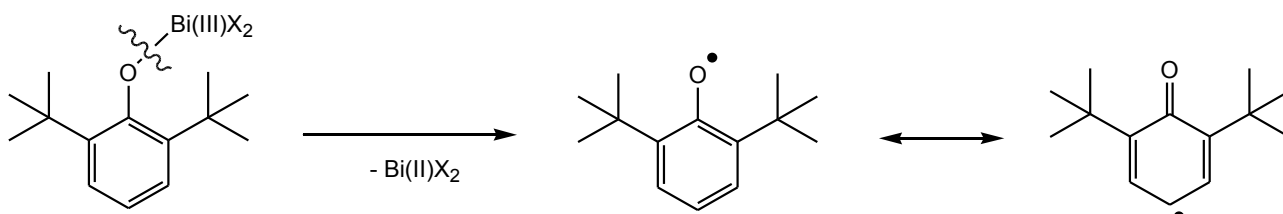
**Abbildung 1.** Darstellung der Molekülstruktur des  $\text{Mes}^*\text{-C-C}$ -Kupplungsproduktes. Ball-and-Stick-Darstellung für N, Si und Wireframe-Darstellung für C. Protonen sind, bis auf das NH-Proton, nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Si1-N1 1.689(2), N1-C1 1.268(2), Si2-N2 1.732(2), N2-C22 1.438(2), Si1-N1-C1 175.8(2), Si2-N1-C22 135.2(2), Si2-N2-H1 114(2), H1-N2-C22 110(2).

Ähnliche Kupplungsprodukte wurden schon von *Hanna et al.* beobachtet.<sup>[21]</sup> Bei der Reaktion von  $\text{Li}(\text{O-2,6-Di-tert-butylphenyl})$  mit  $\text{BiCl}_3$  oder  $\text{BiBr}_3$  entstehen die in *para*-Position C-C-gekuppelten Chinon- bzw. Hydrochinon-Analoga (Schema 24). Neben diesen Reaktionsprodukten wird auch immer ein schwarzer Feststoff beobachtet, der als Bismut-haltig identifiziert werden konnte. Die genaue Zusammensetzung dieses Niederschlags ist nicht bekannt, es wurde aber von *Hanna et al.* angenommen, dass es sich um elementares Bismut und oligomere Bismut-Verbindungen mit Bismut in der Oxidationsstufen drei handelt.



**Schema 24.** Bismutinduzierte C-C-Kupplung von 2,6-Di-*tert*-butyl-phenyl-Gruppen nach *Hanna et al.* X = Cl, Br.<sup>[21]</sup>

Für den Ablauf der Reaktion wurde ein Radikalmechanismus postuliert, in dem die intermediär gebildete Sauerstoff-Bismut-Bindung homolytisch spaltet. Das Radikal lagert sich dann so um, dass das freie Elektron sich in der *para*-Position befindet und anschließend die Folgereaktionen einsetzen (Schema 25). Die Existenz der Radikale in dieser Reaktion wurden von *Hanna et al.* mittels EPR-Spektroskopie bestätigt.<sup>[21]</sup>



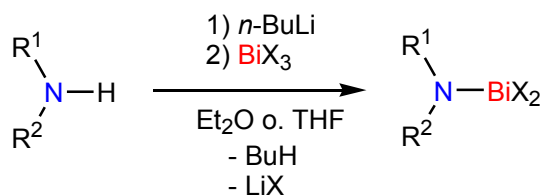
**Schema 25.** Postulierter Mechanismus zur Bildung der Radikalspezies in der Bismut-induzierten C-C-Kupplung nach *Hanna et al.*<sup>[21]</sup>

Neben der Gruppe um *Hanna* beschäftigte sich auch die Gruppe von *Evans* intensiv mit der Chemie des Bismuts hinsichtlich katalytischer Aktivität in der C-C-Knüpfung. So gelang es *Evans et al.* mit Hilfe eines Bismut-Komplexes CO<sub>2</sub> zu aktivieren und mit geeigneten Arylen in Benzoesäure-Derivate zu überführen.<sup>[22]</sup>

Bisher sind Bismut-Katalysatoren hauptsächlich in der industriellen Produktion von Acrolein und Acrylnitril im SOHIO-Prozess bekannt.<sup>[23]</sup> Die Fähigkeit von Bismut-Verbindungen zur C-H-Aktivierung bzw. C-C-Kupplung könnte in Zukunft eine große Rolle in der Katalyse spielen, daher ist die Untersuchung der Synthese und Reaktivität von Bismut-Verbindungen ein wichtiges Forschungsgebiet, in dem ein großes Potential auch für die industrielle Anwendung liegt.

## 2.2 Allgemeine Syntheserouten (zu Aminobismutanen)

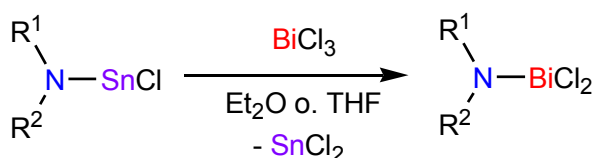
Ausgehend von primären Aminen oder sekundären Aminen, bei denen ein Proton durch eine Trimethylsilyl-Gruppe ersetzt wurde, werden mit *n*-Butyllithium die entsprechenden Lithiumamid-Salze generiert. Diese werden in Tetrahydrofuran oder Diethylether bei vorzugsweise tiefen Temperaturen mit BiCl<sub>3</sub> umgesetzt. Als Triebkraft für die Bi-N-Bindungsknüpfung dient oft die Ausfällung von Lithiumchlorid, aber auch die Bildung anderer Lithiumsalze ist als Triebkraft denkbar (Schema 26).



**Schema 26.** Allgemeines Reaktionsschema zur Basen-assistierten Synthese von Aminobismutanen. X = Cl, I, OTf; R<sub>1</sub> = sterisch-anspruchsvolle Gruppe; R<sub>2</sub> = H, SiMe<sub>3</sub>.

Alternative Systeme lassen sich prinzipiell mit allen Bismut-Verbindungen BiX<sub>3</sub> über diese Route herstellen, vorausgesetzt die Triebkraft der Salzbildung von LiX ist groß genug.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Metatesereaktion ausgehend von Aminochlorstannanen dar. Dabei wird das entsprechende Aminochlorstannan mit BiCl<sub>3</sub> umgesetzt. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von Zinn(II)-chlorid (Schema 27).



**Schema 27.** Allgemeines Reaktionsschema zur Metatesereaktion zur Synthese von Aminobismutanen. R<sub>1</sub> = sterisch-anspruchsvolle Gruppe; R<sub>2</sub> = H, SiMe<sub>3</sub>.

Neben Zinn sollten diese Austauschreaktionen auch mit anderen Metallen möglich sein, wie beispielsweise Zink.

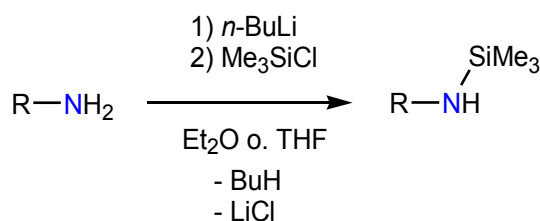
## 2.3 Sterisch-anspruchsvolle Gruppen

Der Grund für die Verwendung sterisch-anspruchsvoller Gruppen ist die thermodynamische Instabilität von Mehrfachbindungssystemen der Elemente ab der 3. Periode im Bezug auf eine Dimer-, Oligo- oder Polymerisation (s. Doppelbindungsregel).<sup>[2]</sup> Die formalen Mehrfachbindungen zwischen Stickstoff und Bismut müssen daher durch sterisch-anspruchsvolle Gruppen stabilisiert werden. Eine Möglichkeit den sterischen Anspruch einer Gruppe zu definieren ist der Tolman'sche Kegelwinkel. Je größer der Tolman-Winkel, desto größer der sterische Anspruch einer Gruppe.<sup>[24]</sup>

Die Eigenschaften der Bismut-Stickstoff-Verbindungen sind stark von den sterisch-anspruchsvollen Gruppen abhängig. Hierbei spielen sowohl der tatsächliche sterische Anspruch, als auch die elektronische Situation eine Rolle. Es ist daher wichtig, die Eigenschaften der verschiedenen sterisch-anspruchsvollen Gruppen zu kennen. Die meisten sterisch-anspruchsvollen Gruppen besitzen einen Elektronen-donierenden Effekt. Dieser kann primär induktiv sein, wie bei Trimethylsilyl- oder Alkyl-Gruppen, oder mesomer, wie bei den verschiedenen aromatischen Systemen.

Aniline stellen eine wichtige Gruppe an Ausgangsverbindungen dar, von denen viele kommerziell erhältlich sind, beispielsweise *para*-Toluidin oder 2,6-Dimethylanilin. Diese Gruppen besitzen einen vergleichsweise geringen sterischen Anspruch und sind, relativ zu anderen sterisch-anspruchsvollen Anilinen, elektronenarm. Gruppen mit einem höheren sterischen Anspruch sind das 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-anilin (TripNH<sub>2</sub>) und das 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-anilin (Mes\*<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>). Die Alkyl-Substituenten am Aromaten erhöhen dessen Elektronendichte. Anstelle von Alkyl-Substituenten können auch Aromaten verwendet werden. Ein wichtiger Vertreter dieser Klasse ist das 2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-anilin (TerNH<sub>2</sub>). Eine noch sterisch-anspruchsvollere Gruppe dieser Klasse ist das 2,6-Bis(diphenylmethyl)-4-methyl-anilin (Ar\*<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>). Die aromatischen Systeme neigen dazu, Lewis-saure Zentren wie BiCl<sub>2</sub>-Einheiten durch η-Koordination zu stabilisieren,<sup>[25-27]</sup> was sich auf Mehrfachsubstitutionen oder Dimerisierungsreaktionen auswirkt.

Um den sterischen Anspruch der Aniline zu erhöhen, können sie leicht über eine Silylierung in die *N*-Trimethylsilyl-aniline überführt werden (Schema 28).<sup>[28]</sup>

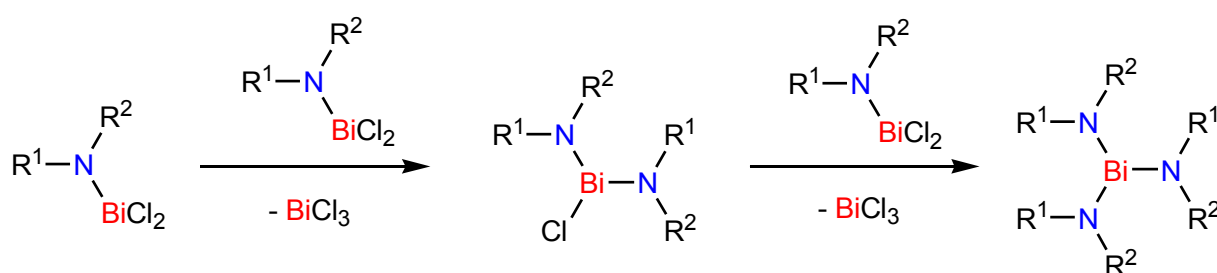


**Schema 28.** Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von *N*-Trimethylsilyl-anilinen, R = Mes\*, Ter, Dipp, Ter<sup>Dipp</sup>, *p*Tol, Dmp, 3,4-Dimethylphenyl, Trip, etc.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Mehrfachsubstitution bei der Aminobismutansynthese

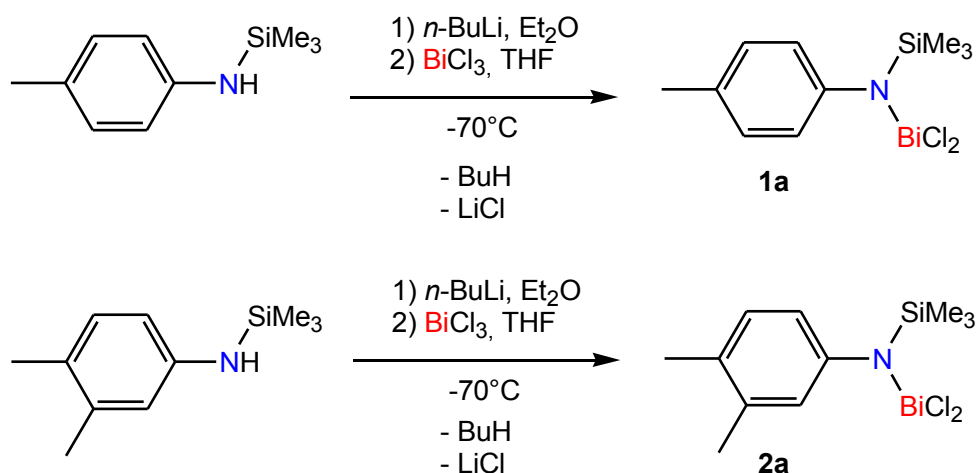
Wie schon beschrieben, ist ein großes Problem bei der Synthese von Aminodichlorbismutan als Ausgangsverbindungen für niedrig-kordinierte Stickstoff-Bismut-Verbindungen, die Bildung von Diaminochlorbismutanen oder Triaminobismutanen. Der Grund für dieses Verhalten ist die geringe Löslichkeit von Bismut(III)-chlorid, die auf der hohen Gitterenergie von ca. -4500 kJ/mol beruht (s. Kapitel 5.4).<sup>[29]</sup> Deshalb tritt häufig die Ausfällung von  $\text{BiCl}_3$  auf (Schema 29).



**Schema 29.** Bildung höher substituierter Aminobismutane durch  $\text{BiCl}_3$ -Eliminierung.

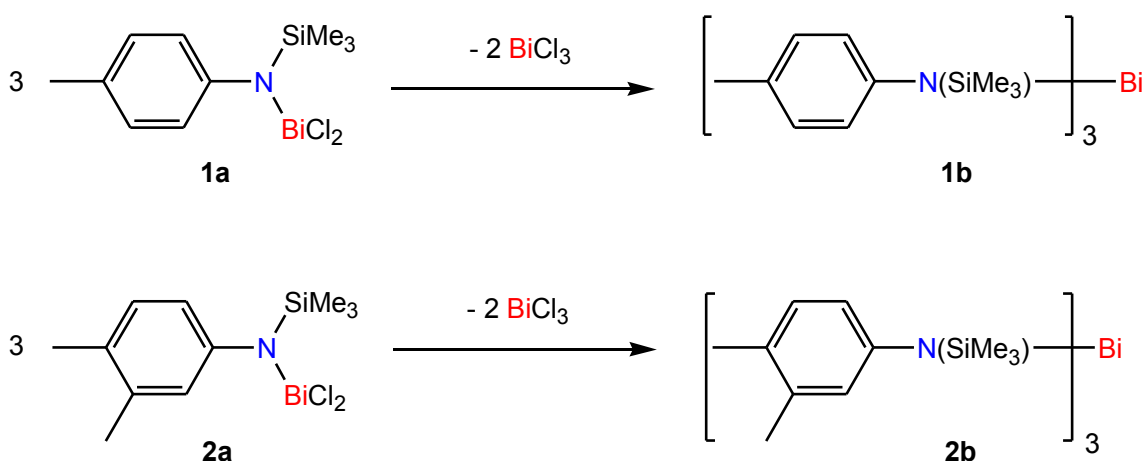
Der Grad der Substitution ist abhängig von den sterisch-anspruchsvollen Gruppen am Aminostickstoff, deshalb wurde der Einfluss von verschiedenen sterisch-anspruchsvollen Gruppen untersucht. Als Modell-Systeme für einen niedrigen sterischen Anspruch wurden die *N*-Trimethylsilyl-Amin-Derivate der 4-Methylphenyl- (*p*Tol) und die 3,4-Dimethylphenyl-Gruppe verwendet. Die Synthese erfolgte über die *in-situ*-Generierung des Lithium-Amids mit *n*-BuLi und die anschließende Reaktion mit Bismut(III)-chlorid (Schema 30). Die Reaktion mit *n*-BuLi wurde bei  $-70^\circ\text{C}$  durchgeführt, um unter möglichst milden Bedingungen zu arbeiten. Nach der vollständigen Zugabe von *n*-BuLi wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Zugabe zur  $\text{BiCl}_3$ -Suspension erfolgte dann wieder bei  $-70^\circ\text{C}$ .

Trotz der tiefen Temperaturen traten offensichtlich auch Nebenreaktionen auf, da die Bildung eines braun-schwarzen Feststoffs beobachtet wurde. Diese Beobachtung wird auf die Ausfällung von metallischem Bismut zurückgeführt. Eine Extraktion mit *n*-Hexan und anschließende Filtration über eine mit Kieselgur gepackte Fritte trennte den dunklen Feststoff vollständig ab.



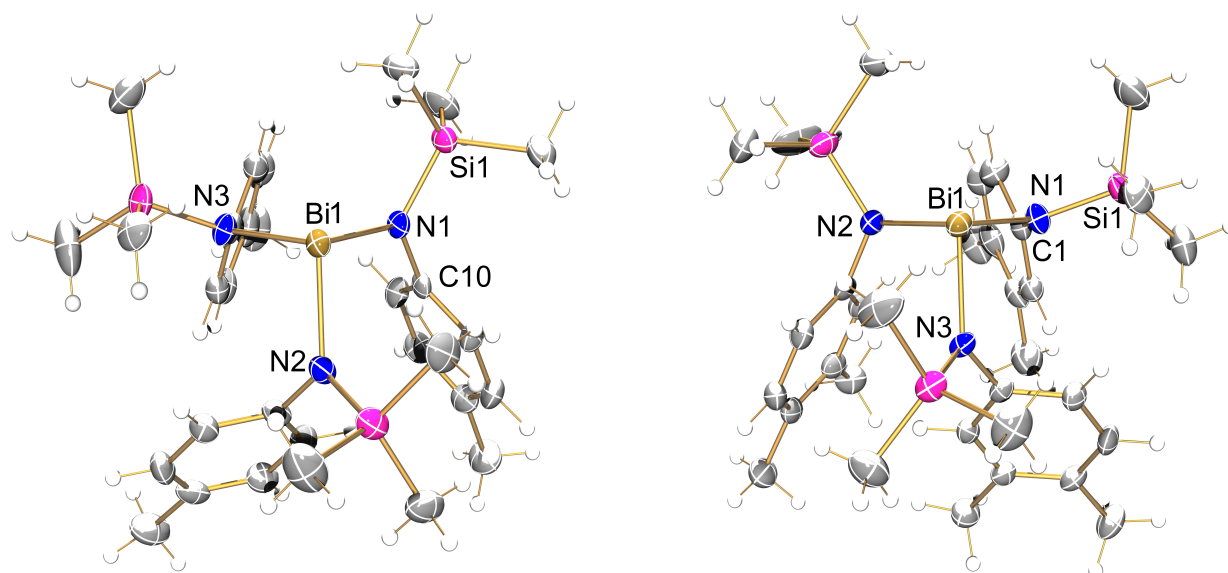
**Schema 30.** Synthese von **1a** und **2a**.

Weder **1a** noch **2a** waren isolierbar, da sofort die Bismut(III)-chlorid-Eliminierung eintrat, und es bildeten sich die entsprechenden Triaminobismutane (Schema 31).



**Schema 31.** Bildung von **1b** und **2b** aus **1a** und **2a**.

Die Verbindungen **1b** und **2b** konnten aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung kristallisiert werden. Mittels röntgenographischer Untersuchungen konnten die Molekülstrukturen beider Verbindungen bestimmt werden. Strukturell ähneln sich beide Verbindungen sehr stark, da die zusätzliche Methyl-Gruppe in *meta*-Position von **2b** nur einen sehr geringen Einfluss auf die Umgebung am Bismut-Zentrum hat.



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1b** (links) und **2b** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): **1b**: Bi1-N1 2.150(3), Bi1-N2 2.162(3), Bi1-N3 2.154(3), N1-Bi1-N2 98.6(1), N2-Bi1-N3 98.6(1), N3-Bi1-N1 98.0(1). **2b**: Bi1-N1 2.159(3), Bi1-N2 2.155(3), Bi1-N3 2.155(3), N1-Bi1-N2 98.5(1), N2-Bi1-N3 97.9(1), N3-Bi1-N1 98.7(1).

Die Bindungslängen zwischen Bismut und den verschiedenen Stickstoff-Atomen in beiden Molekülen, **1b** und **2b**, sind nicht identisch, aber sehr ähnlich. Sie liegen für **1b** zwischen 2.150 und 2.162 Å und für **2b** zwischen 2.155 und 2.159 Å. Die Summe der Kovalenzradien von Bismut und Stickstoff für eine Einfachbindung beträgt 2.22 Å.<sup>[30]</sup> Sowohl die berechneten als auch die experimentellen Bindungslängen von **1b** und **2b** stimmen gut miteinander überein und sind etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien, was auf eine polarisierte Bindung hinweist. Nach einer NBO-Analyse, sind die Bi-N-Bindungen in **1b** zu etwa 82% am Stickstoff lokalisiert.

Die Stickstoff-Bismut-Stickstoff-Winkel in **1b** und **2b** betragen alle im Mittel 98°. Die berechneten Winkel stimmen sowohl für **1b** als auch für **2b** gut mit den experimentell bestimmten überein und betragen ca. 99° bzw. 100°. Dem entsprechend sind auch die Winkelsummen am Bismut-Zentrum der berechneten Gasphasenmoleküle ähnlich denen, aus den Einkristallröntgenstrukturen.

Für **1b** beträgt die Winkelsumme am Bismut 295° (berechnet: 298°) und für **2b** ebenfalls rund 295° (berechnet: 299°).

Nach dem VSEPR-Modell handelt es sich bei **1b** und **2b** im Bezug auf das Bismut-Atom um ein AX<sub>4</sub>-System mit einer pseudo-tetraedrischen Umgebung. Real liegt ein AB<sub>3</sub>E-System vor, sodass eine trigonal-pyramidale Umgebung für das Bismut zu erwarten ist.

**Tabelle 1:** Ausgesuchte experimentelle (XRD) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **1b** und **2b**. Bindungslängen in Å; Winkel in °. Winkelsumme: gerundet.

	<b>1b (XRD)</b>	<b>1b (calc.)</b>	<b>2b (XRD)</b>	<b>2b (calc.)</b>
<b>Bi-N1</b>	2.150(3)	2.19	2.159(3)	2.12
<b>Bi-N2</b>	2.162(3)	2.19	2.155(3)	2.12
<b>Bi-N3</b>	2.154(3)	2.19	2.155(3)	2.12
<b>N1-Bi-N2</b>	98.6(1)	99.4	98.5(1)	99.8
<b>N2-Bi-N3</b>	98.6(1)	99.4	97.9(1)	99.7
<b>N3-Bi-N1</b>	98.0(1)	99.3	98.7(1)	99.6
<b>Winkelsumme</b>	295.0	298.1	294.9	299.1

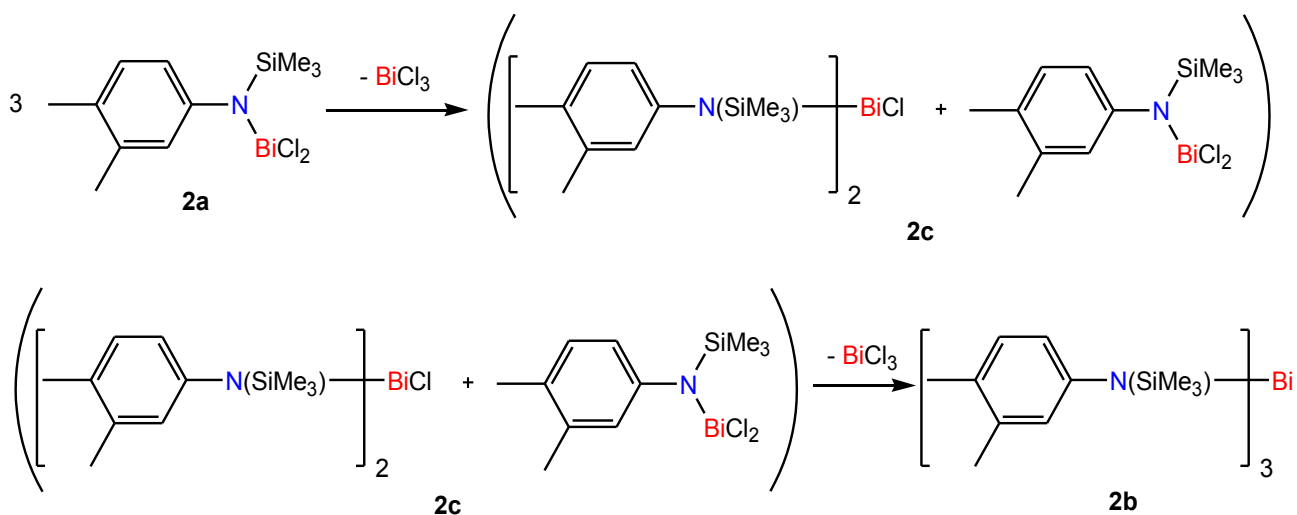
Die ideale Winkelsumme von 270° für eine rechtwinklige trigonal-pyramidale Umgebung wird durch drei 90°-Winkel erreicht, die auftreten, wenn der p-Charakter, der an der Bindung beteiligten Orbitale, sehr groß ist. Die NBO-Analyse von **1b** ordnet den an der Bi-N-Bindungen beteiligten Atomorbitalen am Bismut einen etwa 95%igen p-Charakter zu. Danach wären elektronische Effekte, wie ein hoher s-Charakter, für eine Verzerrung der trigonalen Pyramide nicht verantwortlich.

Es müssen also sterische Gründe für die Verzerrung verantwortlich sein. Die Abweichung von der rechtwinkligen Anordnung kann auf die Pauli-Abstoßung der sterisch-anspruchsvollen Gruppen zurückgeführt werden.

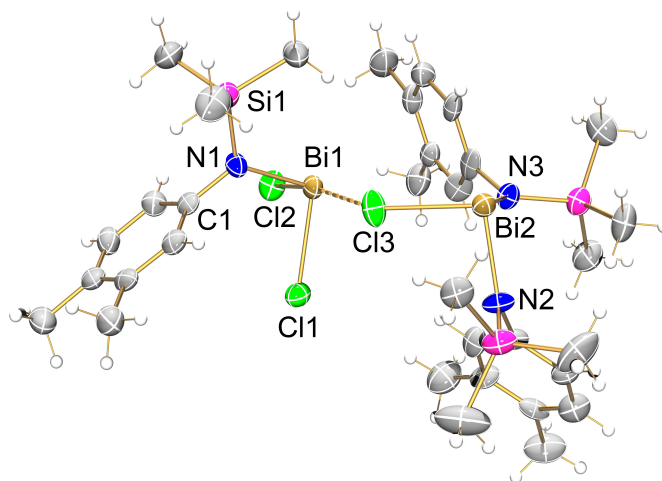
Das freie Elektronenpaar am Bismut sollte zu fast 100% s-Charakter besitzen. Dieses Verhalten der schwereren Elemente ist als *inert-pair-effect* bekannt.<sup>[2, 31]</sup> Der *inert-pair-effect* ist charakteristisch für die Elemente der 3. und späteren Perioden und auch in **1b** (ca. 87% s-Charakter) und **2b** (ca. 85% s-Charakter) besitzt das freie Elektronenpaar am Bismut nach einer NBO-Analyse einen relativ hohen s-Charakter.

Für die Synthese von niedrig-kordinierten Bismut-Stickstoff-Verbindungen sind diese Systeme ungeeignet. Der sterische Anspruch der *p*Tol- bzw. der 3,4-Dimethylphenyl-Gruppe ist nicht ausreichend, um die Bildung des entsprechenden Aminodichlorbismutans zu ermöglichen.

Dass im ersten Schritt die Aminodichlor-Verbindung, dann die Diaminochlor-Verbindung und anschließend aus diesen beiden Spezies unter Bismut(III)-chlorid-Eliminierung **1b** und **2b** gebildet wurden, ist durch das Abfangen und Kristallisieren der Zwischenstufe **2c** bei der Bildung von **2b** bestätigt worden (Schema 32).



**Schema 32.** Bildung von **2c** aus **2a** und Folgereaktion zu **2b**.



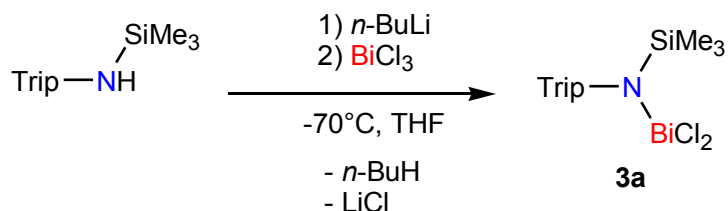
**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2c**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-Cl1 2.4702(2), Bi1-Cl3 3.0571(2), Bi1-N1 2.116(6), Cl2-Bi1-Cl3 171.000(6), Cl1-Bi1-Cl3 83.360(7).

In **2c** wird schon im Kristall die  $\text{BiCl}_3$ -Einheit vorgebildet. Löste man **2c** in Benzol reagierte es zu **2b** weiter. Die Reaktion war im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtbar und der Zwischenzustand **2c** war nur im Festkörper stabil.

Als weitere sterisch-anspruchsvolle Gruppe, die analog *p*Tol und 3,4-Dimethylphenyl ist, wurde Dmp verwendet. Dmp ist ein Konstitutionsisomer zur 3,4-Dimethylphenyl-Gruppe, bei der die *ortho*-Positionen des Aromaten mit Methyl-Gruppen besetzt sind und daher der sterische Anspruch an der Amino-Funktion signifikant größer ist, als bei den bisher betrachteten Anilin-Derivaten. Auf dem üblichen Reaktionsweg ließ sich kein Produkt isolieren und kristallisieren, unabhängig des verwendeten Lösungsmittels.

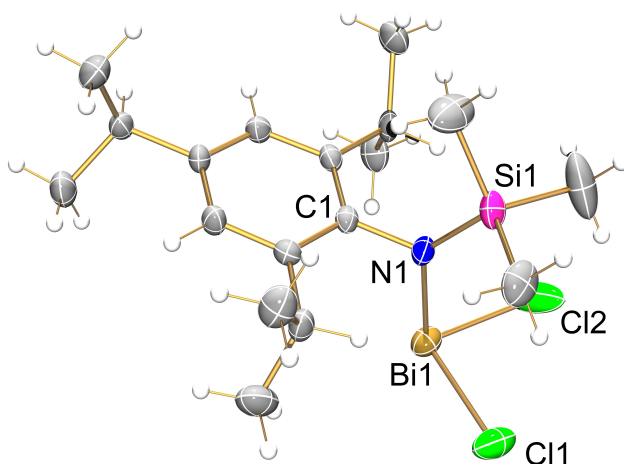
Es sind also Gruppen mit einem größeren sterischen Anspruch nötig, um die Mehrfachsubstitution

zu unterbinden. Bei der Verwendung der sterisch-anspruchsvolleren Mes\*-Gruppe trat als Hauptprodukt ein C-C-Kupplungsprodukt der beiden Mes\*-Gruppen auf.<sup>[20]</sup> Eine dem Mes\* sehr ähnliche, sterisch-anspruchsvolle Gruppe ist das Trip. Unter den Standardreaktionsbedingungen ließ sich Verbindung **3a** synthetisieren (Schema 33).



**Schema 33.** Synthese von **3a**.

**3a** ließ sich aus Benzol in Form gelber Nadeln als Benzolsolvat in der Raumgruppe *P*-1 kristallisieren. Die Verbindung zeigte aber nicht die von der Mes\*-Gruppe bekannte C-C-Knüpfungsreaktion.



**Abbildung 4.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3a**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-Cl1 2.449(1), Bi1-Cl2 2.482(1), Bi1-N1 2.111(3), N1-Bi1-Cl1 97.84(7), Cl1-Bi1-Cl2 93.85(4), Cl2-Bi1-N1 97.05(7).

Auch in dieser Verbindung ist der Bismut-Stickstoff-Abstand mit 2.11 Å leicht verkürzt gegenüber der Summe der Kovalenzradien, stimmt aber mit der berechneten Bindungslänge von 2.14 Å gut überein. Eine NBO-Analyse ergibt, dass in der Bismut-Stickstoff-Bindung das Elektronenpaar zu etwa 80% am Stickstoff lokalisiert ist, was neben der verkürzten Bindungslänge für eine Polarisierung der Bindung spricht. Nach der Differenz der Elektronegativitätswerte von 1.1 ist eine stark polare Atombindung mit signifikantem ionischem Bindungsanteil zu erwarten ( $EN(\text{Bi}) = 1.9$ ,  $EN(\text{N}) = 3.0$ ; nach Pauling).<sup>[32]</sup>

Analog dazu können die Bismut-Chlor-Bindungen betrachtet werden. Für die Summe der Kovalenzradien für eine Einfachbindung ist in der Literatur der Wert  $\Sigma_{\text{Kovalenz}} = 2.50 \text{ \AA}$  angegeben,<sup>[30]</sup> womit die experimentell ermittelten Bi-Cl-Abstände von 2.45 Å (berechnet: 2.50 Å) bzw. 2.48 Å (berechnet: 2.50 Å) ebenfalls leicht verkürzt sind. Die Differenz der Elektronegativitätswerte beträgt 1.1 ( $\text{EN}(\text{Cl}) = 3.0$ ; nach Pauling)<sup>[32]</sup> und nach einer NBO-Analyse befinden sich auch hier die an der Bindung beteiligten Elektronen zu etwa 79% am Chlor.

**Tabelle 2:** Ausgesuchte experimentelle (XRD) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **3a**. Bindungslängen in Å; Winkel in °. Winkelsumme: gerundet.

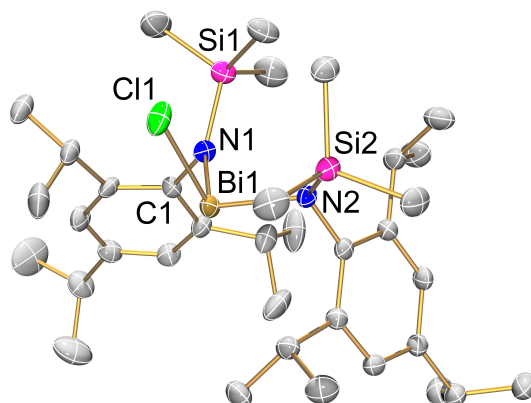
	<b>3a (XRD)</b>	<b>3a (calc.)</b>
<b>Bi1-N1</b>	2.111(3)	2.14
<b>Bi1-Cl1</b>	2.449(1)	2.45
<b>Bi1-Cl2</b>	2.482(1)	2.50
<b>N1-Bi1-Cl1</b>	97.84(7)	99.4
<b>Cl1-Bi1-Cl2</b>	93.85(4)	96.0
<b>Cl2-Bi1-N1</b>	97.05(7)	101.7
<b>Winkelsumme</b>	288.8	297.1

Die experimentell bestimmten Winkel am Bismut stimmen gut mit den berechneten überein und sind nahe 90°. Daher beträgt die Winkelsumme am Bismut mit 289° (berechnet: 297°) fast 270°, die bei einer rechtwinkligen trigonal-pyramidalen Umgebung auftreten würden.

Die an der Bindung beteiligten Atomorbitale des Bismuts besitzen nach einer NBO-Analyse hauptsächlich p-Charakter. In der Bindung zum Stickstoff beträgt der berechnete p-Charakter etwa 95%, in den Bindungen zum Chlor etwa 97%. Der hohe p-Charakter sorgt für die nahezu rechtwinklige Anordnung der Chlor-Atome. Nach der Bent'schen-Regel<sup>[33]</sup> sorgt eine hohe Elektronegativität der Substituenten für einen höheren p-Charakter in den an der Bindung beteiligten Orbitalen des betrachteten Zentralatoms und damit eine größere Annäherung an den Rechten Winkel. So ist der Winkel zwischen den elektronegativsten Substituenten (Cl-Bi-Cl), sowohl gerechnet als auch mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt, fast 90°, während die Stickstoff-Bismut-Chlor-Winkel deutlich größer sind.

Auch mit der Trip-Gruppe konnte die Bildung des Diaminobismutans nicht unterbunden werden. Zwar konnte **3a** in Ausbeuten von etwa 35% als Feststoff isoliert werden, in Lösung begann aber die Umsetzung zum Diaminobismutan. Die Reaktion ließ sich über Langzeit-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgen. Wurde **3a** über mehrere Tage in Lösung gelagert, entstand **3b** unter BiCl<sub>3</sub>-Eliminierung. Nach dem Abtrennen des ausgefällten BiCl<sub>3</sub> konnte die Diamino-Verbindung **3b** als

oranger Feststoff aus Benzol kristallisiert werden.



**Abbildung 5.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3b**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Bi1-Cl1 2.4862(7), Bi1-N1 2.140(2), Bi1-N2 2.179(2), N1-Bi1-Cl1 97.35(5), Cl1-Bi1-N2 95.83(5), N2-Bi1-N1 108.50(7).

In der berechneten Gasphasenstruktur von **3b** sind alle Bindungslängen zum Bismut-Zentrum ähnlich denen mittels Röntgen-Kristall-Strukturanalytik bestimmten. Die experimentell ermittelten Bindungslängen sind im Vergleich zu den Summen der Kovalenzradien leicht verkürzt,<sup>[30]</sup> was auf eine Polarisierung der Bindungen hinweist.

**Tabelle 3:** Ausgesuchte experimentelle (XRD) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **3b**. Bindungslängen in Å; Winkel in °. Winkelsumme: gerundet.

	<b>3b (XRD)</b>	<b>3b (calc.)</b>
<b>Bi1-N1</b>	2.140(2)	2.19
<b>Bi1-N2</b>	2.179(2)	2.21
<b>Bi1-Cl1</b>	2.4862(7)	2.53
<b>N1-Bi1-Cl1</b>	97.35(5)	97.6
<b>Cl1-Bi1-N2</b>	95.83(5)	96.5
<b>N2-Bi1-N1</b>	108.50(7)	111.7
<b>Winkelsumme</b>	301.7	305.9

Die berechneten Winkel stimmen mit den experimentell ermittelten gut überein, dem zu Folge ergeben sich auch ähnliche Winkelsummen am Bismut-Zentrum, die mit 302° bzw. 306° deutlich von 270° verschieden sind. Eine NBO-Analyse ergibt, dass die an den Bindungen zu den Stickstoff-Atomen beteiligten Atom-Orbitale am Bismut-Zentrum zu etwa 95% p-Charakter haben. Demnach sollte der N1-Bi1-N2-Winkel nahe 90° liegen. Die deutliche Abweichung von der rechtwinkligen

trigonal-pyramidalen Umgebung ist im Fall von **3b** auf den sterischen Anspruch der Gruppen am Stickstoff und der draus resultierenden Pauli-Abstoßung zurückzuführen.

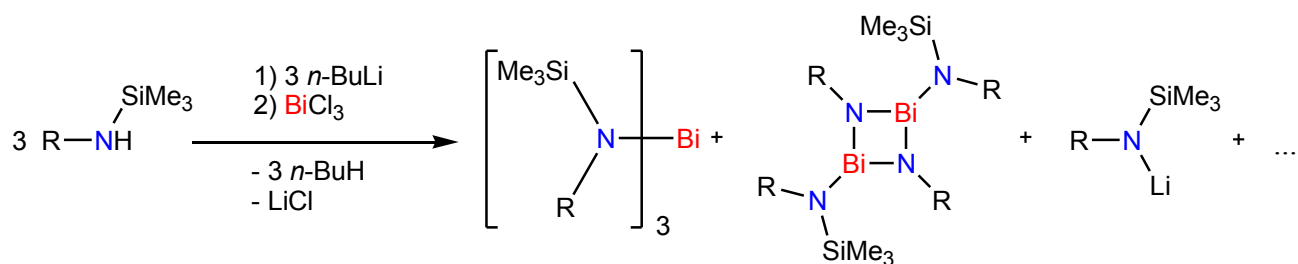
Nach der NBO-Analyse gibt es keine Chlor-Bismut-Bindung im Sinne einer Atombindung. Vielmehr wird die Bindung rein ionisch beschrieben mit 4 freien Elektronenpaaren am Chlor-Zentrum. Der berechnete Bismut-Chlor-Abstand für eine kovalente Einfachbindung beträgt nach *Pyykkö* und *Atsumi* 2.50 Å,<sup>[30]</sup> der experimentell bestimmte Bismut-Chlor-Abstand in **3b** beträgt 2.49 Å. Für die Gasphasenstruktur von **3b** wurde der Bi-Cl-Abstand zu 2.53 Å berechnet und ist damit leicht größer als die Summe der Kovalenzradien.

Auch die Bi-N-Bindungen sind stark polarisiert und die Bindungselektronen sind nach der NBO-Analyse zu ca. 80% am Stickstoff lokalisiert. Im Raman-Spektrum ist die Schwingungsmode bei 722 cm<sup>-3</sup> (berechnet: 729 cm<sup>-3</sup>), die näherungsweise als Bi-N-Streckschwingungen angesehen werden kann, als relativ intensive Bande zu beobachten.

### 3.2 Umsetzung von Bismut(III)-chlorid mit zwei und drei Äquivalenten des Amids

Die Bildung von Di- und Triaminobismutanen bei einer 1:1 Stöchiometrie führte zu der Überlegung, von vornherein zwei oder drei Äquivalente des Amins in die entsprechenden Lithium-Salze zu überführen und mit einem Äquivalent BiCl<sub>3</sub> umzusetzen. Unabhängig davon ob zwei oder drei Äquivalente benutzt wurden, führten diese Reaktionsbedingungen jedoch neben der Bildung der gewünschten Produkte zur Bildung von *cyclo*-Dibismadiazanen. Ein analoges Verhalten wurde auch bei anderen Aminopniktanen beobachtet.<sup>[3a]</sup>

Im Unterschied zu den hier verwendeten Edukten ist die Bildung von *cyclo*-Dibismadiazanen aber nicht von silylierten Lithium-Amiden bekannt. Silylierte Lithium-Amide wurden bereits in Reaktionen mit Arsen(III)- und Antimon(III)-halogeniden eingesetzt und lieferten *cyclo*-Dipnictadiazane. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen bildeten sich in guten bis sehr guten Ausbeuten, wenn AsX<sub>3</sub> oder SbX<sub>3</sub> mit LiN(SiMe<sub>3</sub>)R im Verhältnis 1:1 umgesetzt wurden.<sup>[3a]</sup> Die hier durchgeführten Reaktion der silylierten Amine mit BiCl<sub>3</sub> in einer 2:1 oder 3:1 Stöchiometrie lieferten ein komplexes Produktgemisch (Schema 34).



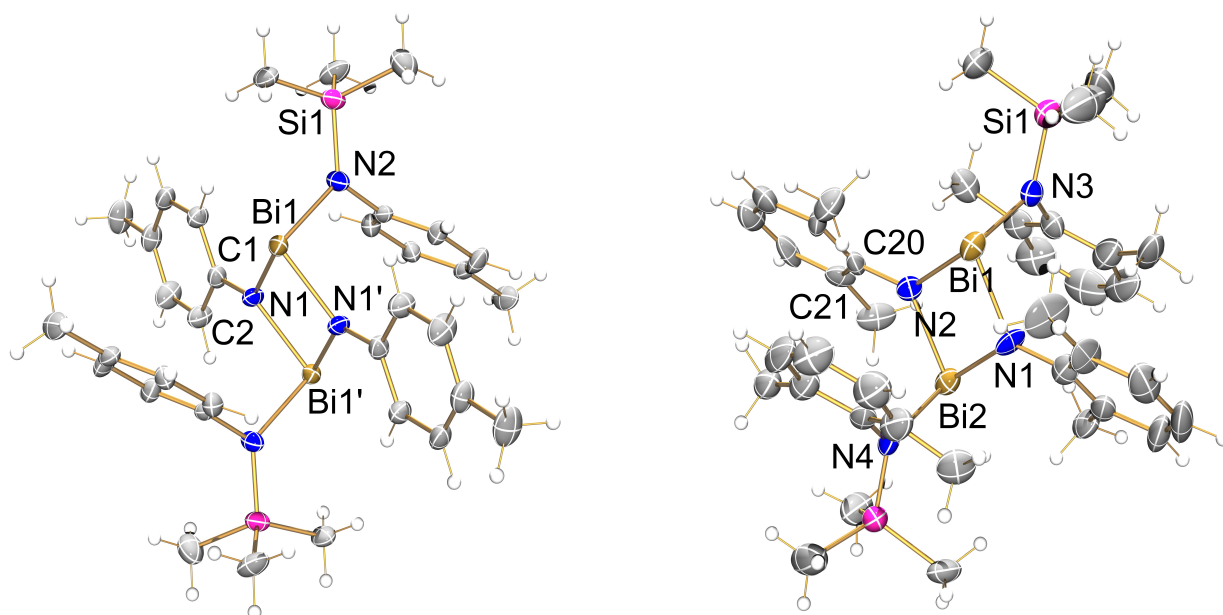
**Schema 34.** Reaktion von drei Äquivalenten Amin mit einem Äquivalent  $\text{BiCl}_3$ . R = *p*Tol, 3,4-Dimethylphenyl, Dmp.

Wurde die Reaktion mit Dmp als sterisch-anspruchsvolle Gruppe am Amino-Stickstoff durchgeführt, konnte das Triaminobismutan, wie schon bei der 1:1-Reaktion, nicht isoliert werden, dafür aber das entsprechende *cyclo*-Dibismadiazan, und mit 3,4-Dimethylphenyl konnte das *cyclo*-Dibismadiazan nicht isoliert werden, sondern nur das Triamino-Derivat. Die *cyclo*-Dibismadiazane bildeten tiefrote Kristalle und waren von den farblosen Lithium-Amiden und den fahlgelben Triaminobismutanen gut unterscheidbar. Die Ausbeuten waren aber gering und im Falle der *p*Tol-Gruppe ließ sich das *cyclo*-Dibismadiazan (**4**) nicht selektiv kristallisieren, sondern trat immer zusammen mit dem Lithiumsalz und **1b** auf. Daher ist lediglich die Struktur bestimmt worden. Vom *cyclo*-Dibismadiazan-Derivat mit Dmp-Gruppe (**5**) konnten auch ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und ein Raman-Spektrum aufgenommen werden.

Aus konzentrierten *n*-Hexan-Lösungen wurden für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle von **4** und **5** erhalten. **4** kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1, wobei das Molekül ein Inversionszentrum besitzt. **5** kristallisiert in der Raumgruppe *Pna*<sub>2</sub><sub>1</sub>. Strukturell ähneln sich beide Verbindungen, unterscheiden sich aber in den Bismut-Stickstoff-Abständen.

In Verbindung **4** sind die Bi-N-Abstände im Ring mit  $\text{N1-Bi1} = 2.13 \text{ \AA}$  (berechnet:  $2.17 \text{ \AA}$ ) und  $\text{N1'-Bi1} = 2.15 \text{ \AA}$  (berechnet:  $2.17 \text{ \AA}$ ) etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien und etwas kürzer als die Bi-N-Abstände zu dem peripheren Stickstoff-Atom N2 mit  $2.17 \text{ \AA}$  (berechnet:  $2.20 \text{ \AA}$ ). In der berechneten Struktur von **4** finden man keine Inversionssymmetrie mehr und der Abstand  $\text{Bi1-N1}$  ( $2.17 \text{ \AA}$ ) unterscheidet sich von  $\text{Bi1'-N1'}$  ( $2.18 \text{ \AA}$ ).

Auch in Verbindung **5** sind die Bi-N-Abstände im Ring mit  $2.14$  bis  $2.16 \text{ \AA}$  etwas kürzer als die zum Stickstoff-Atom außerhalb des Vierrings mit einem Bi-N-Abstand von  $2.18 \text{ \AA}$  für  $\text{Bi1-N3}$  und  $\text{Bi2-N4}$  (berechnet: beide ca.  $2.21 \text{ \AA}$ ). Die Bi-N-Abstände in **5** sind alle etwas länger als in Verbindung **4**, was auf den größeren sterischen Anspruch durch die *ortho*-Methyl-Gruppen zurückzuführen ist.



**Abbildung 6.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** (links) und **5** (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und Diederwinkel (°): **4**: Bi1-N1 2.129(2), Bi1-N1' 2.147(2), Bi1-N2 2.165(2), N1-Bi1-N2 95.29(8), N2-Bi1-N1' 96.61(8), N1'-Bi1-N1 75.62(8), Bi1-N1-C1 127.0(2), C1-N1-Bi1' 127.3(2), Bi1'-N1-Bi1 104.38(8), Bi1-N1-C1-C2 155.7(2). **5**: Bi1-N1 2.16(1), Bi1-N2 2.164(7), Bi1-N3 2.176(9), N2-Bi2 2.154(9), Bi2-N1 2.142(7), Bi2-N4 2.175(9), N1-Bi1-N2 77.1(3), N2-Bi1-N3 99.5(3), N3-Bi1-N1 101.7(3), N1-Bi2-N2 77.7(3), N2-Bi2-N4 102.1(3), N4-Bi2-N1 98.7(3), Bi1-N2-C20 127.9(7), C20-N2-Bi2 129.7(6), Bi2-N2-Bi1 102.3(4), Bi1-N2-C20-C21 142.6(8).

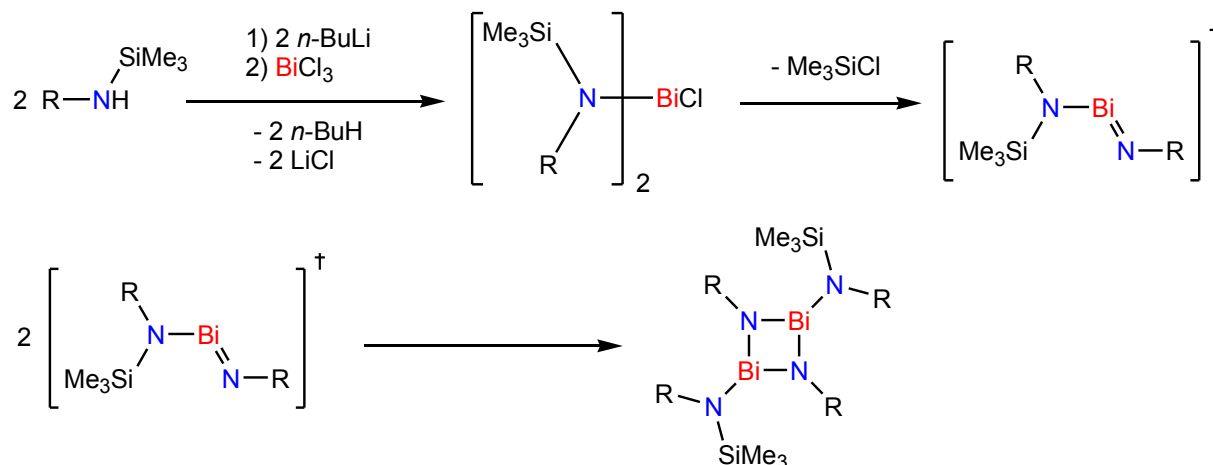
Die Winkelsumme am Bismut-Zentrum beträgt in Verbindung **4**  $267.5^\circ$  und am Stickstoff-Atom im Ring  $358.6^\circ$ . Damit befindet sich das Bismut-Atom nahezu in einer idealen trigonal-pyramidalen Umgebung und die am Vierring beteiligten Stickstoff-Atome nahezu in einer idealen trigonal-planaren Umgebung genau wie das periphere Stickstoff-Atom (Winkelsumme an N2:  $359.9^\circ$ ). Die berechneten Winkelsummen stimmen für das Bismut-Zentrum ( $267.2^\circ$ ) und für das Stickstoff-Zentrum im Ring ( $358.7^\circ$ ) sehr gut mit den experimentellen Winkelsummen überein. Der Vierring ist in der Gasphasenstruktur deutlich verzerrt und nicht mehr planar wie in der Kristallstruktur.

Auch in **5** sind die Bismut-Atome (Winkelsumme:  $278.3^\circ$  bzw.  $278.5^\circ$ ) im Ring nahezu rechtwinklig trigonal-pyramidal und Stickstoff-Atome (Winkelsumme: alle ca.  $360^\circ$ ) trigonal-planar umgeben.

Für beide Verbindungen wurde eine NBO-Analyse durchgeführt, nach der der p-Charakter der an den Bindungen beteiligten Orbitale am Bismut etwa 95% beträgt. Das freie Elektronenpaar am Bismut besitzt danach hauptsächlich s-Charakter (etwa 88%), was auf Grund des *inert-pair-effects* zu erwarten ist. Die Bi-N-Bindungen sind stark polarisiert und die Bindung zu etwa 83% am Stickstoff lokalisiert. Durch die starke Polarisierung ist ein kürzerer Bi-N-Abstand im Vergleich zur

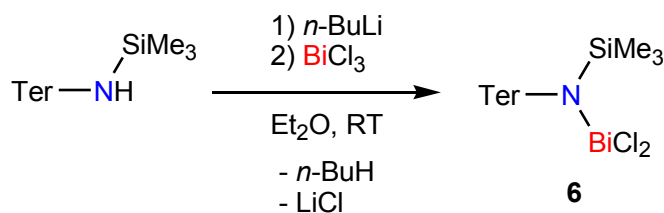
Summe der Kovalenzradien zu erwarten gewesen.

Als Bildungsmechanismus für **4** und **5** wird angenommen, dass sich erst die Diaminomonochlor-Verbindung bildete und dann Trimethylsilylchlorid eliminiert wurde. Das entstandene Iminobismutan dimerisierte sofort, da der sterische Anspruch von *p*Tol, 3,4-Dimethylanilin und Dmp nicht ausreicht, die formale Doppelbindung zu schützen (Schema 35).



**Schema 35.** Postulierter Bildungsmechanismus für **4** (R = *p*Tol) und **5** (R = Dmp).

Die Mehrfachsubstitution und die Bildung der *cyclo*-Dibismadiazane sind störende Reaktionen im Bezug auf die geplanten Syntheserouten und Zielmoleküle (s. Kapitel 2.1, Schema 1), speziell für die Synthese von Aminochlorbismutenium-Kationen. Daher war es essentiell, sterischanspruchsvolle Gruppen zu finden, die nicht zu einer Mehrfachsubstitution neigen. Ein solches System stellt  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  (**6**) dar. Problematisch war hierbei allerdings die saubere Synthese von **6**. Nach der bisher verwendeten Methode über Lithium-Amide (Schema 36) befand sich im Produkt selbst mit deutlichen Überschüssen an *n*-BuLi und  $\text{BiCl}_3$  am Ende immer noch der Ausgangsstoff  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$ .

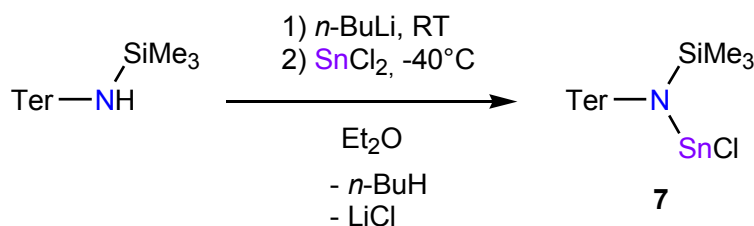


**Schema 36.** Synthese von **6**.

Reinigungen über Umkristallisation stellten sich bislang als erfolglos heraus, und bei dem Versuch das Amin heraus zu sublimieren, zersetzte sich **6**. Ein neuer Ansatz für die Synthese von **6** sollte die Metathesereaktion der analogen Zinn-Verbindung mit  $\text{BiCl}_3$  sein.

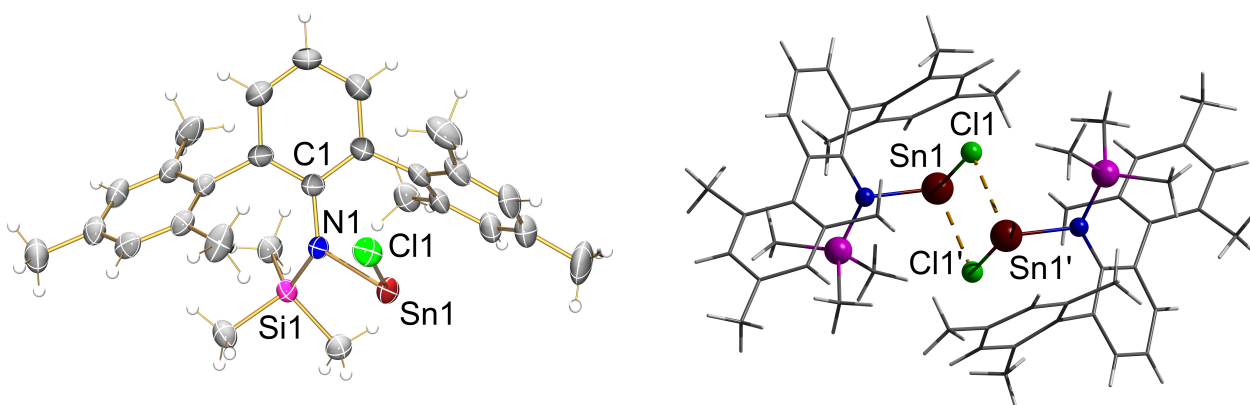
### 3.3 Synthese von *N*-Trimethylsilyl-terphenylaminochlorstannan und Umsetzung mit Bismut(III)-chlorid

Zur Generierung der Ausgangsverbindung,  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SnCl}$  (**7**), wurde der schon für die Synthese des *N*-Trimethylsilyl-aminobismutans (**6**) bekannte Syntheseweg gewählt, der analog auch schon von *Jones et al.* für die Synthese eines *N*-Trimethylsilyl-aminochlorstannans benutzt wurde.<sup>[34]</sup> Die Umsetzung von *in situ* erzeugtem  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ , aus dem entsprechendem Amin mit *n*-Butyllithium, mit  $\text{SnCl}_2$  lieferte unter Lithiumchlorid-Eliminierung das gewünschte Produkt (Schema 37).



**Schema 37.** Synthese von **7**.

Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle gezüchtet werden. **7** kristallisiert in der Raumgruppe *P*-1 und bildet im Kristall Inversionsdimere, in denen das Zinn-Atom von einem Chlor-Atom des gegenüberliegenden Moleküls koordiniert wird, sodass ein  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ -Vierring entsteht.



**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** (links). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn1-Cl1 2.601(1), Sn1-N1 2.138(3), Cl1-Sn1-N1 97.41(8), C1-N1-Sn1 117.0(2), C1-N1-Si1 127.2(2), Sn1-N1-Si1 114.1(2). Darstellung der Dimerstruktur von **7** (rechts). Ball-and-Stick-Darstellung für Sn, N, Cl, Si; Wireframe-Darstellung für C, H. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sn1-Cl1' 2.812(1), Cl1-Sn1-Cl1' 79.34(3), Sn1-Cl1-Sn1' 100.66(3).

Der Stickstoff-Zinn-Abstand liegt mit 2.14 Å (berechnet: 2.17 Å) im Bereich der Summe der Kovalenzradien, ist aber etwas größer ( $\Sigma r_{\text{kov}} = 2.11 \text{ \AA}$ ).<sup>[30]</sup> Mit 2.60 Å ist der Abstand vom Zinn zum nächstgelegenen Chlor-Atom deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien von 2.39 Å. Die Ursache hierfür liegt in der bisphenoidalen Koordination des Zinn-Zentrums durch ein weiteres Chlor-Atom im Dimer begründet. In der berechneten Monomereinheit in der Gasphase ist der Cl-Sn-Abstand mit 2.47 Å immer noch größer, als die Summe der von *Pyykkö* und *Atsumi* berechneten Kovalenzradien,<sup>[30]</sup> aber deutlich kürzer, als der mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik bestimmte Abstand im Festkörper.

**Tabelle 4:** Ausgesuchte experimentelle (XRD) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **7**. Bindungslängen in Å; Winkel in °.

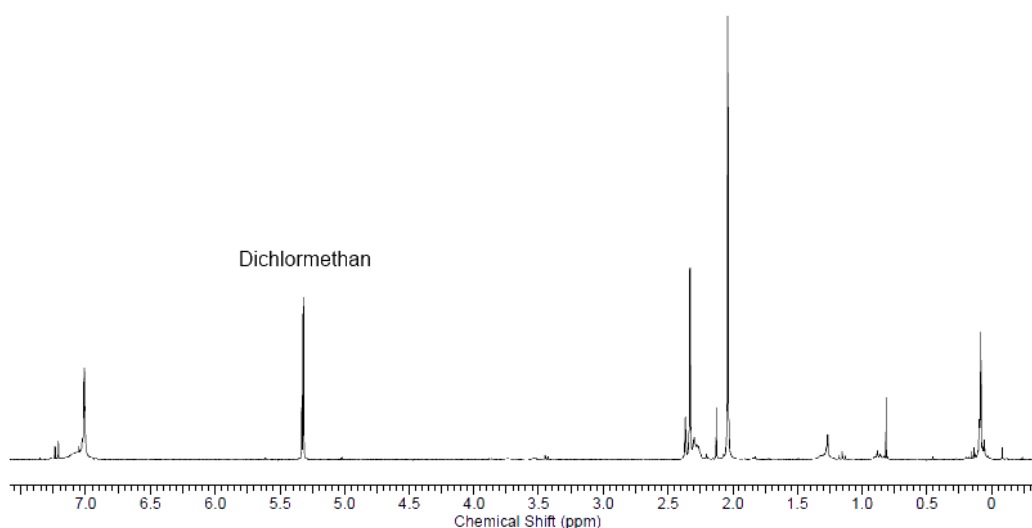
	<b>7 (XRD)</b>	<b>7 (calc.)</b>
<b>Sn1-N1</b>	2.138(3)	2.17
<b>Sn1-Cl1</b>	2.601(1)	2.47
<b>N1-Sn1-Cl1</b>	97.41(8)	98.1
<b>Cl1-N1-Sn1</b>	117.0(2)	118.9
<b>Cl1-N1-Si1</b>	127.2(2)	128.5
<b>Sn1-N1-Si1</b>	114.1(2)	111.8
<b>Winkelsumme</b>	358.3	359.2

Analog zu den Bismut-Verbindungen ist das Stickstoff-Zentrum in **7** trigonal-planar umgeben. Der Stickstoff-Zinn-Chlor-Winkel ist mit 97.4° (berechnet: 98.1°) nahe am rechten Winkel. Im Bezug auf das Zinn-Zentrum liegt ein pseudo-Tetraeder vor (AX<sub>4</sub>-System), der real mit zwei freien Elektronenpaaren zu einem AB<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-System wird und somit eine gewinkelte Struktur aufweisen muss.

Es wurde anschließend versucht, TerN(SiMe<sub>3</sub>)BiCl<sub>2</sub> mit Hilfe der Metatesereaktion von TerN(SiMe<sub>3</sub>)SnCl mit BiCl<sub>3</sub> zu generieren. Dazu wurde ein deutlicher Überschuss an BiCl<sub>3</sub> zusammen mit **7** in einen Kolben eingewogen und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur in Toluol suspendiert. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel entfernt und aus einer mit Dichlormethan extrahierten Fraktion konnte ein Feststoff gewonnen werden, von dem ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen wurde.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 8) waren bei 2.04 und 2.33 ppm Resonanzen als Singuletts mit einem Integralverhältnis von 12:6 zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen und das Integralverhältnis sind charakteristisch für die Methylgruppen eines Terphenyl-Systems. Der Bereich von -0.5 bis 0.5, in dem gewöhnlicherweise die Resonanzen für Trimethylsilyl-Gruppen

liegen, fand man, neben Resonanzen von Verunreinigungen, keine Resonanzen, die zu den Integralen des Terphenyl-Systems passten. Eine intensive Resonanz trat bei etwa 7 ppm und damit im Aromaten-Bereich auf. Das Integral betrug im Bezug auf die 12 bzw. 6 Protonen 5 und passte damit nicht zu einem Terphenyl-System. Außerdem war keine Kopplungsaufspaltung erkennbar, die aber vielleicht nur nicht aufgelöst werden konnte, da die Kopplungskonstanten zu klein waren. Die entstandene Verbindung konnte nicht genauer identifiziert werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen war es nicht möglich, das Bi-Derivat zu erhalten, daher wurde dieser Syntheseansatz verworfen und es wurde noch nach neuen Wegen einer sauberen Synthese für  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  gesucht.

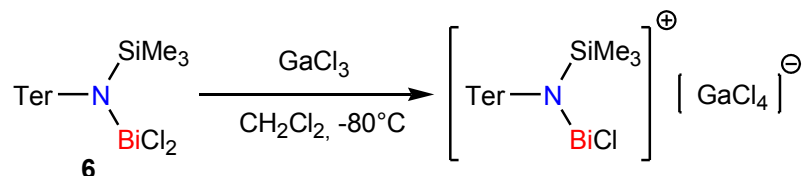


**Abbildung 8.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktion von **7** mit  $\text{BiCl}_3$ ; Dichlormethan-Fraktion.

Da erst einmal kein Amin-freies **6** zur Verfügung stand, wurde mit dem verunreinigten **6** ein Testversuch durchgeführt und dieses mit  $\text{GaCl}_3$  umgesetzt.

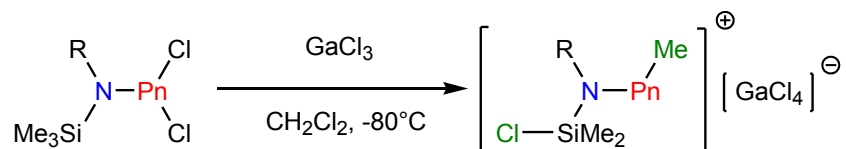
### 3.4 Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-terphenylaminodichlorobismutan mit Gallium(III)-chlorid

Die Reaktion von **6** mit GaCl<sub>3</sub> wurde bei –80°C in Dichlormethan durchgeführt (Schema 38). Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur der Reaktionslösung zu keinem Zeitpunkt –60°C überstieg.



**Schema 38.** Geplante Reaktion von **6** mit GaCl<sub>3</sub>.

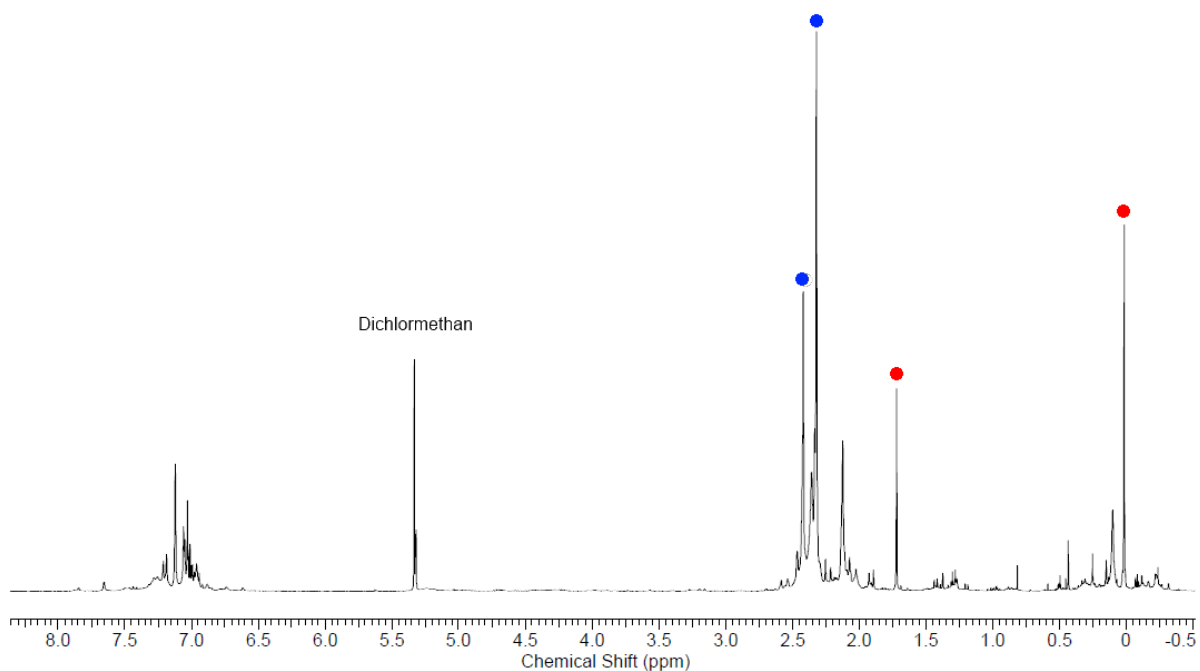
Mit den Antimon- oder Arsenverbindungen, die analog zu der betrachteten Bismutverbindung sind, wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Chlor-Methyl-Austausch beobachtet (Schema 39).<sup>[18, 19]</sup>



**Schema 39.** Reaktion von Aminodichlorarsan und Aminodichlorstiban mit GaCl<sub>3</sub>. Pn = As, Sb. R = Ter.<sup>[18, 19]</sup>

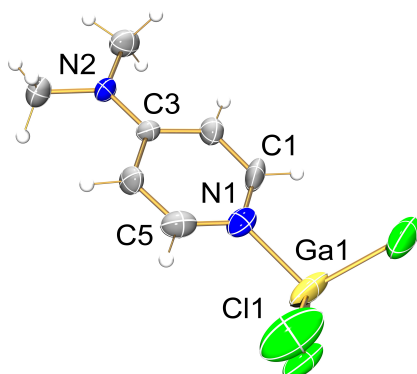
Es ließen sich bei –80°C keine Kristalle des Reaktionsproduktes isolieren, daher ist ein struktureller Beweis nicht erhalten worden. Allerdings wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen, das einen Hinweis auf einen Chlor-Methyl-Austausch lieferte (Abb. 9).

Neben den Resonanzen der Methyl-Protonen des Terphenyl-Systems (blau) konnten eine Resonanz im Bereich der Trimethylsilyl-Gruppe und eine Resonanz bei etwa 1.75 ppm im Methyl-Bereich (rot) beobachtet werden. Die beiden rot markierten Resonanzen wiesen ein Integralverhältnis von 3 zu 6 auf. Diese Resonanzen und das Integralverhältnis sprechen für den Methyl-Chlor-Austausch, allerdings fehlt der Strukturbeweis in Form einer Einkristallröntgenstrukturanalyse.



**Abbildung 9.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung der Reaktion von **6** mit  $\text{GaCl}_3$ .

Um dennoch Kristalle zu erhalten, wurde aus dem Ansatz durch Zugabe von *N,N*-Dimethyl-4-aminopyridin (DMAP) das  $\text{GaCl}_3$  entfernt. Es konnten dann Kristalle erhalten werden, bei denen es sich allerdings um das DMAP- $\text{GaCl}_3$ -Addukt handelte.

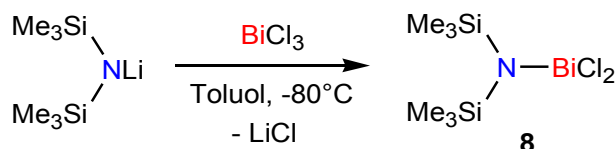


**Abbildung 10.** a) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des DMAP- $\text{GaCl}_3$ -Adduktes. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-Ga1 1.947(6), Ga1-Cl1 2.078(4), N1-C1 1.34(1), N1-C5 1.35(1), N2-C3 1.326(8), Ga1-N1-C1 120.2(5), C1-N1-C5 117.1(7), C5-N1-Ga1 122.7(6).

Die Isolierung von Aminochlorbismutenium-Kationen war bisher mit der *N*-Trimethylsilylterphenyl-Gruppe nicht möglich. Ein Problem war die Verwendung des nicht vollständig sauberen Ausgangsstoffes. Für die Synthese eines Aminochlorbismutenium-Kations wurde dann noch einmal ein vollkommen neuer Syntheseansatz gewählt.

### 3.5 Synthese von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorobismutan und Reaktion mit Gallium(III)-chlorid in einer ionischen Flüssigkeit

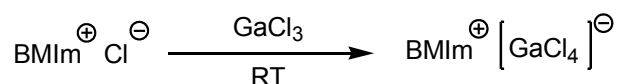
Die Synthese von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-aminodichlorobismutan (**8**) wurde nach einer bekannten Vorschrift durchgeführt. Dazu wurde bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zu einer gerührten Suspension von  $\text{BiCl}_3$  in Toluol eine Lösung von Lithium-*N,N*-Bis(trimethylsilyl)-amid in Toluol zugetropft (Schema 40).<sup>[35]</sup>



**Schema 40.** Synthese von **8**.

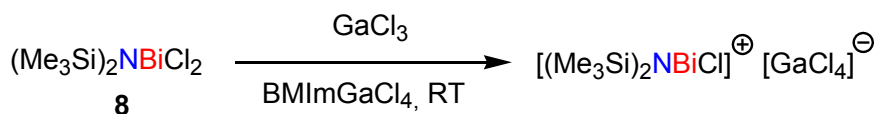
**8** war in Lösung nicht über längere Zeiträume stabil und musste zügig kristallisiert werden, da sonst wieder die  $\text{BiCl}_3$ -Eliminierung einsetzte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren bei einer fraktionierten Kristallisation in den späteren Fraktionen Resonanzen zu beobachten, die sehr wahrscheinlich zu höher substituierten Derivaten gehörten. Es konnte noch nicht bewiesen werden, ob die neuen Resonanzen tatsächlich zu entsprechenden höher substituierten Derivaten zuzuordnen sind.

Für die Folgereaktion mit  $\text{GaCl}_3$  sollte eine ionische Flüssigkeit (IL) verwendet werden. Eine geeignete IL für diese Reaktion sollte das BMIm $\text{GaCl}_4$  (1-Butyl-4-Methylimidazolium-Tetrachlorogallat) sein. Die Synthese dieser IL erfolgte nach einer Synthesevorschrift von *Xu et al.*<sup>[36]</sup> BMImCl und  $\text{GaCl}_3$  wurden portionsweise in Kontakt gebracht und miteinander verrieben. Unter Wärmeentwicklung bildete sich BMIm $\text{GaCl}_4$  als gelbliche, viskose Flüssigkeit (Schema 41).



**Schema 41.** Synthese von BMIm $\text{GaCl}_4$  nach *Xu et al.*

Es wurde versucht, **8** in BMIm $\text{GaCl}_4$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu lösen. Die IL war bei diesen Temperaturen aber zu zähflüssig und ließ sich mit einem Magnetrührer nicht mehr rühren. Die Zugabe von in  $\text{GaCl}_3$  gelöst in BMIm $\text{GaCl}_4$  erfolgte trotzdem bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , aber es kam zu keine sichtbaren Reaktion (Schema 42).



**Schema 42.** Geplante Reaktion von **8** mit  $\text{GaCl}_3$ .

Um die Reaktionslösung doch noch zu rühren, wurde das Kältebad entfernt und bei Raumtemperatur setzte der Magnetrührer wieder ein. Nach ca. einer Stunde hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Die Reaktionslösung wurde dann noch über Nacht bei RT rühren gelassen und am darauf folgenden Tag der Feststoff abfiltriert. Das klare Filtrat wurde zwei Tage bei 5°C gelagert. Es bildeten sich farblose Kristallnadeln, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren.

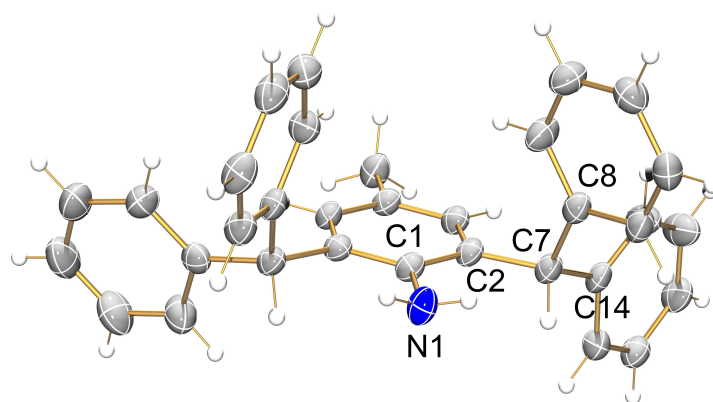
Die Struktur konnte bis zur Abgabe dieser Arbeit nicht zu Ende gelöst werden. Die Verknüpfung der Atome deutet aber auf ein Methyl-Chlor-Austauschprodukt, ein *cyclo*-Disilazan, hin, wie es schon von *Schulz et al.* bei der entsprechenden Arsen-Verbindung beobachtet wurde.<sup>[19]</sup> Dieses Produkt entstand durch die Eliminierung von Dichlormethylbismutan (MeBiCl<sub>2</sub>). Das entsprechende MeBiCl<sub>2</sub> konnte bereits bei der analogen Reaktion von **8** mit GaCl<sub>3</sub> in Dichlormethan beobachtet werden.<sup>[35]</sup> Anscheinend spielte das Lösungsmittel nicht die entscheidende Rolle, um einen Chlor-Methyl-Austausch zu unterbinden.

Es wurden daraufhin Experimente mit der Gruppe Ar\* durchgeführt, in der Annahme, dass das Ar\* die Mehrfachsubstitution unterdrückt.

### 3.6 Verhalten der sterisch-anspruchsvollen Gruppe Aryl\*

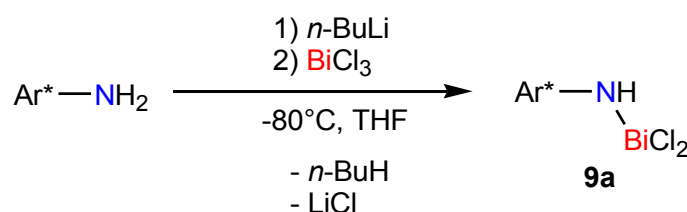
Die Ar\*-Gruppe stellt eine der sterisch-anspruchsvollsten Gruppen überhaupt dar. Des Weiteren sind die Phenyl-Substituenten in der Lage, Lewis-saure Zentren mit einer η-Koordination zu stabilisieren. Diese für PnX<sub>3</sub> (Pn = Sb, Bi; X = Halogen) als Mentschutkin-artig bezeichneten Komplexe sind in verschiedenen Formen bekannt. So konnten *Schmidbaur et al.* Sandwich-, Halbsandwich- und Invers-Sandwich-Komplexe mit Antimon(III)-halogeniden synthetisieren, sowie einige dieser Verbindungen mit Bismut(III)-halogeniden.<sup>[25]</sup> Die Gruppe interessierte sich dabei hauptsächlich für alkylierte Aromaten als Liganden. Von *Mootz* und *Händler* gibt es röntgenkristallographische Untersuchungen zum ursprünglichen Mentschutkin-Komplex SbCl<sub>3</sub> · Benzol und dem oligoaromatischen Pyren · SbCl<sub>3</sub>.<sup>[26]</sup> *Burford et al.* synthetisierten mit SbCl<sub>3</sub> und mit Kohlenstoffketten verbrückten Aromaten ebenfalls η-koordinierte Systeme.<sup>[27]</sup> Die Koordination elektronenreicher π-Systeme an Lewis-saure Zentren hat einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften solcher Systeme.

Daher sollte das Ar\* eine geeignete sterisch-anspruchsvolle Gruppe sein, um Iminochlorbismutane und Bismadiazonium-Kationen zu stabilisieren.



**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$ . Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.403(2), C1-C2 1.408(2), N1-C1-C2 119.9(2), C1-C2-C7-C8 72.1(2), C1-C2-C7-C14 159.2(2).

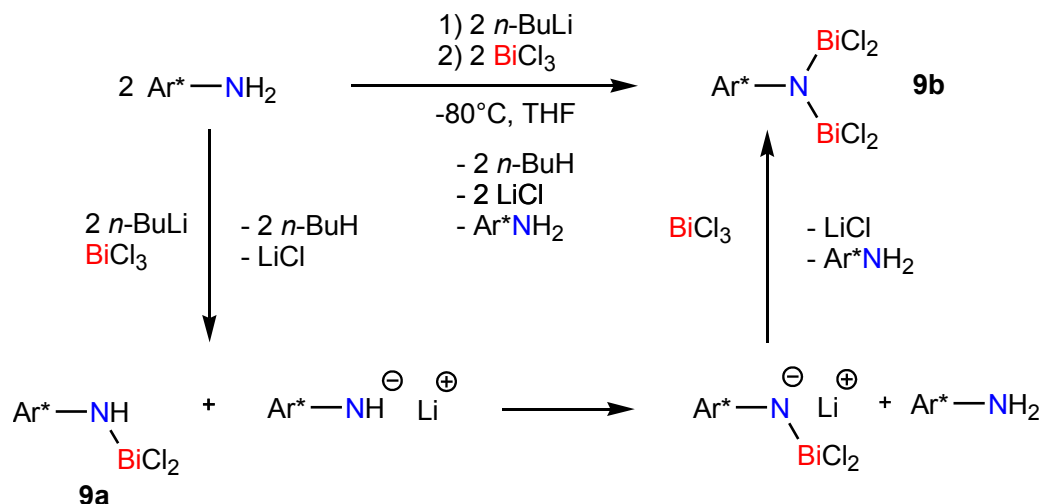
Die geplante Syntheseroute sollte vom primären  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$  ausgehen und über das Iminobismutan zum Bismadiazonium-Salz führen (s. S. 11; Abb. 1). Es wurde versucht,  $\text{Ar}^*\text{N}(\text{H})\text{BiCl}_2$  (**9a**) über die schon zuvor verwendeten Syntheserouten darzustellen. Dazu wurde das  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF mit *n*-Buthyllithium umgesetzt. Nach der Lithiierung bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur trüb wurde. Die Reaktion dieser Suspension mit  $\text{BiCl}_3$  lieferte eine tiefschwarze Suspension (Schema 43). Nach 15-stündiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der schwarze Feststoff konnte leicht mittels Filtration abgetrennt werden.



**Schema 43.** Geplante Synthese von **9a**.

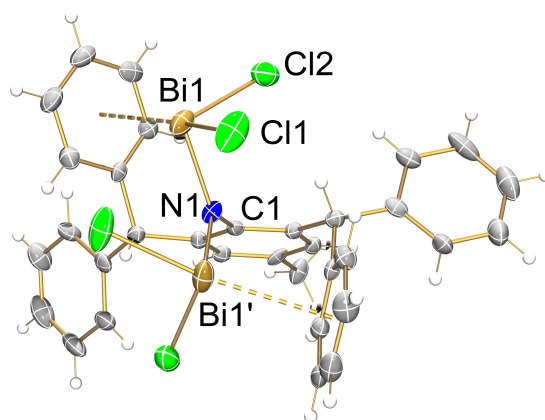
Aus Diethylether wurde in den ersten Kristallfraktionen nur  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$  erhalten, was zu der Vermutung führte, dass eine Hydrolyse stattgefunden hatte. Die Reaktion wurde erneut durchgeführt, und es wurde wieder in den ersten Fraktionen nur das  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$  kristallisiert. In den folgenden Fraktionen konnten aber neben den farblosen Kristallen des Ausgangsstoff noch rote Kristallnadeln gefunden werden. Durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall konnte die Verbindung identifiziert werden. Es handelte sich nicht um die erwartete Verbindung **9a**, sondern um die Verbindung  $\text{Ar}^*\text{N}(\text{BiCl}_2)_2$  (**9b**). Da in **9b** beide Amino-Protonen gegen  $\text{BiCl}_2$ -

Einheiten getauscht wurden, wird folgender Bildungsmechanismus angenommen:



**Schema 44.** Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **9b** über **9a** als Intermediat.

Dieser Mechanismus erklärt auch das Auftreten des Ausgangsstoffes  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$ , der durch die interne Umprotonierung in der Reaktionslösung entstand. Diese Reaktion trat vermutlich auch deshalb auf, weil sich Bismut(III)-chlorid sehr schlecht löst und somit zu wenig  $\text{BiCl}_3$  in Lösung vorhanden war, um mit dem Lithium-Amid zu reagieren (Schema 44).



**Abbildung 12.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **9b**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) und Winkel (°): N1-Bi1 2.150(5), Bi1-Cl1 2.526(2), Bi1-Cl2 2.504(3), Bi1-Bi1' 3.6151(7), Cl1-Bi1' 3.345(4), C1-N1-Bi1 122.8(2), Bi1-N1-Bi1' 114.5(4), Bi1'-N1-C1 122.8(2), N1-Bi1-Cl1 86.53(7), N1-Bi1-Cl2 94.80(6), Cl1-Bi1-Cl2 95.7(1).

In **9b** sind die Bismut-Chlor-Abstände mit 2.53 Å bzw. 2.50 Å (berechnet: 2.58 Å bzw. 2.52 Å) im Bereich von kovalenten Bi-Cl-Einfachbindungen (2.50 Å).<sup>[30]</sup> Die für die Gasphasenstruktur gerechneten Abstände stimmen relativ gut mit denen aus der Einkristallröntgenstrukturanalytik erhaltenen überein, sind aber etwas größer oder entsprechen relativ genau der Summe der

Kovalenzradien.

Zu erwarten gewesen wären leicht kürzere Bindungsabstände, da die Bindungen stark polarisiert sein sollten. Zu diesem Ergebnis kommt auch eine NBO-Analyse, die die Chlor-Zentren mit vier freien Elektronenpaaren beschreibt, also die Bindung als vollständig ionisch auffasst. Die größeren Bindungslängen könnten mit intramolekularen Wechselwirkungen zusammenhängen. Der Abstand des Bismut-Zentrums Bi1' zum Chlor-Atom Cl1 beträgt 3.34 Å und ist damit erheblich größer als die Bi-Cl-Abstände von 2.63 bis 2.85 Å, die in Hexachlorobismuth(III)-Komplexen beobachtet werden.<sup>[37]</sup> Betrachtet man die Summe der van-der-Waals-Radien von Cl und Bi mit 3.67 Å ( $r_{\text{vdW}}(\text{Cl}) = 1.60 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{vdW}}(\text{Bi}) = 2.07 \text{ \AA}$ )<sup>[38]</sup> liegt der beobachtete Cl-Bi-Abstand in diesem Bereich. Damit sind zumindest intramolekulare vdW-Wechselwirkungen zwischen Cl1 und Bi1' zu erwarten. Der N1-Bi1-Cl1-Winkel ist mit rund 86.5° erstaunlich klein, was ebenfalls für eine Wechselwirkung von Cl1 mit Bi1' spricht. Der Chlor-Bismut-Abstand kann durch die Geometrie der Verbindung nicht geringer werden. Gleichzeitig könnte diese Wechselwirkung der Grund dafür sein, dass die sich näher am gegenüberliegenden Bismut-Zentrum befindlichen Chlor-Atome längere Bi-Cl-Abstände haben.

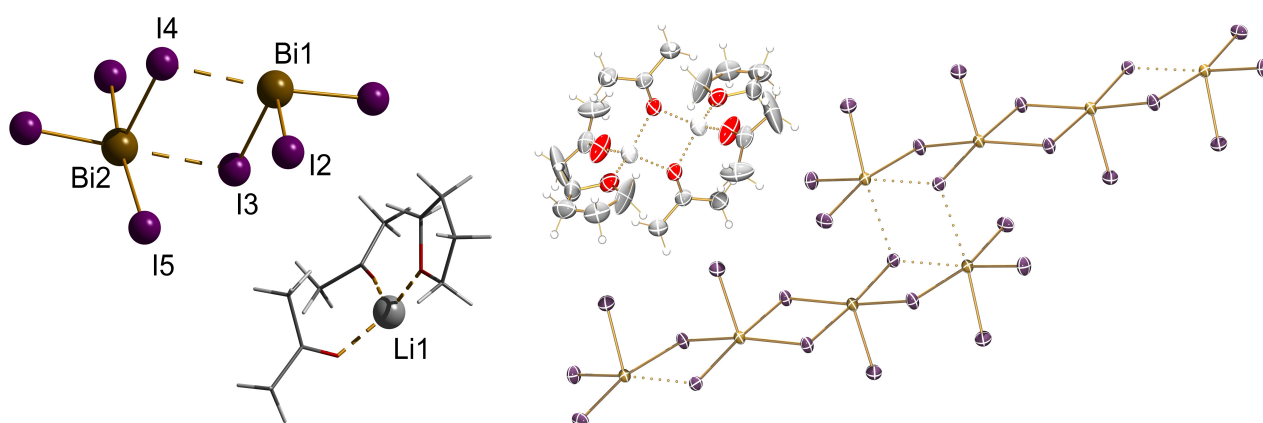
Die anderen beiden Winkel am Bi-Zentrum sind mit 94.8° (berechnet: 95.9°) für Cl1-Bi1-Cl2 und 95.7° (berechnet: 96.0°) für Cl2-Bi1-N1 im Bereich für Cl-Bi-Cl- und N-Bi-Cl-Winkel, die auch in anderen Bi-N-Verbindungen dieser Arbeit beobachtet wurden. Die daraus resultierende Winkelsumme am Bismut-Zentrum von 277.0° (berechnet: 277.8°) ist nahe an 270°, der Winkelsumme, die für eine rechtwinklige trigonal-pyramidale Koordinationsumgebung zu erwarten ist.

**Tabelle 5:** Ausgesuchte experimentelle (XRD) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **9b**. Bindungslängen in Å; Winkel in °. Winkelsumme: gerundet.

	<b>9b (XRD)</b>	<b>9b (calc.)</b>
<b>Bi1-N1</b>	2.150(5)	2.16
<b>Bi1-Cl1</b>	2.526(2)	2.58
<b>Bi1-Cl2</b>	2.504(3)	2.52
<b>Bi1-Bi1'</b>	3.6151(7)	3.56
<b>Cl1-Bi1'</b>	3.345(4)	3.24
<b>N1-Bi1-Cl1</b>	86.53(7)	85.9
<b>Cl1-Bi1-Cl2</b>	94.80(6)	95.9
<b>Cl2-Bi1-N1</b>	95.7(1)	96.0
<b>Winkelsumme</b>	277.0	277.8

Der N-Bi-Abstand ist mit 2.15 Å (berechnet: 2.16 Å) erwartungsgemäß etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien von 2.22 Å.<sup>[30]</sup> Die Bindung ist nach einer NBO-Analyse zu ca. 84% am Stickstoff lokalisiert.

Da BiCl<sub>3</sub> diese unerwartete Reaktion zeigte, wurde als alternative Bismut-Quelle Bismut(III)-iodid eingesetzt. BiI<sub>3</sub> hat den Vorteil, dass es in THF gut löslich ist, aber den Nachteil, dass die Bildung von Lithiumiodid eine weit geringere Triebkraft darstellt, als die Bildung von Lithiumchlorid. Die Reaktion wurde analog zur Reaktion mit BiCl<sub>3</sub> durchgeführt. Auch hier konnte in den ersten Kristallisationen aus Diethylether nur das Ar\*NH<sub>2</sub> erhalten werden. Aus Fluorbenzol kristallisierten neben sehr feinen farblosen Kristallen auch orange Kristalle aus, die aber nicht für die Röntgeneinkristallstrukturanalytik geeignet waren. Allerdings ließ sich der mikrokristalline, farblose Feststoff von dem orangen Feststoff abtrennen. Eine Rekristallisation führte zur Ausbildung von roten, blockartigen Kristallen. Eine Röntgen-Kristall-Strukturanalytik ergab, dass sich ein Bi<sub>2</sub>I<sub>7</sub>-Anion als Lithium-Salz (**10**) gebildet hatte (Abb. 13a).



**Abbildung 13.** Darstellung der Molekülstruktur von **10** · 2 Aceton · THF (links). Ball-and-Stick-Darstellung für Li, I, Bi und Wireframe-Darstellung für H, C, O. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Å) und Winkel (°): Bi1-I4 3.3705(3), Bi2-I3 3.3729(3), Bi2-I5 3.1975(3), Bi1-I2 2.8436(3), I2-Bi1-I3 95.242(9), I4-Bi2-I5 88.739(7), I3-Bi1-I4 88.526(7), Bi1-I3-Bi2 93.628(8). ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur von LiBi<sub>2</sub>I<sub>7</sub> (rechts). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K.

Im Festkörper bilden sich größere Aggregate (s. Abb. 13b). So entstehen im Kristall unendliche Zick-Zack-Ketten. Die Lithium-Gegenionen sind von Solvatmolekülen, zweimal Aceton und einmal THF, umgeben. Ähnliche Bi<sub>x</sub>I<sub>y</sub>-Komplexanionen wurden bereits von der Gruppe um Lang beobachtet.<sup>[39]</sup>

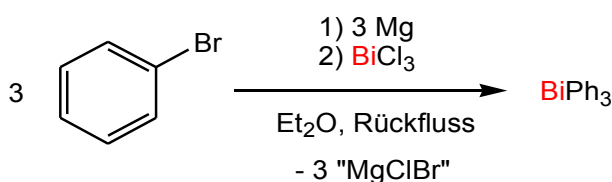
Über den Einsatz von Bismut(III)-iodid gelang es nicht, die gewünschten Aminodiiodbismutane zu generieren und diese dann durch formale Iodwasserstoff-Eliminierung in Iminobismutane zu

überführen.

Ein anderer Weg zu Iminobismutanen wäre die Eliminierung von  $\text{XSiMe}_3$  aus einem  $\text{RN}(\text{SiMe}_3)\text{BiX}_2$  Molekül, wobei X hierbei eine geeignete Abgangsgruppe sein muss. Eine Möglichkeit hierfür wäre der Einsatz von Triflat-Gruppen (Trifluormethansulfonat, OTf).

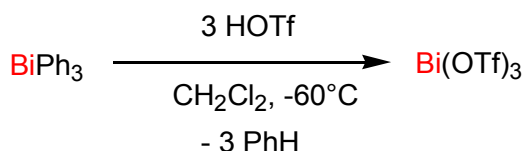
### 3.7 Synthese und Reaktionen von Bismut(III)-triflat

Die Synthese von Bismut(III)-triflat erfolgte über zwei Stufen. In der ersten Stufe wurde nach einer Vorschrift von *Blicke et al.* aus Brombenzol das entsprechende Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Bei Raumtemperatur wurde dann zu einer Suspension von Magnesium in Diethylether Brombenzol getropft. Die Reaktion setzte fast sofort ein und nach der Zugabe der gesamten Menge an Brombenzol wurde zur Vervollständigung der Reaktion die Lösung noch für 2 h refluxiert. Danach wurde bei Raumtemperatur  $\text{BiCl}_3$  als Feststoff zugegeben (Schema 45). Nach der wässrigen Aufarbeitung, Trocknung und dem Entfernen des Lösungsmittels sollte  $\text{BiPh}_3$  auskristallisieren.<sup>[40]</sup> Es entstand aber lediglich eine orange, breiige Masse. Eine Umkristallisation aus Ethanol lieferte dann das saubere Produkt.



**Schema 45.** Synthese von Triphenylbismut aus Brombenzol nach *Blicke et al.*<sup>[40]</sup>

Das Triphenylbismut wurde nach einer Vorschrift von *Dubac et al.* bei  $-60^\circ\text{C}$  in Dichlormethan mit Trifluormethansulfonsäure umgesetzt (Schema 46). Aus der klaren Lösung von  $\text{BiPh}_3$  fiel bei der Zugabe von HOTf ein farbloser Niederschlag aus.<sup>[41]</sup>

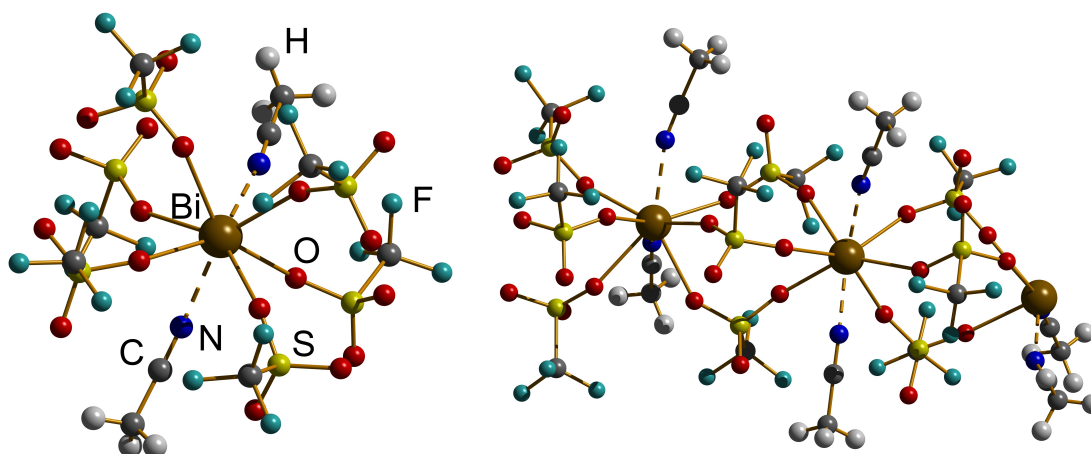


**Schema 46.** Synthese von Bismut(III)-triflat aus Triphenylbismut nach *Dubac et al.*<sup>[41]</sup>

Das als Nebenprodukt entstehende Benzol konnte zusammen mit dem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abdekandiert werden. Nochmaliges waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknen lieferte  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  als farblosen Feststoff. Das

$\text{Bi}(\text{OTf})_3$  fiel dabei als mikrokristalliner Feststoff an, aber aus Acetonitril konnten für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignete Kristalle gezüchtet werden.

Das Acetonitril-Addukt kristallisiert in der Raumgruppe  $P-1$  und enthält in der asymmetrischen Einheit drei Bismut-Zentren. Dabei sind je zwei Bismut-Zentren mit drei Triflat-Einheiten überbrückt. Damit hat jedes Bi-Zentrum sechs Triflat-Liganden. Hinzukommen zwei Acetonitril-Moleküle, womit das Bismut achtfach koordiniert ist. Der Koordinationspolyeder ist in diesem Fall ein quadratisches Antiprisma (Abb. 14).

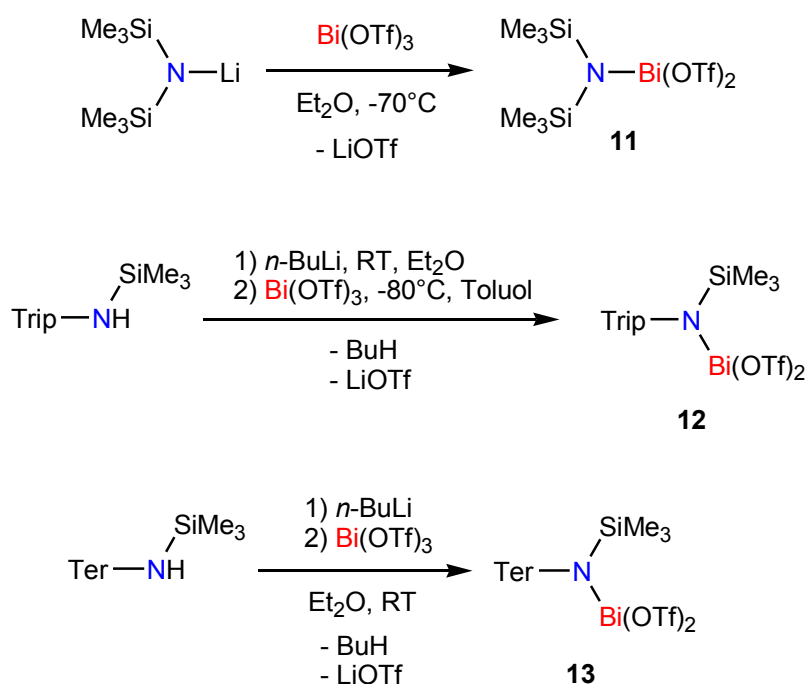


**Abbildung 14.** Darstellung eines Ausschnitts aus der Festkörperstruktur von  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  (links) und der asymmetrischen Einheit der Festkörperstruktur von  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  (rechts). Ball-and-Stick-Darstellung für H, C, N, O, F, S, Bi.

Das  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  ist auch in DMSO, Aceton und THF löslich, war aber in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln nicht über lange Zeiträume stabil. Im Falle von Aceton bildete sich nach einer Lagerung über Nacht bei Raumtemperatur ein braun-schwarzer Feststoff in einer dunklen, trüben Lösung. Im Falle von THF bildete sich nach etwa 2 bis 3 h eine hell rosafarbene, gallertartige Masse. Letztere Beobachtung kann darauf zurückzuführen sein, dass  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  als starke Lewis-Säure eine Ringöffnung und anschließende Polymerisation des THFs initiieren kann.

Besonders wichtig war es, sich zu vergewissern, dass das Bismut(III)-triflat wasserfrei war. Neben der Röntgenstruktur des Acetonitril-Addukts, die kein Wasser enthält, wurde auch über IR-Spektroskopie auf Wasser geprüft. Problematisch war hierbei, dass die ATR-IR-Messung ohne Schutzgas durchgeführt werden musste und  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  sehr hygroskopisch ist. Das Spektrum zeigte nur einen sehr geringen Wasseranteil, der auf die während der Messung aufgenommene Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden konnte. Eine folgende Messung der selben Probe nach ca. 5 min an Luft zeigte eine weit intensivere, sehr breite Bande im Bereich der asymmetrischen OH-Streckschwingung von Wasser bei ca.  $3400$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$ .

Da die Verbindung wasserfrei war, wurde sie für eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen *N*-Trimethylsilyl-amiden eingesetzt. Die Reaktionen mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ ,  $\text{TripN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  und  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  wurden analog denen mit  $\text{BiCl}_3$  durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen für jeden Versuch etwas modifiziert wurden (Schema 47).

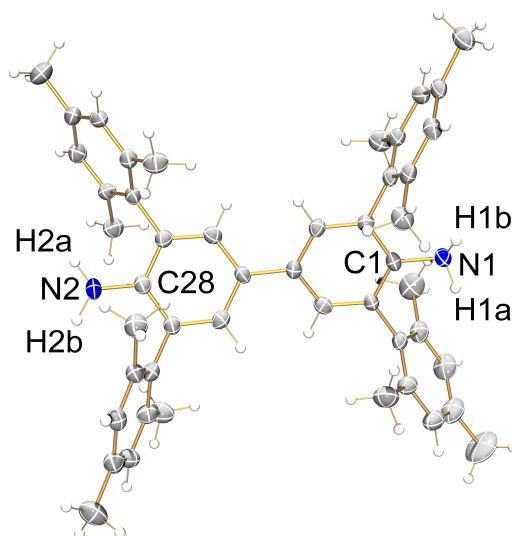


**Schema 47.** Versuchte Synthese von **11**, **12** und **13**.

Aus keinem der drei Ansätze konnten anfangs Kristalle erhalten werden, unabhängig des zum Kristallisieren verwendeten Lösungsmittels. Sowohl von dem Ansatz mit Trip zur Synthese von **12**, als auch dem mit Ter als sterisch-anspruchsvoller Gruppe zur Darstellung von **13**, wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff aufgeschmolzen. Die Rückstände wurden schon bei etwa  $55^\circ\text{C}$  zu einem Öl. Auch durch langsames Abkühlen entstanden keine Kristalle sondern es blieb ein orange-rotes Öl zurück. Es wurde versucht, die Öle aus Ether zu kristallisieren, was beim Terphenyl-Derivat gelang. Es handelte sich bei dem Produkt allerdings um zwei in *para*-Position zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe C-C-gekuppelte Terphenyl-Amine (**14**, Abb. 15).

Die Trimethylsilyl-Gruppen sind abgebaut worden, was in der Anwesenheit von Triflat und bei erhöhten Temperaturen im Hochvakuum nicht außergewöhnlich ist. Ein Proton musste bei der C-C-Knüpfung am aromatischen Rückgrat frei werden. Nicht bekannt ist hingegen, woher das zweite Proton am Amino-Stickstoff stammte. Nach der Aufarbeitung konnte ein gräulich-brauner Rückstand isoliert werden, der weder in *n*-Hexan noch in Dichlormethan löslich war. Mittels eines IR-Spektrums konnte festgestellt werden, dass der Rückstand hauptsächlich aus  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  bestand. Diese Beobachtung zeigte, dass es möglich sein könnte, den C-C-Knüpfungsprozess auch

katalytisch zu gestalten. Dazu sind aber noch weitere Untersuchungen nötig.



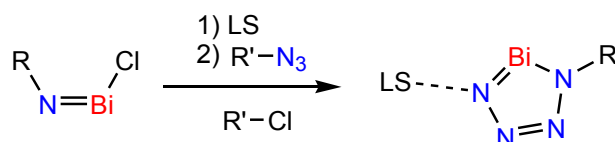
**Abbildung 15.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **14**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 113 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.398(4), N2-C28 1.381(5), C1-N1-H1a 108(3), H1a-N1-H1b 109(4), H1b-N1-C1 115(3), C28-N2-H2a 120(3), H2a-N2-H2b 116(4), H2b-N2-C28 120(4).

Aus dem Ansatz der Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  mit  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  zur Darstellung von **9** konnten aus dem Filtrationsrückstand Kristalle gezüchtet werden. Es handelte sich dabei nach einer Zellbestimmung um das THF-Addukt des Lithiumtriflats. Die Triebkraft zur LiOTf-Eiminierung ist also offensichtlich gegeben aber ein Bismut-haltiges Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Die Beobachtung eines weiteren C-C-Kupplungsproduktes neben  $\text{Mes}^*$  in Anwesenheit einer Bismut-Verbindung verstärkte das Interesse an neuen sterisch-anspruchsvollen Gruppen (s. Kapitel 3.9).

Die Reaktionen führten aber bis jetzt nicht zur Bildung von Iminobismutanen oder Bismadiazonium-Salzen, die als Precusoren für die Synthese von Tetrazabismutolen genutzt werden könnten. Es mussten daher neue Synthesansätze gewählt werden, um das Tetrazabismutol zu synthetisieren.

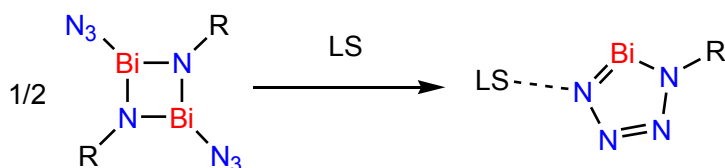
### 3.8 Element-Stickstoff-Vierringe

Für die Synthese von Tetrazabismutolen können theoretisch zwei Ansätze gewählt werden. Der Erste ist die [3+2]-Cycloaddition eines (organischen) Azids an ein Bismadiazonium-Salz oder ein entsprechendes, maskiertes Bismadiazonium-Salz, in Form eines Iminochlorbismutans (Schema 48).



**Schema 48.** Mögliche [3+2]-Cycloaddition zur Bildung von Tetrazabismutolen über ein *in-situ* generiertes oder isolierbares Bismadiazonium-Salz. LS = Lewis-Säure, R = sterisch-anspruchsvolle Gruppe, R' = Abgangsgruppe.

Da die Nutzung der erste Syntheseroute ohne geeignete Bismadiazonium-Salze noch nicht möglich war, musste ein anderer Zugang zum Tetrazabismutol gewählt werden. Der zweite Ansatz wäre die Isomerisierung von Diazido-*cyclo*-dibismadiazan mit Lewis-Säuren (Schema 49). Dieser Syntheseansatz wurde bereits von *Schulz et al.* zur Synthese des Antimon-Derivats erfolgreich angewendet.<sup>[13]</sup>

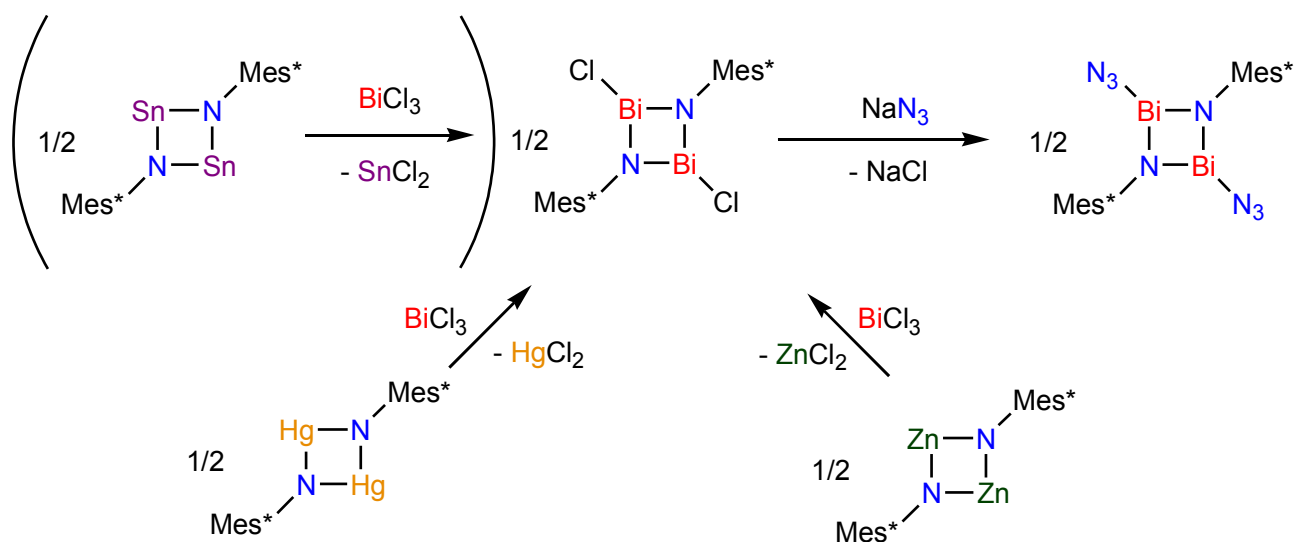


**Schema 49.** Geplante Lewis-Säure-induzierte Isomerisierung eines Diazido-*cyclo*-Dibismadiazan. LS = Lewis-Säure.

Für die sterisch-anspruchsvolle Gruppe Terphenyl wird vermutet, dass eine Isomerisierung, analog zum Antimon-Derivat, mit einer Lewis-Säure nicht stattfindet.<sup>[20]</sup> Als alternative sterisch-anspruchsvolle Gruppe wurde Mes\* verwendet. Für diese Gruppe ist das *cyclo*-Dibismadiazan noch nicht bekannt. Um Diazido-Derivate zu generieren, wurden die Dichlor-Verbindungen z.B. mit Natriumazid umgesetzt.<sup>[13]</sup> Für die Synthese des Dichlor-Derivates gibt es verschiedene Syntheserouten.

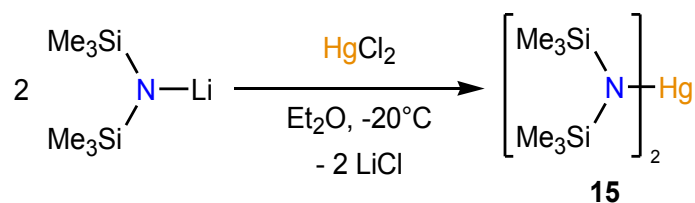
Eine Austauschreaktion des *cyclo*-Distannadiazans mit BiCl<sub>3</sub> wurde verworfen, da die Zinnverbindung mit Mes\* als sterisch-anspruchsvoller Gruppe als nicht sehr stabil bekannt ist.<sup>[20]</sup> Alternativen stellen das *cyclo*-Dimercuradiazan und das *cyclo*-Dizincadiazan dar (Schema 50). Auch diese Verbindungen sind noch nicht bekannt, es ist aber zu vermuten, dass Quecksilber lineare Koordinationen mit den Stickstoff-Zentren eingeht und keine Vierring-Strukturen bildet. Vom Zink

sind viele  $Zn_2N_2$ -Vierring-Systeme bekannt, die sich aus der Dimerisierung von  $RN(H)ZnR'$  bildeten.  $R'$  ist dann häufig ein Ethyl-Rest, da diese Verbindungen aus der Reaktion eines primären Amins mit Diethylzink synthetisiert wurden.<sup>[42]</sup>



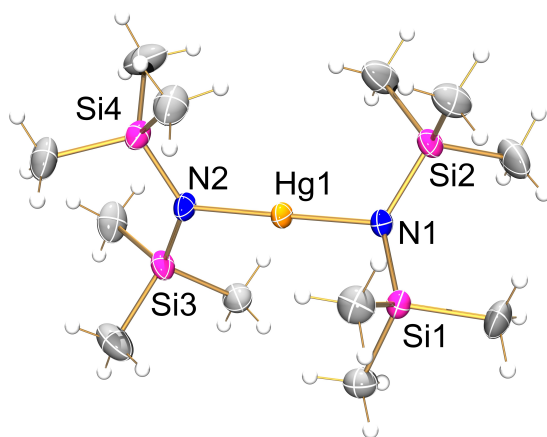
**Schema 50.** Syntheserouten für die Darstellung von Diazido-cyclo-dibismadiazan.

Für die Synthese des  $Hg_2N_2$ -Systems wurde erst das Bis(hexamethydisilylamido)-mercuran (**15**) hergestellt. Dazu wurde eine Synthesevorschrift von *Wannagat et al.* in etwas abgewandelter Form verwendet.<sup>[43]</sup>



**Schema 51.** Synthese von **15** nach *Wannagat et al.*<sup>[43]</sup>

Die Umsetzung von  $HgCl_2$  mit zwei Äquivalenten  $LiN(SiMe_3)_2$  bei  $-20^\circ C$  in  $Et_2O$  lieferte **15** (Schema 51) als gelbliche Flüssigkeit, die im HV durch Überkondensieren gereinigt werden konnte und nach längerer Lagerung bei  $5^\circ C$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisierte.



**Abbildung 16.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **15**. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Hg1-N1 2.019(2), Hg1-N2 2.018(2), N1-Hg1-N2 179.06(7), Hg1-N1-Si1 112.46(9), Si1-N1-Si2 129.6(2), Si2-N1-Hg1 115.7(1), Hg1-N1-Si3 114.9(1), Si3-N1-Si4 128.6(1), Si4-N1-Hg1 116.3(1).

In **15** ist das Quecksilber-Zentrum fast linear koordiniert. Der N1-Hg1-N2-Winkel beträgt im Kristall rund  $179.1^\circ$  (berechnet:  $179.8^\circ$ ). Von *Fjeldberg et al.* wurden Elektronenbeugungs-Experimente in der Gasphase durchgeführt und die Gruppe kam durch Symmetrieüberlegungen zu dem Schluss, dass die N-Hg-N-Einheit ideal-linear sein muss.<sup>[44]</sup>

Nach *Pyykkö* und *Atsumi* beträgt die Summe der Kovalenzradien für eine Stickstoff-Quecksilber-Einfachbindung  $2.04 \text{ \AA}$ .<sup>[30]</sup> Die experimentell bestimmten Bindungslängen sind mit rund  $2.02 \text{ \AA}$  (berechnet:  $2.01 \text{ \AA}$ ) im Bereich der Summe der Kovalenzradien. Der mittels Elektronenbeugung bestimmte Hg-N-Abstand beträgt in der Gasphase  $2.01 \text{ \AA}$ <sup>[44]</sup> und stimmt damit gut mit den N-Hg-Abständen aus der Berechnung und der Einkristallstrukturanalyse überein. Die Bindung zwischen Stickstoff und Quecksilber ist polarisiert und eine NBO-Analyse ergibt, dass die Bindung zu ca. 76% am Stickstoff lokalisiert ist und die an der Bindung beteiligten Atomorbitale am Quecksilber zu etwa 84% s-Charakter besitzen.

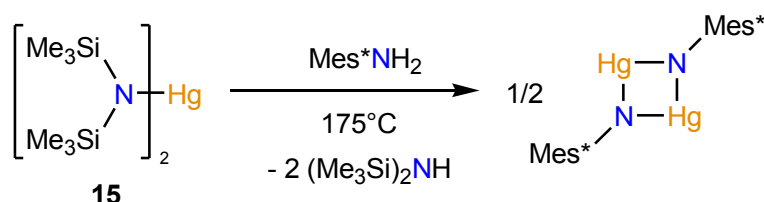
Die Winkelsummen an den Stickstoff-Zentren sind nahe  $360^\circ$ , damit sind die Stickstoff-Zentren trigonal-planar umgeben. Zu diesem Ergebnis kommen auch Berechnungen der Struktur in der Gasphase und auch die Strukturbestimmung mittels Elektronenbeugung. Die einzige größere Abweichung der Festkörper- zur Gasphasenstruktur ist der Diederwinkel Si4-N2-N1-Si2, der im Festkörper mit  $127.5^\circ$  deutlich von  $90^\circ$  in der Gasphase verschieden ist. *Fjeldberg et al.* legten ihren Elektronenbeugungsexperimenten Modelle mit  $90^\circ$  (*staggerd*) und  $180^\circ$  (*in-plane*) zu Grunde, kamen aber zu dem Schluss, dass die staggerd-Konformation bevorzugt sein muss.<sup>[44]</sup> Der Grund für diesen Unterschied könnten Packungseffekten im Kristall sein.

**Tabelle 6:** Ausgesuchte experimentelle (XRD und ED) und berechnete (calc.) Strukturparameter von **15**. Bindungslängen in Å; Winkel in °. Winkelsummen: gerundet.

	<b>15 (XRD)</b>	<b>15 (calc.)</b>	<b>15 (ED)</b> <sup>[44]</sup>
<b>Hg1-N1</b>	2.0188(18)	2.01	2.01(2)
<b>Hg1-N2</b>	2.0175(18)	2.01	2.01(2)*
<b>N1-Hg1-N2</b>	179.06(7)	179.8	180.0*
<b>Hg1-N1-Si1</b>	112.46(9)	116.5	116.0(1.0)
<b>Si1-N1-Si2</b>	129.62(12)	126.0	128.0(2.0)
<b>Si2-N1-Hg1</b>	115.72(11)	117.3	116.0(1.0)
<b>Winkelsumme</b>	357.8	359.8	360.0
<b>Hg1-N2-Si3</b>	114.93(10)	117.1	116.0(1.0)*
<b>Si3-N2-Si4</b>	128.58(11)	125.9	128.0(2.0)*
<b>Si4-N2-Hg1</b>	116.32(10)	117.0	116.0(1.0)*
<b>Winkelsumme</b>	359.8	360.0	360.0*
<b>Si4-N2-N1-Si2</b>	127.478(117)	83.7	90.0*

\* aus Symmetriüberlegungen angenommen

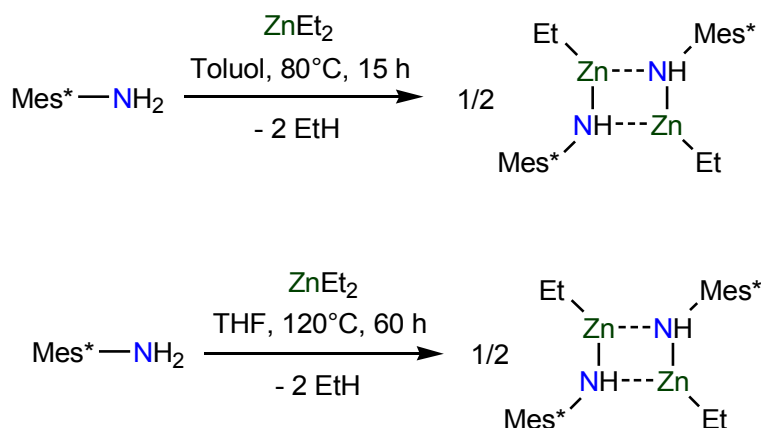
Die Umsetzung mit Mes\*NH<sub>2</sub> in der Schmelze sollte unter Eliminierung von zwei Äquivalenten HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zur Bildung einer Mes\*NHg-Spezies führen (Schema 52).



**Schema 52.** Geplante Synthese von Hg<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Systemen.

Bei Temperaturen von 175°C im HV bildete sich im Reaktionsverlauf elementares Quecksilber, dass durch eine Filtration abgetrennt werden konnte. Aus einer konzentrierten *n*-Hexan-Lösung konnte nur Mes\*NH<sub>2</sub> kristallisiert und über eine Zellbestimmung identifiziert werden. Auch in einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren nur die Resonanzen für Mes\*NH<sub>2</sub> und geringere Mengen von **15** zu beobachten. Es konnte nicht geklärt werden, was mit den Hexamethyldisilylamido-Fragmenten geschehen ist, die nach der Eliminierung von Quecksilber frei geworden waren. Da offensichtlich keine Reaktion zum gewünschten Produkt stattfand, wurde sich anschließend auf die Zink-Derivate konzentriert.

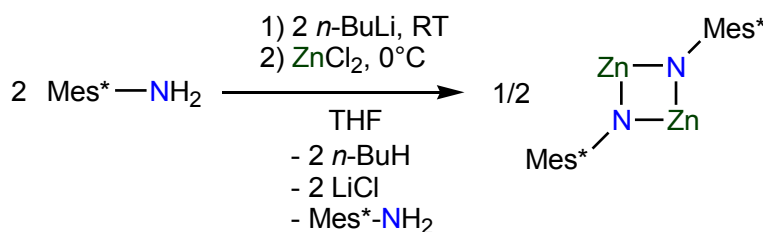
Die Synthese der Zn-haltigen Vierringe sollte durch die Reaktion von Mes\* $\text{NH}_2$  mit Diethylzink realisiert werden. Diese Reaktion war analog der von *Power et al.* durchgeführten Umsetzung von 2,6-Di-*iso*-propyl-anilin mit Diethylzink.<sup>[42]</sup> In einem ersten Ansatz wurde die Reaktion in Toluol bei 80°C durchgeführt. Nach 15 h bei dieser Temperatur konnten als Reaktionsprodukte nur die Ausgangsstoffe festgestellt werden. In einem neuen Versuch wurde als Lösungsmittel THF verwendet, in der Annahme die Koordination über den Sauerstoff ermöglicht Übergangszustände, die die Basizität der Ethyl-Gruppen erhöht. Nach 60 h bei 120°C wurde eine klare, pinkfarbene Lösung erhalten (Schema 53).



**Schema 53.** Geplante Syntheserouten zur Bildung von  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Systemen.

In einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren nach der Reaktion aber auch wieder nur die Resonanzen der Ausgangsstoffe zu beobachten, daneben lag aber noch eine weitere Resonanz im Bereich, der für die chemische Verschiebung von Methylgruppen charakteristisch ist, vor. Es konnte allerdings nicht geklärt werden, aus was für einer Verbindung die neue Resonanz stammte.

Als alternative Syntheseroute wurden zwei Äquivalente Mes\* $\text{NH}_2$  mit *n*-BuLi in das entsprechende Lithium-Salz überführt und anschließend mit einem Äquivalent Zink(II)-chlorid umgesetzt (Schema 54). Die Reaktion wurde bei 0°C in THF durchgeführt. Analog wurde das erste Digermadiazan von *Lappert et al.* synthetisiert.<sup>[45]</sup>



**Schema 54.** Geplante Synthese eines  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Systems.

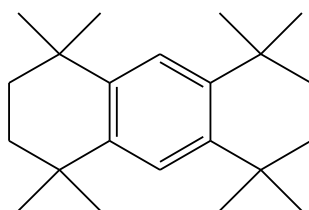
Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und einer Extraktion mit *n*-Hexan, konnten aus dem klaren, pfirsichfarbenen Filtrat farblose Kristallblöcke erhalten werden. Diese waren aber auf Grund von Verzwilligung und geringer Größe für die Einkristallröntgenstrukturanalytik ungeeignet.

In einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des farblosen Feststoffs war im Bereich für Amino-Protonen eine Resonanz mit einem Integral von 1 im Bezug auf ein Integral von 18 im Bereich der Methyl-Protonen und ein Integral von 2 im Bereich der aromatischen Protonen zu beobachten. Das spricht für eine Mes\*-Amid-Spezies. Daneben lag noch Mes\*NH<sub>2</sub> vor. Es ließen sich keine röntgenographisch messbaren Kristalle der entstandenen Verbindung züchten.

### 3.9 Synthese neuer sterisch-anspruchsvoller Gruppen

Es hatte sich gezeigt, dass das sterisch-anspruchsvolle Amin Mes\*N(H)SiMe<sub>3</sub> in einer Reaktion mit *n*-BuLi und folgender Umsetzung mit BiCl<sub>3</sub> zu einem C-C-Kupplungsprodukt führte.<sup>[20]</sup> Daher wurden Experimente durchgeführt, um zu klären, welche sterisch-anspruchsvollen Gruppen ebenfalls zu diesem Verhalten neigen bzw. welche Bedingungen von den sterisch-anspruchsvollen Gruppen erfüllt werden müssen, damit eine C-C-Kupplungsreaktion auftritt. Eine Vermutung war, dass die sich in *ortho*-Position befindlichen *tert*-Butyl-Gruppen verantwortlich für diese Reaktion waren. Dem entsprechend mussten dem Mes\* verwandte Gruppen synthetisiert werden, die auch über *ortho-tert*-Butyl-Gruppen oder ähnliche Substituenten verfügen.

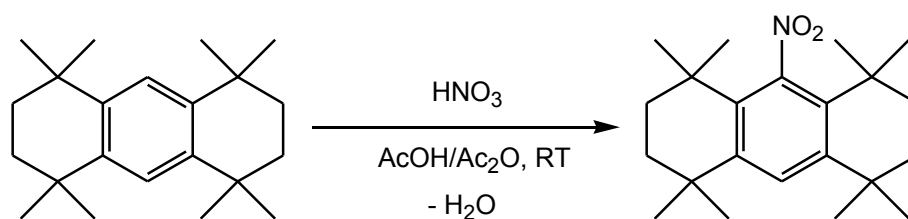
Als Neben- oder Abfallprodukt der Mes\*-Synthese fällt in einigen Ansätzen eine größere Menge eines Octamethyl-octahydro-anthracens (OmaH) an (Schema 55).



**Schema 55.** Strukturformel von 1,1,4,4,5,5,8,8-Octamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-anthracen (OmaH).

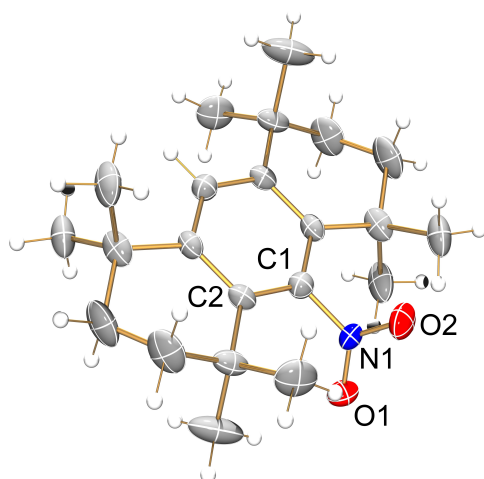
Dieses aus der Isomerisierung, Einführung einer neuen *tert*-Butyl-Gruppe und Ringschluss aus Mes\*H entstehende Produkt kann auftreten, wenn die Reaktionszeit bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol mit *t*-BuCl zu lange gewählt wird.

Diese Verbindung konnte in einem Lösungsmittelgemisch aus wasserfreier Essigsäure und Acetanhydrid mit wasserfreier HNO<sub>3</sub> in das OmaNO<sub>2</sub> überführt werden (Schema 56).



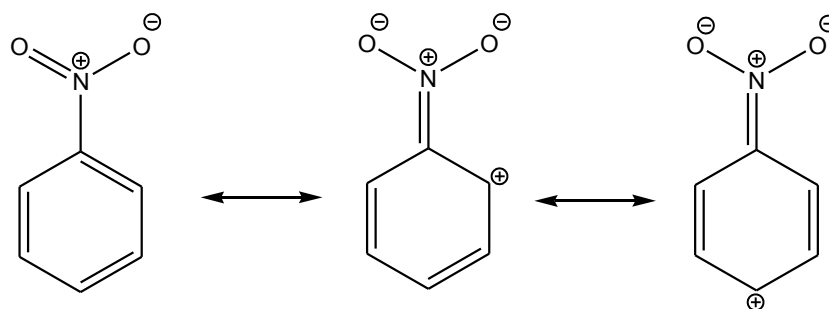
**Schema 56.** Reaktionsgleichung für die Synthese von OmaNO<sub>2</sub> aus OmaH.

Die Nitrierung lief nie vollständig ab. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte immer noch OmaH nachgewiesen werden. Auch die Verwendung mehrerer Äquivalente Salpetersäure und kochen über mehrere Stunden führten nicht zu einem vollständigem Umsatz. Aus *n*-Hexan konnte OmaNO<sub>2</sub> durch Umkristallisation gereinigt werden und die Kristalle eigneten sich auch für die Einkristallröntgenstrukturanalytik. Das OmaH ko-kristallisierte hierbei zusammen mit OmaNO<sub>2</sub>. Die Nitro-Gruppe liegt so gut abgeschirmt in der von den *ortho*-ständigen Gruppen gebildeten Tasche, dass es im Kristall fast keinen Unterschied macht, ob OmaH oder OmaNO<sub>2</sub> auf einem Gitterplatz liegt, weshalb es nicht möglich war beide Verbindungen durch Kristallisation zu trennen.



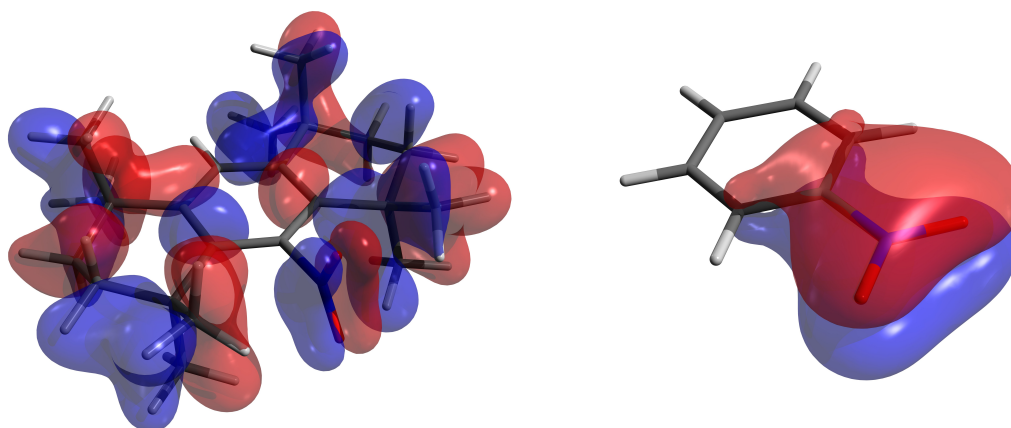
**Abbildung 17.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von OmaNO<sub>2</sub>. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und Diederwinkel (°): N1-O1 1.223(5), N1-O2 1.220(5), N1-C1 1.384(4), O1-N1-O2 124.1(4), O2-N1-C1 116.3(4), C1-N1-O1 119.6(4), N1-C1-C2 116.5(2), O1-N1-C1-C2 73.9(4).

Der große sterische Anspruch der *ortho*-Substituenten zwingt die Nitro-Gruppe aus der Ringebene. Für Aryle mit Nitrofunktion wäre zu erwarten, dass sich das  $\pi$ -System des Aromaten auch noch über die NO<sub>2</sub>-Gruppe erstreckt. Danach sind auch die verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen am Beispiel von Nitrobenzol möglich (Schema 57).



**Schema 57.** Drei mögliche mesomere Grenzstrukturen von Nitrobenzol.

Die Beteiligung von  $\pi$ -Bindungen würde ein vollständig planares System bedeuten. Für Nitrobenzol ist das auch der Fall, was aus der Berechnung der Gasphasenstruktur hervorgeht. Entsprechend einer Mullikan-Populationsanalyse konnte gezeigt werden, dass sich das  $\pi$ -System der Nitrogruppe noch auf den Ring ausdehnt (Abb. 18b).



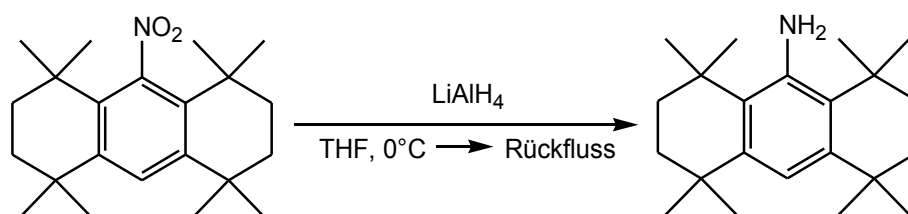
**Abbildung 18.** Darstellung des HOMO-38 von OmaNO<sub>2</sub> (links) und des HOMO-13 von PhNO<sub>2</sub> (rechts).

Im OmaNO<sub>2</sub>-Molekül steht die NO<sub>2</sub>-Gruppe fast senkrecht zum aromatischen Ring. In Abbildung 18a ist zu sehen, dass sich das über die NO<sub>2</sub>-Gruppe delokalisierten  $\pi$ -System nicht auf den Aromaten ausdehnt und der Koeffizient am *ipso*-Kohlenstoff null ist.

Damit ist zu erwarten, dass die C-N-Bindung in Nitrobenzol einen stärker ausgeprägten Doppelbindungscharakter besitzt als die C-N-Bindung in OmaNO<sub>2</sub>. Der höhere Doppelbindungscharakter sollte zu einer kürzere Bindungslänge führen. Der C-N-Abstand in PhNO<sub>2</sub> beträgt nach Trotter 1.486 Å und ist damit länger als erwartet.<sup>[46]</sup> Nach Pyykkö und Atsumi sollte eine C-N-Doppelbindung einem C-N-Abstand von 1.27 Å haben und eine Einfachbindung 1.46 Å.<sup>[30]</sup> Nach eigenen Berechnungen beträgt der C-N-Abstand in der optimierten Gasphasenstruktur von PhNO<sub>2</sub> 1.47 Å. Es ist also in Anbetracht des Bindungsabstandes kein großer Doppelbindungscharakter zu erwarten.

Im OmaNO<sub>2</sub>-Molekül ist der C-N-Abstand mit 1.38 Å (berechnet: 1.47 Å) sogar wesentlich kürzer als in Nitrobenzol. Aber auch für das OmaNO<sub>2</sub> beträgt der berechnete C-N-Abstand in der optimierten Gasphasenstruktur 1.47 Å. In der optimierten Gasphasenstruktur ist die NO<sub>2</sub>-Gruppe fast ideal senkrecht zur Ringebene ausgerichtet (O1-N1-C1-C2 = 91°) während in der Röntgeneinkristallstruktur der O1-N1-C1-C2-Diederwinkel 74° beträgt. Packungseffekte sollten eine eher untergeordnete Rolle spielen, da durch die von den *ortho*-Substituenten gebildete Tasche die NO<sub>2</sub>-Gruppe vor äußeren Einflüssen geschützt sein sollte. Die NO<sub>2</sub>-Gruppe versucht sich im Kristall wieder in die Ringebene zu drehen, soweit es möglich ist.

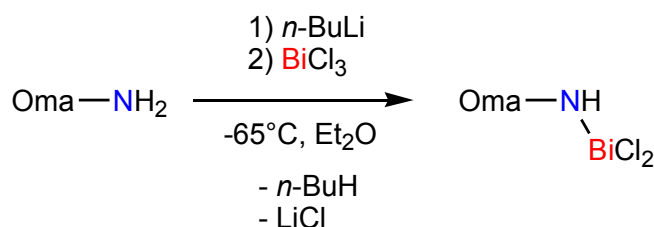
Da OmaH bei der nachfolgenden Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Schema 58) nicht störend sein sollte, wurde mit dem mit OmaH verunreinigten Produkt weitergearbeitet.



**Schema 58.** Reaktionsgleichung für die Synthese von OmaNH<sub>2</sub> aus OmaNO<sub>2</sub>.

Nach der Umsetzung von OmaNO<sub>2</sub> mit LiAlH<sub>4</sub> konnte das gewünschte Produkt OmaNH<sub>2</sub> erhalten werden, aber auch hier war eine Trennung von OmaH nicht durch Kristallisation möglich und das OmaNH<sub>2</sub> lag zusammen mit OmaH vor.

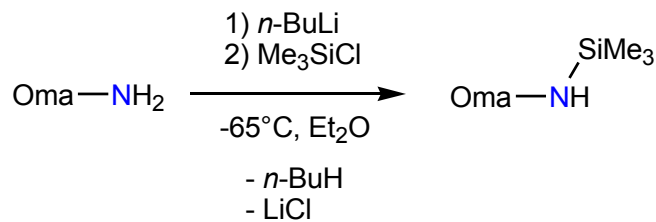
Auch für die Folgereaktionen sollte OmaH kein Problem darstellen, weshalb die Umsetzung mit BiCl<sub>3</sub> bzw. Me<sub>3</sub>SiCl trotzdem durchgeführt wurden. Die Reaktion mit BiCl<sub>3</sub> wurde analog zu den vorhergegangenen Versuchen mit Bismut(III)-chlorid durchgeführt. Erst wurde OmaNH<sub>2</sub> mittels *n*-BuLi in das entsprechende Lithium-Salz überführt und dann zu einer Suspension von BiCl<sub>3</sub> getropft (Schema 59). Es ließ sich bei dieser Reaktion kein Reaktionsprodukt isolieren.



**Schema 59.** Versuchte Synthese von OmaN(H)BiCl<sub>2</sub>.

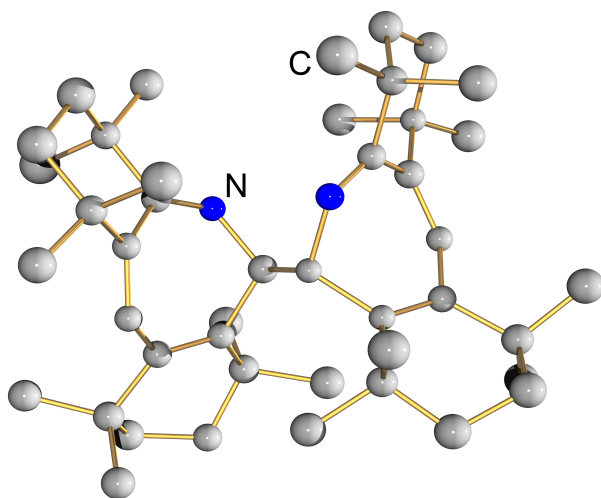
Für weitere Versuche sollte dann die *N*-Trimethylsilyl-Spezies verwendet werden. Die Silylierung der Aminofunktion wurde über den bekannten Syntheseweg versucht. Nach der Lithiierung erfolgte

die Zugabe von Me<sub>3</sub>SiCl (Schema 60).



**Schema 60.** Versuchte Synthese von OmaN(H)SiMe<sub>3</sub>.

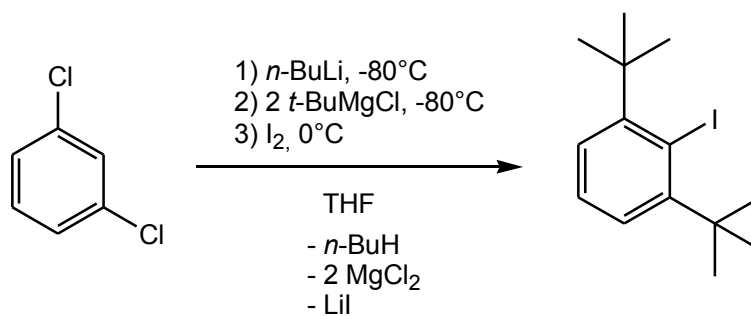
Als Reaktionsprodukt wurde nicht wie erwartet die *N*-Trimethylsilyl-Spezies erhalten, sondern es fand eine Stickstoff-Insertion in den aromatischen Ring, sowie eine C-C-Knüpfungsreaktion zwischen zwei Oma-Gruppen (**16**, Abb. 19) statt.



**Abbildung 19.** Darstellung der Molekülstruktur von **16**. Auf Grund des Datensatzes konnte die Struktur nur isotrop verfeinert werden.

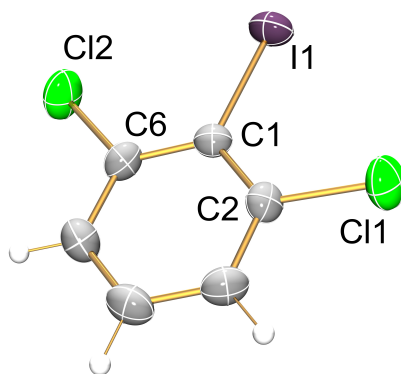
Diese Reaktion machte die Oma-Gruppe für weitere Versuche uninteressant und es wurden alternative Gruppen gesucht. Eine ideale Ausgangsverbindung stellt dabei das 2,6-Di-*tert*-butyl-anilin dar.

Zur Synthese dieser Verbindung oder dem analogen 4-Methyl-2,6-di-*tert*-butyl-anilin wurden mehrere Synthesansätze ausprobiert. So wurde versucht analog der Terphenyl-Synthese,<sup>[28]</sup> statt eines Mesityl-Magnesiumbromids, das *tert*-Butyl-Magnesiumchlorid mit dem lithiierten 1,3-Dichlorbenzol um zusetzen. So sollte im ersten Schritt das 2,6-Di-*tert*-butyl-iodbenzol erhalten werden (Schema 61).



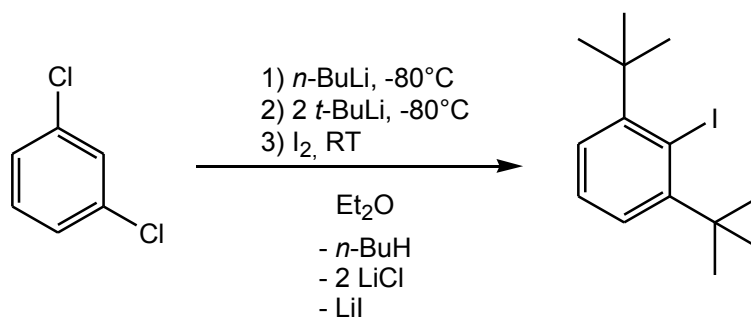
**Schema 61.** Geplante Synthese von 2,6-Di-*tert*-butyl-iodbenzol.

Nach dem Quenchen mit entionisiertem Wasser wurde die Etherphase abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Es blieb ein braunes, hochviskoses Öl zurück, von dem über eine Säulenchromatografie mit *n*-Hexan als Eluent eine saubere Fraktion abgetrennt wurde. Es handelte sich dabei um 2,6-Dichlor-iodbenzol, was über eine Röntgeneinkristallstruktur und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie festgestellt wurde.



**Abbildung 20.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von 2,6-Dichlor-iodbenzol. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel und Diederwinkel (°): I1-C1 2.089(2), Cl1-C2 1.738(3), Cl2-C6 1.736(3), I1-C1-C2 120.9(2), I1-C1-C6 121.4(2), C2-C1-C6 117.6(2), Cl1-C2-C1-I1 0.0(3), Cl2-C6-C1-I1 0.6(3).

Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Synthese nicht zum gewünschten Produkt geführt hatte, könnte sein, dass die Bildung des *tert*-Butyl-Grignards nicht funktioniert hatte. Daher wurde in einem zweiten Ansatz versucht, die Umsetzung mit *t*-BuLi zu erreichen (Schema 62).

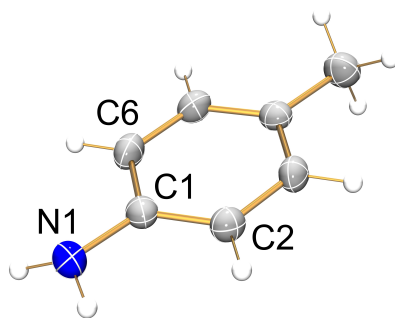


**Schema 62.** Geplante Synthese von 2,6-Di-*tert*-butyl-iodbenzol mit *t*-BuLi.

Auch hier wurde wieder ein braunes, zähflüssiges Öl erhalten, welches sich nicht auftrennen ließ. In einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war eine Vielzahl von Resonanzen zu beobachten, die sich nicht weiter zuordnen ließen.

Es gibt in der Literatur eine Vorschrift von *Stroh et al.* von 1957 in der die Synthese von 2,6-Di-*tert*-butyl-anilin beschrieben wird. Dazu wurde in einem Hochdruckautoklaven Anilin in Anwesenheit eines Friedel-Crafts-Katalysators mit Isobuten bei 290°C und 250 atm umgesetzt.<sup>[47]</sup> Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich diese Reaktion durchzuführen.

Alternativ wurde versucht das 4-Methyl-2,6-di-*tert*-butyl-anilin über eine Friedel-Crafts-Alkylierung zu erhalten. Es wurde bei -80°C zu einer Lösung von Toluidin (4-Methyl-anilin) in Dichlormethan eine äquimolare Menge an Aluminium(III)-chlorid dazu gegeben. Auch nach dem Zutropfen von etwas mehr als zwei Äquivalenten *tert*-Butylchlorid trat bei tiefen Temperaturen keine Reaktion ein. Bei Raumtemperatur konnte mit Hilfe eines pH-Teststreifens die Entwicklung von HCl festgestellt werden. Nachdem keine HCl-Entwicklung mehr zu beobachten war, wurde die Reaktion mit wässriger NaOH-Lösung gequencht und die Phasen separiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Öl zurückbehalten, das nach einer Dünnschichtchromatographie aus zwei Komponenten bestand. Das Öl kristallisierte und konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik als Toluidin identifiziert werden. Die zweite Komponente konnte nicht identifiziert werden.



**Abbildung 21.** ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von Toluidin. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N1-C1 1.404(4), C1-C2 1.401(4), C1-C6 1.391(4), N1-C1-C2 121.0(3), N1-C1-C6 120.9(3), C2-C1-C6 117.9(3).

Es war bis jetzt noch nicht möglich, die 2,6-Di-*tert*-butyl-Derivate zu erhalten. Es wird noch die Methode nach *Stroh et al.* ausprobiert werden, in der sowohl Anilin als auch Toluidin als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Damit sollten dann das 2,6-Di-*tert*-butyl-anilin bzw. 4-Methyl-2,6-di-*tert*-butyl-anilin zugänglich sein.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, Wege für die Synthese niedrig-kordinierter Bismut-Stickstoff-Verbindungen zu finden und diese Verbindungen zu charakterisieren.

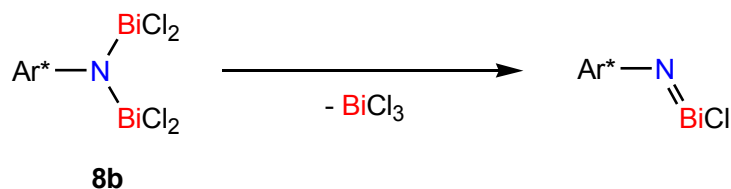
Um die niedrig-kordinierten Verbindungen herzustellen, mussten zuerst geeignete Precusoren mit N-Bi-Einheiten synthetisiert werden. Es zeigte sich, dass die Precusoren-Synthese ein zentrales Problem ist.

Nach den Versuchen zur Mehrfachsubstitution und den Beobachtungen aus den weiteren Ansätzen lässt sich der Schluss ziehen, dass als sterisch-anspruchsvolle Gruppen solche verwendet werden sollten, die einen großen sterischen Anspruch besitzen und zusätzlich in der Lage sind über Phenyl-Substituenten eine  $\eta$ -Koordination mit dem Bi-Zentrum eingehen zu können.

Eine Gruppe die diese Anforderungen erfüllt ist das Terphenyl. Wird das *N*-Trimethylsilyl-terphenyl als sterisch-anspruchsvolle Gruppe genutzt, werden keine Di- oder Triamino-Derivate beobachtet. Leider zeigte diese Gruppe aber nie eine vollständige Reaktion zum Dichlorbismutan, und es wurde immer noch der Ausgangsstoff im Reaktionsprodukt nachgewiesen, der die Folgereaktion mit Gallium(III)-chlorid störte. Es ist daher für die Zukunft geplant einen sauberen und effektiven Zugang zu  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  zu finden. Nicht möglich ist die Synthese über die Zinn-Verbindung

(TerN(SiMe<sub>3</sub>)SnCl; **7**) und anschließende Metathese mit BiCl<sub>3</sub>, da in diesem Fall die SiMe<sub>3</sub>-Gruppe abgebaut wurde.

Eine alternative sterisch-anspruchsvolle Gruppe, die ebenfalls den oben genannten Ansprüchen gerecht wird, ist das Ar\*. Das primäre Amin zeigte zwar unerwartete Reaktionen mit BiCl<sub>3</sub> und BiI<sub>3</sub>, aber betrachtet man Verbindung **8b** wäre auch diese ein geeigneter Precusor. Es ist im Verlauf dieser Arbeit mehrfach gezeigt worden, dass BiCl<sub>3</sub> eine gute Abgangsgruppe ist.

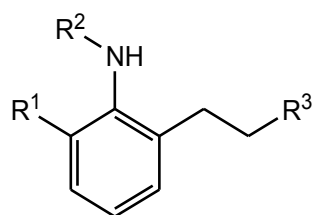


**Schema 63.** Mögliche BiCl<sub>3</sub>-Eliminierung aus **8b**.

Wäre es jetzt möglich **8b** quantitativ und sauber zu gewinnen, könnte diese Verbindung für Folgereaktionen zur BiCl<sub>3</sub>-Eliminierung genutzt werden (Schema 63) und so eventuell ein Iminochlorbismutan erhalten werden.

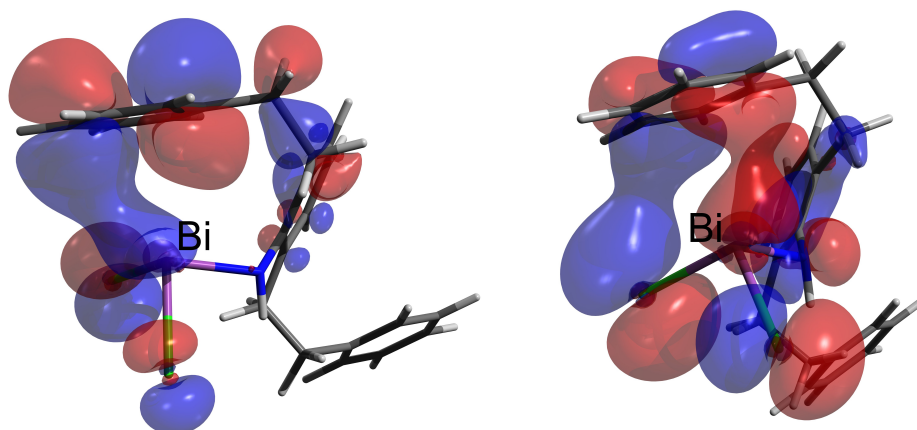
Es gab im Arbeitskreis auch bereits erste vielversprechende Experimente mit dem *N*-Trimethylsilyl-Derivat Ar\*NH(SiMe<sub>3</sub>). Über Ar\*N(SiMe<sub>3</sub>)BiCl<sub>2</sub> sollte auch das entsprechende Aminochlorbismutenium-Kation synthetisierbar sein, welches dann für weitere Reaktionen genutzt werden könnte. Die Ar\*-Gruppe besitzt großes Potential, welches noch weiter untersucht werden muss. Vielleicht ist mit dieser Gruppe sogar die Stabilisierung des Bismadiazonium-Kations möglich und darüber die Synthese des Tetrazabismutols.

Neben dem Ar\* könnten unter der Berücksichtigung der oben genannten Bedingungen auch noch andere sterisch-anspruchsvolle Gruppen in Zukunft eine Rolle spielen. Dazu müsste sich dann noch eingehender mit dem Designe völlig neuer sterisch-anspruchsvoller Gruppen beschäftigt werden. Beispielsweise entstand aus der Betrachtung der Mentschutkin-artigen Wechselwirkung in **6**, **7** und **9b** die Überlegung, Aniline zu synthetisieren, die über eine oder mehrere beweglichere Seitenketten (z.B. mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Spacern) verfügen. Durch den höheren Freiheitsgrad sollte die η-Koordination noch ausgeprägter sein. Verbindungen dieser Art sind in Schema 64 abgebildet.



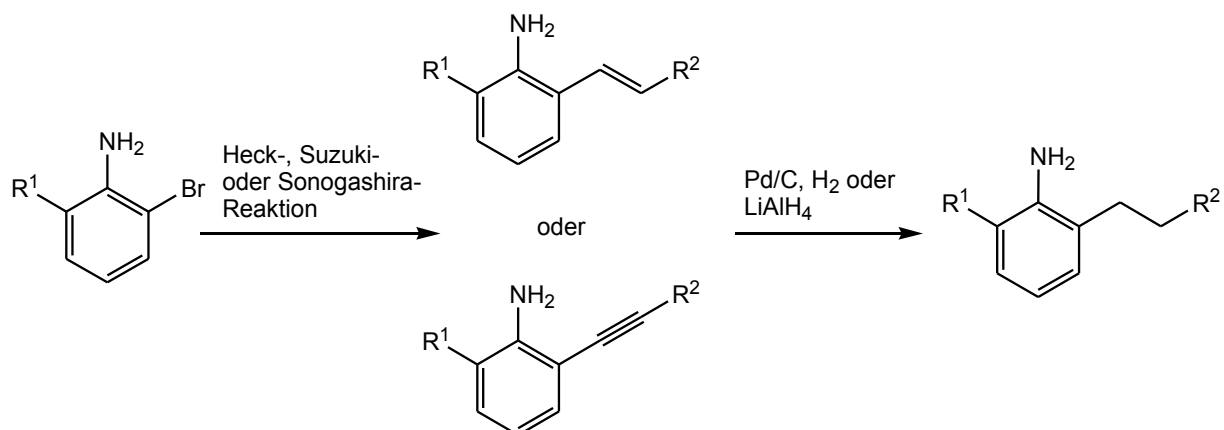
**Schema 64.** Neue sterisch-anspruchsvolle Aniline. R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>2</sup> = H, SiMe<sub>3</sub>; R<sup>3</sup> = Aryl.

Erste Berechnungen der Gasphasenstruktur sagen die gewünschte Anordnung der Aryl-Gruppe R<sup>3</sup> und die Wechselwirkung des aromatischen  $\pi$ -Systems mit dem Bismut-Zentrum voraus (Abb. 22).



**Abbildung 22.** Darstellung von HOMO-4 (links) und HOMO-8 (rechts) einer neuen sterisch-anspruchsvollen Gruppe mit *ortho*-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-Seitengruppen.

Die Synthese solcher Gruppen kann leicht mittels Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen erreicht werden.<sup>[48]</sup> Hierbei sind sowohl die Heck- als auch die Sonogashira- oder Suzuki-Reaktion geeignet, da die C-C-Mehrfachbindungen im zweiten Schritt wieder zu Alkyl-Ketten reduziert werden (Schema 65).



**Schema 65.** Reaktionsschema für die Synthese neuer sterisch-anspruchsvoller Gruppen. R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>2</sup> = Aryl.

Auf Grund der relativ einfachen Synthese und der großen Variabilität der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sollte die Möglichkeit zu Darstellung von Designer-sterisch-anspruchsvollen-Gruppen für eine Vielzahl von Problemstellungen gegeben sein. Solche Systeme könnten helfen das Problem der BiCl<sub>3</sub>-Eliminierung zu lösen und sollten als sterisch-anspruchsvolle Gruppen für zukünftige Experimente in Betracht gezogen werden.

Zur Synthese des Tetrazabismutols wurde alternativ versucht, erst das Diazido-Dibismadiazan zu generieren und diese dann zu isomerisieren. Es gab eine Reihe von Versuchen, über verschiedene Element-Stickstoff-Vierlinge das *cyclo*-Dibismadiazan mit Mes\*-Substituenten am Stickstoff zu erhalten und anschließend eine Metathese mit BiCl<sub>3</sub> durchzuführen. Die Synthese dieser Vierringe mit den Elementen Zink und Quecksilber gestaltete sich problematisch und bis jetzt wurde noch kein solches *cyclo*-E<sub>2</sub>N<sub>2</sub> mit E = Zn oder Hg erhalten.

Interessant wäre auch die Durchführung einer Reaktion analog zu der von Niecke *et al.*, die zum erste Iminochlorphosphan geführt hatte (Schema 66).<sup>[5]</sup>



**Schema 66.** Geplante Synthese des *cyclo*-Dibismadiazans.

Eine ähnliche Reaktion wurde bereits von Burford *et al.* durchgeführt. Dabei wurde BiCl<sub>3</sub> mit drei Äquivalenten Mes\*N(H)Li umgesetzt und es entstand BiR<sub>3</sub> (R = Mes\*N(H)).<sup>[49]</sup>

Im Bezug auf die C-C-Kupplung müssen noch die 2,6-Di-*tert*-butyl-anilin-Derivate mit einem Proton und einer Methyl-Gruppe in *para*-Position synthetisiert werden. Diese Verbindungen sollen dann in die *N*-Trimethylsilyl-Spezies überführt werden und diese dann als Lithium-Salz mit BiCl<sub>3</sub> umgesetzt werden. Es wird ein analoges Verhalten zur Supermesityl-Gruppe erwartet, also eine C-C-Knüpfungsreaktion.

Ebenfalls C-C-gekuppelt wurden zwei Terphenyl-Gruppen in Anwesenheit von Bi(OTf)<sub>3</sub> bei erhöhten Temperaturen. Bismut(III)-triflat konnte nach der Reaktion auch wieder nachgewiesen werden. Es besteht hier also vielleicht die Möglichkeit einer katalytischen C-C-Knüpfung über eine C-H-Aktivierung am Aromaten. Die Reaktionen treten immer an unfunctionalisierten Aryl-C-H-Protonen auf. Es werden weitere Experimente nötig sein, um erstens, die Reaktion katalytisch und in guten Ausbeuten durchzuführen und, zweitens, die Bandbreite der akzeptierten funktionellen Gruppen und Substrate festzustellen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass noch immer nach dem idealen Precursor mit Bi-N-Fragment gesucht wird, der rein und in guten Ausbeuten zugänglich ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die C-C-Knüpfungsreaktion in Anwesenheit eines Bismut-Salzes nicht auf das Mes\* als sterisch-anspruchsvolle Gruppe begrenzt ist, sondern auch mit Terphenyl abläuft und *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*-Position nicht zwingen erforderlich sind.

## 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 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 7).<sup>[50]</sup> Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde analog zu einer Literaturvorschrift<sup>[51]</sup> gereinigt und erst über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , dann über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) und Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) 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 7:** Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
$\text{Me}_3\text{SiCl}$	Merck	destilliert; über $\text{CaH}_2$
$\text{BiCl}_3$	Abcr & Co. KG	
$\text{BiI}_3$	Merck	
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	Acros	
$d_6$ -Benzol	Euriso-top	destilliert, Na
$d_6$ -Aceton	Euriso-top	destilliert, Molsieb
$d_2$ - $\text{CD}_2\text{Cl}_2$	Aldrich/Euriso-top	destilliert; über $\text{P}_4\text{O}_{10}$ oder $\text{CaH}_2$
3,4-Dimethylanilin	Fluka	
<i>p</i> -Toluidin	Altbestand	destilliert
2,6-Dimethylanilin	Acros	destilliert
2,4,6-Trimethylbrombenzol	Abcr & Co. KG	
1,3-Dichlorbenzol	Merck	
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	Aldrich	
$\text{HgCl}_2$	Merck	
Anilin	Altbestand	destilliert, über $\text{K}_2\text{CO}_3$ und $\text{CaO}$
<i>t</i> -Butylchlorid	Abcr & Co. KG	
Trifluormethansulfonsäure	Merck	destilliert
Brombenzol	Merck	

Magnesium (Spähne für Grignard)	Abcr & Co. KG	
AlCl <sub>3</sub>	Merck	
Mes*NH <sub>2</sub>	Altbestand, synthetisiert <sup>[52]</sup>	
Diethylzink	Fluka	
ZnCl <sub>2</sub>	Altbestand	über Cl <sub>2</sub> SO
Essigsäure (wasserfrei)	VWR	
Essigsäureanhydrid	VWR	
Salpetersäure (wasserfreie)	Fluka	
<i>t</i> -Butyllithium (1.7 M in Pentan)	Aldrich	
OmaH	Altbestand	
GaCl <sub>3</sub>	Aldrich	sublimiert
SnCl <sub>2</sub>	Altbestand	sublimiert
I <sub>2</sub>	Altbestand	
Ar*NH <sub>2</sub>	synthetisiert <sup>[34]</sup>	
1,3,5-Tri- <i>iso</i> -propylbenzol	Fluka	
LiAlH <sub>4</sub>	Abcr & Co. KG	
MgSO <sub>4</sub>	Grüssing GmbH	
konz. Salzsäure	VWR	
NaOH (Plätzchen)	VWR	
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	VWR	
<i>para</i> -Tosylazid	synthetisiert <sup>[53]</sup>	
DMAP	Aldrich	
NH <sub>4</sub> Cl	VWR	

## 5.2 Analysenmethoden

### *Einkristallstrukturanalyse*

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in 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 $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)<sup>[54]</sup> gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)<sup>[55]</sup> verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).<sup>[56]</sup> Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

### *NMR-Spektroskopie*

**NMR:** <sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H-, und <sup>29</sup>Si-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. <sup>13</sup>C-NMR: d<sub>6</sub>-DMSO: 39.5 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 54.0 ppm; <sup>1</sup>H-NMR: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 5.32 ppm, d<sub>6</sub>-DMSO: 2.5 ppm.

### *IR-Spektroskopie*

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

### *Raman-Spektroskopie*

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1  $\mu\text{m}$ ) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

### *Elementaranalyse*

Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest.

### *Schmelzpunkte/DSC*

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20°C/min (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5°C/min) wurde verwendet.

### 5.3 Details zu den quantenmechanischen Rechnungen

Zusätzlich zu den Synthesen wurden Berechnungen zu den synthetisierten Verbindungen oder Zielmolekülen angestellt. Dabei betrachtet wurde die optimierte Struktur in der Gasphase und diese mit der Festkörperstruktur, die mit der Einkristallröntgenstrukturanalytik bestimmt wurde, verglichen. Zusätzlich wurden Natural-Bond-Orbital-Populationsanalysen (NBO-Analysen) durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Bindungssituation im Molekül ziehen zu können.

Alle Berechnungen wurden mit der Software Gaussian 09 durchgeführt und für die NBO-Analysen das Softwarepaket Gaussian NBO Version 3.1 verwendet.<sup>[57]</sup> Die Strukturoptimierungen erfolgten auf Grundlage der Röntgenkristallstrukturen. Alle Berechnungen erfolgten nach der DFT-Methode auf pbe1pbe-Niveau. Dabei wurde für H, C, N, O, Si und Cl ein cc-pVDZ Basissatz verwendet, für Sn ein ECP28MDF-Pseudopotential,<sup>[58]</sup> für Hg ein ECP60MDF-Pseudopotential<sup>[59]</sup> und für Bi ein ECP60MDF-Pseudopotential<sup>[58]</sup> verwendet. Für Sn,<sup>[60]</sup> Hg<sup>[59, 61]</sup> und Bi<sup>[60]</sup> wurden spezifische cc-pVDZ-PP-Basissätze verwendet. Nach jeder Strukturoptimierung wurde eine Frequenzrechnung durchgeführt, um sicher zugehen, dass es sich bei der optimierten Struktur um ein Minimum auf der Energie-Hyperfläche handelte.

### 5.4 Abschätzung der Gitterenergie von Bismut(III)-chlorid nach *Kapustinskii*

Die Abschätzung der Gitterenergie erfolgte auf Grundlage der Kapustinskii-Gleichung:<sup>[29]</sup>

$$(1) \quad U_g = 1202.5 \cdot \left( \frac{v \cdot z_k \cdot z_a}{r_k + r_a} \right) \cdot \left( 1 - \frac{0.345}{r_k + r_a} \right)$$

mit:  $v$  = Anzahl der Teilchen pro Formeleinheit

$z_k$  = Ladung des Kations

$z_a$  = Ladung des Anions

$r_k$  = Ionenradius des Kations

$r_a$  = Ionenradius des Anions

Für  $\text{BiCl}_3$ :  $v = 4$

$$z_k = +3$$

$$z_a = -1$$

$$r_k = 1.03 \text{ \AA}$$

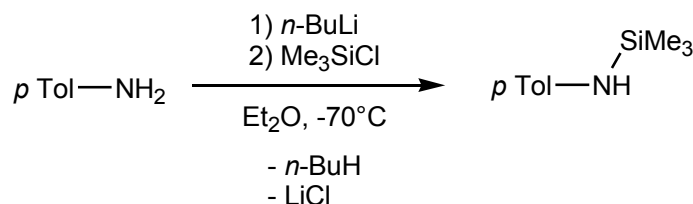
$$r_a = 1.81 \text{ \AA}$$

Die Ionenradien beziehen sich auf die Koordinationszahl 6.<sup>[32]</sup> Der Fehler, der durch die realen Koordinationszahlen in  $\text{BiCl}_3$  auftritt, wird als vernachlässigbar klein für die Abschätzung der Gitterenergie angesehen.

$$(2) \quad U_g = 1202.5 \cdot \left( \frac{4 \cdot 3 \cdot (-)1}{2.81} \right) \cdot \left( 1 - \frac{0.345}{2.81} \right) \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \approx \underline{\underline{-4505 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]}}$$

## 5.5 Darstellung der Verbindungen

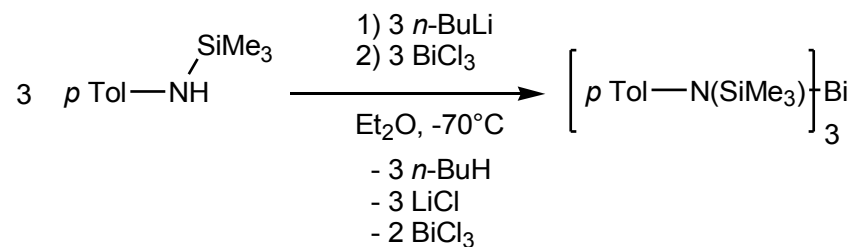
### 5.3.1 Darstellung von *p*TolN(H)SiMe<sub>3</sub>



Zu einer gerührten Lösung von 1.072 g (10 mmol) Toluidin werden bei  $-75^\circ\text{C}$  4 ml (10.0 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird über eine halbe Stunde gerührt und bei unter  $-40^\circ\text{C}$  gehalten. Dann werden bei  $-70^\circ\text{C}$  1.086 g (10.0 mmol) einer Trimethylsilylchlorid-Lösung in 5 ml Diethylether zum lithiierten Toluidin getropft. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt und der Rückstand mit 15 ml *n*-Hexan extrahiert, sowie filtriert. Das *n*-Hexan wird im HV entfernt und die leicht gelbliche Flüssigkeit im dynamischen Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei  $50^\circ\text{C}$  überkondensiert. Man erhält 1.210 g (6.74 mmol, 67.4%) *N*-Trimethylsilyl-toluidin als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 0.24 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)), 3.38 (broad, 1 H, NH), 6.54 - 6.57 (Arom., <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.9 Hz, 2 H, arom. CH), 6.91 - 6.94 (Arom., <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.7 Hz, 2 H, arom. CH). **<sup>13</sup>C-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 0.3 (s, <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>29</sup>Si) = 114 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>), 116.5 (s, arom. C), 127.0 (s, arom. C), 130.2 (s, arom. C), 145.5 (s, arom. C). **IR** (ATR-Messung, 8 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3383 (w), 3031 (w), 3010 (w), 2956 (w), 2918 (w), 2864 (w), 1613 (m), 1582 (w), 1512 (s), 1440 (w), 1366 (m), 1331 (w), 1283 (s), 1263 (m), 1250 (s), 1182 (w), 1121 (w), 1111 (w), 1041 (w), 899 (s), 835 (s), 808 (s), 767 (m), 750 (m), 686 (m), 641 (m), 609 (w). **Raman** (Laser: 473 nm, Akkumulationszeit: 8 s, 6 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3404 (2), 3383 (2), 3053 (4), 3028 (3), 3008 (3), 2954 (5), 2896 (10), 2730 (1), 1610 (7), 1510 (2), 1438 (2), 1407 (2), 1374 (3), 1282 (4), 1259 (2), 1210 (4), 1177 (4), 1009 (1), 898 (1), 847 (3), 789 (5), 763 (2), 695 (2), 681 (1), 636 (3), 603 (5), 375 (2), 334 (2), 310 (2).

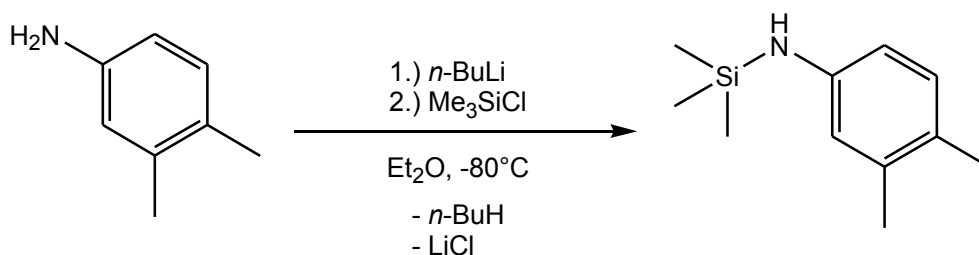
### 5.3.2 Darstellung von $[p\text{TolN}(\text{SiMe}_3)]_3\text{Bi}$ (**1b**)



Es werden 0.179 g (1.00 mmol) *N*-Trimethylsilyl-toluidin in 10 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und bei –70°C unter Rühren mit 0.4 ml (c = 2.5 mol/l, 1.00 mmol) *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan umgesetzt. Nachdem die Lösung unter Rühren über 1 h auf Raumtemperatur gebracht wird, wird sie zu einer auf –70°C gekühlten Suspension von 0.315 g (1.00 mmol) BiCl<sub>3</sub> in 15 ml THF zugetropft. Die Suspension wird über eine Stunde unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und dann die Lösungsmittel im HV entfernt. Nachdem der Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert wurde, wird das Filtrat konzentriert und über Nacht bei 5°C gelagert. Man erhält durch fraktionierte Kristallisation bei 5°C 0.03 g (0.04 mmol, 4.4%) [(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N{Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>Bi (**1b**) als fahlgelbe Kristallplättchen.

**Schmp.:** 116°C. **Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 10.8187(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.5604(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.6935(15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.585(4)^\circ$ ,  $V = 3547.8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.393 \text{ g cm}^{-3}$ . **EA % ber. (gef.):** C 48.43 (47.14), H 6.50 (6.56), N 5.65 (5.48). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 0.03 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)), 5.75 - 6.87 (arom, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 2.3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.8 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)), 128.5 (s, Arom. C), 132.8 (s, Arom. C), 133.1 (s, Arom. C), 145.9 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3015$  (w), 2953 (w), 2917 (w), 2894 (w), 2862 (w), 1614 (w), 1568 (w), 1514 (m), 1498 (m), 1444 (w), 1416 (w), 1367 (w), 1288 (m), 1258 (m), 1244 (m), 1220 (s), 1182 (w), 1170 (m), 1121 (w), 1103 (w), 1040 (w), 1017 (w), 961 (w), 940 (m), 920 (m), 902 (s), 835 (s), 821 (s), 768 (m), 744 (m), 701 (m), 677 (m), 642 (m), 619 (m), 538 (m). **Raman** (Laser: 784 nm, Akkumulationszeit: 50 s, 4 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2956$  (1), 2942 (1), 2920 (1), 2896 (1), 1604 (3), 1498 (2), 1403 (1), 1375 (2), 1297 (1), 1260 (1), 1227 (8), 1219 (10), 1208 (4), 1169 (5), 920 (1), 902 (1), 849 (1), 839 (1), 822 (1), 788 (1), 772 (7), 744 (1), 723 (3), 701 (3), 680 (2), 641 (2), 620 (4), 537 (8), 502 (3), 446 (1), 416 (1), 348 (4), 331 (2), 289 (9), 260 (2), 246 (2), 210 (6).

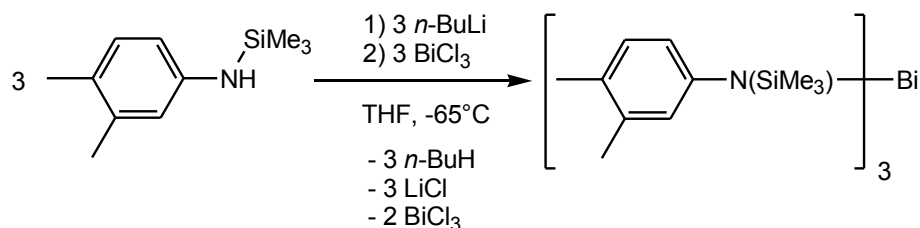
### 5.3.3 Darstellung von 3,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(H)SiMe<sub>3</sub>



1.176 g (9.70 mmol) 3,4-Dimethylanilin werden in 15 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -80°C gekühlt. Es werden langsam 3.9 ml (c = 2.5 mol/l, n = 9.70 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan zur gerührten, klaren Lösung zugetropft und die entstandene Suspension wird 15 min in der Kälte gerührt. Bei -80°C werden unter Rühren zur Suspension 1.054 g (9.70 mmol) Trimethylsilylchlorid in 10 ml Et<sub>2</sub>O zugetropft. Die Lösung wird über 1 h auf Raumtemperatur gebracht, anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt und der Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Dann wird das Lösungsmittel im HV entfernt und die verbliebene Flüssigkeit bei 10<sup>-3</sup> mbar und 60°C überkondensiert. Man erhält 1.268 g (6.56 mmol, 67.6%) 3,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(H)SiMe<sub>3</sub> als farblose Flüssigkeit.

**<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 0.24 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.15 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.32 (broad, 1H, NH), 6.37 – 6.86 (m, 3 H, arom. CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 0.4 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.9 (s, CH<sub>3</sub>), 20.3 (s, CH<sub>3</sub>), 113.9 (s, Arom. C), 118.3 (s, Arom. C), 125.9 (s, Arom. C), 130.7 (s, Arom. C), 137.8 (s, Arom. C), 145.9 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3407 (w), 3380 (w), 3009 (w), 2955 (w), 2919 (w), 2897 (w), 2858 (w), 1615 (m), 1581 (w), 1503 (m), 1468 (m), 1437 (m), 1375 (w), 1353 (m), 1303 (s), 1276 (m), 1263 (m), 1249 (s), 1215 (m), 1168 (m), 1118 (m), 1010 (m), 956 (m), 870 (s), 835 (s), 803 (s), 768 (m), 749 (m), 702 (m), 686 (m), 617 (m), 578 (w), 564 (w). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 4 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2869 (10), 2836 (8), 2710 (2), 1445 (2), 1437 (2), 1425 (3), 1402 (2), 1354 (1), 1279 (4), 1154 (1), 1112 (2), 1046 (2).

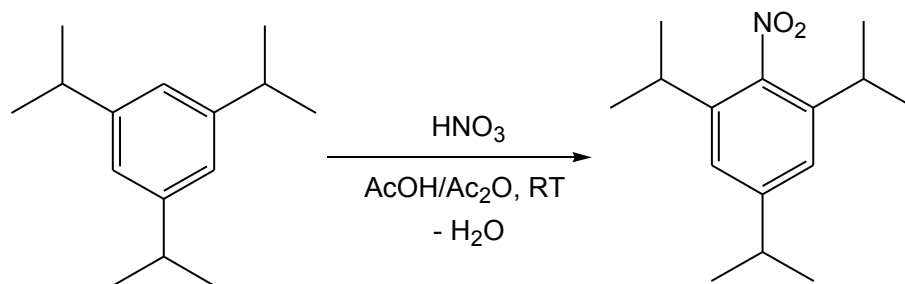
### 5.3.4 Darstellung von $[3,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)]_3\text{Bi}$ (**2b**)



Es werden 0.193 g (1.00 mmol) *N*-Trimethylsilyl-3,4-dimethylanilin in 10 ml THF gelöst, gerührt und auf  $-65^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser Lösung werden dann 0.4 ml ( $c = 2.5 \text{ mol/l}$ ,  $n = 1.00 \text{ mmol}$ ) einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan langsam zugetropft. Die klare, orange Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht. Es werden 0.315 g (1.00 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in 5 ml THF suspendiert und auf  $-65^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wird die THF-Lösung des lithiierten Amins zur  $\text{BiCl}_3$ -Suspension getropft. Die Reaktionslösung wird im Kältebad 1 h gerührt, auf Raumtemperatur gebracht und noch für 2 h weiter gerührt. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt und mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Man erhält durch fraktionierte Kristallisation bei  $5^\circ\text{C}$  0.201 g (0.26 mmol, 25.6%)  $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{Si}\{\text{CH}_3\}_3)]_3\text{Bi}$  (**2b**) als farblose Kristallblöcke.

**Schmp.:**  $144^\circ\text{C}$ . **Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.1196(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.8846(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.8099(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.798(2)^\circ$ ,  $V = 3738.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.396 \text{ g cm}^{-3}$ . **EA % ber. (gef.):** C 45.51 (47.64), H 6.32 (6.14), N 4.82 (4.98).  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 0.03 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.92 (s, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ), 2.30 (s, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ), 5.26 - 6.86 (arom, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 2.3 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 19.1 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 20.0 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ), 128.8 (s, Arom. C), 130.4 (s, Arom. C), 131.7 (s, Arom. C), 134.4 (s, Arom. C), 135.6 (s, Arom. C), 146.1 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3062$  (w), 3045 (w), 3012 (w), 2942 (w), 2918 (w), 2888 (w), 2861 (w), 2724 (w), 1600 (w), 1563 (w), 1488 (m), 1448 (w), 1415 (w), 1397 (w), 1381 (w), 1354 (w), 1305 (w), 1282 (w), 1258 (m), 1242 (m), 1202 (m), 1157 (w), 1117 (w), 1009 (w), 994 (w), 958 (m), 936 (w), 905 (m), 879 (w), 857 (s), 826 (s), 798 (m), 772 (m), 745 (m), 702 (m), 678 (m), 622 (w), 582 (w), 564 (s). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 15 s, 4 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3046$  (2), 3013 (1), 2951 (2), 2942 (2), 2918 (3), 2894 (3), 1599 (5), 1564 (2), 1493 (1), 1447 (1), 1399 (1), 1379 (2), 1368 (1), 1281 (2), 1250 (10), 1201 (2), 1157 (4), 1116 (3), 959 (1), 934 (1), 915 (1), 905 (1), 834 (1), 828 (1), 776 (4), 745 (7), 722 (2), 702 (3), 679 (2), 623 (2), 583 (3), 564 (2), 519 (5), 480 (2), 447 (1), 359 (2), 351 (3), 291 (4), 258 (2), 243 (2).

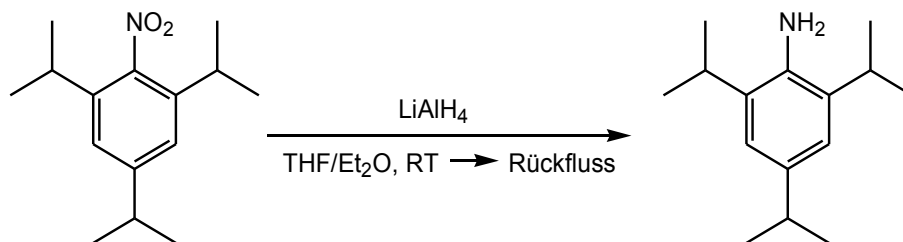
### 5.3.5 Darstellung von TripNO<sub>2</sub>



Es werden 42.8 g (209 mmol) frisch destilliertes 1,3,5-Tri-*iso*-propylbenzol mit 150 ml Ac<sub>2</sub>O und 200 ml Eisessig gerührt und mit einem Wasserbad gekühlt. Anschließend werden langsam 13.1 ml (314 mmol) rauchende Salpetersäure zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe der HNO<sub>3</sub> wird die Lösung noch 2 h mit Wasserbadkühlung gerührt und dann auf 1 l dest. H<sub>2</sub>O gegossen. Der entstehende gelbe Feststoff wird abfiltriert, eineinhalb Stunden im Hochvakuum getrocknet und anschließend aus 45 ml MeOH umkristallisiert. Nach 12 h bei 5°C werden die schwach gelben Kristalle abfiltriert und noch 1 h im HV getrocknet. Ausbeute: 37.3 g (150 mmol 71.6%).

**Schmp.:** 74°C. **Elementaranalyse** gefunden (berechnet) in %: C 72.182 (72.25), H 9.186 (9.30), N 5.860 (5.62). **<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 1.25 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.9 Hz, 12 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.0 Hz, 6 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.80 (sept, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.9 Hz, 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (sept, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.0 Hz, 1 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.10 (s, 2 H, Arom. **H**). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (298.3 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 24.4 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.4 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.2 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.0 (s, Arom. **CH**), 139.7 (s, *o*-C[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 149.7 (s, C(NO<sub>2</sub>)), 152.1 (s, *p*-C[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1597 (m), 1520 (s), 1463 (s), 1435 (m), 1375 (s), 1364 (s), 1320 (m), 1297 (w), 1274 (w), 1245 (w), 1192 (w), 1173 (w), 1148 (w), 1104 (m), 1082 (w), 1071 (m), 1055 (w), 949 (w), 940 (w), 921 (w), 876 (s), 857 (m), 827 (w), 818 (m), 772 (m), 750 (w), 715 (w), 655 (m), 623 (m), 563 (w). **Raman** (Laser: 632 nm, Akkumulationszeit: 15 s, 5 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3199 (1), 3073 (2), 3062 (2), 3024 (2), 2971 (10), 2939 (8), 2915 (9), 2873 (8), 2763 (1), 2719 (2), 1601 (5), 1524 (2), 1468 (3), 1449 (3), 1379 (7), 1343 (2), 1301 (3), 1276 (4), 1249 (1), 1195 (1), 1150 (1), 1109 (3), 1076 (2), 1058 (7), 1004 (1), 961 (2), 942 (2), 888 (7), 861 (6), 830 (1), 821 (1), 658 (1), 628 (2), 602 (1), 565 (1), 498 (2), 479 (1), 443 (3), 387 (3), 368 (1), 321 (1), 273 (8).

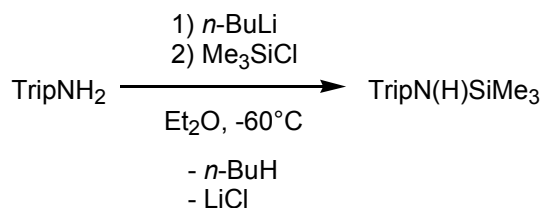
### 5.3.6 Darstellung von TripNH<sub>2</sub>



6.86 g (181 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden in 250 ml THF suspendiert und gerührt. Es werden 15 g (60 mmol) 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-nitrobenzol in 90 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und langsam zur Suspension getropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Suspension für 2 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird anschließend auf 0°C gekühlt und es werden langsam 100 ml 4 M NaOH-Lösung zugetropft. Das entstehende Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird abfiltriert und mit *n*-Hexan nachgewaschen. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase über Nacht mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das MgSO<sub>4</sub> wird abfiltriert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zum zurückbleibendem, roten Öl wird konz. HCl zugetropft, bis sich kein neuer Feststoff mehr bildet. Der orange Feststoff wird abfiltriert und mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Aus den Waschlösungen werden weitere Feststofffraktionen gewonnen und anschließend in einem Rundkolben in 150 ml *n*-Pentan suspendiert und gerührt. Nach der Zugabe von 100 ml 4 M NaOH-Lösung löst sich der Feststoff nach ca. 1 h. Die Phasen werden über einen Scheidetrichter getrennt und die organische Phase über Nacht bei 5°C mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das MgSO<sub>4</sub> wird abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Es bleibt ein oranges Öl zurück, das bei 10<sup>-3</sup> mbar destilliert wird (47-55°C). Man erhält 5.55 g (25.3 mmol, 42.0%) 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-anilin als schwach gelbliches bis farbloses Öl.

**Sdp.:** 49-52°C. **Elementaranalyse** gefunden (berechnet) in %: C 80.297 (82.13), H 10.884 (11.49), N 7.302 (6.39). **<sup>1</sup>H-NMR** (298.6 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 1.22 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.9 Hz, 6 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.8 Hz, 12 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.81 (sep, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.9 Hz, 1 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.93 (sep, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 6.8 Hz, 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.62 (broad, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.88 (s, 2 H, Arom. CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 23.1 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.0 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.8 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.7 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 121.4 (s, Arom. CH), 133.2 (s, *o*-C[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]), 139.1 (s, C(NH<sub>2</sub>)), 139.4 (s, *p*-C[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3471 (w), 3389 (w), 2956 (s), 2927 (m), 2867 (m), 1759 (w), 1622 (m), 1600 (m), 1471 (s), 1460 (s), 1442 (s), 1381 (m), 1361 (m), 1322 (m), 1302 (m), 1282 (m), 1252 (m), 1228 (w), 1182 (m), 1122 (w), 1098 (w), 1067 (w), 1053 (w), 943 (w), 924 (w), 874 (s), 764 (m), 639 (m), 608 (m), 572 (m), 537 (m).

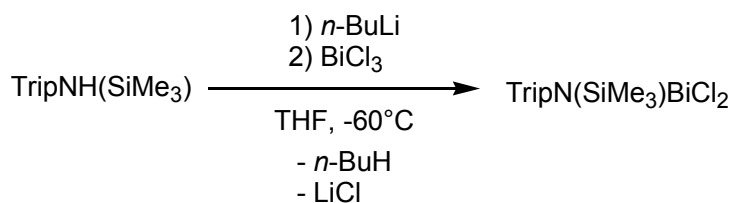
### 5.3.7 Darstellung von TripN(H)SiMe<sub>3</sub>



Es werden 1.097 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri-*iso*-propyl-anilin in 15 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -60°C gekühlt. Dann werden 2.04 ml (c = 2.5 mol/l, 5.10 mol) *n*-BuLi unter rühren zugetropft. Nach 40 min rühren wird in der Kälte eine Lösung von 0.543 g (5.00 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 5 ml Et<sub>2</sub>O zugetropft und die Suspension noch 2.5 h gerührt. Nach langsamem Erwärmen wird die Suspension getrocknet, mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und die orange Lösung in einen Kugelrohrkolben filtriert. Nach dem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das dunkelorange Öl bei 10<sup>-3</sup> mbar und 50°C Kugelrohr-destilliert. Durch fraktionierte Kristallisation aus dem Destillat werden 0.671 g (2.30 mmol, 46.0%) Produkt als farblose Kristalle erhalten.

**Schmp.:** 52°C. **Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.5209(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3140(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3055(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.088(3)^\circ$ ,  $V = 1887.63(17) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.026 \text{ g cm}^{-3}$ . **EA % ber. (gef.):** C 74.15 (74.351), H 11.41 (11.292), N 4.80 (4.930). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 0.11 (s,  $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6.46 \text{ Hz}$ , 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 12 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.21 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.17 (broad, 1 H, NH), 2.82 (sep,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.39 (sep,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.90 (s, 2 H, Arom. CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (300.0, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 1.0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.0 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.7 (s, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 34.5 (s, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 121.3 (s, Arom. C), 137.8 (s, Arom. C), 143.9 (s, Arom. C), 144.7 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3379$  (w), 2955 (s), 2925 (m), 2865 (w), 1466 (m), 1455 (m), 1403 (w), 1380 (w), 1360 (w), 1333 (m), 1310 (m), 1277 (m), 1261 (m), 1248 (s), 1214 (w), 1178 (m), 1117 (w), 1104 (w), 1067 (w), 1053 (w), 939 (w), 900 (s), 878 (m), 832 (s), 751 (m), 695 (m), 686 (m), 669 (w), 644 (m), 611 (w). **Raman** (Laser: 785 nm, Akkumulationszeit: 60 s, 4 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3020$  (1), 2962 (4), 2935 (3), 2903 (5), 2868 (3), 2754 (1), 2711 (1), 1606 (3), 1577 (1), 1465 (3), 1443 (2), 1409 (1), 1382 (1), 1346 (1), 1334 (1), 1312 (2), 1278 (7), 1250 (1), 1216 (1), 1180 (1), 1156 (1), 1119 (1), 1108 (3), 1096 (1), 1069 (1), 1056 (3), 955 (3), 946 (3), 923 (1), 901 (2), 882 (5), 855 (1), 814 (1), 754 (1), 687 (2), 646 (1), 610 (10), 589 (2), 543 (2), 472 (1), 444 (3), 416 (2), 332 (1), 269 (5), 243 (2).

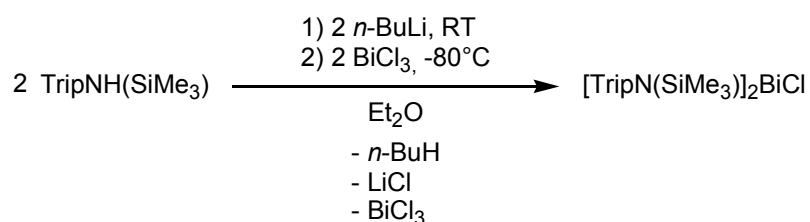
### 5.3.8 Darstellung von $\text{TripN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (**3a**)



Es werden 0.437 mg (1.50 mmol)  $\text{TripN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in 15 ml THF gelöst und bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.6 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 1.50 mmol) langsam zugetropft. Die leicht gelbliche Lösung wird über 2 h rührend auf Raumtemperatur gebracht und zu einer Suspension von 0.473 g (1.50 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in 10 ml THF bei  $-60^\circ\text{C}$  zugetropft. Die hellgelbe Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht und für 8 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit 15 ml Benzol extrahiert und filtriert. Nach dem Konzentrieren wird das Filtrat im Dunkeln gelagert. Die entstandenen, gelben Kristallnadeln werden mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen. Aus Benzol werden einige Kristalle  $\text{TripN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  zusammen mit  $\text{TripN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  und **3b** als gelber Feststoff erhalten.

**Kristalldaten:** triklin, *P*-1,  $a = 10.1484(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.3428(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.9799(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.412(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.011(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75.179(2)^\circ$ ,  $V = 2511.7(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.612 \text{ g cm}^{-3}$ .

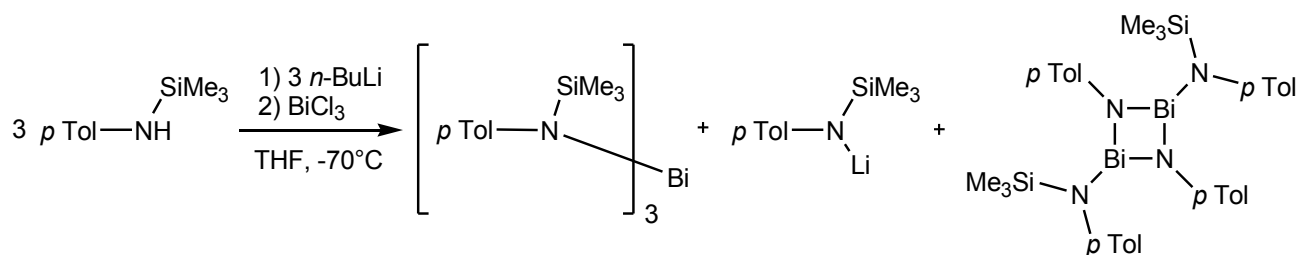
### 5.3.9 Darstellung von $[\text{TripN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{BiCl}$ (**3b**)



Es werden 0.292 g (1.00 mmol)  $\text{TripN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren 0.4 ml *n*-BuLi (2.5 M, 1.00 mmol) langsam zugetropft. Nach 1.5 h rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung zu einer Suspension von 0.315 g (1.00 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  zugetropft. Die Suspension wird auf Raumtemperatur gebracht, für 2.5 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird getrocknet, der zurückbleibende Feststoff in 5 ml Benzol gelöst, für eine Woche im Dunkeln gelagert und anschließend konzentriert. Aus Benzol werden 0.08 g (0.09 mmol, 9.4%)  $[\text{TripN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{BiCl}$  als orange Kristalle erhalten.

**Kristalldaten:** triklin, *P*-1,  $a = 9.8401(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.5699(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.1692(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.760(4)^\circ$ ,  $\beta = 101.072(4)^\circ$ ,  $\gamma = 109.648(4)^\circ$ ,  $V = 1991.2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.377 \text{ g cm}^{-3}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 0.23 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.82 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.14 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$ , 6 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.16 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 6 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.18 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 6 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.20 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 12 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.87 (sep,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , 2 H, *p*-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.47 (m, 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 3.50 (m, 2 H, *o*-CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 6.97 (dd,  $^4J(\text{H}-\text{H}) = 6.6 \text{ Hz}$ , 4 H, Arom. CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (25°C, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 4.8 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.3 (s, CH<sub>3</sub>), 24.4 (s, CH<sub>3</sub>), 24.7 (s), 25.6 (s), 26.1 (s), 27.6 (s), 27.7 (s), 28.4 (s), 34.1 (s), 122.3 (s, Arom. C), 122.4 (s, Arom. C), 138.0 (s, Arom. C), 146.6 (s, Arom. C), 148.8 (s, Arom. C), 150.2 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3045 \text{ (w)}$ , 2956 (m), 2929 (m), 2901 (w), 2867 (w), 1603 (w), 1457 (m), 1438 (m), 1381 (w), 1361 (w), 1303 (w), 1279 (w), 1259 (m), 1245 (s), 1198 (w), 1165 (m), 1113 (m), 1100 (w), 1062 (w), 1052 (w), 936 (w), 901 (s), 889 (m), 875 (s), 839 (s), 793 (m), 748 (m), 704 (m), 677 (m), 644 (m), 622 (w), 589 (w), 550 (w), 540 (w). **Raman** (Laser: 785 nm, Akkumulationszeit: 45 s, 4 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2961 \text{ (1)}$ , 2936 (1), 2905 (2), 2873 (1), 1606 (4), 1460 (1), 1449 (2), 1440 (2), 1411 (1), 1385 (1), 1365 (1), 1264 (5), 1235 (1), 1200 (3), 1169 (4), 1153 (1), 1115 (1), 1102 (2), 1096 (2), 1071 (1), 1057 (1), 1052 (1), 956 (1), 905 (1), 883 (1), 857 (1), 831 (1), 795 (3), 758 (1), 722 (6), 707 (2), 688 (2), 649 (1), 633 (2), 624 (1), 590 (4), 554 (2), 542 (4), 455 (2), 358 (1), 318 (1), 289 (10).

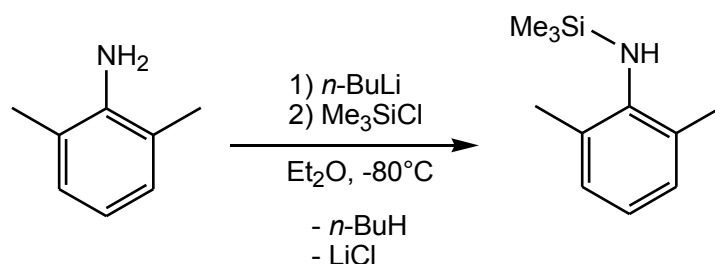
### 5.3.10 Darstellung von $[p\text{TolN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Bi}_2\text{N}_2(p\text{Tol})_2$ (**4**)



Es werden 0.269 g (1.50 mmol)  $p\text{TolN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 0.6 ml  $n\text{-BuLi}$ -Lösung in  $n\text{-Hexan}$  ( $c = 2.5 \text{ M}$ , 1.50 mmol) unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung wird über eine  $\frac{3}{4}$  h auf RT gebracht und anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  zu 0.158 g (0.50 mmol) einer  $\text{BiCl}_3$ -Suspension in 10 ml THF getropft. Die Reaktionslösung wird über 1 h auf RT gebracht. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt, der schwarze Rückstand mit 10 ml  $n\text{-Hexan}$  extrahiert und filtriert. Das klare, rote Filtrat wird konzentriert und über 2 d bei  $5^\circ\text{C}$  gelagert. Es entstehen einige rote Kristallnadeln von  $[p\text{TolN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Bi}_2\text{N}_2(p\text{Tol})_2$  (**4**) neben farblosen Kristalle von  $p\text{TolN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$  und fahlgelben Kristallen von **1b**.

**Kristalldaten:** triklin,  $P-1$ ,  $a = 8.7707(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.3814(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.5042(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111.4350(10)^\circ$ ,  $\beta = 95.3680(10)^\circ$ ,  $\gamma = 107.9840(10)^\circ$ ,  $V = 901.84(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.813 \text{ g cm}^{-3}$ .

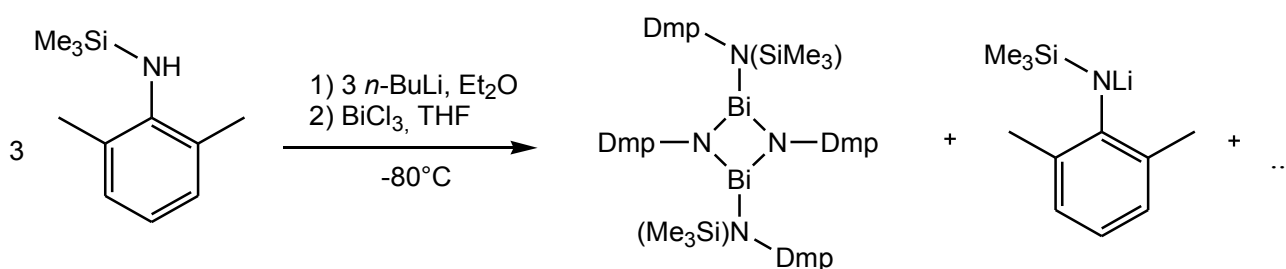
### 5.3.11 Darstellung von $\text{DmpN}(\text{H})\text{SiMe}_3$



Es werden 1.212 g (10.0 mmol) frisch destilliertes 2,6-Dimethylanilin in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst. Zur gerührten Lösung werden bei  $-80^\circ\text{C}$  4 ml (10.0 mmol) einer 2.5 M  $n\text{-BuLi}$ -Lösung in  $n\text{-Hexan}$  zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 45 min in der Kälte gerührt und dann 1.086 g (10.0 mmol) Trimethylsilylchlorid in 7 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  zugetropft. Nachdem die Reaktionslösung über 1 h auf RT gebracht wird, wird das Lösemittel im HV entfernt und der Rückstand mit 10 ml  $n\text{-Hexan}$  extrahiert. Nach der Filtration wird das Rohprodukt bei  $10^{-3}$  mbar und  $60^\circ\text{C}$  überkondensiert. Man erhält 1.423 g (7.36 mmol, 73.6%)  $\text{DmpN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 0.16 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.25 (s, 6 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 2.55 (broad, 1 H,  $\text{NH}$ ), 6.75 (t,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 1 H,  $p\text{-CH}$ ), 6.97 (d,  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7$  Hz, 2 H,  $m\text{-(CH)}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 1.4 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 20.1 (s,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), 121.7 (s, Arom. **C**), 128.7 (s, Arom. **C**), 131.7 (s, Arom. **C**), 144.4 (s, Arom. **C**). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3361$  (w), 3070 (w), 3023 (w), 2953 (w), 2924 (w), 2901 (w), 2856 (w), 2160 (w), 2142 (w), 2107 (w), 1594 (w), 1472 (m), 1429 (m), 1358 (m), 1282 (m), 1261 (m), 1249 (s), 1218 (m), 1194 (w), 1162 (w), 1098 (m), 1030 (w), 985 (w), 900 (s), 834 (s), 761 (s), 698 (m), 682 (m), 648 (m), 611 (m), 557 (m), 544 (m). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 15 s, 4 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3382$  (1), 3363 (1), 3072 (2), 3041 (2), 3006 (2), 2955 (5), 2899 (10), 2730 (1), 1595 (4), 1474 (1), 1442 (2), 1410 (1), 1377 (3), 1260 (6), 1218 (1), 1162 (2), 1099 (3), 985 (2), 900 (1), 847 (1), 743 (2), 733 (1), 681 (1), 649 (2), 610 (10), 544 (7), 505 (1), 469 (1), 424 (1), 337 (1), 292 (2), 255 (1), 234 (2).

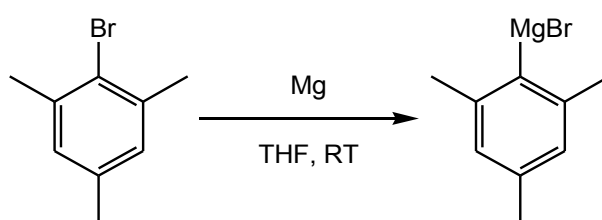
### 5.3.12 Darstellung von $[\text{DmpN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Bi}_2\text{N}_2\text{Dmp}_2$ (**5**)



Es werden 0.193 g (1.00 mmol)  $\text{DmpN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 0.4 ml ( $c = 2.5$  M, 1.00 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan versetzt. Die Suspension wird über 1 h auf RT gebracht und die dann klare, leicht orange Lösung bei  $-80^\circ\text{C}$  zu 0.105 g (0.33 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in 40 ml THF zugetropft. Nach 20 h werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und anschließend der zurückgebliebene braun-gelbe Feststoff mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert, sowie filtriert. Nach der Filtration wird die Lösung konzentriert. Nach 8 h bei  $-24^\circ\text{C}$  entstehen einige rot-orange Kristallplättchen von  $[\text{DmpN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Bi}_2\text{N}_2\text{Dmp}_2$  (**5**).

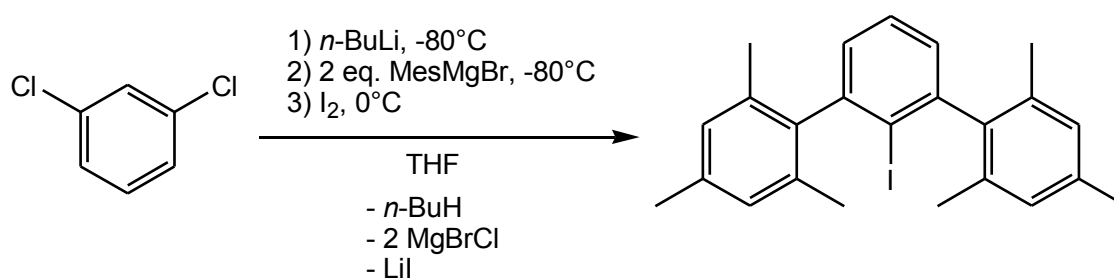
**Kristalldaten:** orthorombisch,  $Pna2_1$ ,  $a = 15.4153(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.6452(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.130(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3972.7(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.741 \text{ g cm}^{-3}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 0.15 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.15 (s, 12 H,  $o\text{-(CH}_3)_2$ ), 2.23 (s, 12 H,  $o\text{-(CH}_3)_2$ ), 6.57 (arom., 2 H,  $p\text{-CH}$ ), 6.74 (arom., 2 H,  $p\text{-CH}$ ), 6.90 (arom., 4 H,  $m\text{-CH}$ ), 6.96 (arom., 4 H,  $m\text{-CH}$ ). **Raman** (Laser: 785 nm, Akkumulationszeit: 30 s, 4 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3057 (1)$ , 3032 (1), 2899 (1), 2850 (1), 1589 (6), 1463 (2), 1406 (2), 1372 (1), 1253 (10), 1227 (4), 1161 (1), 1111 (3), 1094 (2), 976 (1), 947 (1), 884 (1), 841 (1), 794 (1), 755 (1), 732 (1), 714 (1), 658 (2), 624 (1), 553 (6), 531 (10), 513 (5), 352 (2), 339 (2), 309 (3), 274 (3), 258 (2), 243 (2), 228 (2).

### 5.3.13 Darstellung von MesMgBr



In 150 ml THF werden 2.60 g (110 mmol) Magnesium gerührt. Dazu werden bei Raumtemperatur 21.3 g (107 mmol) 2,4,6-Trimethylbrombenzen langsam zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktionslösung für 2 h unter Rückfluss gekocht und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Die Grignard-Lösung wird direkt für 5.3.14 weiterverwendet.

### 5.3.14 Darstellung von TerI

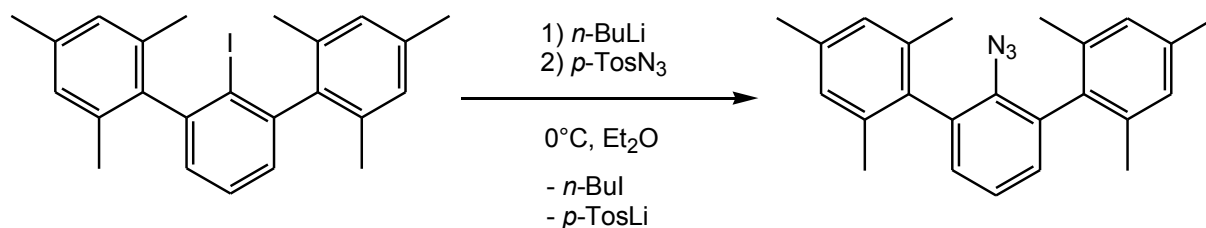


Unter Rühren werden bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 6.76 g (45.7 mmol) 1,3-Dichlorbenzol in 200 ml THF langsam 18.9 ml (45.7 mmol) einer 2.42 M  $n\text{-BuLi}$ -Lösung in  $n\text{-Hexan}$  getropft. Die Reaktionslösung wird nach der vollständigen Zugabe von  $n\text{-BuLi}$  noch 1.5 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wird bei  $-80^\circ\text{C}$  die Grignard-Lösung (5.3.13) sehr langsam zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam über 10 h auf RT gebracht. Die braune, klare Lösung wird für 2 h unter Rückfluss gekocht, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 18.6 g (73.3 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Das

Eisbad wird entfernt und die Lösung für 1.5 h rühren gelassen und anschließend mit einer Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (8.70 g, 69 mmol, 200 ml Wasser) versetzt. Die gelbe, organische Phase wird abgetrennt, einmal mit dest. Wasser gewaschen und die vereinigten wässrige Phase werden dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und auf ca. 150 ml konzentriert. Die orange, trübe Lösung wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert worden ist, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und danach werden bei 140°C und 10<sup>-3</sup> mbar flüchtige Verunreinigungen abdestilliert. Der Feststoff im Sumpf wird mit 100 ml EtOH ausgekocht. Nachdem die Suspension auf 5°C gekühlt wurde, wird der Überstand abdekandiert. Der Feststoff wird erneut mit 100 ml EtOH ausgekocht, der farblose Feststoff abfiltriert. Aus den EtOH-Phasen wird durch Konzentrieren und Abkühlen auf -40°C über mehrere Stunden eine weitere Fraktion gewonnen. Nach 1.5 h trocknen im HV erhält man 9.73 g (22.1 mmol, 48.4%) TerI als farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 1.95 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, arom. *m*-CH), 7.47 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 1 H, arom. *p*-CH).

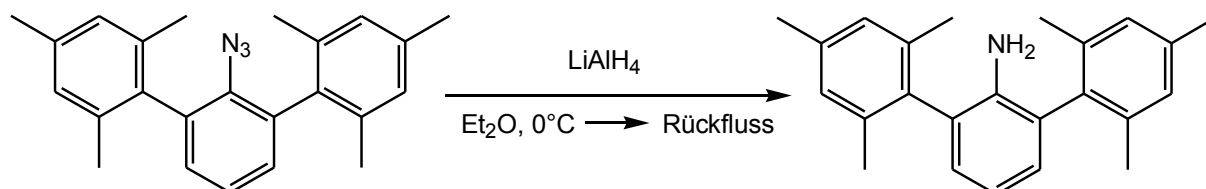
### 5.3.15 Darstellung von TerN<sub>3</sub>



29.3 g (66.6 mmol) TerI werden in 400 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert und auf 0°C gekühlt. Zur farblosen, gerührten Suspension werden langsam 26.6 ml (66.6 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Hexanlösung zugetropft. Die klare, gold-gelbe Lösung wird für 45 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend werden 13.1 g (66.6 mmol) *p*-Tosyl-Azid zugetropft. Die nun dunkelgelbe, klare Lösung wird auf RT gebracht, für 1 h bei RT gerührt und anschließend mit 300 ml 0.05 M NaOH-Lösung gequenchet. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die etherische Phase mit weiteren 300 ml 0.05 M NaOH-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden drei mal mit je 100 ml Ether extrahiert und anschließend die vereinigten Etherphasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Et<sub>2</sub>O umkristallisiert. Der gelbe Überstand wird abdekantiert und der hellgelbe Feststoff über eine ¾ h im HV getrocknet. Man erhält durch fraktionierte Kristallisation 19.3 g (54.3 mmol, 81.6%) Terphenylazid als hellgelben Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 2.03 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.94 (s, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 2 H, arom. *m*-CH), 7.27 (t, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7 Hz, 1 H, arom. *p*-CH).

### 5.3.16 Darstellung von TerNH<sub>2</sub>

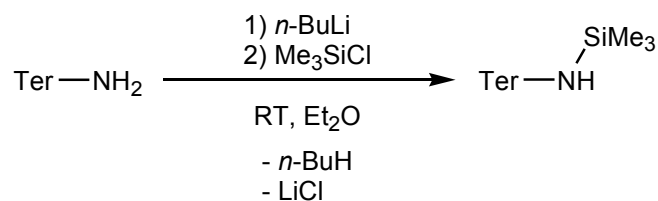


Es werden 19.3 g (54.3 mmol) TerN<sub>3</sub> zusammen mit 4.12 g (109 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in einen 2-L-Zweihalskolben eingewogen. Nachdem der Kolben auf 0°C gekühlt wurde, werden langsam 300 ml Et<sub>2</sub>O zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach ca. 15 min bei Raumtemperatur wird die Suspension unter Rückfluss gekocht, bis an einem Überdruckventil keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 3 h). Die

grün-gelbe-Suspension wird erst mit ca. 50 ml nassem Ether versetzt und dann mit dest. H<sub>2</sub>O gequenchet. Anschließend werden noch einmal etwa 75 ml Et<sub>2</sub>O dazu gegeben. Der entstehende farblose Feststoff wird abgetrennt und die Et<sub>2</sub>O-Phase von der wässrigen Phase separiert. Die Et<sub>2</sub>O-Phase wird noch einmal mit 150 ml dest. Wasser gewaschen. Die Etherphase wird abgetrennt und die vereinigten, wässrigen Phasen noch dreimal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten, etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das MgSO<sub>4</sub> wird abfiltriert und die Lösung am Rotationsverdampfer konzentriert, bis die Kristallisation beginnt. Die Lösung wird für mehrere Stunden bei -40°C gelagert, der Überstand abdekantiert und der farblose Feststoff für 1 h im HV getrocknet. Man erhält durch fraktionierte Kristallisation 16.9 g ( 51.2 mmol, 94.2%) TerNH<sub>2</sub> als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 2.02 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.13 (broad, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.81 – 6.89 (arom., 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.95 (s, 4 H, arom. *m*-CH).

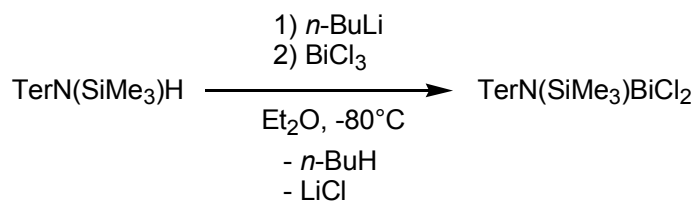
### 5.3.17 Darstellung von TerN(H)SiMe<sub>3</sub>



In 30 ml Et<sub>2</sub>O werden 3.27 g (9.90 mmol) TerNH<sub>2</sub> gelöst und 4 ml (10.0 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan bei Raumtemperatur unter rühren dazu getropft. Nach 1 h rühren bei RT werden 1.080 g (9.90 mmol) Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende, gelbliche Feststoff wird 10 min im HV getrocknet, mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Über mehrere Stunden entstehen aus dem klarem, gelben Filtrat bei -40°C farblose Kristallnadeln. Der Überstand wird in der Kälte abgenommen, der zurückbleibende Feststoff bei -40°C mit 2 ml *n*-Hexan gewaschen und die Waschlösung mit dem Überstand vereinigt. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man 2.48 g (6.17 mmol, 62.3%) TerN(H)SiMe<sub>3</sub> als farblosen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): -0.53 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.06 (s, 12 H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6 H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.94 (broad, 1 H, NH[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]), 6.87 (arom., 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.93 (arom, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

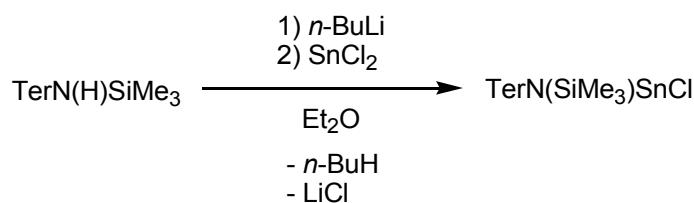
### 5.3.18 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ (6)



In 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.209 g (0.52 mmol)  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  gelöst. Bei Raumtemperatur werden unter Rühren 0.22 ml (0.55 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung zugetropft. Nach 17.5 h wird die Lösung zu einer Suspension von 0.170 g (0.54 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei RT zugetropft. Nach 1.5 h bei RT wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der zurückbleibende, schmutzig-braune Feststoff mit 7 ml Toluol extrahiert und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der zurückbleibende, orange Feststoff für 10 min. im HV getrocknet. Der orange Feststoff wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über Kieselgur filtriert. Die jetzt klare, orange Lösung wird konzentriert und über 12 h bei  $5^\circ\text{C}$  gelagert. Der zurückbleibende, orange Feststoff wird isoliert und getrocknet. Man erhält ein Gemisch aus  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  und  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  (6).

**Kristalldaten:** monoklin,  $P21/c$ ;  $a = 16.3869(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7559(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.1230(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.483(2)^\circ$ ;  $V = 3073.38(13) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho(\text{berechnet}) = 1.654 \text{ g cm}^{-3}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 0.15 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.23 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.97-7.18 (arom., 7 H, arom.-CH).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 5.0 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 22.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 122.9 (s, Arom. C), 129.9 (s, Arom. C), 130.5 (s, Arom. C), 132.7 (s, Arom. C), 135.8 (s, Arom. C), 138.3 (s, Arom. C), 139.3 (s, Arom. C), 140.0 (s, Arom. C), 141.4 (s, Arom. C).

### 5.3.19 Darstellung von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SnCl}$ (7)

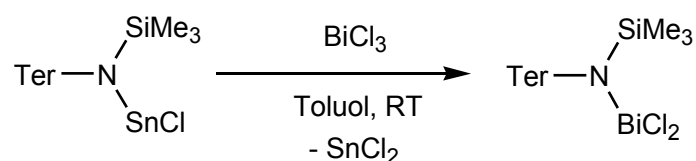


In 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.402 mg (1.00 mmol)  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  gelöst und zur gerührten Lösung bei Raumtemperatur 0.6 ml (1.50 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugetropft. Nach 1 h bei RT wird die Lösung zu einer auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.285 g (1.50 mmol) Zinn(II)-chlorid in 50 ml THF getropft. Nach 15 min wird das Kältebad entfernt und die Reaktionslösung

noch für 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird das LM im HV entfernt und der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Das Filtrat wird etwas konzentriert und über Nacht bei  $-24^{\circ}\text{C}$  gelagert. Man erhält  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SnCl}$  (**7**) als fahlgelben, mit  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  verunreinigten Feststoff.

**Kristalldaten:** triklin, *P*-1,  $a = 9.9923(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.0844(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3152(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 92.304(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 110.545(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 104.234(2)^{\circ}$ ,  $V = 1325.51(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.390 \text{ g cm}^{-3}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 0.24 (s, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.26 (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 6.87 (arom., 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}_3]_3)_2$ ), 7.08 (arom., 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2[\text{CH}_3]_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300.0 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 4.1 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ), 22.5 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ), 130.9 (s, Arom. C), 131.9 (s, Arom. C), 133.9 (s, Arom. C), 137.6 (s, Arom. C), 137.7 (s, Arom. C), 140.2 (s, Arom. C); 141.0 (s, Arom. C), 153.1 (s, Arom. C).  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 125.7.

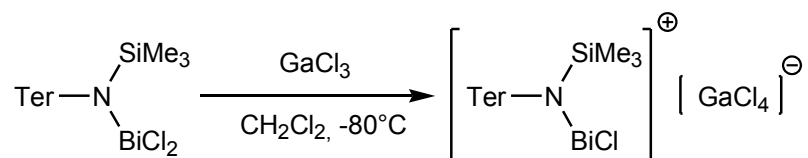
### 5.3.20 Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SnCl}$ mit $\text{BiCl}_3$



Es werden 0.122 g (0.22 mmol)  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{SnCl}$  zusammen mit 0.158 g (0.50 mmol)  $\text{BiCl}_3$  in einen Kolben eingewogen und bei RT 20 ml Toluol dazugegeben. Die entstandene gelb-orange Suspension wird für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der rot-braune Rückstand mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und filtriert. Vom gelben, trüben Filtrat wird im HV das Lösungsmittel entfernt und vom Rückstand ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

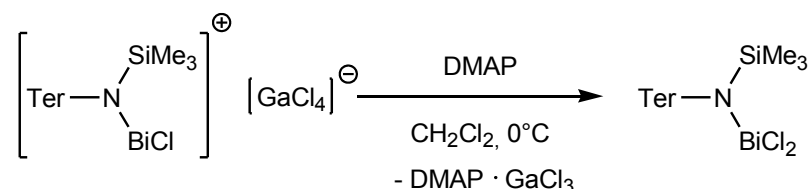
$^1\text{H-NMR}$  (298.2 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 2.04 (s, 12 H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 6 H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 7.01 (arom., 7 H, arom.- $\text{CH}$ ).

### 5.3.21 Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ mit $\text{GaCl}_3$ bei tiefen Temperaturen



Zu einer gerührten Lösung von 0.150 g (0.22 mmol)  $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$  in 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.047 g (0.26 mmol)  $\text{GaCl}_3$  in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 45 min bei  $-50^\circ\text{C}$  bis  $-70^\circ\text{C}$  rühren gelassen und anschließend im HV konzentriert. Es entstehen keine Kristalle, daher wird der Tieftemperaturversuch abgebrochen, die Lösung auf RT gebracht und für 5.3.22 weiterverwendet.

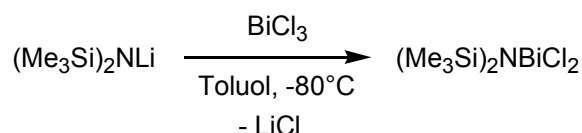
### 5.3.22 Umsetzung der Reaktion von $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{BiCl}_2$ mit $\text{GaCl}_3$ mit DMAP bei $0^\circ\text{C}$



Es werden 0.032 mg (0.26 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  zu der gerührten Lösung aus 5.3.21 getropft. Nach 1 h bei RT wird das Lösungsmittel im HV entfernt und mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach einer Filtration über Kieselgur wird das Filtrat vorsichtig konzentrieren und über 2 Monat bei  $-24^\circ\text{C}$  gelagert. Es entstehen farblose Kristallnadeln von  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{DMAP}$ .

**Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.3214(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.859(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.333(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.105(8)$ ,  $V = 1352.9(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.673 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 5.3.23 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBiCl}_2$ (**8**)

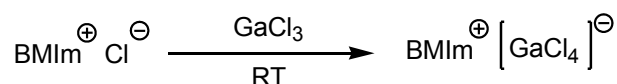


In 20 ml Toluol werden 0.502 g (3.00 mmol) Lithium-*N,N*-Bis(trimethylsilyl)amid gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.978 g (3.10 mmol)  $\text{BiCl}_3$  getropft. Die Reaktionslösung wird über ca. 3.5 h langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nachdem die Reaktionslösung bei RT 30 min

gerührt wurde, wird das LM entfernt und der Rückstand mit 20 ml frischem Toluol extrahiert. Nach der Filtration wird die gelbe Lösung konzentriert und bei 5°C gelagert. Nach 12 h entstehen sehr feine, gelbe Kristallnadeln. Man erhält 0.169 mg (0.38 mmol, 12.7%) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NBiCl<sub>2</sub> (**8**).

<sup>1</sup>H-NMR (299.4 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 0.32 (s, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si)= 6 Hz, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 5.3.24 Darstellung von BMImGaCl<sub>4</sub> (nach Xu et al.)<sup>[36]</sup>



Über ein Krümmrohr werden portionsweise 1.761 g (10.0 mmol) GaCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur zu 1.747 g (10.0 mmol) BMImCl gegeben. Die Feststoffe reagieren direkt miteinander, es kommt zu einer Rauchentwicklung und es bildet sich eine gelbe Flüssigkeit. Die Reaktionslösung wird für 1.5 h auf 55°C erwärmt. Restliches GaCl<sub>3</sub>, dass nicht mit dem Krümmrohr überführt werden konnte, wird in der bereits gebildeten IL gelöst und von einen in den anderen Kolben gegossen, bis das gesamte GaCl<sub>3</sub> in Lösung gegangen ist. Anschließend wird die Reaktionslösung noch einmal für ½ h auf 55°C erwärmt. Man erhält 3.508 g (10.0 mmol, 100%) BMImGaCl<sub>4</sub> als gelbes, viskoses Öl.

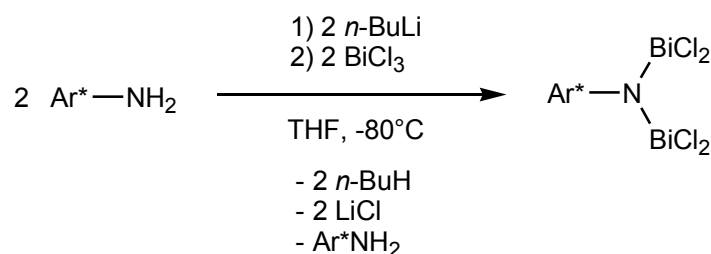
EA % ber. (gef.): C 27.39 (27.272), H 4.31 (4.537), N 7.99 (8.312). <sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 0.98 (t, 3 H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.36 Hz, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)), 1.40 (m, 2 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 1.89 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3 H, N(CH<sub>3</sub>)), 4.20 (t, 2 H, <sup>3</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) = 7.55 Hz, (CH<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 7.32 (2 s, 2H, Imidazolium C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 8.51 (s (broad), 1 H, Imidazolium CH). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 13.7 (s, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)), 20.0 (s, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 32.4 (s, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 37.5 (s, N(CH<sub>3</sub>)), 50.4 (s, (CH<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 123.2 (s, Imidazolium C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 124.5 (s, Imidazolium C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 135.5 (s, Imidazolium CH). IR (ATR-Messung, 16 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3149 (w), 3117 (w), 3102 (w), 2961 (m), 2935 (w), 2875 (w), 1591 (w), 1564 (m), 1462 (m), 1427 (w), 1382 (w), 1337 (w), 1279 (w), 1251 (w), 1163 (s), 1106 (w), 1088 (w), 1024 (w), 948 (w), 831 (m), 740 (s), 697 (w), 648 (m), 620 (s).

### 5.3.25 Reaktion von **8** mit GaCl in BMImGaCl<sub>4</sub>



Es werden 150 mg (0.34 mmol) TMS<sub>2</sub>NBiCl<sub>2</sub> bei –30°C in 1 ml BMImGaCl<sub>4</sub> suspendiert. Dann wird eine Lösung von 60 mg (0.34 mmol) GaCl<sub>3</sub> in ca. 1ml BMImGaCl<sub>4</sub> bei –30°C zugegeben. Die Reaktionslösung wird über ca. 1.5 h auf RT gebracht und es fällt nach 21.5 h bei RT ein farbloser Feststoff aus. Nach einer Filtration wird eine gelbe, klare Lösung erhalten. Das Filtrat wird für 2 d bei 5°C gelagert. Es entstehen lange, farblose Kristallnadeln. Die Struktur konnte bis zur Abgabe dieser Arbeit nicht gelöst werden.

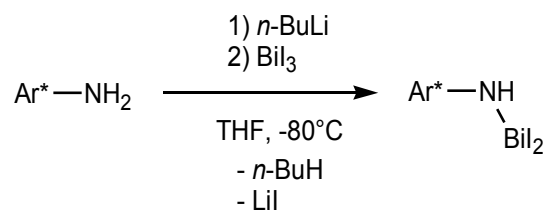
### 5.3.26 Darstellung von Ar\*N(BiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**9b**)



Zu einer gerührten und auf –80°C gekühlten Lösung von 0.440 mg (1.00 mmol) Ar\*NH<sub>2</sub> in 15 ml THF werden 0.4 ml *n*-BuLi (2.5 M, 1.00 mmol) zugetropft. Die rote, klare Lösung wird auf RT gebracht und die entstandene Suspension bei –80°C zu einer gerührten Suspension von 0.315 g (1.00 mmol) BiCl<sub>3</sub> in 10 ml THF getropft. Von der Reaktionslösung wird nach 2 h das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende, schwarz-braune Feststoff mit 20 ml Toluol extrahiert. Nach der Filtration wird das LM entfernt mit 20 ml Ether extrahiert und filtriert. Das hochkonzentrierte Filtrat wird bei 5°C für 2 Tage gelagert. Es entstehen, neben farblosen Kristallen von Ar\*NH<sub>2</sub>, rote Kristalle von Ar\*N(BiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**9b**).

**Kristalldaten:** orthorhombisch, *Pbcn*, *a* = 12.5168(8) Å, *b* = 16.8064(9) Å, *c* = 14.7884(7) Å, *V* = 3110.9(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho$ (berechnet) = 2.129 g cm<sup>-3</sup>.

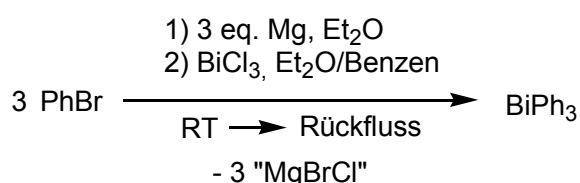
### 5.3.27 Versuchte Darstellung von $Ar^*N(H)BiI_2$



Bei  $-80^\circ C$  werden zu einer Lösung von 0.440 g (1.00 mmol)  $Ar^*NH_2$  in 15 ml THF 0.48 ml ( $c = 2.5$  M, 1.20 mmol)  $n$ -BuLi-Lösung zugetropft. In der Kälte entsteht eine rote, klare Lösung, die über 2 h rühren auf RT gebracht wird. Diese Lösung wird zu einer Lösung von zuvor mehrere Stunden bei  $120^\circ C$  getrocknetem  $BiI_3$  (0.675 g, 1.14 mmol) in 20 ml THF bei  $-80^\circ C$  zugetropft. Nach  $\frac{1}{2}$  h wird das Kältebad entfernt und die schwarze Suspension 12.5 h bei RT rühren gelassen. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt und das zurückbleibende rote Öl über einem schwarzen Feststoff mit 30 ml Toluol extrahiert. Nach einer Filtration über Kieselgur wird das LM im HV entfernt. Eine Kristallisation aus Fluorbenzol liefert rot-orange Kristalle von  $10 \cdot THF \cdot 2$  Aceton.

**Kristalldaten:** triklin,  $P-1$ ,  $a = 10.8115(4)$  Å,  $b = 11.6534(5)$  Å,  $c = 12.6013(5)$  Å,  $\alpha = 76.006(2)^\circ$ ,  $\beta = 88.938(2)^\circ$ ,  $\gamma = 74.049(2)^\circ$ ,  $V = 1479.26(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 3.370$  g cm<sup>-3</sup>.

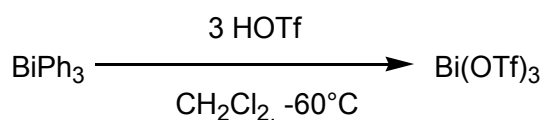
### 5.3.28 Darstellung von $BiPh_3$ (nach Blicke et al.)<sup>[40]</sup>



In einem ausgeheiztem 1-L-3-Halskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 2.40 g Magnesium (100 mmol) in 100 ml  $Et_2O$  vorgelegt und 15.7 g (100 mmol) Brombenzol in 30 ml  $Et_2O$  bei Raumtemperatur zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die braune, klare Lösung noch 1 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden ca. 50 ml Benzol und 9.10 g (29.0 mmol)  $BiCl_3$  in kleinen Portionen dazu gegeben. Die Reaktionslösung wird für 4 h refluxiert und die schwarze Reaktionslösung mit in Eiswasser gelöstem  $NH_4Cl$  gequenchet. Die etherische Phase wird abgetrennt und über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abfiltriert und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende orange Öl verfestigt sich beim abkühlen. Der orange Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man 8.711 g (19.8 mmol, 68.2%)  $BiPh_3$  als farblosen Feststoff.

**Schmp.:** 78°C. **EA** % ber. (gef.): C 49.10 (48.335), H 3.43 (3.931). **<sup>1</sup>H-NMR** (300.0 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250.13 MHz): 7.31 – 7.43 (m, 9 H, Arom.), 7.76 – 7.79 (m, 6 H, Arom.). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 128.3 (arom. C), 131.0 (arom. C), 138.1 (arom. C), 156.2 (broad, arom. C-Bi). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 3045 (w), 3035 (w), 3015 (w), 3002 (w), 2963 (w), 1633 (w), 1566 (m), 1472 (m), 1424 (m), 1371 (w), 1327 (w), 1300 (w), 1260 (m), 1182 (w), 1153 (w), 1091 (m), 1054 (m), 1013 (m), 995 (m), 966 (m), 908 (w), 900 (w), 851 (w), 797 (m), 729 (s), 721 (s), 691 (s), 645 (m), 615 (m). **Raman** (Laser: 633 nm, Akkumulationszeit: 20 s, 4 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3131 (1), 3062 (1), 3048 (2), 3035 (2), 3014 (1), 2998 (1), 2976 (1), 1563 (3), 1468 (1), 1322 (1), 1182 (1), 1150 (1), 1049 (2), 1009 (2), 993 (10), 978 (1), 902 (1), 843 (1), 722 (1), 691 (1), 639 (6), 609 (1), 443 (1), 229 (2), 212 (2), 194 (6), 152 (3).

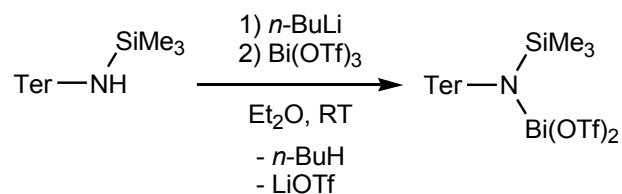
### 5.3.29 Darstellung von Bi(OTf)<sub>3</sub> (nach Dubac et al.)<sup>[41]</sup>



In 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 1.321 g (3.00 mmol) BiPh<sub>3</sub> gelöst und bei -60°C 1.351 g (9.00 mmol) wasserfreie Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Nach 15 min wird das Kühlbad entfernt und die Suspension auf RT erwärmt. Der gold-orange Überstand wird nach 15 h abdekandiert und der hellbraune Rückstand zweimal mit 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Anschließend wird der Feststoff für 2 h im HV getrocknet. Man erhält 1.395 g (2.13 mmol, 70.9%) wasserfreies Bi(OTf)<sub>3</sub> als farbloses Pulver. Eine Rekristallisation aus Acetonitril liefert farblose Kristalle des Bismut(III)-triflat-Acetonitril-Diadduktes.

**Kristalldaten** (Bi(OTf)<sub>3</sub> · 2 CH<sub>3</sub>CN): triklin, *P*-1, *a* = 11.4017(4) Å, *b* = 15.9702(5) Å, *c* = 18.6744(6) Å,  $\alpha$  = 105.712(1)°,  $\beta$  = 94.451(2)°,  $\gamma$  = 108.151(2)°, *V* = 3061.28(18) Å<sup>3</sup>, *Z* = 6,  $\rho$ (berechnet) = 2.403 g cm<sup>-3</sup>. **EA** % ber. (gef.): C 5.49 (5.781). **<sup>19</sup>F-NMR** (298.3 K, d<sub>6</sub>-Aceton, 300.13 MHz): -78.86 (s, CF<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (298.6 K, d<sub>6</sub>-Aceton, 300.13 MHz): 121.5 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>13</sup>C-<sup>19</sup>F) = 321 Hz, CF<sub>3</sub>). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 1276 (s), 1201 (s), 1129 (s), 1008 (s), 770 (w), 622 (s), 583 (m).

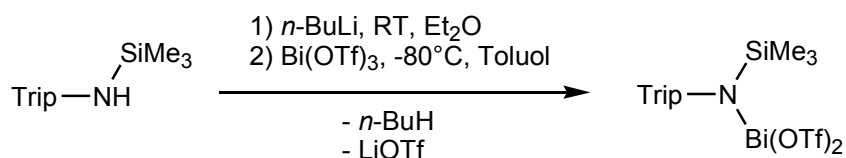
### 5.3.30 Reaktion von $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ mit $\text{TerN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$



In 7 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.201 mg (0.50 mmol)  $\text{TerN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  gelöst. Zur klaren, farblosen Lösung werden bei Raumtemperatur 0.24 ml (0.60 mmol) einer 2.5 M Lösung von  $n\text{-BuLi}$  in  $n\text{-Hexan}$  zugetropft. Die orange, klare Lösung wird für 1 h bei RT gerührt und dann zu einer Suspension von 0.394 g (0.60 mmol)  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  in 8 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 7 h bei RT wird das Lösungsmittel entfernt und der schwarze Rückstand mit 7 ml Dichlormethan extrahiert. Nach einer Filtration über Kieselgur wird der zurückbleibende, orange Schaum auf ca.  $70^\circ\text{C}$  erwärmt und aufgeschmolzen. Nachdem die Schmelze langsam auf RT abgekühlt ist, wird das orange Öl in 1.5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und filtriert. Man erhält nach dem Konzentrieren und Lagerung bei RT über Nacht einige wenige, farblose Kristallblöcke von **14**.

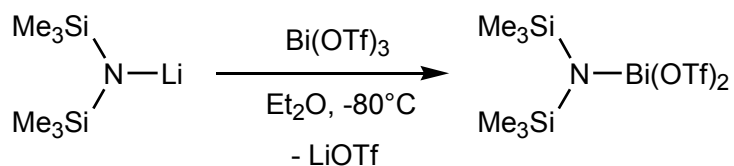
**Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 20.4590(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.1079(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.9178(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.061(4)$ ,  $V = 4098.3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 1.125 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 5.3.31 Reaktion von $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ mit $\text{TripN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$



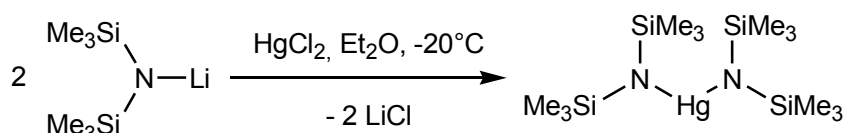
Es werden 0.148 g (0.51 mmol)  $\text{TripN}(\text{H})\text{SiMe}_3$  in 5 ml Diethylether gelöst. Zur klaren, farblosen Lösung werden bei Raumtemperatur 0.21 ml (0.52 mmol) einer 2.5 M Lösung von  $n\text{-BuLi}$  in  $n\text{-Hexan}$  zugetropft. Die Reaktionslösung wird bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer roten Lösung von 0.321 g (0.51 mmol) Bismut(III)-triflat in 5 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam über 2 h auf Raumtemperatur gebracht. Die nun schwarze Suspension wird noch 4.5 h gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml  $n\text{-Hexan}$  extrahiert und über Kieselgur filtriert. Die Lösung wird bis zur ersten Kristallisation konzentriert und über 3 d bei  $5^\circ\text{C}$  gelagert. Es entstehen Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden. Die Kristalle verlieren sofort ihre Farbe, wenn sie aus dem Kolben entnommen werden und gasen aus. Es entsteht eine gallertartige Masse, daher können keine Kristalle geröntgt und kein Produkt isoliert werden.

### 5.3.32 Reaktion von $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$



Es werden 0.084 g (0.50 mmol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 ml Diethylether gelöst. Die klare, farblose Lösung wird bei  $-80^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 0.328 g (0.50 mmol) Bismut(III)-triflat in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 3.5 h bei  $-70^\circ\text{C}$  bis  $-40^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Der Rückstand wird mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Es wird bei  $-80^\circ\text{C}$  filtriert und das Filtrat bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  konzentriert. Es bilden sich bei  $-80^\circ\text{C}$  nur sehr kleine, farblose Kristallite. Es wurde bei dem Versuch ein NMR-Spektrum aufzunehmen, Lithium-Triflat als THF-Addukt auskristallisiert.

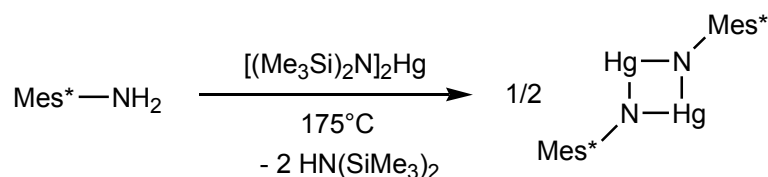
### 5.3.33 Darstellung von $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**15**, nach Wannagat et al.)<sup>[43]</sup>



In 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 1.358 g (5.00 mmol)  $\text{HgCl}_2$  suspendiert und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu werden 1.673 g (10.0 mmol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Die entstandene farblose Suspension wird auf RT gebracht und für 2 h gerührt. Das LM wird im HV entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird in 5 ml *n*-Hexan aufgenommen und das  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Das LM wird im HV entfernt. Nach 15 min bei  $-24^\circ\text{C}$  ist die Flüssigkeit erstarrt, taut bei RT aber sehr schnell wieder auf. Man erhält 2.034 g (3.90 mmol, 78.0%) **15** als leicht gelbliche Flüssigkeit. Weitere Aufreinigung kann durch Destillation im HV erfolgen.

**Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.3364(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.8487(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2710(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.932(3)^\circ$ ,  $V = 2274.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.522 \text{ g cm}^{-3}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $d_6$ -Benzol, 300.13 MHz): 0.21 (s, 36 H,  $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 118 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^1\text{H}-^{29}\text{Si}) = 6 \text{ Hz}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (298.5 K,  $d_6$ -Benzol, 300.13 MHz): 5.77 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

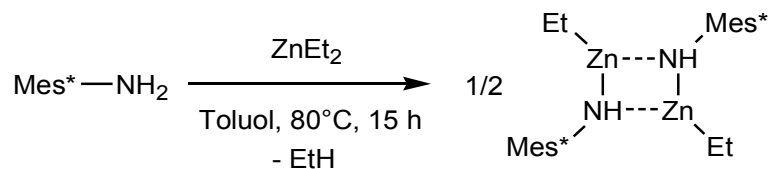
### 5.3.34 Versuchte Darstellung von $\text{Mes}^*\text{N}_2\text{Hg}_2\text{Mes}^*$



In einem 5-ml-Schlenkkolben werden 0.261 g (1.00 mmol)  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  und 0.573 g (1.10 mmol)  $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  eingewogen. Die Mischung wird entgast und im Hochvakuum auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei  $110^\circ\text{C}$  löst sich das  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  komplett und es entsteht eine orange, klare Lösung. Nach 45 min bei  $175^\circ\text{C}$  wird die Reaktionsmischung abkühlen gelassen und in 3 ml *n*-Hexan gelöst, sowie entstandenes, elementares Quecksilber abfiltriert. Das Filtrat wird konzentriert, bis die Kristallisation beginnt. Es entstehen viele nadelförmige, farblose Kristalle, die über eine Zellbestimmung als  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  identifiziert werden. Auch folgende, fraktionierte Kristallisationen liefern nur  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$ . Über ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann festgestellt werden, dass im Überstand  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  und der Ausgangsstoff vorhanden sind.

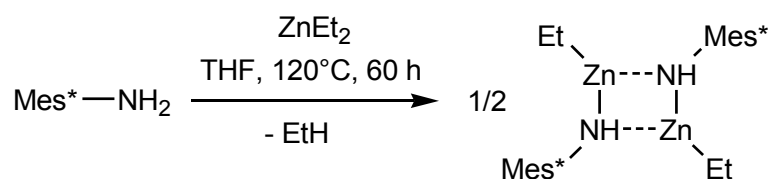
### 5.3.35 Versuchte Darstellung von $\text{Mes}^*\text{NZnEt}$

a)



In 10 ml Toluol werden 0.261 g  $\text{Mes}^*\text{NH}_2$  (1.00 mmol) gelöst und bei RT unter rühren 1 ml einer 1 M Lösung von Diethylzink (1.00 mmol) zugetropft. Die Lösung wird anschließend mehrfach entgast und im HV auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach ca. 15 h bei  $80^\circ\text{C}$  wird die Reaktionslösung abkühlen gelassen und das LM entfernt. Nach einem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur die Ausgangsstoffe in der Lösung enthalten.

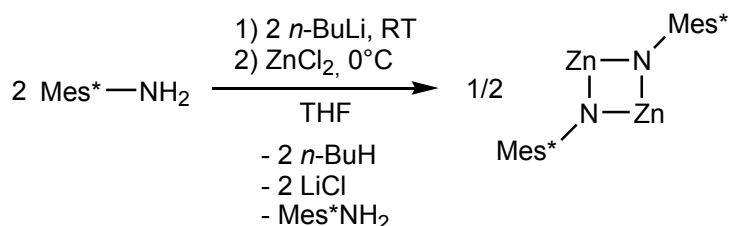
b)



In 6 ml THF werden 0.261 g (1.00 mmol) gelöst und entgast. Zur mit  $\text{N}_{2(1)}$  eingefrohrenen Lösung

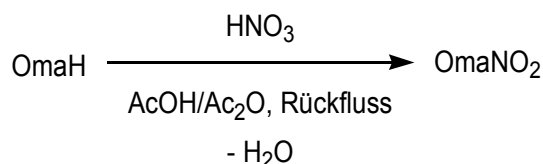
werden 1.2 ml einer 1 M Lösung von Diethylzink (1.20 mmol) zugegeben. Die Lösung wird anschließend auf 100°C erwärmt. Die Lösung bleibt klar und farblos. Nach ca. 2 h wird die Temperatur auf 120°C erhöht. Nach 60 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und die rosa bis violette, klare Lösung konzentriert. Es entstehen über Nacht bei 5°C viele farblose Kristalle. Über ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnten nur die Ausgangsstoffe nachgewiesen werden.

### 5.3.36 Versuchte Darstellung von Mes\*N<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Mes\* (Analog zum German von Lappert et al.)<sup>[45]</sup>



0.522 g (2.00 mmol) Mes\*NH<sub>2</sub> werden in 5 ml THF gelöst und bei RT mit 0.88 ml (2.20 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan umgesetzt. Nach ca. 5 min bei Raumtemperatur wird die Lösung bei 0°C zu einer Suspension von 0.136 mg (1.00 mmol) ZnCl<sub>2</sub> in 10 ml THF getropft. Nach 1 h bei 0°C wird das Kältebad entfernt und die Lösung noch 3 h bei RT rühren gelassen. Nachdem das LM im HV entfernt wurde wird der Rückstand mit 5 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das hell-orange Filtrat wird konzentriert und bei 5°C gelagert. Es entstehen nach ca. 3 h farblose Kristalle und die Substanz wird über Nacht bei 5°C gelagert. Die Kristalle sind verzwillingt und nicht messbar. In einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist eine Mes\*-Spezies neben Verunreinigungen zu beobachten, die ein N-H-Proton trägt.

### 5.3.37 Darstellung von OmaNO<sub>2</sub>

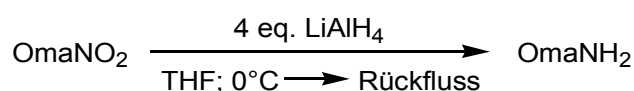


5.00 g (16.8 mmol) OmaH werden in 30 ml Eisessig und 25 ml Essigsäureanhydrid suspendiert. Zur farblosen Suspension werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.85 ml (20.4 mmol) rauchende Salpetersäure zugetropft. Die Suspension wird refluxiert, bis eine klare orange Lösung entsteht. Der Reaktionsverlauf wird über eine DC kontrolliert und gegebenenfalls weitere rauchende Salpetersäure zugegeben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und auf 250 ml dest. H<sub>2</sub>O gegossen. Der fahlgelbe Feststoff wird abfiltriert und aus einer Mischung aus ca. 150 ml

Ethanol, 50 ml *n*-Hexan und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhält 3.77 g (10.9 mmol, 65%) OmaNO<sub>2</sub> als hell-gelben Feststoff, verunreinigt mit OmaH.

**Kristalldaten** 0.6 OmaNO<sub>2</sub> · 0.4 OmaH: monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 8.7960(12) Å, *b* = 9.5983(12) Å, *c* = 11.7912(15) Å, β = 107.220(7)°, *V* = 950.9(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ(berechnet) = 1.135 g cm<sup>-3</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 1.26 (s, 12 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (s, 12 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.61-1.74 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 7.45 (arom., 1 H, *p*-CH).

### 5.3.38 Darstellung von OmaNH<sub>2</sub>

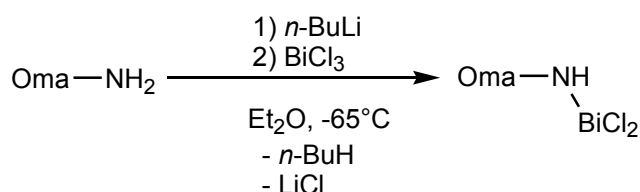


Es werden 1.50 g (40.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> unter Eiskühlung in 100 ml THF in einem 1-L-Zweihalskolben mit Rückflusskühler suspendiert. 3.50 g (10.2 mmol) OmaNO<sub>2</sub> werden in 100 ml THF suspendiert und mit einem Krümmrohr in kleinen Portionen bei RT zur LiAlH<sub>4</sub>-Suspension gegeben. Nach der vollständigen Zugabe wird die Suspension für 3 h refluxiert und per DC auf vollständigen Umsatz geprüft. Die Reaktion wird mit 4 M NaOH gequencht und der sich bildende Feststoff mit einem Baumwollfilter abgetrennt. Die wässrige NaOH-Phase wird mit Ether extrahiert, abgetrennt und die etherische Phase noch 2x mit dest H<sub>2</sub>O gewaschen. Die Etherphase wird abgetrennt und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abfiltriert und in die in Etherphase trockene HCl eingeleitet. Das entstandene Hydrochlorid wird abfiltriert, mit wässriger NaOH-Lösung behandelt und in Ether aufgenommen. Die Etherphase wird noch 2x mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel werden entfernt. Der zurück gebliebene Feststoff wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und anschließend mit kaltem Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach dem Trocknen über 1.5 h im HV erhält man 0.628 g (2.00 mmol, 19.6% Ausbeute) C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub> (OmaNH<sub>2</sub>).

**Schmp.:** 205°C. **EA** % ber. (gef.): C 84.28 (83.556), H 11.25 (11.932), N 4.47 (4.945). **<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 1.23 (s, 12 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (s, 12 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (m, 8 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 4.01 (broad, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.74 (s, 1 H, arom. CH). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (298.2 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz): 28.4 (s), 32.6 (s), 34.1 (s), 35.1 (s), 35.5 (s), 40.8 (s), 117.0 (s, Arom. C), 127.3 (s, Arom. C), 144.3 (s, Arom. C), 144.7 (s, Arom. C). **IR** (ATR-Messung, 32 Scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 3519 (w), 3440 (w), 2953 (s), 2916 (s), 2857 (m), 1614 (m), 1593 (w), 1534 (w), 1453 (s), 1384 (s), 1361 (m), 1337 (w), 1313 (m), 1290 (m), 1270 (m), 1202 (m), 1179 (m), 1143 (w),

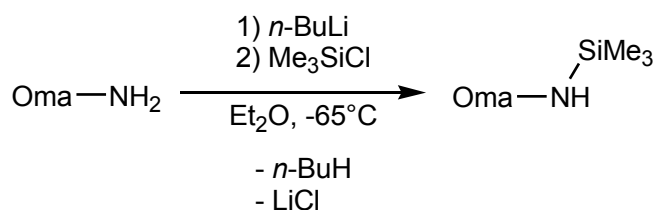
1112 (m), 1082 (m), 1055 (m), 1034 (m), 1013 (m), 1001 (m), 941 (m), 894 (m), 863 (m), 838 (w), 816 (w), 768 (m), 723 (m), 712 (m), 667 (m), 633 (m), 565 (m), 543 (m), 533 (m). **Raman** (Laser: 784 nm, Akkumulationszeit: 300 s, 4 Scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2967$  (1), 2920 (1), 2861 (1), 1620 (1), 1594 (1), 1534 (1), 1460 (3), 1380 (1), 1356 (1), 1313 (1), 1276 (1), 1246 (1), 1214 (2), 1204 (2), 1178 (3), 1154 (2), 1095 (2), 1055 (1), 1020 (1), 1002 (1), 968 (1), 930 (2), 885 (2), 862 (1), 817 (5), 698 (2), 640 (6), 579 (5), 553 (3), 515 (3), 473 (2), 453 (2), 399 (2), 342 (3), 283 (10), 228 (3), 183 (2), 156 (2).

### 5.3.39 Versuchte Darstellung von $\text{OmaN(H)BiCl}_2$



Zu einer gerührten Lösung von 0.157 g (0.50 mmol)  $\text{OmaNH}_2$  in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden bei  $-65^\circ\text{C}$  0.2 ml einer 2.5 M *n*-Hexan Lösung von *n*-BuLi (0.50 mmol) zugetropft. Die Lösung wird über 1 h auf Raumtemperatur gebracht. Bei  $-65^\circ\text{C}$  wird die Suspension des lithiierten  $\text{OmaNH}_2$  zu einer gerührten Suspension von 0.158 g (0.50 mmol)  $\text{BiCl}_3$  zugetropft. Die Suspension wird für 1 h gerührt und auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und der zurückbleibende, braune Feststoff mit *n*-Hexan extrahiert. Das klare, orange Filtrat wird konzentriert und bei  $5^\circ\text{C}$  gelagert. Es wachsen farblose Kristallnadeln, die als  $\text{OmaNH}_2$  identifiziert werden.

### 5.3.40 Versuchte Darstellung von $\text{OmaN(H)SiMe}_3$

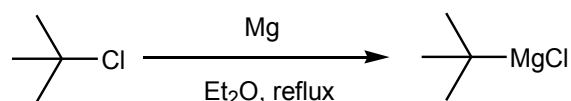


In 15 ml Ether werden 0.314 g (1.00 mmol)  $\text{OmaNH}_2$  gelöst. Bei  $-65^\circ\text{C}$  werden unter rühren 0.4 ml einer 2.5 M *n*-BuLi-Hexanlösung (1.00 mmol) zugetropft. Die Suspension wird 1.5 h rühren gelassen und dabei langsam auf Raumtemperatur gebracht. Es werden 0.109 g (1.00 mmol) Trimethylsilylchlorid in 1 ml Ether gelöst und bei  $-65^\circ\text{C}$  zur Suspension getropft. Die Suspension wird über 2 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem das Lösungsmittel im HV

abgezogen ist, wird mit 10 ml *n*-Hexan extrahiert und filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der zurückbleibende Feststoff in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wird konzentriert und über Nacht bei 5°C gelagert. Man erhält 0.071 g (0.11 mmol, 11.4%) von **16**.

**Kristalldaten:** monoklin, *C*2/*c*, *a* = 22.000(8) Å, *b* = 8.770(3) Å, *c* = 41.100(15) Å, β = 104.036(9)°, *V* = 7693(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, ρ(berechnet) = 1.079 g cm<sup>-3</sup>.

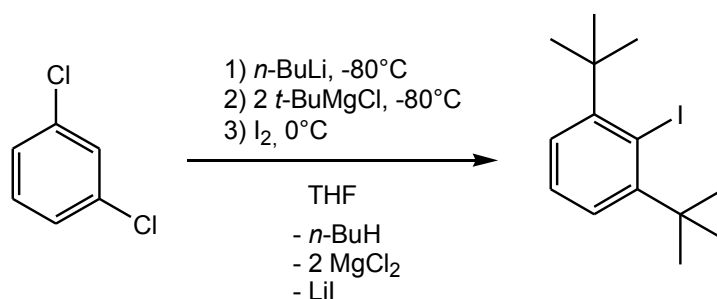
### 5.3.41 Darstellung von *tert*-Butyl-Magnesiumchlorid



In ca. 75 ml kochendem Et<sub>2</sub>O werden 0.511 g (21.0 mmol) Magnesiumspähne gerührt und dazu langsam 1.851 g (20.0 mmol) *t*-BuCl in ca. 20 ml Et<sub>2</sub>O zugetropft. Die Reaktionslösung wird 24 h gekocht und für 3.5.42 a) verwendet.

### 5.3.42 Versuchte Darstellung von 2,6-Di-*tert*-butyl-anilin

a)

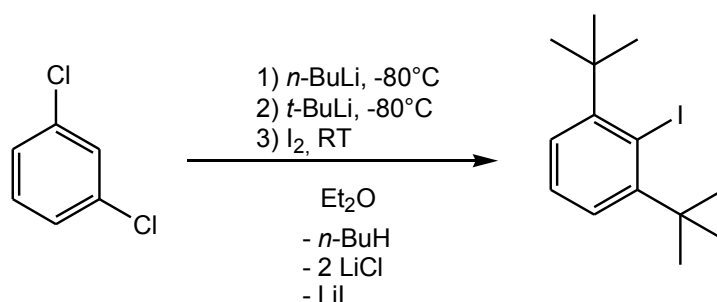


Zu 1.47 g (10.0 mmol) 1,3-Dichlorbenzen werden bei -80°C 4.2 ml (10.5 mmol) einer 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan getropft. Nach 1 h bei -80°C wird die Grignard-Lösung aus 3.5.38 über eine Kanüle langsam dazu getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam auf RT gebracht. Die braun-orange Lösung wird für 2 h gekocht, dann auf RT abgekühlt und zu der nun dunklen, klaren Lösung 3.00 g (12.0 mmol) elementares Iod in 20 ml THF zugetropft. Nach etwa 1 h wird eine Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (1.60 g, 12.7 mmol, 100 ml H<sub>2</sub>O) dazugegeben. Die gelbe, klare Ether-Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch 2x mit je 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, das MgSO<sub>4</sub> abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Öl scheidet sich eine

farblose Phase ab, die abgetrennt und verworfen wird. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als Laufmittel getrennt. Aus der ersten Fraktion kristallisiert nach dem entfernen des LM ein farbloser Feststoff aus, der röntgenkristallographisch untersucht wird. Es handelt sich um 2,6-Dichlor-iodbenzol.

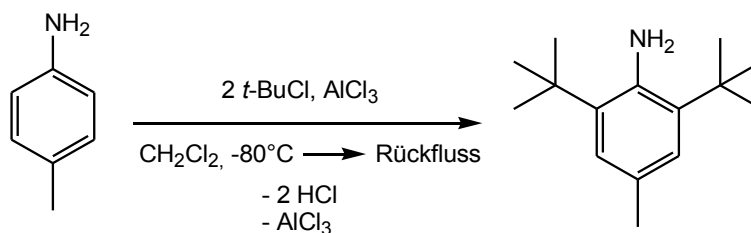
**Kristalldaten:** monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 8.0897(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3960(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4832(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.573(2)^\circ$ ,  $V = 769.09(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho(\text{berechnet}) = 2.357 \text{ g cm}^{-3}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.9 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300.13 MHz): 7.26 (m, 1 H, *p-CH*), 7.38 (m, 2 H, *m-CH*).

b)



In 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.095 mg (0.65 mmol) 1,3-Dichlorbenzen gelöst und bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 0.26 ml (0.65 mmol) 2.5 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Nach 1 h bei  $-80^\circ\text{C}$  werden zur Reaktionslösung 0.8 ml (1.36 mmol) einer 2.5 M Lösung von *t*-BuLi in *n*-Pentan zugetropft. Die Lösung wird über ca. 20 h langsam im Kältebad auftauen gelassen und die Reaktionslösung mit 305 mg elementarem Iod gequenchet. Zu der violetten Lösung werden 0.150 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1.20 mmol, in 15 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ ) gegeben. Die gelbe etherische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch 2x mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. die Hälfte des Volumens konzentriert. Dabei scheidet sich eine farblose Phase ab, die von dem braunen Öl abgetrennt wird. Nach einem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verläuft die Reaktion nicht gezielt und man erhält ein nicht mehr trennbares Produktgemisch.

### 5.3.43 Versuchte Darstellung von 4-Methyl-2,6-Di-tert-butyl-anilin



Es werden 1.072 g (10.0 mmol) *p*TolNH<sub>2</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Zu der klaren, farblosen Lösung werden bei -80°C 2.037 g (22.0 mmol) *t*-BuCl zugegeben und dann portionsweise 1.333 g (10.0 mmol) AlCl<sub>3</sub> zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur gebracht und die Entwicklung von HCl mit einem angefeuchteten pH-Teststreifen beobachtet. Die Reaktionslösung wird bis zum Sieden erhitzt. Nachdem keine HCl-Entwicklung mehr zu beobachten ist, wird die Reaktion mit 150 ml 4 M NaOH-Lösung gequenchet. Die organische Phase wird abgetrennt und drei mal mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen. Nachdem die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet wurde, wird das Magnesiumsulfat abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Aus dem zurückbleibenden Öl kristallisiert *p*TolNH<sub>2</sub> aus.

**Kristalldaten:** orthorhombisch, *Pna*2<sub>1</sub>, *a* = 8.9106(9) Å, *b* = 5.9499(6) Å, *c* = 23.101(2) Å, *V* = 1224.8(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8,  $\rho$ (berechnet) = 1.162 g cm<sup>-3</sup>.

## 5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

**Tabelle 8:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **pToIN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF**, **1b**, **2b**, **TripN(H)SiMe<sub>3</sub>** und **3a · ½ Benzol**.

	<b>pToIN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF</b>	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>TripN(H)SiMe<sub>3</sub></b>	<b>3a · ½ Benzol</b>
Chem. Formel	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NSiLiO	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> BiN <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> BiN <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NSi	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> BiCl <sub>2</sub> NSi·0.5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
M [g mol <sup>-1</sup> ]	257.37	743.96	786.04	291.54	609.47
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	gelb
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.4715(7)	10.8187(9)	11.1196(4)	11.5209(6)	10.1484(5)
<i>b</i> [Å]	13.3538(7)	17.5604(15)	17.8846(7)	12.3140(6)	15.3428(7)
<i>c</i> [Å]	11.6454(6)	18.6935(15)	18.8099(7)	13.3055(7)	16.9799(8)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	79.412(2)
$\beta$ [°]	119.112(2)	92.585(4)	91.798(2)	90.088(3)	86.011(2)
$\gamma$ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	75.179(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1558.57(15)	3547.8(5)	3738.9(2)	1887.63(17)	2511.7(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.097	1.393	1.396	1.026	1.612
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.14	5.09	4.84	0.12	7.29
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	22782	57018	65316	25882	84282
Unabhängige Reflexe	4540	11780	13419	5427	17282
Reflexe mit <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	2942	7519	8960	4742	11399
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.066	0.089	0.063	0.048	0.060
<i>F</i> (000)	560	1496	1592	648	1196
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.049	0.040	0.043	0.041	0.035
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.132	0.078	0.083	0.106	0.065
Goof	1.02	1.00	1.02	1.03	1.01
Parameter	189	346	376	195	479

**Tabelle 9:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **3b**, **4**, **DmpN(SiMe<sub>3</sub>)Li · ½ THF**, **5** und **6 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.

	<b>3b</b>	<b>4</b>	<b>2 DmpN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF</b>	<b>5</b>	<b>6 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
Chem. Formel	C <sub>36</sub> H <sub>64</sub> BiClN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>54</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> BiCl <sub>4</sub> NSi
M [g mol <sup>-1</sup> ]	825.50	984.89	470.69	1040.99	765.45
Farbe	gelb	rot	farblos	gelb	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>-</sub> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.8401(6)	8.7707(2)	11.3711(6)	15.4153(6)	16.3869(4)
<i>b</i> [Å]	11.5699(8)	10.3814(3)	15.2605(8)	11.6452(5)	8.7559(2)
<i>c</i> [Å]	19.1692(11)	11.5042(3)	17.1661(9)	22.130(1)	22.1230(6)
<i>α</i> [°]	94.760(4)	111.435(1)	90.0	90.0	90.0
<i>β</i> [°]	101.072(4)	95.368(1)	98.542(3)	90.0	104.483(2)
<i>γ</i> [°]	109.648(4)	107.984(1)	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1991.2(2)	901.84(4)	2945.8(3)	3972.7(3)	3073.4(1)
<i>Z</i>	2	1	4	4	4
<i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.377	1.813	1.061	1.741	1.654
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	4.58	9.84	0.14	8.94	6.14
<i>λ</i> <sub>MoK<sub>α</sub></sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	81351	29366	44236	52463	56298
Unabhängige Reflexe	17516	7359	8581	11494	11599
Reflexe mit <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )	13029	6209	5307	7065	7394
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.052	0.047	0.056	0.075	0.079
<i>F</i> (000)	844	472	1024	2016	1504
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>σ</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.038	0.029	0.049	0.044	0.043
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.067	0.049	0.142	0.072	0.0817
GooF	1.03	1.01	1.02	1.00	1.02
Parameter	460	290	378	429	341

**Tabelle 10:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **7**, **DMAP** · **GaCl<sub>3</sub>** · **CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**, **Ar<sup>\*</sup>NH<sub>2</sub>**, **9b**, **10** · **2 Aceton** · **THF**.

	<b>7</b>	<b>DMAP</b> · <b>GaCl<sub>3</sub></b> · <b>½ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>Ar<sup>*</sup>NH<sub>2</sub></b>	<b>9b</b>	<b>10</b> · <b>2 Aceton</b> · <b>THF</b>
Chem. Formel	C <sub>54</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S i <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> GaN <sub>2</sub> ·0. 5(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> N	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N	4.05(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)·1.95 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)·Li <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ·Bi <sub>4</sub> I <sub>14</sub> <sup>2-</sup>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	1109.56	340.70	439.57	997.32	3002.23
Farbe	gelb	farblos	farblos	bronze	rot
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.9923(3)	7.3214(15)	9.6165(3)	12.5168(8)	10.8115(4)
<i>b</i> [Å]	11.0844(4)	13.859(2)	11.3801(4)	16.8064(9)	11.6534(5)
<i>c</i> [Å]	13.3152(5)	13.333(2)	22.2981 (9)	14.7884(7)	12.6013(5)
<i>α</i> [°]	92.304(2)	90.0	90.0	90.0	76.006(2)
<i>β</i> [°]	110.545(2)	90.105(8)	93.409 (2)	90.0	88.938(2)
<i>γ</i> [°]	104.234(2)	90.0	90.0	90.0	74.049(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1325.51(8)	1352.9(4)	2435.91(15)	3110.9(3)	1479.26(10)
<i>Z</i>	1	4	4	4	1
<i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.390	1.673	1.199	2.129	3.370
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.12	2.79	0.07	11.67	19.19
<i>λ</i> <sub>MoK<math>\alpha</math></sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173	173	173
Gesammelte Reflexe	33073	6478	34977	27530	48976
Unabhängige Reflexe	6924	1836	6475	5179	10696
Reflexe mit <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )	4266	1216	3938	2698	8496
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.069	0.067	0.055	0.097	0.041
<i>F</i> (000)	568	676	936	1864	1288
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>σ</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.049	0.063	0.051	0.052	0.027
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.094	0.158	0.123	0.139	0.056
GooF	1.02	1.04	1.02	1.01	1.01
Parameter	289	138	316	184	247

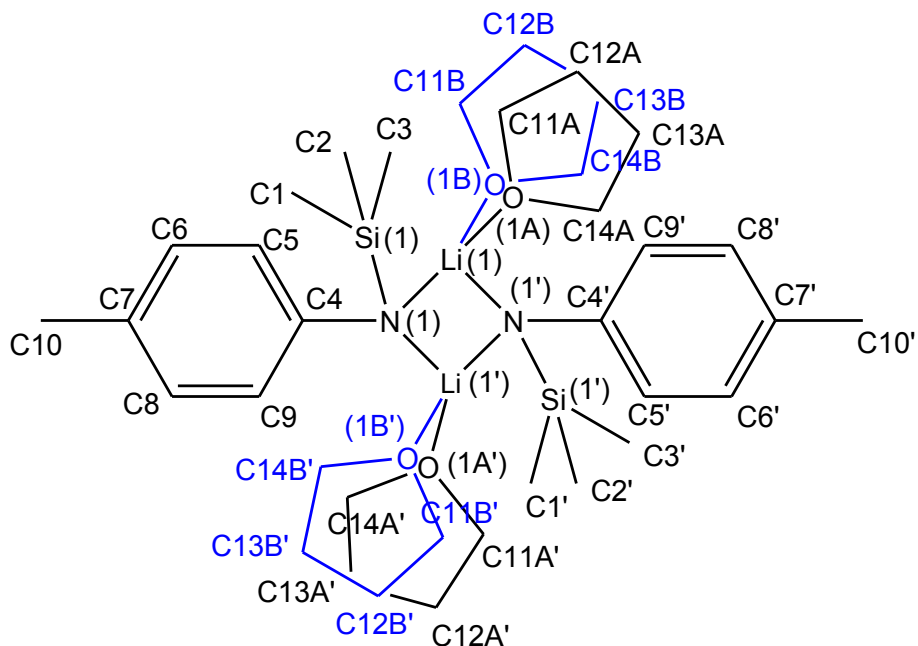
**Tabelle 11:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **Bi(OTf)<sub>3</sub> · 2 Acetonitril**, **14 · ½ Et<sub>2</sub>O**, **15**, **0.6 OmaNO<sub>2</sub> · 0.4 OmaH** und **16**.

	<b>Bi(OTf)<sub>3</sub> · 2 Acetonitril</b>	<b>14 · Et<sub>2</sub>O</b>	<b>15</b>	<b>0.6 OMA-NO<sub>2</sub> · 0.4 OMA-H</b>	<b>16</b>
Chem. Formel	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> BiF <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> · 0.50 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> HgN <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	0.59 (C <sub>22</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>2</sub> ) · 0.41 (C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> )	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub>
M [g mol <sup>-1</sup> ]	738.30	693.97	521.38	325.04	625.00
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.4017(4)	20.4590(14)	11.3364(7)	8.7960(12)	22.000(8)
<i>b</i> [Å]	15.9702(5)	12.1079(9)	16.8487(10)	9.5983(12)	8.770(3)
<i>c</i> [Å]	18.6744(6)	16.9178(11)	12.2710(8)	11.7912(15)	41.100(15)
<i>α</i> [°]	105.712(1)	90.0	90.0	90.0	90.0
<i>β</i> [°]	94.451(2)	102.061(4)	103.932(3)	107.220(7)	104.036(9)
<i>γ</i> [°]	108.151(2)	90.0	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3061.28(18)	4098.3(5)	2274.9(2)	950.9(2)	7693(5)
<i>Z</i>	6	4	4	2	8
<i>ρ</i> <sub>calc.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	2.403	1.125	1.522	1.135	1.079
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	9.07	0.07	6.97	0.07	0.06
<i>λ</i> <sub>MoK<math>\alpha</math></sub> [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	113	173	173	173
Gesammelte Reflexe	104267	28766	26075	11023	11213
Unabhängige Reflexe	22110	5703	8223	2294	2479
Reflexe mit <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )	14049	3052	6192	1853	1436
<i>R</i> <sub>int.</sub>	0.062	0.123	0.048	0.037	0.090
<i>F</i> (000)	2076	1500	1032	358	2768
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>σ</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )])	0.045	0.060	0.027	0.052	0.100
w <i>R</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.095	0.152	0.049	0.125	0.270
GooF	1.02	1.00	0.93	1.08	1.09
Parameter	979	515	184	197	201

**Tabelle 12:** Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **2,6-Dichlor-iodbenzol**, **pTolNH<sub>2</sub>**.

	<b>2,6-Dichlor-iodbenzol</b>	<b>pTolNH<sub>2</sub></b>
Chem. Formel	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> I	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N
M [g mol <sup>-1</sup> ]	272.88	107.15
Farbe	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> [Å]	8.0897(4)	8.9106 (9)
<i>b</i> [Å]	8.3960(4)	5.9499 (6)
<i>c</i> [Å]	11.4832(5)	23.101 (2)
$\alpha$ [°]	90.0	90.0
$\beta$ [°]	99.573(2)	90.0
$\gamma$ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	769.09 (6)	1224.8 (2)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.357	1.162
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	4.76	0.07
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173
Gesammelte Reflexe	12784	8590
Unabhängige Reflexe	2778	3064
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1973	2276
$R_{\text{int.}}$	0.029	0.048
<i>F</i> (000)	504	464
$R_1$ ( $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$ )	0.032	0.050
w $R_2$ ( $F^2$ )	0.064	0.133
GooF	1.02	1.06
Parameter	82	164

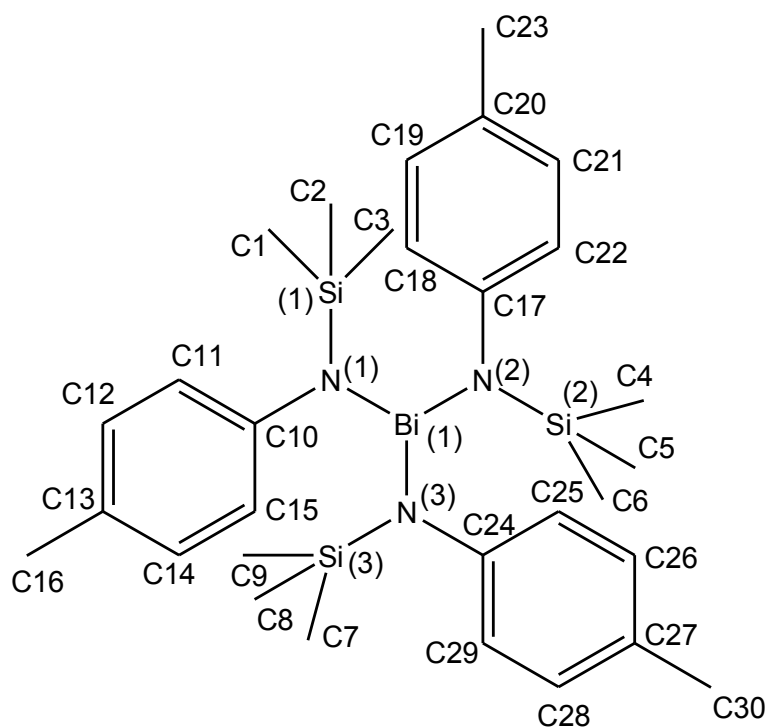
## 5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen



**Schema 67.** Nummerierungsschema von *p*ToIN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF.

**Tabelle 13:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *p*ToIN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF.

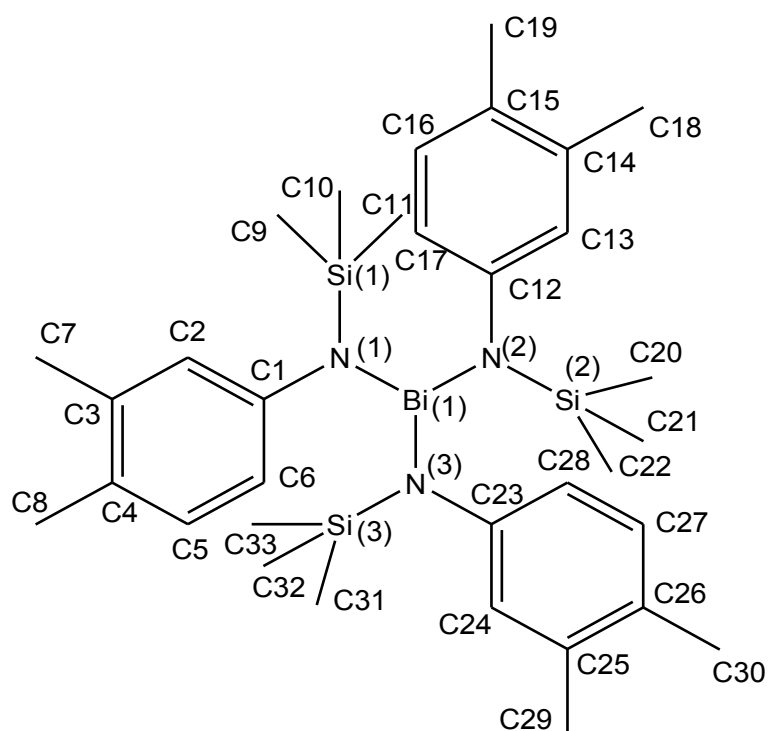
<b>Li1-O1A</b>	1.898(5)	<b>O1B-Li1-N1</b>	121.7(1)	<b>N1-C4-C9</b>	120.8(1)
<b>Li1-O1B</b>	1.91(2)	<b>N1-Li1-N1'</b>	105.9(1)	<b>O1A-Li1-N1-C4</b>	71.9(3)
<b>Li1-N1</b>	2.002(3)	<b>C4-N1-Si1</b>	120.6(1)	<b>O1B-Li1-N1-C4</b>	58.0(1)
<b>Li1-N1'</b>	2.036(3)	<b>C4-N1-Li1</b>	122.3(1)	<b>N1'-Li1-N1-C4</b>	-94.4(2)
<b>Li1-Li1'</b>	2.432(5)	<b>Si1-N1-Li1</b>	107.7(1)	<b>Li1'-Li1-N1-C4</b>	-94.4(2)
<b>N1-C4</b>	2.700(3)	<b>C4-N1-Li1'</b>	102.1(1)	<b>O1A-Li1-N1-Si1</b>	-74.7(3)
<b>N1-Si1</b>	3.005(3)	<b>Si1-N1-Li1'</b>	121.9(1)	<b>O1B-Li1-N1-Si1</b>	88.6(9)
<b>O1A-Li1-N1</b>	123.4(3)	<b>N1-C4-C5</b>	124.3(1)		



**Schema 68.** Nummerierungsschema von **1b**.

**Tabelle 14:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **1b**.

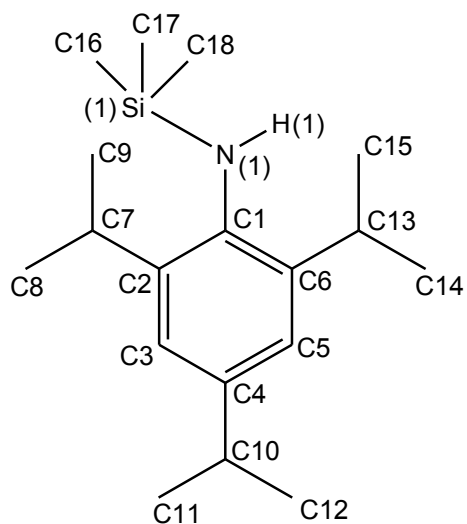
<b>Bi1-N1</b>	2.150(3)	<b>N1-Bi1-N3</b>	98.0(1)	<b>C24-N3-Si3</b>	118.5(2)
<b>Bi1-N2</b>	2.154(3)	<b>N1-Bi1-N2</b>	98.6(1)	<b>C24-N3-Bi1</b>	120.9(2)
<b>Bi1-N3</b>	2.162(3)	<b>N3-Bi1-N2</b>	98.6(1)	<b>Si3-N3-Bi1</b>	119.7(2)
<b>N1-C10</b>	1.440(5)	<b>C10-N1-Si1</b>	117.6(2)	<b>N3-Bi1-N1-C10</b>	-90.4(3)
<b>N1-Si1</b>	1.730(3)	<b>C10-N1-Bi1</b>	121.5(2)	<b>N2-Bi1-N1-C10</b>	9.7(3)
<b>N2-C17</b>	1.422(5)	<b>Si1-N1-Bi1</b>	120.0(2)	<b>N1-Bi1-N2-C17</b>	-87.2(3)
<b>N2-Si2</b>	1.735(3)	<b>C17-N2-Bi1</b>	120.8(2)	<b>N3-Bi1-N2-C17</b>	12.3(3)
<b>N3-C24</b>	1.425(5)	<b>C17-N2-Si2</b>	118.7(2)	<b>N1-Bi1-N3-C24</b>	13.3(3)
<b>N3-Si3</b>	1.730(3)	<b>Si2-N2-Bi1</b>	119.3(2)	<b>N2-Bi1-N3-C24</b>	-86.7(3)



**Schema 69.** Nummerierungsschema von **2b**.

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2b**.

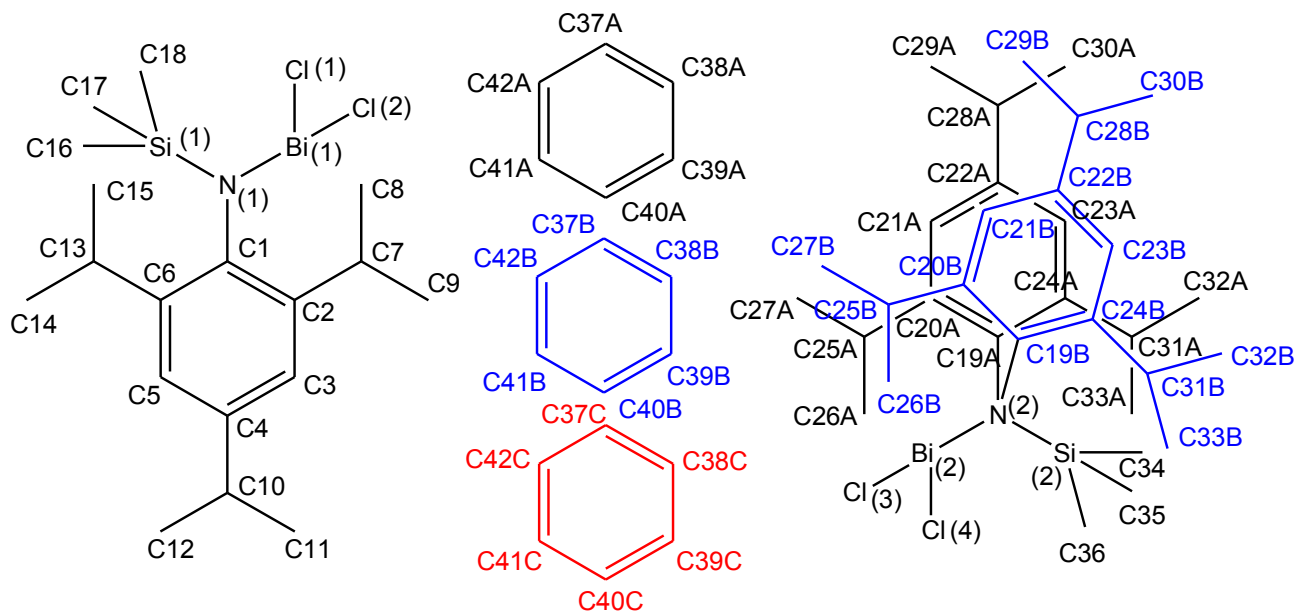
<b>Bi1-N1</b>	2.159(3)	<b>N1-Bi1-N3</b>	98.7(1)	<b>C23-N3-Si3</b>	117.4(2)
<b>Bi1-N2</b>	2.155(3)	<b>N1-Bi1-N2</b>	98.5(1)	<b>C23-N3-Bi1</b>	120.6(2)
<b>Bi1-N3</b>	2.155(3)	<b>N3-Bi1-N2</b>	97.9(1)	<b>Si3-N3-Bi1</b>	120.1(2)
<b>N1-C1</b>	1.431(4)	<b>C1-N1-Si1</b>	118.2(2)	<b>N3-Bi1-N1-C1</b>	88.2(2)
<b>N1-Si1</b>	1.728(3)	<b>C1-N1-Bi1</b>	120.3(2)	<b>N2-Bi1-N1-C1</b>	-11.2(2)
<b>N2-C12</b>	1.431(4)	<b>Si1-N1-Bi1</b>	120.4(1)	<b>N1-Bi1-N2-C12</b>	90.8(3)
<b>N2-Si2</b>	1.729(3)	<b>C12-N2-Bi1</b>	121.0(2)	<b>N3-Bi1-N2-C12</b>	-9.3(3)
<b>N3-C23</b>	1.434(4)	<b>C12-N2-Si2</b>	117.4(2)	<b>N1-Bi1-N3-C23</b>	-9.3(3)
<b>N3-Si3</b>	1.728(3)	<b>Si2-N2-Bi1</b>	120.7(2)	<b>N2-Bi1-N3-C23</b>	90.6(2)



**Schema 70.** Nummerierungsschema von **TripN(H)SiMe<sub>3</sub>**

**Tabelle 16:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **TripN(H)SiMe<sub>3</sub>**.

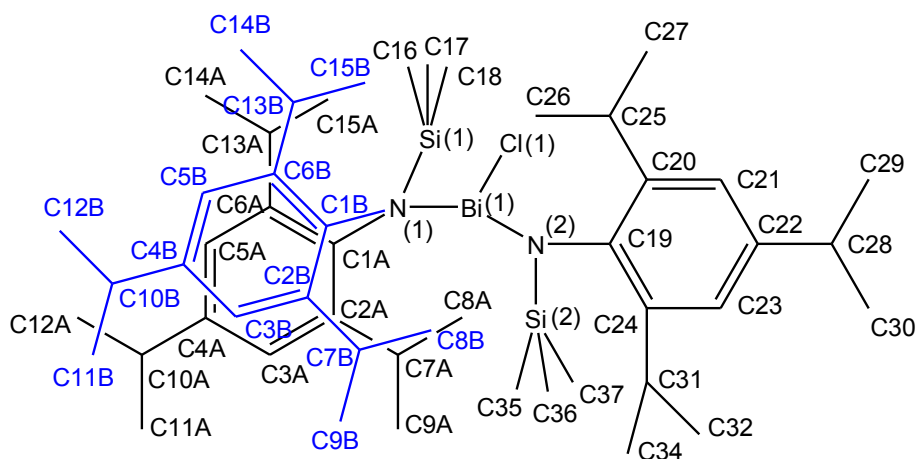
<b>Si1-N1</b>	1.732(1)	<b>C1-N1-H1</b>	116.0(2)	<b>C4-C10-C12</b>	111.1(1)
<b>N1-C1</b>	1.435(2)	<b>Si1-N1-H1</b>	110.3(2)	<b>C11-C10-H10</b>	107.4
<b>N1-H1</b>	0.77(3)	<b>C11-C10-C4</b>	113.0(1)	<b>C4-C10-H10</b>	104.4
<b>C1-N1-Si1</b>	127.5(1)	<b>C11-C10-C12</b>	110.4(2)	<b>C3-C4-C10-C11</b>	-60.4(2)



**Schema 71.** Nummerierungsschema von **3a** · ½ Benzol.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3a** · ½ Benzol.

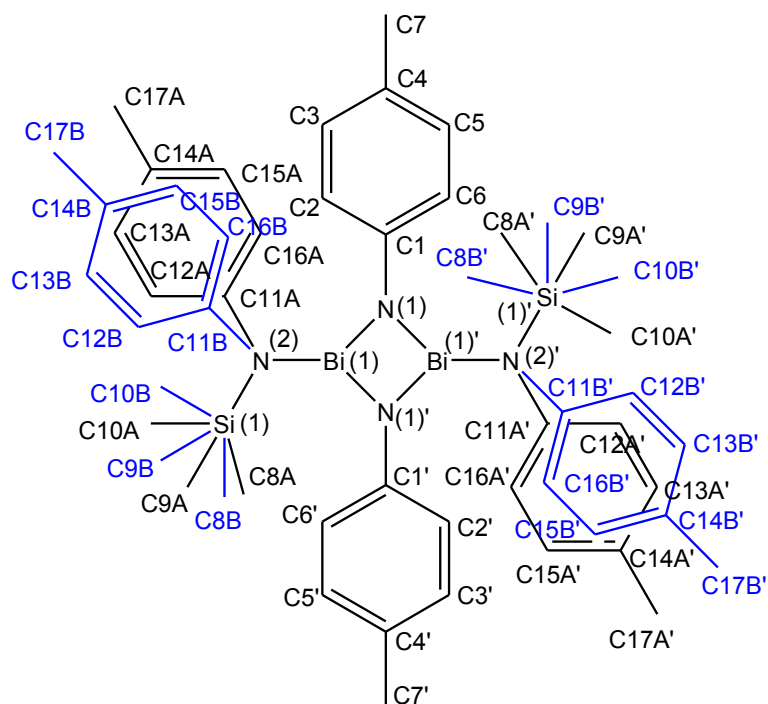
<b>Bi1-N1</b>	2.111(3)	<b>N2-C19A</b>	1.445(7)	<b>N2-Bi2-Cl4</b>	101.15(7)
<b>Bi1-Cl1</b>	2.449(1)	<b>N2-C19B</b>	1.482(7)	<b>Cl3-Bi2-Cl4</b>	88.63(3)
<b>Bi1-Cl2</b>	2.483(1)	<b>N1-Bi1-Cl1</b>	97.84(7)	<b>C19A-N2-Si2</b>	120.4(4)
<b>N1-C1</b>	1.448(4)	<b>N1-Bi1-Cl2</b>	97.05(7)	<b>C19B-N2-Si2</b>	121.0(5)
<b>N1-Si1</b>	1.756(3)	<b>Cl1-Bi1-Cl2</b>	93.85(4)	<b>C19A-N2-Bi2</b>	109.6(4)
<b>N2-Bi2</b>	2.122(3)	<b>C1-N1-Si1</b>	120.7(2)	<b>C19B-N2-Bi2</b>	109.3(5)
<b>Bi2-Cl3</b>	2.4946(9)	<b>C1-N1-Bi1</b>	106.1(2)	<b>Si2-N2-Bi2</b>	129.7(1)
<b>Bi2-Cl4</b>	2.5063(9)	<b>Si1-N1-Bi1</b>	133.2(1)		
<b>N2-Si2</b>	1.757(3)	<b>N2-Bi2-Cl3</b>	99.03(7)		



**Schema 72.** Nummerierungsschema von **3b**.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3b**.

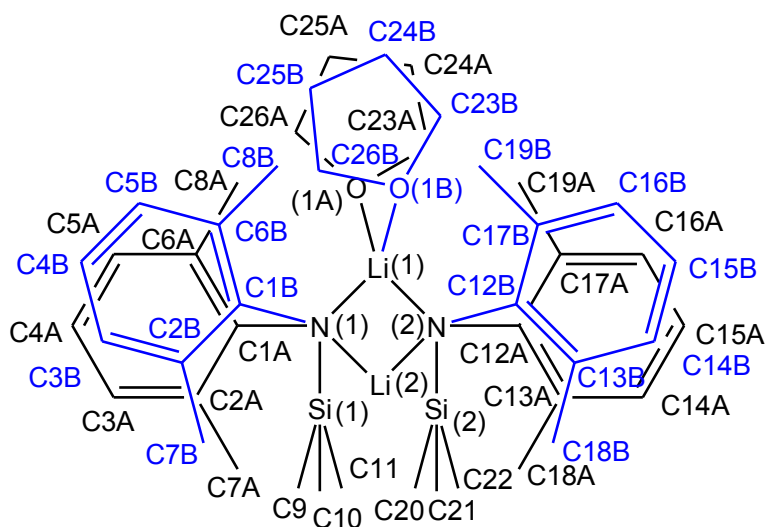
<b>Bi1-N1</b>	2.140(2)	<b>N1-Bi1-Cl1</b>	97.35(5)	<b>Si2-N2-Bi1</b>	123.5(1)
<b>Bi1-Cl1</b>	2.4862(7)	<b>N2-Bi1-Cl1</b>	95.83(5)	<b>N2-Bi1-N1-C1A</b>	138.5(2)
<b>Bi1-N2</b>	2.178(2)	<b>C1A-N1-Si1</b>	117.6(4)	<b>N2-Bi1-N1-C1B</b>	147.1(7)
<b>N1-C1A</b>	1.438(5)	<b>C1B-N1-Si1</b>	122.7(1)	<b>Cl1-Bi1-N1-C1A</b>	-122.8(2)
<b>N1-C1B</b>	1.48(2)	<b>C1A-N1-Bi1</b>	110.0(4)	<b>Cl1-Bi1-N1-C1B</b>	-114.2(7)
<b>N1-Si1</b>	1.749(2)	<b>C1B-N1-Bi1</b>	103.0(1)	<b>N2-Bi1-N1-Si1</b>	-51.7(2)
<b>N2-C19</b>	1.446(3)	<b>Si1-N1-Bi1</b>	131.6(1)	<b>Cl1-Bi1-N1-Si1</b>	47.0(1)
<b>N2-Si2</b>	1.756(2)	<b>C19-N2-Si2</b>	119.6(2)		
<b>N1-Bi1-N2</b>	108.50(7)	<b>C19-N2-Bi1</b>	107.4(1)		



**Schema 73.** Nummerierungsschema von **4**.

**Tabelle 19:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4**.

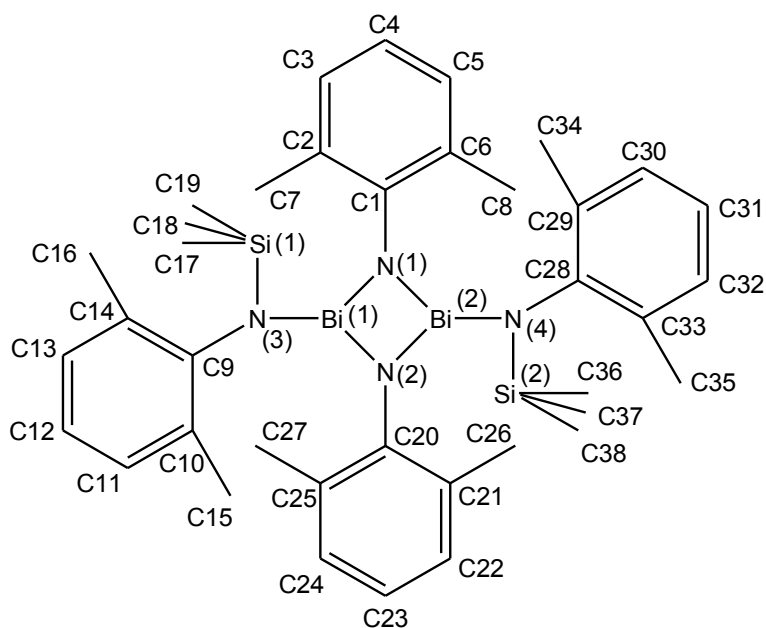
<b>Bi1-N1'</b>	2.129(2)	<b>N1'-Bi1-N1</b>	75.62(8)	<b>C11A-N2-Bi1</b>	113.2(3)
<b>Bi1-N1</b>	2.147(2)	<b>N1'-Bi1-N2</b>	95.29(8)	<b>C11B-N2-Bi1</b>	117.3(4)
<b>Bi1-N2</b>	2.165(2)	<b>N1-Bi1-N2</b>	96.61(8)	<b>Si1-N2-Bi1</b>	123.3(1)
<b>Si1-N2</b>	1.721(3)	<b>C1-N1-Bi1'</b>	127.0(2)	<b>N1'-Bi1-N1-C1</b>	167.4(3)
<b>N1-C1</b>	1.388(3)	<b>C1-N1-Bi1</b>	127.3(2)	<b>N2-Bi1-N1-C1</b>	73.6(2)
<b>N1-Bi1'</b>	2.129(2)	<b>Bi1'-N1-Bi1</b>	104.4(8)	<b>N1'-Bi1-N1-Bi1'</b>	0.0
<b>N2-C11A</b>	1482(8)	<b>C11A-N2-Si1</b>	123.4(3)	<b>N2-Bi1-N1-Bi1'</b>	-93.8(1)
<b>N2-C11B</b>	1.40(1)	<b>C11B-N2-Si1</b>	116.3(4)		



**Schema 74.** Nummerierungsschema von **2 DmpN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF**.

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2 DmpN(SiMe<sub>3</sub>)Li · THF**.

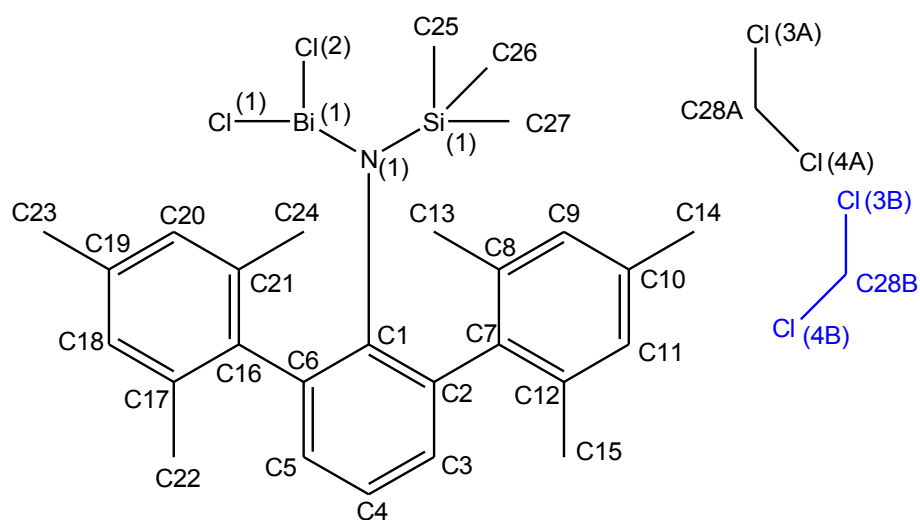
<b>Li1-O1A</b>	1.947(6)	<b>Si2-N2</b>	1.707(1)	<b>C1A-N1-Li2</b>	88.9(4)
<b>Li1-O1B</b>	1.96(2)	<b>N2-C12A</b>	1.390(5)	<b>C1B-N1-Li2</b>	95.8(8)
<b>Li1-N2</b>	2.032(3)	<b>N2-C12B</b>	1.47(2)	<b>Si1-N1-Li2</b>	138.4(1)
<b>Li1-N1</b>	2.048(3)	<b>O1A-Li1-N2</b>	121.2(2)	<b>C1A-N1-Li1</b>	117.8(4)
<b>Si1-N1</b>	1.705(1)	<b>O1B-Li1-N2</b>	127.5(7)	<b>C1B-N1-Li1</b>	111.6(8)
<b>N1-C1A</b>	1.378(9)	<b>O1A-Li1-N1</b>	129.7(3)	<b>Si1-N1-Li1</b>	112.5(1)
<b>N1-C1B</b>	1.54(2)	<b>O1B-Li1-N1</b>	126.1(9)	<b>Li2-N1-Li1</b>	74.2(1)
<b>N1-Li2</b>	1.962(3)	<b>C1A-N1-Si1</b>	118.9(4)	<b>Si2-N2-Li2</b>	103.4(1)
<b>Li2-N2</b>	2.882(3)	<b>C1B-N1-Si1</b>	117.1(9)	<b>Li2-N2-Li1</b>	74.6(1)



**Schema 75.** Nummerierungsschema von **5**.

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **5**.

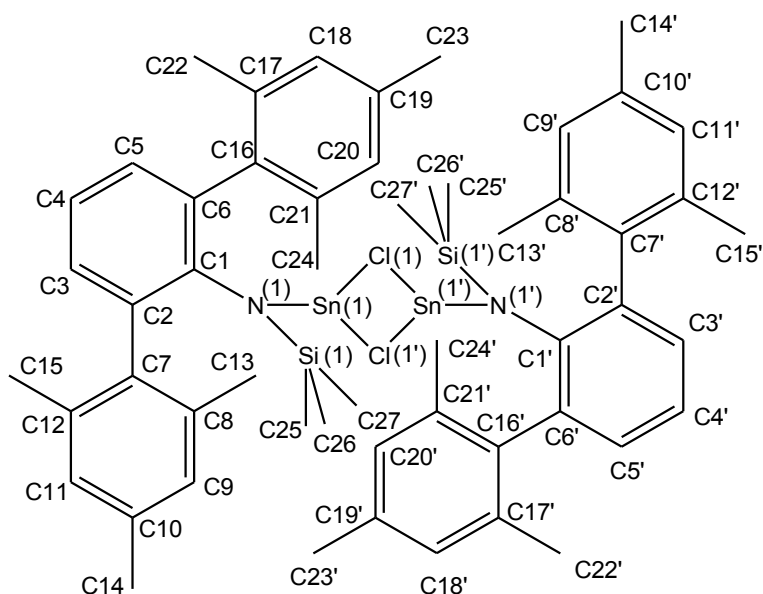
<b>Bi1-N1</b>	2.16(1)	<b>N4-C28</b>	1.44(1)	<b>Bi2-N1-Bi1</b>	102.8(4)
<b>Bi1-N2</b>	2.164(7)	<b>N4-Si2</b>	1.71(1)	<b>C20-N2-Bi2</b>	129.7(6)
<b>Bi1-N3</b>	2.176(9)	<b>N1-Bi1-N2</b>	77.1(3)	<b>C20-N2-Bi1</b>	127.9(7)
<b>Bi2-N1</b>	2.142(7)	<b>N1-Bi1-N3</b>	101.7(3)	<b>Bi2-N2-Bi1</b>	102.3(4)
<b>Bi2-N2</b>	2.154(9)	<b>N2-Bi1-N3</b>	99.5(3)	<b>C9-N3-Si1</b>	124.7(7)
<b>Bi2-N4</b>	2.175(9)	<b>N1-Bi2-N2</b>	77.7(3)	<b>C9-N3-Bi1</b>	118.8(7)
<b>N1-C1</b>	1.41(1)	<b>N1-Bi2-N4</b>	98.7(3)	<b>Si1-N3-Bi1</b>	116.5(4)
<b>N2-C20</b>	1.41(1)	<b>N2-Bi2-N4</b>	102.1(3)	<b>C28-N4-Si2</b>	123.2(8)
<b>N3-C9</b>	1.41(1)	<b>C1-N1-Bi2</b>	126.7(8)	<b>C28-N4-Bi2</b>	118.7(7)
<b>N3-Si1</b>	1.73(1)	<b>C1-N1-Bi1</b>	130.5(7)	<b>Si2-N4-Bi2</b>	118.1(5)



**Schema 76.** Nummerierungsschema von **6** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Tabelle 22:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6** · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

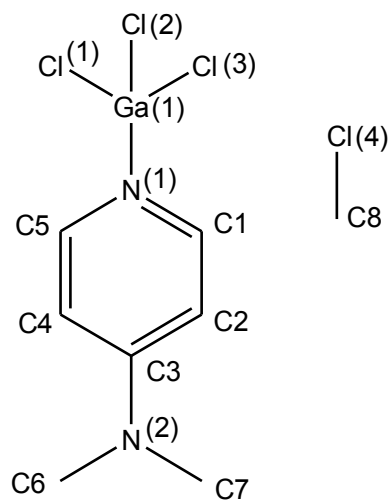
<b>Bi1-N1</b>	2.176(3)	<b>Si1-C27</b>	1.884(4)	<b>Si1-N1-Bi1</b>	112.42(2)
<b>Bi1-Cl1</b>	2.4846(1)	<b>N1-C1</b>	1.415(5)	<b>N1-Bi1-Cl1</b>	100.31(8)
<b>Bi1-Cl2</b>	2.5170(1)	<b>C2-C7</b>	1.496(5)	<b>N1-Bi1-Cl2</b>	94.09(8)
<b>Si1-N1</b>	1.760(3)	<b>C6-C16</b>	1.500(5)	<b>Cl1-Bi1-Cl2</b>	87.64(3)
<b>Si1-C25</b>	1.855(4)	<b>C1-N1-Si1</b>	127.0(2)		
<b>Si1-C26</b>	1.869(5)	<b>C1-N2-Bi1</b>	118.3(2)		



**Schema 77.** Nummerierungsschema von **7**.

**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **7**.

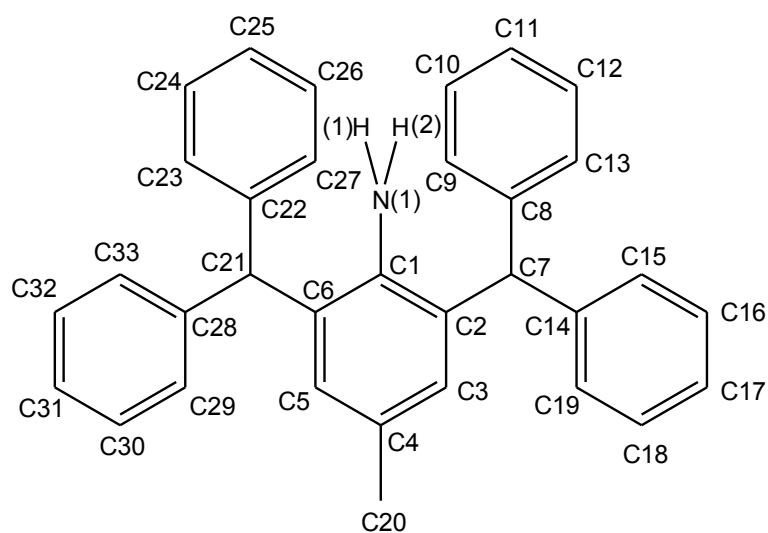
<b>Sn1-N1</b>	2.138(3)	<b>N1-Sn1-Cl1</b>	97.41(8)	<b>C1-N1-Sn1</b>	117.0(2)
<b>Sn1-Cl1</b>	2.601(1)	<b>N1-Sn1-Cl1'</b>	95.65(8)	<b>Si1-N1-Sn1</b>	114.1(1)
<b>Sn1-Cl1'</b>	2.812(1)	<b>C1-Sn1-Cl1'</b>	79.34(3)	<b>Si1-N1-C1-C6</b>	53.4(5)
<b>N1-C1</b>	1.418(4)	<b>Sn1-Cl1-Sn1'</b>	100.66(3)	<b>Sn1-N1-C1-C6</b>	-142.5(3)
<b>N1-Si1</b>	1.740(3)	<b>C1-N1-Si1</b>	127.2(2)		



**Schema 78.** Nummerierungsschema von **DMAP · GaCl<sub>3</sub> · ½ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.

**Tabelle 24:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **DMAP · GaCl<sub>3</sub> · ½ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**.

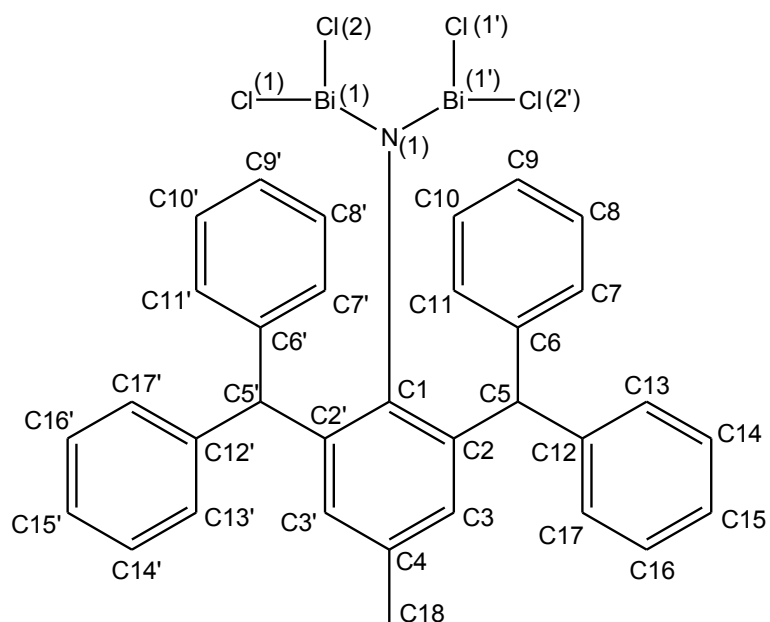
<b>Ga1-N1</b>	1.947(6)	<b>N1-C5</b>	1.35(1)	<b>Cl3-Ca1-C2</b>	110.4(1)
<b>Ga1-Cl1</b>	2.078(4)	<b>N2-C3</b>	1.326(8)	<b>C3-N2-C7</b>	121.9(6)
<b>Ga1-Cl3</b>	2.143(3)	<b>N1-Ga1-Cl1</b>	109.4(2)	<b>C3-N2-C6</b>	120.3(6)
<b>Ga-Cl2</b>	2.158(2)	<b>N1-Ga1-Cl3</b>	105.9(2)	<b>C7-N2-C6</b>	122.7(6)
<b>N1-C1</b>	1.34(1)	<b>Cl1-Ga1-Cl3</b>	112.0(1)		



**Schema 79.** Nummerierungsschema von  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$ .

**Tabelle 25:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $\text{Ar}^*\text{NH}_2$ .

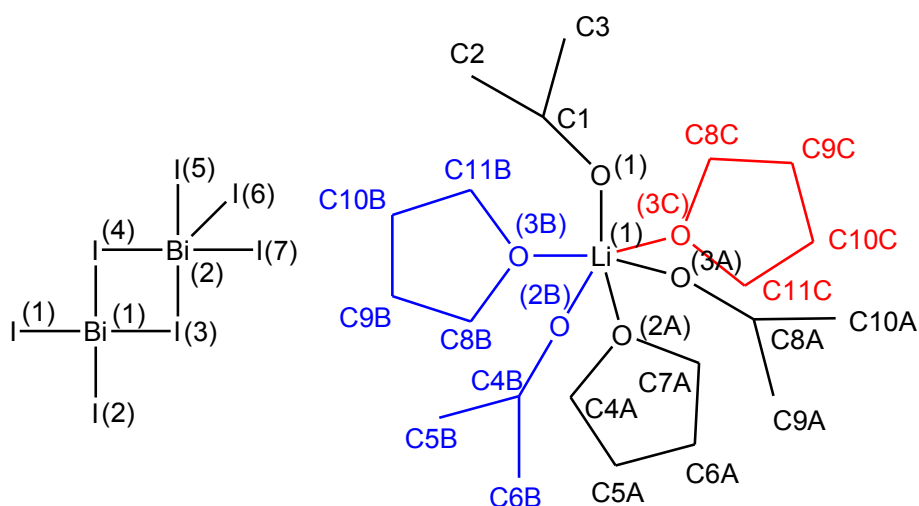
<b>N1-C1</b>	1.403(2)	<b>H1-C1-H2</b>	111.1(2)	<b>C22-C21-C6</b>	111.5(1)
<b>N1-H1</b>	0.88(2)	<b>C2-C7-C14</b>	112.0(1)	<b>C28-C21-C6</b>	113.8(1)
<b>N1-H2</b>	0.88(2)	<b>C2-C7-C8</b>	111.5(1)	<b>C3-C2-C7-C8</b>	104.7(2)
<b>C1-N1-H1</b>	115.0(1)	<b>C14-C7-C8</b>	113.8(1)	<b>C5-C6-C21-C22</b>	-110.4(2)
<b>C1-N1-H2</b>	114.9(1)	<b>C22-C21-C28</b>	111.9(1)		



**Schema 80.** Nummerierungsschema von **9b**.

**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **9b**.

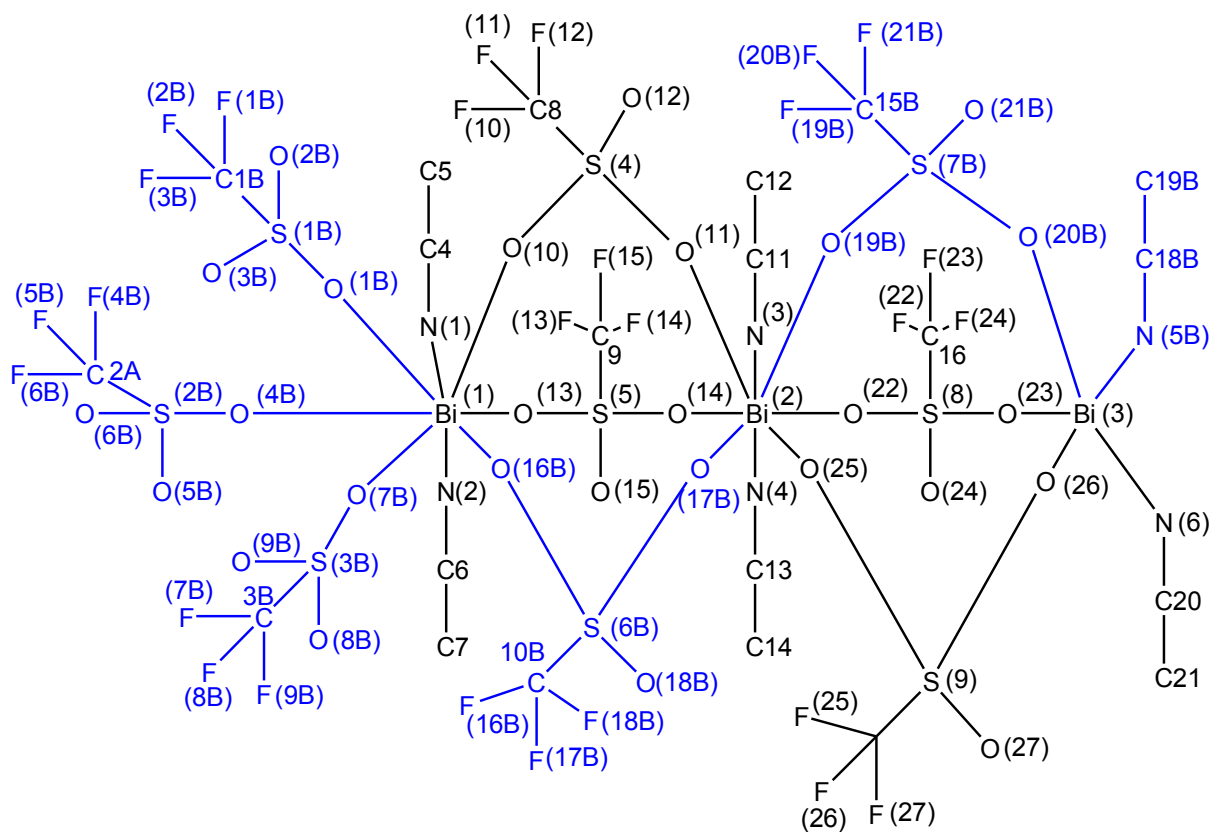
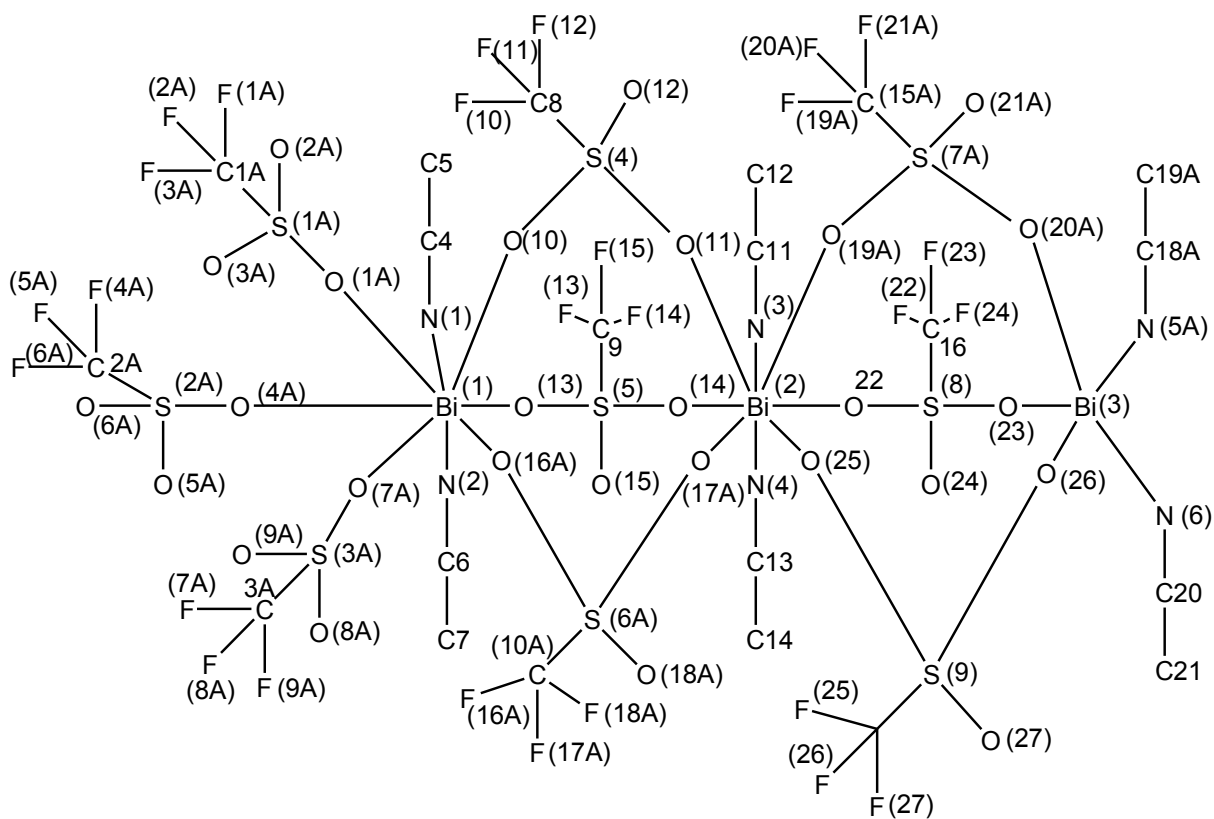
<b>Bi1-N1</b>	2.150(4)	<b>N1-Bi1-Cl2</b>	94.8(1)	<b>Bi1-N1-Bi1'</b>	114.5(4)
<b>Bi1-Cl2</b>	2.504(3)	<b>N1-Bi1-Cl1</b>	86.5(2)	<b>C12-C5-C6</b>	111.1(6)
<b>Bi1-Cl1</b>	2.526(2)	<b>Cl2-Bi1-Cl1</b>	95.7(1)	<b>C12-C5-C2</b>	115.2(6)
<b>Bi1-Bi1'</b>	3.6151(7)	<b>C1-N1-Bi1</b>	122.8(2)	<b>C6-C5-C2</b>	110.7(6)
<b>C1-N1</b>	1.44(1)	<b>C1-N1-Bi1'</b>	122.8(2)	<b>C6-C5-C2-C3</b>	-109.0(8)



**Schema 81.** Nummerierungsschema von **10** · 2 Aceton · THF.

**Tabelle 27:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **10** · 2 Aceton · THF.

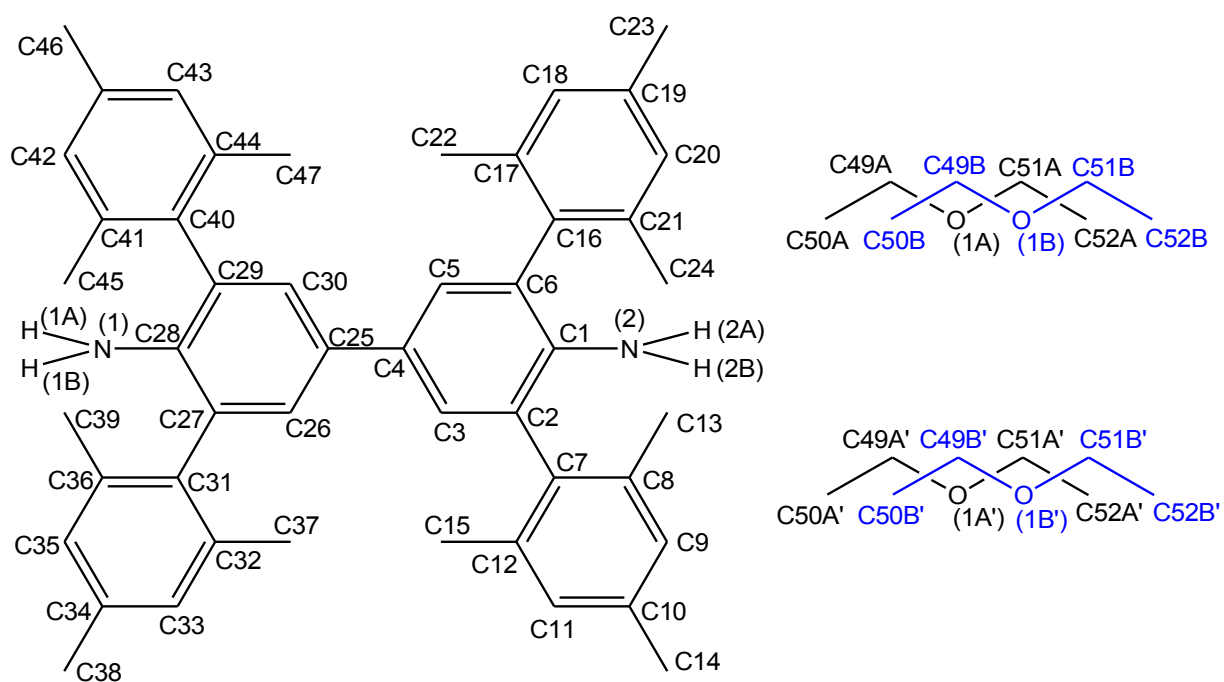
<b>Bi1-I2</b>	2.8436(3)	<b>Bi2-I7</b>	3.0106(3)	<b>I2-Bi1-I3</b>	95.242(9)
<b>Bi1-I1</b>	2.8732(3)	<b>Bi2-I4</b>	3.1041(2)	<b>I1-Bi1-I3</b>	96.059(9)
<b>Bi1-I3</b>	2.9772(3)	<b>Bi2-I5</b>	3.1975(3)	<b>I4-Bi2-I3</b>	86.429(7)
<b>Bi1-I4</b>	3.3705(3)	<b>Bi2-I3</b>	3.3729(3)	<b>Bi1-I3-Bi2</b>	93.628(8)
<b>Bi2-I6</b>	2.8733(3)	<b>I2-Bi1-I1</b>	95.04(1)	<b>Bi2-I4-Bi1</b>	91.414(7)



**Schema 82.** Nummerierungsschema von  $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 2 \text{Acetonitril}$ .

**Tabelle 28:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **Bi(OTf)<sub>3</sub> · 2 Acetonitril**.

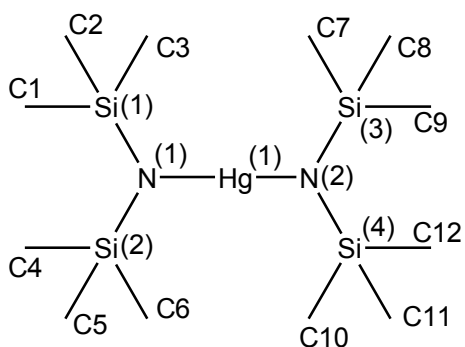
<b>Bi1-O4B</b>	2.34(1)	<b>Bi3-O9B</b>	2.45(1)	<b>O4B-Bi1-O7B</b>	96.2(8)
<b>Bi1-O1A</b>	2.381(5)	<b>Bi3-O3B</b>	2.46(2)	<b>O13-Bi1-O7B</b>	135.2(5)
<b>Bi1-O4A</b>	2.382(6)	<b>Bi3-N6</b>	2.480(6)	<b>O10-Bi1-O7B</b>	103.2(4)
<b>Bi1-O13</b>	2.398(4)	<b>Bi3-O20A</b>	2.498(6)	<b>O16B-Bi1-O7B</b>	71.8(7)
<b>Bi1-O10</b>	2.419(4)	<b>Bi3-O3A</b>	2.511(5)	<b>N1-Bi1-O7B</b>	148.5(5)
<b>Bi1-O16B</b>	2.45(2)	<b>Bi3-N5B</b>	2.543(9)	<b>O1A-Bi1-O16A</b>	111.4(3)
<b>Bi1-N1</b>	2.454(5)	<b>O1A-Bi1-O4A</b>	81.1(4)	<b>O4A-Bi1-O16A</b>	137.8(4)
<b>Bi1-O7A</b>	2.461(5)	<b>O4B-Bi1-O13</b>	111.9(7)	<b>O13-Bi1-O16A</b>	79.5(2)
<b>Bi1-O7B</b>	2.46(1)	<b>O1A-Bi1-O13</b>	144.4(2)	<b>O10-Bi1-O16A</b>	74.9(2)
<b>Bi1-O16A</b>	2.483(5)	<b>O4A-Bi1-O10</b>	114.2(3)	<b>N1-Bi1-O16A</b>	143.1(2)
<b>Bi1-N2</b>	2.515(5)	<b>O4B-Bi1-O10</b>	140.5(1)	<b>O7A-Bi1-O16A</b>	70.0(2)
<b>Bi1-O1B</b>	2.54(1)	<b>O1A-Bi1-O10</b>	73.8(2)	<b>O4B-Bi1-N2</b>	76.1(1)
<b>Bi2-O19A</b>	2.393(8)	<b>O4A-Bi1-O10</b>	145.3(4)	<b>O1A-Bi1-N2</b>	144.6(2)
<b>Bi2-O25</b>	2.404(5)	<b>O13-Bi1-O10</b>	77.1(2)	<b>O4A-Bi1-N2</b>	72.7(4)
<b>Bi2-O17A</b>	2.405(5)	<b>O4B-Bi1-O16B</b>	153.2(1)	<b>O13-Bi1-N2</b>	70.0(2)
<b>Bi2-O14</b>	2.414(4)	<b>O13-Bi1-O16B</b>	67.5(6)	<b>O10-Bi1-N2</b>	139.1(2)
<b>Bi2-O11</b>	2.419(4)	<b>O10-Bi1-O16B</b>	66.3(6)	<b>O16B-Bi1-N2</b>	78.9(7)
<b>Bi2-O19B</b>	2.44(2)	<b>O4B-Bi1-N1</b>	72.3(9)	<b>N1-Bi1-N2</b>	118.9(2)
<b>Bi2-O17B</b>	2.45(1)	<b>O1A-Bi1-N1</b>	77.0(2)	<b>O7A-Bi1-N2</b>	75.9(2)
<b>Bi2-O22</b>	2.476(4)	<b>O4A-Bi1-N1</b>	78.1(4)	<b>O7B-Bi1-N2</b>	84.4(5)
<b>Bi2-N3</b>	2.477(5)	<b>O13-Bi1-N1</b>	75.5(2)	<b>O16A-Bi1-N2</b>	75.9(2)
<b>Bi2-N4</b>	2.520(6)	<b>O10-Bi1-N1</b>	73.3(2)	<b>O4B-Bi1-O1B</b>	69.9(1)
<b>Bi3-O23</b>	2.331(5)	<b>O16B-Bi1-N1</b>	129.7(5)	<b>O13-Bi1-O1B</b>	149.1(6)
<b>Bi3-O9A</b>	2.358(5)	<b>O1-Bi1-O7A</b>	74.8(2)	<b>O10-Bi1-O1B</b>	83.5(7)
<b>Bi3-O20B</b>	2.372(8)	<b>O4A-Bi1-O7A</b>	75.5(3)	<b>O16B-Bi1-O1B</b>	125.4(9)
<b>Bi3-O6B</b>	2.37(1)	<b>O13-Bi1-O7A</b>	138.6(2)	<b>N1-Bi1-O1B</b>	76.1(6)
<b>Bi3-O26</b>	2.398(6)	<b>O10-Bi1-O7A</b>	118.9(2)	<b>O7B-Bi1-O1B</b>	72.4(8)
<b>Bi3-O6A</b>	2.398(6)	<b>N1-Bi1-O7A</b>	143.7(2)	<b>N2-Bi1-O1B</b>	136.1(7)



**Schema 83.** Nummerierungsschema von **14** ·  $\frac{1}{2}$  Et<sub>2</sub>O.

**Tabelle 29:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **14** ·  $\frac{1}{2}$  Et<sub>2</sub>O.

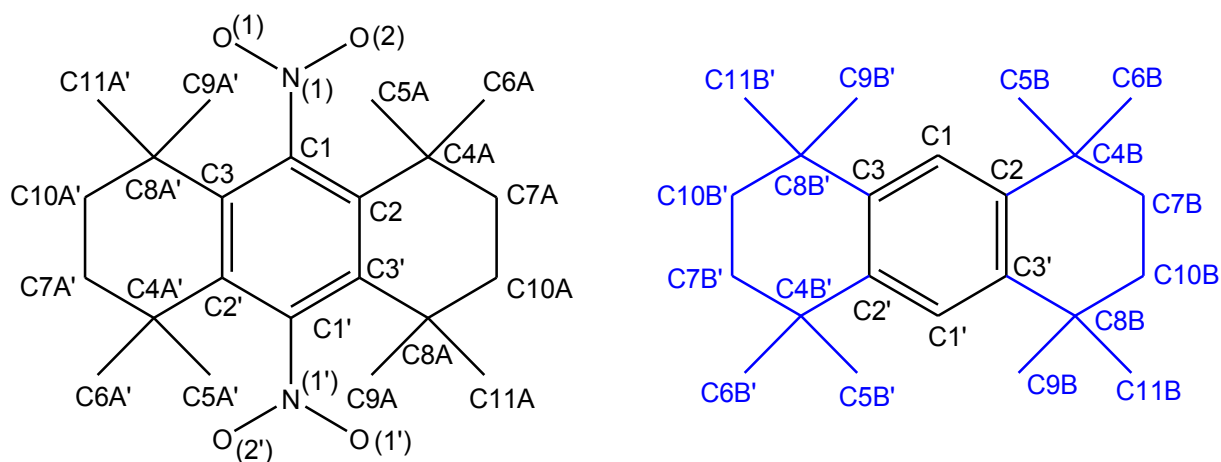
<b>N1-C1</b>	1.398(4)	<b>N2-H2A</b>	0.91(5)	<b>C28-N2-H2A</b>	120(3)
<b>N1-H1A</b>	0.90(4)	<b>C1-N1-H1A</b>	108(3)	<b>H2B-N2-H2A</b>	116(4)
<b>N1-N1B</b>	0.86(4)	<b>C1-N1-H1B</b>	115(3)	<b>C3-C2-C7-C8</b>	-86.8(4)
<b>N2-C28</b>	1.381(5)	<b>H1A-N1-H1B</b>	109(4)	<b>C26-C27-C31-C32</b>	-72.7(5)
<b>N2-H2B</b>	0.98(4)	<b>C28-N2-H2B</b>	124(2)		



**Schema 84.** Nummerierungsschema von **15**.

**Tabelle 30:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **15**.

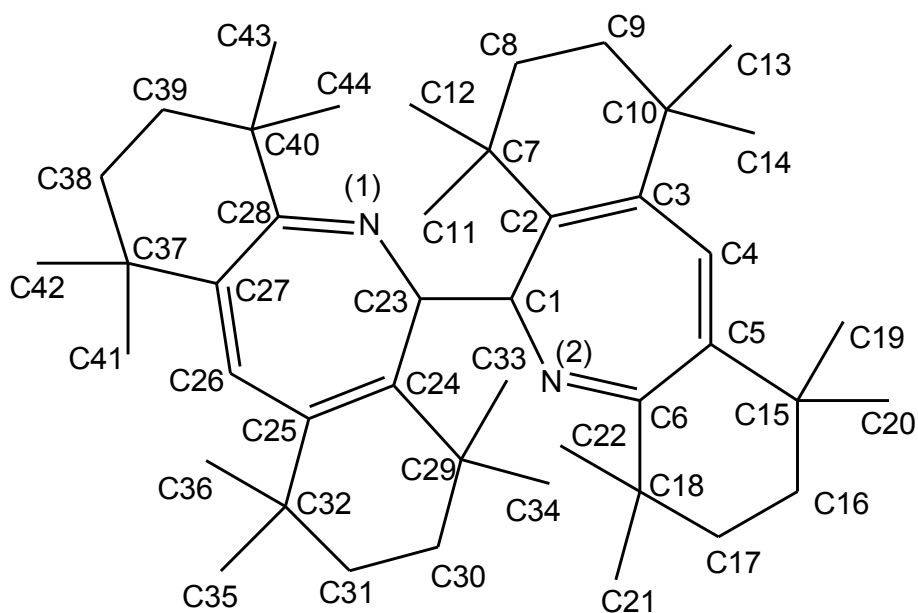
<b>Hg1-N2</b>	2.018(2)	<b>N2-Si4</b>	1.729(2)	<b>Si3-N2-Si4</b>	128.6(1)
<b>Hg1-N1</b>	2.019(2)	<b>N2-Hg1-N1</b>	179.06(7)	<b>Si3-N2-Hg1</b>	114.9(1)
<b>N1-Si1</b>	1.723(2)	<b>Si1-N1-Si2</b>	129.6(1)	<b>Si4-N2-Hg1</b>	116.3(1)
<b>N1-Si2</b>	1.727(2)	<b>Si1-1N-Hg1</b>	112.46(9)		
<b>N2-Si3</b>	1.721(2)	<b>Si2-N1-Hg1</b>	115.7(1)		



**Schema 85.** Nummerierungsschema von **0.6 OmaNO<sub>2</sub> · 0.4 OmaH**.

**Tabelle 31:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **0.6 OmaNO<sub>2</sub> · 0.4 OmaH**.

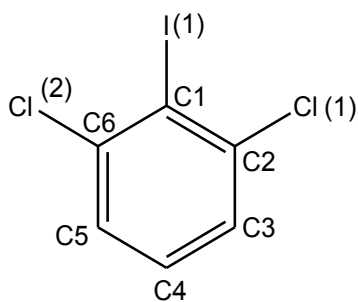
<b>N1-O2</b>	1.220(5)	<b>O2-N1-O1</b>	124.1(4)	<b>C2-C4A-C7A</b>	111.6(5)
<b>N1-O1</b>	1.223(5)	<b>C1-N1-O1</b>	116.4(3)	<b>C2-C4B-C7B</b>	108.4(7)
<b>C1-H1A</b>	0.9500	<b>C1-N1-O2</b>	119.6(3)	<b>C2-C1-N1-O1</b>	73.9(4)
<b>C1-H1B</b>	0.9500	<b>C1-C2-C4A</b>	124.0(3)		
<b>C1-N1</b>	1.384(4)	<b>C1-C2-C4B</b>	114.9(3)		



**Schema 86.** Nummerierungsschema von **16**.

**Tabelle 32:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **16**.

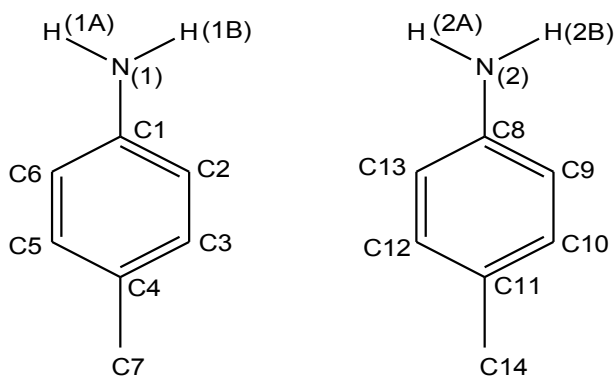
<b>N1-C6</b>	1.26(1)	<b>C6-N1-C1</b>	122.2(9)	<b>N2-C23-C24</b>	109.6(9)
<b>N1-C1</b>	1.48(1)	<b>C28-N2-C23</b>	121.5(9)	<b>N2-C23-C1</b>	113.3(8)
<b>N2-C28</b>	1.28(1)	<b>N1-C1-C2</b>	107.7(8)	<b>C24-C23-C1</b>	115.0(9)
<b>N2-C23</b>	1.48(1)	<b>N1-C1-C23</b>	113.0(8)		
<b>C1-C23</b>	1.58(1)	<b>C2-C1-C23</b>	117.4(8)		



**Schema 87.** Nummerierungsschema von **2,6-Dichlor-iodbenzol**.

**Tabelle 33:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **2,6-Dichlor-iodbenzol**.

<b>I1-C1</b>	2.089(2)	<b>C6-C1-I1</b>	121.4(2)	<b>C1-C2-C11</b>	120.8(2)
<b>C11-C2</b>	1.738(3)	<b>C2-C1-I1</b>	120.9(2)	<b>C5-C6-C1</b>	121.6(3)
<b>C12-C6</b>	1.736(3)	<b>C3-C2-C1</b>	121.6(3)	<b>C5-C6-C12</b>	117.3(2)
<b>C6-C1-C2</b>	117.6(2)	<b>C3-C2-C11</b>	117.6(2)	<b>C1-C6-C12</b>	121.1(2)



**Schema 88.** Nummerierungsschema von *p*ToINH<sub>2</sub>.

**Tabelle 34:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von *p*ToINH<sub>2</sub>.

<b>N1-C1</b>	1.404(4)	<b>N2-H2A</b>	0.88(4)	<b>H1A-N1-H1B</b>	117(3)
<b>N1-H1A</b>	0.84(4)	<b>N2-H2B</b>	1.00(4)	<b>C8-N2-H2A</b>	113(3)
<b>N1-H1B</b>	0.97(5)	<b>C1-N1-H1A</b>	110(2)	<b>C8-N2-H2B</b>	114(2)
<b>N2-C8</b>	1.396(4)	<b>C1-N1-H1B</b>	118(3)	<b>H2A-N2-H2B</b>	111(3)

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Michaelis, G. Schröter, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 27, 490-497.
- [2] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463-3503 und dort zitierte Referenzen.
- [3] a) M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650-664; b) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev. Early Access*; c) M. A. Beswick, D. S. Wright, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 373-406.
- [4] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781-1782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1715-1716.
- [5] G. David, E. Niecke, M. Nieger, V. Von der Gönna, W. W. Schöllner, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1513-1517.
- [6] A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, *Chem. Comm.* **2006**, 1236-1238.
- [7] J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovkii, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6644-6645.
- [8] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8058-8064.
- [9] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614-617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603-606.
- [10] M. Kuprat, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7266-7270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7126-7130.
- [11] N. Kuhn, O. J. Scherer, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 888-889.
- [12] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5501-5508.
- [13] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5327-5331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5221-5224.
- [14] M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2646-2647.
- [15] R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3042-3046.

- [16] C. Hering, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6345-6349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6241-6245.
- [17] C. Payraastre, Y. Madaule, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1273-1276.
- [18] C. Hering, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8212-8224.
- [19] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11798-11806.
- [20] A. Villinger, A. Schulz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] T. A. Hanna, A. L. Rieger, P. H. Rieger, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3590-3592.
- [22] a) I. J. Casely, J. W. Ziller, M. Fang, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5244-5247; b) D. R. Kindra, W. J. Evans, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3052-3054.
- [23] T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429-440.
- [24] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [25] a) H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1221-1226; b) H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Hubner, G. Müller, *Organomet.* **1987**, *6*, 2266-2267; c) H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1837-1843; d) H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1829-1835.
- [26] a) D. Mootz, V. Händler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1986**, *533*, 23-29; b) D. Mootz, V. Händler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1985**, *521*, 122-134.
- [27] N. Burford, J. A. C. Clyburne, J. A. Wiles, T. S. Cameron, K. N. Robertson, *Organomet.* **1996**, *15*, 361-364.
- [28] R. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1939-1946.
- [29] A. F. Kapustinskii, *Qart. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 283-294
- [30] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779.
- [31] Zum Beispiel: a) H. G. Grimm, A. Sommerfeld, *Z. Physik*, **1926**, *36*, 36-59; b) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1061-1073; c) T. Jurca, L. K. Hiscock, I. Korobkov, C. N. Rowley, D. S. Richeson, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 690-697.
- [32] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie 7. Auflage*, Walter de Gruyter Berlin, **2007**.
- [33] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.

- [34] J. Li, A. Stasch, C. Schenk, C. Jones, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10448-10456.
- [35] Bachelor-Arbeit M. Thomas, **2012**, Universität Rostock.
- [36] W.-G. Xu, X.-M. Lü, Q.-G. Zhang, J.-S. Gui, J.-Z. Yang, *Chin. J. Chem.* **2006**, 24, 331-335.
- [37] Zum Beispiel: a) I. Turel, I. Leban, N. Bukovec, *Inorg. Biochem.* **1997**, 241-245; b) H. Zhang, L. Fang, *Acta Cryst.* **2004**, 60, 1819-1821; c) F. Benachenhou, G. Mairesse, G. Nowogrocki, D. Thomas, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 13-26.
- [38] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806-5812.
- [39] Y. Chen, Z. Yang, C.-X. Guo, C.-Y. Ni, Z.-G. Ren, H.-X. Li, J.-P. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5326-5333.
- [40] F. F. Blicke, U. O. Oakdale, F. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1025-1029.
- [41] M. Labrouillere, C. Le Roux, H. Gaspard, A. Laporterie, J. Dubac, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 285-286.
- [42] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chancon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 251, 273-284.
- [43] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113-120.
- [44] E. C. Alyea, K. J. Fischer, T. Fjeldberg, *J. Mol. Struct.* **1985**, 130, 263-273.
- [45] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *Chem. Comm.* **1990**, 1587-1589.
- [46] J. Trotter, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 884-888.
- [47] R. Stroh, J. Ebersberger, H. Haberland, W. Hahn, *Angew. Chem.* **1957**, 4, 124-131.
- [48] Zum Beispiel: a) W. Zhang, P. C. Huang, *Materials Chem. Phys.* **2006**, 96, 283-288; b) A.-Y. Peng, B.-T. Chen, P.-J. Chen, *J. Fluor. Chem.* **2013**, 151, 58-62; c) T. Okuzumi, G. S. Ducker, C. Zhang, B. Aizenstein, R. Hoffman, K. M. Shokat, *Mol. BioSyst.* **2010**, 6, 1389-1402; d) A. Kimoto, K. Masachika, J.-S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1179-1182.
- [49] N. Burford, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4013-4016.
- [50] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.

- [51] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779 - 5784.
- [52] L. R. C. Barclay, I. T. McMaster, J. K. Burgess, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *40*, 3947-3950.
- [53] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962-9972.
- [54] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [55] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [56] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.
- [57] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [58] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563-2569.
- [59] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 227-244.
- [60] K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099-11112.
- [61] K.A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283-296.